

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VALDIR CELESTINO DA SILVA

ANÁLISE DO REVESTIMENTO EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX AF 2209
DEPOSITADO VIA ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA ARAME
COM E SEM SUBSTRATO PRÉ-AQUECIDO

CURITIBA – PR

2016

VALDIR CELESTINO DA SILVA

**ANÁLISE DO REVESTIMENTO EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX AF 2209
DEPOSITADO VIA ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA ARAME
COM E SEM SUBSTRATO PRÉ-AQUECIDO**

Defesa de Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes.

CURITIBA – PR

2016

Silva, Valdir Celestino da

Análise do revestimento em aço inoxidável duplex AF 2209 depositado via aspersão térmica chama arame com e sem substrato pré-aquecido / Valdir Celestino da Silva. – Curitiba, 2016.

120 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes

1. Aspersão térmica. 2. Aço inoxidável. I Cortés Paredes, Ramón Sigifredo. II. Título.

CDD 671.734

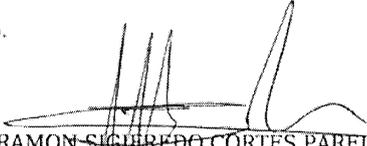


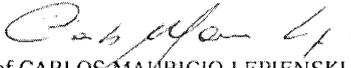
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE TESE PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

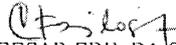
No dia oito de julho de dois mil e dezesseis às 08:30 horas, na sala Auditório II - Prédio da engenharia Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **VALDIR CELESTINO DA SILVA** para a Defesa Pública de sua Tese intitulada: "**ANÁLISE DO REVESTIMENTO EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX AF2209 DEPOSITADO VIA ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA ARAME COM E SEM SUBSTRATO PRÉ-AQUECIDO**". A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES (UFPR), CARLOS MAURICIO LEPIENSKI (UFPR), CESAR EDIL DA COSTA (UDESC), JULIO CESAR GIUBILEI MILAN (UDESC), RODRIGO PERITO CARDOSO (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o doutorando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

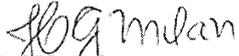
CURITIBA, 08 de Julho de 2016.


Prof RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


Prof CARLOS MAURICIO LEPIENSKI
Avaliador Interno (UFPR)


Prof RODRIGO PERITO CARDOSO
Avaliador Interno (UFPR)


Prof CESAR EDIL DA COSTA
Avaliador Externo (UDESC)


Prof JULIO CESAR GIUBILEI MILAN
Avaliador Externo (UDESC)


Profª Dra Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo ar – sopro de vida, pela água – essência do corpo, por seu infinito amor – Jesus Cristo, cordeiro de Deus.

Aos professores, Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes e Dr. Sérgio Luiz Henke, agradecido por sua dedicação, atenção e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

À Família, que recebemos como dons e cultivamos sempre, é nossa primeira educadora.

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, PIPE – UFPR, por fornecer a capacitação docente nesta instituição pública de ensino superior.

À UTFPR – Campus Pato Branco, pela licença à capacitação profissional deste docente.

Aos professores do LIM – Laboratório Integrado de Materiais e Alexandre José Gonçalves, do Laboratório Multiusuário de MEV e DRX da UTFPR – Campus Curitiba.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises em MEV-EDS.

Srs. Daniel da Silva Costa e Fábio Richart do Instituto LacTec, pelas análises em MEV-EDS e Ensaio de Tração.

Ao LAMIR – Laboratório de Análises Mineraias e Rochas, pelas análises em MEV-EDS.

Ao Professor Dr. Haroldo de Araujo Ponte, coordenador do LESC – Laboratório de EletroQuímica de Superfícies e Corrosão, por permitir a utilização do potenciostato / galvanostato MicroQuímica MQPG-01.

À professora Maria Nalu Verona Gomes, pelas muitas pinceladas no pensar, no imaginar e no dedicar-se ao aprendizado contínuo.

Aos alunos Bruno Perozim e Rafael Struzik, imensamente agradecido pelo apoio.

Às amigas Maria Rosemeri Scheffer e Luciane de Godoi e ao amigo André Herkermann Buss, pelas risadas, pelas boas palavras inclusive as necessárias, e o grande incentivo que como água supera os obstáculos pela paciência e pelo contorno.

“Ao cientista, portanto, e sobretudo ao cientista cristão, corresponde a atitude de interrogar-se sobre o futuro da humanidade e da Terra; de construir um mundo humano para todas as pessoas, e não para um grupo ou uma classe de privilegiados.”

Jorge Bergoglio
Papa Francisco

RESUMO

Os processos de aspersão térmica são utilizados na obtenção de revestimentos com objetivos diversos, dentre estes a redução ao desgaste, prevenção à corrosão do ambiente de serviço ou reparo de superfícies. A deposição do revestimento pode ser realizada por diferentes processos de aspersão, como chama arame, arco elétrico, chama oxí acetilênica de alta velocidade, plasma de arco não transferido, entre outros, onde para cada processo sempre se procuram os parâmetros ideais de deposição em função das variáveis disponíveis do processo, do material a ser aplicado e do objetivo proposto para a camada. O substrato também se apresenta como um importante parâmetro a ser considerado, no qual variáveis como grau de limpeza da superfície, a rugosidade média ou máxima e principalmente a temperatura da superfície do substrato no momento da deposição das partículas aspergidas influenciam a forma como a colisão, o molhamento e o empilhamento contínuo ocorrem durante a formação do revestimento, de modo a proporcionar alguma modificação no espalhamento da lamela formada, na quantidade de detritos formados e incorporados e na quantidade final de poros e/ou “vazios entre panquecas”. Este trabalho realiza a aplicação de um aço inoxidável duplex AF2209 pelo processo de aspersão chama arame com objetivo de compreender como a temperatura do substrato pode interferir ou não na formação do revestimento e sua amplitude, estudando de forma analítica (qualitativa e quantitativa) a variação da porosidade, “vazios entre panquecas”, a alteração na relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ devido a diversas reações dos elementos alfa-gama e gama-gama inerentes ao processo de aspersão mas também passível de ser influenciado pela temperatura do substrato, a quantidade e tamanho formada das fases ferrita e austenita que são “sensíveis” à elevada taxa de resfriamento do processo e a formação ou não de fases precipitadas de cromo ou molibdênio no revestimento, entre outras avaliações. O processo de aspersão utilizado possui em relação a outros processos de aspersão, menor intensidade de energia térmica e cinética fornecidos à partícula aspergida e a aplicação é obtida em condições constantes dos parâmetros da tocha chama arame, de modo que as modificações obtidas no revestimento em aço inoxidável foram estudadas em função somente da variação da temperatura do substrato no momento da aplicação da camada para 150 °C, 300 °C, 450 °C até 650 °C, e comparadas à condição ambiente T.A. ($\cong 25$ °C). Os resultados obtidos indicam que a temperatura do substrato influi de modo direto na quantidade e composição final dos óxidos formados após a colisão das partículas e indiretamente na composição química das panquecas depositadas, o que modifica a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$. A taxa de resfriamento diminui em função da temperatura do substrato e modifica as frações finais formadas das fases ferrita e austenita com dimensão nanométrica, reduzindo quantidade da fase ferrita para uma menor taxa de resfriamento. Conclui-se que para a aspersão térmica de revestimento metálico em atmosfera ativa, a temperatura do substrato é capaz de alterar de forma significativa a composição e microestrutura final desejada.

Palavras-chave: Aspersão Térmica. Aço Inoxidável Duplex. Pré-aquecimento do substrato.

ABSTRACT

The thermal spray processes are used to obtain coatings with several goals, among them to reduce wear, prevent corrosion on the service environment or surfaces repair. The coating deposition may be performed by different spray processes such as combustion wire, electric arc, high velocity oxy acetylene, not transferred plasma arc, among others, where in each case always seek optimal deposition parameters due the available variables of the process, the material to be applied and the objective proposed for the coating. The substrate also appears as an important parameter to be considered, in which variables such as degree of surface cleaning, the average or maximum roughness and particularly the temperature of the substrate upon deposition of the sprayed particles influence how the collision, wetting and the continuous stacking occur during formation of the coating, to provide a modification of the spreading lamellae, the amount of formed and entrained debris and the final amount of pores and / or "voids between pancakes". This work done applying a duplex stainless steel AF2209 the spraying combustion wire process in order to understand how the substrate temperature may interfere or not the formation of the coating and its amplitude studied analytically (qualitative and quantitative) variation of porosity, "voids between pancakes," the change in $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ relationship due to various reactions of alfa-gênios and gama-gênios elements inherent in the spraying process but also likely to be influenced by the substrate temperature, the amount and size formed of ferrite and austenite phases are "sensitive" to the high cooling rate applied and training or not precipitated phases of chromium or molybdenum in the coating, among other assessments. The spray process used has in relation to other processes lesser degree of thermal and kinetic energy supplied to the sprayed particle and the application is obtained under constant conditions of Torch parameters draws wire so that changes obtained from the stainless steel coating will be studied depending only upon the temperature variation at the time of the application layer to 150 ° C, 300 ° C, 450 ° C to 650 ° C, and compared to the ambient condition TA ($\cong 25$ ° C). The results indicate that the substrate temperature influences the amount and final composition of oxides formed after the collision of the particles in a direct mode and indirectly the chemical composition of the deposited pancakes, which modifies the $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ relationship. The cooling rate decreases as a function of the substrate temperature and modifies the final formed fractions of ferrite and austenite nanometric phases, where we can conclude that for the thermal spray coating metallic in a active atmosphere, the substrate temperature can alter significantly the composition and desired final microstructure.

Keywords: Thermal Spraying. Duplex Stainless Steel. Preheating of the substrate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Ilustração esquemática do bico da pistola do processo chama arame.	6
Figura 2-2: Esquema da formação da partícula “arrancada” do arame em fusão por HVCW.	7
Figura 2-3: Comparação das energias térmica e cinética nos processos de aspersão.	7
Figura 2-4: Microestrutura da seção transversal para deposição de AISI 316L conforme processo: a) Chama Arame; b) Arco Elétrico; c) HVCW; d) HVOF.	8
Figura 2-5: Morfologias para panquecas depositadas. Aspersão APS de Ni-Cr em Substrato AISI 304L; Imagens em M.E.V.: (a) panqueca em disco apresentando contorno distinto e vazios no centro; (b) panqueca em disco com vazio central e contorno distinto; (c) panqueca em “flor”; (d) panqueca fragmentada; (e) panqueca muito fragmentada.	10
Figura 2-6: Frequência do formato de panqueca em “disco” aumenta com a elevação da temperatura do substrato ou da velocidade da partícula.	11
Figura 2-7: Seção transversal dos revestimentos de AISI 316L com ataque químico. Temperatura do substrato em: (a) 345 °C; (b) 614 °C; (c) 890 °C.	12
Figura 2-8: Relação entre dureza, porosidade e rugosidade versos [(a); (b); (c) para rugosidade do substrato] e [(d); (e); (f) para temperatura do substrato].	13
Figura 2-9: Sequência de impacto e solidificação: partícula de PYSZ sobre superfície rugosa (topografia da superfície 120 x 120 µm medida por perfilômetro).	14
Figura 2-10: Esquema das fontes de oxidação na aspersão térmica.	15
Figura 2-11: Esquema do efeito das primeiras partículas depositadas nos óxidos formados durante o trajeto. a) com formação de “concha”; b) “vazio entre panquecas”; c) Oxidação da superfície da panqueca após o impacto; d) Contato entre panquecas; e) Formação contínua de panquecas em regiões oxidadas ou não sobre outra panqueca.	17
Figura 2-12: Gradiente Térmico na aplicação de revestimento com 500 µm de espessura.	18
Figura 2-13: Resistência térmica de contato em função da temperatura de pré-oxidação.	19
Figura 2-14: Modificação da lamela depositada com: (a) R _y 70/80 sem pré-aquecimento; (b) R _y 50/60 com pré-aquecimento 120 °C. Ambos em substrato aço 1020, processo chama arame.	20
Figura 2-15: Morfologia da panqueca de Molibdênio aspergido por APS sobre substrato de aço para R _a = 3,4 µm: (a) 115 °C; (b) 250 °C.	21

Figura 2-16: (a) Crescimento “colunar” de austenita primária na panqueca de Fe-C-Si (chama arame); (b) Crescimento cristalino “colunar” de W_2C na panqueca de WC-Co depositado via APS.....	21
Figura 2-17: Característica da temperatura e velocidade medidas para a partícula de YSZ via SPS. Cada posição medida está localizada na direção radial no fluxo máximo da partícula.	22
Figura 2-18: Microestruturas para baixa taxa de resfriamento na base (2×10^3 °C/s) e alta taxa de resfriamento ($1,5 \times 10^6$ °C/s) no topo, EBW: a) Liga 3 na Fig. 2-19 b.; b) Liga 6 na Fig. 2-19 b.....	24
Figura 2-19: a) Diagrama constitucional proposto considerando um terceiro eixo para taxa de resfriamento; b) Seção vertical do diagrama de fase para Fe-Cr-Ni a 59 % Fe e sete ligas com razão Cr / Ni entre 1,15 e 2,18; c) Velocidade de solda feixe de elétrons (equivale a taxa de resfriamento) <i>versus</i> mapa de composição e morfologia para sete ligas em b.....	25
Figura 2-20: a) Seção vertical do diagrama de fase Fe-Cr-Ni. A mudança no modo de solidificação da ferrita para austenita se deve ao super-resfriamento térmico. b) Dependência na quantidade da ferrita versus velocidade de soldagem para o aço inox 316 A e 316 B (este contém 0,39 %p Ti).	26
Figura 2-21: Micro dureza no metal de solda de acordo com a variação da energia de soldagem.	29
Figura 2-22: Curva de polarização de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* = potencial de corrosão; E_{pp} = potencial de início de corrosão; $E_{trans.}$ = potencial de início da região anódica transpassiva.	30
Figura 2-23: Seção vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para: (a) 70% Fe. (Linha tracejada indica a formação das fases σ , α , α' e γ'). (LONDOÑO, 1997); (b) 65% Fe. (Linha tracejada indica o efeito do nitrogênio que eleva a linha solvus).	32
Figura 2-24: (a) Micrografia GTAW autógena (observar a presença das três formas de austenita e descontinuidades no contorno de grão); (b) Micrografia para EBW autógena (Observar a ausência de austenita de Widmanstätten).	33
Figura 2-25: Localização aproximada no diagrama de Schaeffler para alguns aços inoxidáveis.	34
Figura 2-26: (a) TEM da solda por EBW do duplex UNS – 31803 e formação de Cr_2N (setas); (b) MEV do super duplex UNS – S32760 por PCGTAW e baixo aporte térmico e formação de Cr_2N	35

Figura 2-27: (a) Precipitação da fase sigma em aço duplex sinterizado e resfriado lentamente; (b) B.S.E.: estrutura eutetóide das fases sigma e gama transformadas da ferrita delta (750 °C por 4 h.).	35
Figura 2-28: Aço inoxidável duplex DIN 1.4517 (UNS J93372) exposto a 400 horas a 475 °C. Microscopia Eletrônica de Transmissão.	36
Figura 2-29: a) Revestimento AISI 420 em substrato AISI 1045 via Chama Pó, ASP e HVOF; b) Microestrutura austeno-ferrítica (48/52 %) e ausência de fases sigma ou Cr ₂ N.	39
Figura 2-30: Catálogo de difração de raios-X para: a) Ferrita (cartão 00-006-0696);	40
Figura 2-31: Espectro de difração de raios-X do AID UNS S31803 no estado solubilizado.	40
Figura 3-1: Esquema para ensaio piloto da camada depositada em função do perfil térmico.	45
Figura 3-2: Variação da precisão na medição de rugosidade: a) rugosímetro de contato; b) confocal.	49
Figura 3-3: Suporte de fixação para pré-aquecimento e revestimento das amostras para ensaio de aderência em tração.	50
Figura 3-4: Dispositivo padrão de auto alinhamento para ensaio de aderência à tração.	51
Figura 3-5: DPV Evolution. Equipamento para medida em voo da temperatura, velocidade e diâmetro médios das partículas.	52
Figura 3-6: a) Representação dos modos de “batimento” e “elevação” na MFM; b) Cantileaver;	55
Figura 4-1: Variação do percentual de óxidos e/ou poros para as amostras da Tabela 4-1.	57
Figura 4-2: Perfil de pré-aquecimento do substrato para deposição em faixa contínua.	57
Figura 4-3: Processo de deposição do arame AF 2209 pela pistola 14E conforme perfil térmico, em filete contínuo e pré-aquecimento do substrato.	58
Figura 4-4: Temperatura de pré-aquecimento do substrato e do revestimento após a deposição.	59
Figura 4-5: Histograma e resultados médios obtidos: a) Temperatura °C; b) Velocidade [m / s]; c) Diâmetro [µm].	60
Figura 4-6: Estimativa da taxa de resfriamento [°C / s] para partícula x temperatura da camada.	61
Figura 4-7: Interface do <i>Software</i> AnaliSys para quantificação por análise de áreas, ASTM E2109.	62
Figura 4-8: Percentual de porosidade e óxidos em função da temperatura do substrato.	63
Figura 4-9: Resfriamento na superfície do revestimento x pré-aquecimento do substrato.	65

Figura 4-10: Seção transversal do revestimento conforme pré-aquecimento do substrato: a) T.A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d) 450 °C; e) 650 °C. Imagem: MEV.....	66
Figura 4-11: Vista superior do revestimento preparada até lixa #600. a) 150 °C; b) 450 °C; Imagem: MEV.	68
Figura 4-12: Influência do pré-aquecimento na composição química dos óxidos formados. ...	68
Figura 4-13: Variação para a quantidade minoritária dos óxidos presentes x pré-aquecimento.	70
Figura 4-14: a) Seção longitudinal do arame de AF2209 (ataque KOH, 20% - 6V e 30 segundos); b) Ataque com NaOH, 10% - 6V e 30 segundos).	71
Figura 4-15: a) 2209-T (475 °C – 12 horas), Ataque KOH 10N, 5V 30 segundos; b) Idem – posição longitudinal.....	71
Figura 4-16: Seção transversal para as camadas sem ataque metalográfico e pré-aquecimento para; a) T. A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d) 450 °C; e) 650 °C; f) 650 °C.....	73
Figura 4-17: Micrografia das camadas para diferentes reagentes e pré-aquecimento em; a) T.A.; b) – c) – d) 150 °C; e) 300 °C; f) 450 °C.	74
Figura 4-18: Micrografias obtidas após tratamento térmico das camadas x pré-aquecimento; a) T.A.; b); 150 °C; c) 300 °C; d) 450 °C; e) 650 °C.....	76
Figura 4-19: Seção transversal da amostra com pré a 300 °C. Panquecas com crescimento em “blocos” (setas).....	77
Figura 4-20: Micrografia da amostra a T.A., apresentando panquecas com crescimento em “bloco” (círculo em azul) e outra com refinamento da microestrutura (círculo em vermelho).....	78
Figura 4-21: Micrografia da amostra a 450 °C: apresenta refinada microestrutura celular.	79
Figura 4-21: a) AFM 3D para superfície para amostra a T.A., modo de contato; b) modo de força magnética; c) MFM 3D pré-aquecimento a 300 °C, modo magnético; d) ampliação de c).	80
Figura 4-23: Comparativo entre os difratogramas do material de referência AF2209 e os revestimentos conforme pré-aquecimento do substrato.....	82
Figura 4-24: Variação da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas com AF2209 em função do pré-aquecimento do substrato.	84
Figura 4-25: Variação da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas de AISI 308LSi em função do pré-aquecimento do substrato.....	87
Figura 4-26: Variação da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas de ER312 em função do pré-aquecimento do substrato.	87

Figura 4-27: Imagem comparativa por microscopia de força magnética para amostras: a) 308LSi (250 °C); b) AF2209 (300 °C); c) ER312 (300 °C).	88
Figura 4-28: Comparativo da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas de AF2209 como depositadas e após tratamento térmico.....	89
Figura 4-29: Exemplo das identificações realizadas. Substrato a 450 °C: a) partícula; b) óxido...	90
Figura 4-30: Variação da micro dureza Vickers da panqueca e do óxido em função do pré-aquecimento do substrato.....	91
Figura 4-31: Variação da micro dureza Vickers da panqueca em função do pré-aquecimento do substrato e comparativo com o % Ferrita δ	92
Figura 4-32: Variação da micro dureza Vickers da panqueca e do óxido em função do pré-aquecimento do substrato e tratamento térmico a 475 °C por 12 horas.....	93
Figura 4-33: a) EDS em linha da seção longitudinal do arame de AF 2209 (observar Figura 4-13 b), a linha cruza as fases α e γ) . Variação para: b) Fe; c) Cr; d) Ni; e) Mo.	95
Figura 4-34: Análise da composição por E.D.S. para: a) AF2209 – pontos de 01 a 09 na austenita; b) Pontos na amostra com substrato a 450 °C e acima inserto com ampliação de 20.000x.	96
Figura 4-35: Variação da relação $Cr_{eq} / Ni_{eq.}$, considerando Schaeffler.	99
Figura 4-36: A) Representação (fora de escala) mostrando a fusão e aspensão na ponta do arame e possível formação de partículas com composição alternadas entre as fases ferrita e austenita. B) Fusão do arame à saída da tocha – I); Formação das partículas obtidas em câmera lenta: II); III); IV) em 20 x; V); VI); VII) em 400 x; VIII) partículas após colisão com substrato.....	100
Figura 4-37: Variação da relação $Cr_{eq}/Ni_{eq.}$ para as fases ferrita e austenita do AF 2209 para o diagrama de Schaeffler ou sugerido por Vitek, Figura 2-19 a., (linhas tracejadas).	101
Figura 4-38: Comparativo do potencial de corrosão $[E^*]$ x pré-aquecimento.	103
Figura 4-39: Variação da rugosidade superficial do substrato para ensaio de adesão em função do pré-aquecimento obtido por microscópio confocal.	105
Figura 4-40: Variação da aderência à tração em MPa x pré-aquecimento.....	106
Figura 4-41: Superfície das amostras do ensaio de aderência em tração.	107
Figura 4-42: Superfície do substrato após remoção do revestimento pelo ensaio de adesão: a) T.A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d), e) 450 °C.	108
Figura 4-43: Superfície oposta do revestimento “costas” após extração pelo ensaio de adesão: a), b): T.A.; c), d): 150 °C; e), f): 300 °C; g), h): 450 °C.	110
Figura 4-44: Camada pré-aspergida: a) Espessura; b) Panquecas e fragmentos na superfície.112	

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Fases presentes nas camadas depositadas em função do tratamento térmico. .	27
Tabela 2-2: Cargas utilizadas para Micro indentação Vickers em diferentes processos.....	28
Tabela 2-3: Composições químicas de aços inoxidáveis duplex laminados.	37
Tabela 3-1: Composição do material de adição AWS A5.9/ER2209. [% peso].	42
Tabela 3-2: Composição química USI-SAC 300, laminado a 3,0 mm espessura.	42
Tabela 3-3: Parâmetros de deposição utilizados no processo chama arame.	43
Tabela 3-4: Seleção dos reagentes metalográficos indicados para revelar ferrita δ	47
Tabela 3-5: Comparação das composições químicas do aço USI-300 e SAE8620.....	50
Tabela 4-1: Temperatura média nas amostras obtidas na bancada do perfil térmico.....	56
Tabela 4-2: Relação C_{req}/Ni_{eq} conforme Schaeffler ou DeLong, (C = 0,022 % p. e N = 0,15 % p.).....	97
Tabela 4-3: Densidade média de corrente [A/mm^2] em função do pré-aquecimento do substrato.....	104
Tabela 4-4: Condição de separação entre revestimento e substrato.	107
Tabela 4-5: Composição química obtida por EDS para as áreas na Figura 4-42 e).....	109
Tabela 4-6: Composição química obtida por EDS para as áreas na Figura 4-42 h.	111

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

- ≅ – igual ou próximo ao valor;
- AF – *Austenitic Ferritic* – Austenita Ferrita;
- AFM – *Atomic Force Microscopy* – Microscopia de Força Atômica;
- AID – Aço Inoxidável Duplex;
- AISD – Aço Inoxidável Super Duplex;
- AISI – *American Iron and Steel Institute* – Instituto Americano de Ferro e Aço;
- APS – *Atmospheric Plasm Spraying* – Plasma de Arco não Transferido;
- ASP – *Atmospheric Spraying Process* – Processo de Aspersão Atmosférica;
- ASTM – *American Standard for Testing Materials* – Padrões Americano para Ensaio de Materiais;
- AT – Aspersão Térmica;
- BSD – *Backscatter Electrons Detector* – Detector de Elétrons Retro-Espalhados;
- BSE – *Backscatter Electrons* – Elétrons Retro-Espalhados;
- CPS – *Counts Per Second* – Contagem de Pontos por Segundo;
- EAS – *Electric Arc Spray* – Aspersão por Arco Elétrico;
- EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia por Energia Dispersiva;
- ER – Eletrodo Revestido;
- FESEM – *Field Emission Scanning Electron Microscope* – Microscopia de Emissão de Campo;
- FS – *Flame Spray* – Aspersão por Chama;
- GTAW – *Gas Tungsten Arc Welding* – Soldagem a Arco com Eletrodo de Tungstênio e Gás de Proteção;
- HSLA – *High Strength Low Alloy Steel* – Aço de Alta Resistência e Baixa Liga;
- HVCW – *High Velocity Combustion Wire* – Chama Arame de Alta Velocidade;
- HVOF – *High Velocity Oxygen Fuel* – Oxicomcombustível de Alta Velocidade;
- LPPS – *Low Pressure Plasm Sprayng* – Aspersão a Plasma em Baixa Pressão;
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;
- MFM – *Magnetic Force Microscopy* – Microscopia de Força Magnética;
- MO – Microscópio Ótico;
- PRE – *Pitting Resistance Equivalent* – Resistência Equivalente ao *Pitting*;
- PTA – *Plasm Transferred Arc* – Plasma de Arco Transferido;
- R_a – Rugosidade Média;

- R_c – Resistência Térmica de Contato [$m^2.K/W$];
- R_y – Rugosidade Máxima;
- SCE – *Standard Calomelano Electrode* – Eletrodo Padrão de Calomelano;
- SDSS – Super Duplex Stainless Steel – Aço Inoxidável Super Duplex;
- S_k – *Skewness Roughness*; Rugosidade Skewness;
- SPS – *Suspension Plasma Spraying* – Aspersão por Plasma em Suspensão;
- TIG – Tungsten Inert Gas – Soldagem com Gás Inerte e Eletrodo de Tungstênio.
- T_o – Temperatura do Revestimento;
- T_s – Temperatura do Substrato;
- TS – *Thermal Spray*; Aspersão Térmica;
- T_{tr} – Temperatura de Transição do Substrato;
- UNS – *Unified Numbering System* – Sistema Numérico Unificado;
- VPS – *Vacuum Plasma Spraying* – Aspersão por Plasma em Vácuo;
- WAS – *Wire Arc Spraying* – Aspersão por Arco Arame;
- WDX – *Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry* – Espectrometria Dispersiva por raios-X;
- YPSZ – *Yttrium Partial Stabilized Zirconia*; Zirconia Parcialmente Estabilizada com Ytria;
- YSZ – *Yttrium Stabilized Zirconia* – Zirconia Estabilizada com Ytria;

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Motivação da Tese.....	2
1.2	Justificativa do Projeto.	2
1.3	Hipótese.....	3
1.4	Objetivo Geral.	4
1.5	Objetivos Específicos.	4
2	Revisão Bibliográfica.....	5
2.1	A Tecnologia de Aspersão Térmica.	5
2.2	Temperatura de Transição do Substrato (T_{tr}).....	9
2.3	Influência da Rugosidade do Substrato.	13
2.4	Mecanismos de Oxidação do Revestimento.	15
2.5	Influência do Pré-Aquecimento do Substrato.....	18
2.5.1	Formação das Lamelas ou “Panquecas”.....	20
2.6	Efeito e Estimativa da Taxa de Resfriamento.....	22
2.7	Dureza Vickers em Revestimentos Aspergidos.....	28
2.8	Curvas de Polarização – Voltametria Linear.	29
2.9	Aços Inoxidáveis Duplex:	31
2.9.1	Aplicações e Microestrutura.	31
2.9.2	Formação de Precipitados Intermetálicos.	35
2.9.3	Fragilização a 475 °C:	36
2.9.4	Classificação dos AID (Aço Inoxidável Duplex):	37
2.9.5	Comportamento Eletroquímico:	38
2.9.6	Difração de Raios-X de AID.	40
3	Metodologia, Materiais e Procedimentos Experimentais.....	41
3.1	Metodologia.....	41
3.2	Materiais:	42
3.2.1	Material de Revestimento: AF 2209.....	42
3.2.2	Substrato: USI-300.	42
3.3	Procedimentos Experimentais:	43
3.3.1	Parâmetros para Aspersão Chama Arame.	43
3.3.2	Revestimentos em Aço Inoxidável AISI 308LSi e ER312:.....	44
3.3.3	Bancada de Medição de Perfil Térmico durante a Aspersão Térmica.....	44
3.3.4	Preparação do Ensaio de Metalografia e Microscopia Ótica.	47

3.3.5	Medição da Corrosividade Através de Voltametria Linear.	48
3.3.6	Medição da Adesão e Coesão do Revestimento.	49
3.3.7	Medição de Temp., Velocidade e Diâmetro Médio das Partículas na A.T.....	52
3.3.8	Medição da Dureza Vickers nas Lamelas e Óxidos.	53
3.3.9	Caracterização das fases formadas após Aspersão Térmica por DRX.	54
3.3.10	Observação das Imagens dos Revestimentos Através de MFM.	54
3.3.11	Tratamento Térmico dos Revestimentos.	55
3.3.12	Avaliação da Superfície dos Revestimentos Através de MEV e EDS.	55
4	Resultados e Discussão.	56
4.1	Avaliação do Ensaio Piloto de Deposição.	56
4.2	Resultados da Medição da Temp., Velocidade e Diâmetro Médio das Partículas.	59
4.3	Efeitos na Quantidade de Poros e Óxidos Formados.....	62
4.3.1	Morfologia das Lamelas.	65
4.4	Efeitos na Composição Química dos Óxidos.	67
4.5	Efeitos na Microestrutura do Revestimento.	70
4.5.1	Microestrutura do Arame AF 2209.....	70
4.5.2	Ataque Metalográfico nos Revestimentos.	72
4.5.3	Microestrutura dos Revestimentos.	77
4.5.4	Microscopia de Força Magnética.....	80
4.6	Efeitos na Fração das Fases Ferrita e Austenita.	81
4.6.1	Difratometria de raios-X.....	81
4.6.2	Fração das Fases Ferrita e Austenita antes e após Tratamento Térmico.	83
4.6.3	Comparação com os Aços AISI 308LSi e ER312.	86
4.6.4	Efeito do Tratamento Térmico do Revestimento AF 2209.	88
4.7	Efeitos para Micro Dureza dos Óxidos e Panquecas.	90
4.8	Efeitos na Relação dos Equivalentes de Cromo e Níquel.....	94
4.9	Efeitos no Potencial de Corrosão E*.	102
4.10	Efeitos na Adesão do Revestimento.	104
5	Conclusões: Objetivos Específicos.	113
6	Conclusões: Objetivo Geral.	115
7	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	116
8	Referências.	117
9	Anexos:	121
10	Apêndices:	126

1 Introdução.

A aspersão térmica constitui os processos que projetam partículas fundidas ou semi fundidas. A intensidade de energia térmica e cinética depende do tipo de equipamento utilizado sendo aplicada sobre uma superfície com objetivos de proteção e/ou recuperação.

O aquecimento, transferência e deposição das partículas podem ocorrer em atmosfera inerte a qual “protege” as partículas contra reações de oxidação e/ou nitretação, implicando em maiores custos de operação como o processo PTA (*Plasm Transferred Arc*), ou em atmosfera ativa, na qual ocorrem reações químicas de oxidação e/ou nitretação nos revestimentos aplicados.

A temperatura do substrato é capaz de influenciar a quantidade e composição dos óxidos formados na superfície do substrato após a colisão da partícula e formação das panquecas para processos de aspersão em atmosfera ativa, como o processo chama arame, pois modifica a molhabilidade partícula / substrato alterando a quantidade de respingos formados, a taxa de resfriamento, e a quantidade de poros e “vazios” formados durante o empilhamento contínuo das partículas.

Os revestimentos podem ser formados por processos semi-automatizados ou manuais, obtendo-se a espessura final desejada pela aplicação em faixas paralelas depositadas de forma única e contínua, ou pela formação do revestimento em finas camadas depositadas uma após outra em passes com direções alternadas, ou malha.

Com o uso de condições constantes do processo de aspersão chama arame e a obtenção de um revestimento metálico em diferentes temperaturas do substrato foi possível determinar quantidade e composição química dos óxidos formados e sua influência na composição, microestrutura e fração das fases ferrita e austenita nas panquecas do revestimento. A quantidade final e composição média dos óxidos dependem do tipo de procedimento realizado na deposição, se em filete contínuo ou malha e da temperatura do substrato durante a formação da camada. O metal solidificado tem sua composição química modificada em função da intensidade de oxidação ocorrida para cada elemento de liga.

Os resultados indicam que o revestimento metálico em aço inoxidável duplex AF 2209 é influenciado pela temperatura do substrato ao ponto de existirem iguais frações de fases ferrita e austenita para diferentes temperaturas do substrato, mas com diferentes efeitos obtidos na formação e composição de óxidos, poros, aderência, potencial de corrosão e equivalente de resistência ao *pitting* – PRE.

1.1 Motivação da Tese.

O desenvolvimento e utilização dos aços inoxidáveis duplex possui por base a formação de uma microestrutura austenítica e ferrítica nestes materiais, combinando elevados valores de alongamento da austenita com o elevado limite de escoamento da ferrita. (NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012; ZHAO et al., 2001).

A obtenção de um revestimento por aspersão térmica em atmosfera ativa e que possa manter a proporção das fases ferrita e austenita dentro dos limites considerados adequados sem a precipitação de fases intermetálicas motiva a realização deste trabalho. A oxidação dos elementos de liga nas partículas de aço inoxidável duplex, decorrente do processo de aspersão em atmosfera ativa pode alterar a fração das fases ferrita e austenita.

O balanço na proporção das fases ferrita e austenita e a presença de elementos como cromo, molibdênio e nitrogênio conferem boa estabilidade química em ambientes salinos como a água do mar. Isto é normalmente obtido pela modificação na proporção dos elementos formadores e estabilizadores da ferrita (Cr, Mo, Si, Nb e Al) e dos elementos formadores da austenita (Ni, C, N e Mn). O balanço também é alterado pela variação da taxa de resfriamento, sendo a proporção de 50:50 para cada fase considerada ideal por combinar boa resistência mecânica e à corrosão e como limite a proporção de 30:70 para qualquer uma das fases. (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; MUTHUPANDI et al., 2003; NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012; YOUSEFIEH; SHAMANIAN; SAATCHI, 2011).

1.2 Justificativa do Projeto.

Na aspersão térmica existem variáveis que influenciam diretamente a aplicação de materiais como revestimento superficial, como a utilização ou não de atmosfera “protetora” por gases inertes ou câmaras de vácuo, a dimensão da peça ou área superficial a ser protegido/recuperado, o custo de manutenção e periculosidade de operação dos equipamentos, (LIMA; TREVISAN, 2007).

A proteção atmosférica tem significativa importância, pois na deposição de revestimentos metálicos um elevado grau de oxidação significa a reação química dos elementos de liga do material com os gases oxidantes e/ou nitretantes na atmosfera o que pode promover uma redução significativa na resistência à corrosão pela alteração da composição da liga. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; ZHAO et al., 2001).

Aços inoxidáveis austeníticos já são utilizados como revestimentos de superfície, depositados tanto por processos de soldagem como eletrodo revestido, arco submerso ou MIG, quanto por processos de aspersão térmica como APS (*Atmospheric Plasm Spraying*), PTA (*Plasm Transferred Arc*) ou HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*), estes utilizando atmosfera inerte como meio de transporte das partículas fundidas até o substrato. (SUEGAMA et al., 2005; YANG; TIAN; GAO, 2013; ZIMMERMANN; KREYE, 1997).

Para o processo de aspersão chama arame, este possui menor energia térmica e cinética quando comparado aos processos, APS, PTA, AE ou HVOF, entretanto o custo de aquisição, operação e manutenção do equipamento também é menor. Na aspersão chama arame, a atmosfera ativa do ambiente e do ar comprimido (gás de impulsão) oxida parte do revestimento depositado. (DORFMAN, 2005; GARTNER et al., 2006; IMO, 2012).

1.3 Hipótese.

O revestimento em aço inoxidável duplex depositado pelo processo chama arame sob condições constantes de aspersão em atmosfera ativa oxida em igual intensidade média as partículas durante a formação e trajetória de aspersão modificando a composição química final das panquecas do revestimento formado.

A quantidade e composição final dos óxidos é alterada em função da temperatura do substrato pela atuação do quarto mecanismo de oxidação, o qual varia em intensidade conforme o tipo de aplicação do revestimento (filete ou malha) e em função da temperatura do substrato. Assim, a composição química final das panquecas também é fortemente modificada, de modo a formar revestimentos com diferentes frações nas fases ferrita e austenita em função da variação na oxidação dos elementos ferritizante e austenitizante alterando a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$.

A ampliação do quarto mecanismo de oxidação pós aspersão, a redução na formação de respingos e da porosidade, a redução na taxa de resfriamento e o balanço final dos elementos de liga mantidos nas panquecas promovidos pelo pré-aquecimento do substrato contribuem no balanço da fração das fases ferrita e austenita para manter a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex aspergido semelhantes ao material em sua condição anterior como arame fundido.

1.4 Objetivo Geral.

Avaliar como varia a microestrutura de um revestimento austeno-ferrítico utilizando o processo de aspersão térmica chama arame em atmosfera ativa, a qual promove modificação na composição química do material de adição pela oxidação dos elementos de liga, considerando a contribuição do pré-aquecimento do substrato na redução dos efeitos promovidos pela oxidação de elementos ferritizante ou austenitizante.

1.5 Objetivos Específicos.

Analisar as modificações ocorridas no material utilizado como revestimento, desde o estado inicial do arame de AF 2209 até a condição final como camada formada sobre substrato de aço micro ligado USI-300 (aço patinável) variando-se a temperatura de aquecimento do substrato, sob uma condição constante do processo de aspersão chama arame em atmosfera ativa, e:

- a) a influência do pré-aquecimento na morfologia das lamelas formadas;
- b) a quantidade de poros e óxidos formados;
- c) a composição química dos óxidos e panquecas;
- d) a alteração no potencial de corrosão do revestimento;
- e) a adesão do revestimento ao substrato;
- f) a micro dureza dos óxidos e panquecas;
- g) a fração das fases ferrita e austenita após a deposição;
- h) a formação e tamanho das microestruturas formadas nas lamelas;
- i) a formação (ou não) de fases deletérias;
- j) a variação da relação Cr_{eq} / Ni_{eq} .

2 Revisão Bibliográfica.

2.1 A Tecnologia de Aspersão Térmica.

Os processos de aspersão térmica, são amplamente utilizados na produção industrial (aeroespacial, turbinas a gás, petroquímica e na indústria automotiva), podendo ser aplicados diferentes materiais (ligas metálicas, óxidos cerâmicos, carbetos, *cermets*, polímeros, etc.) para uma grande variedade de substratos (ligas metálicas, cerâmicos, poliméricos). (BROSSARD, 2010; DORFMAN, 2005).

O “processo” é considerado como aspersão térmica quando o calor de fusão é termicamente separado do substrato. Mesmo na aspersão o substrato recebe energia térmica e cinética provenientes do arco elétrico, plasma, chama, do choque das partículas e das partículas fundidas ou semifundidas. (BAO et al., 2013; GARTNER et al., 2006).

O revestimento obtido é resultado da colisão individual e sequenciada das partículas que se deformam na colisão com o substrato. No momento do impacto no substrato pelas partículas fundidas, parcialmente fundidas ou resfriadas no trajeto, estas formam lamelas ou “panquecas” que aderem por adesão mecânica ao substrato e com as próprias panquecas. (WEAVER; AKEN; SMITH, 2003).

Pelo fato de o revestimento poder ser aplicado com mínima ou nenhuma fusão do substrato, isto permite ao substrato manter seu estado original (químico e metalúrgico). Conforme o tipo de revestimento depositado, este aumenta a resistência ao desgaste, à corrosão ou à cavitação da nova superfície formada em relação ao substrato. (BROSSARD et al., 2010; SARIKAYA, 2005a; TORRES et al., 2013).

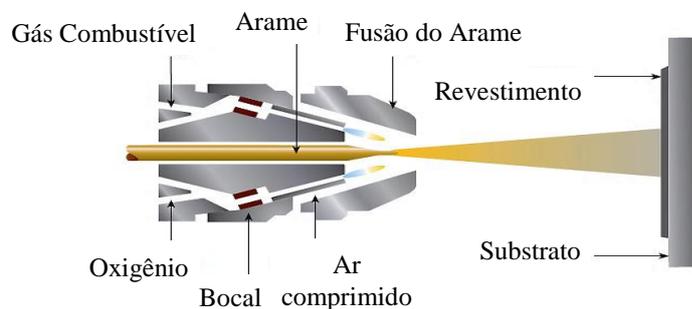
Para o processo chama arame, este envolve a combustão contínua do gás acetileno com o oxigênio em um bocal refrigerado por ar. O produto da combustão entre $C_2H_2 + O_2$ é liberado através do bocal e acelerado pelo fluxo de ar comprimido. O arame é alimentado de forma axial ao centro da chama e continuamente fundido na forma de partículas líquidas transferidas e aceleradas pelo fluxo de ar comprimido. (GARTNER et al., 2006).

Normalmente, a aspersão chama arame é realizada em ambiente atmosférico onde as partículas podem sofrer nitretação, oxidação, hidratação ou descarbonetação durante o trajeto, conforme o material utilizado para revestimento. (MURAKAMI; OKAMOTO, 1989; RODRIGUEZ, 2003).

Outras variáveis incluem a taxa de deformação da partícula, a eficiência de deposição, a taxa de espalhamento e intensidade da oxidação das partículas, presença de vazios, formação de trincas e delaminação do revestimento. (BROSSARD et al., 2010).

O processo chama arame representa uma alternativa de menor custo aos processos chama pó, plasma ou HVOF na deposição de revestimentos metálicos ou cerâmicos. Neste, a utilização do arame facilita a operação e armazenamento em relação aos materiais depositados na forma de pó. A Figura 2-1 apresenta um modelo para o processo chama arame. (GARTNER et al., 2006).

Figura 2-1: Ilustração esquemática do bico da pistola do processo chama arame.



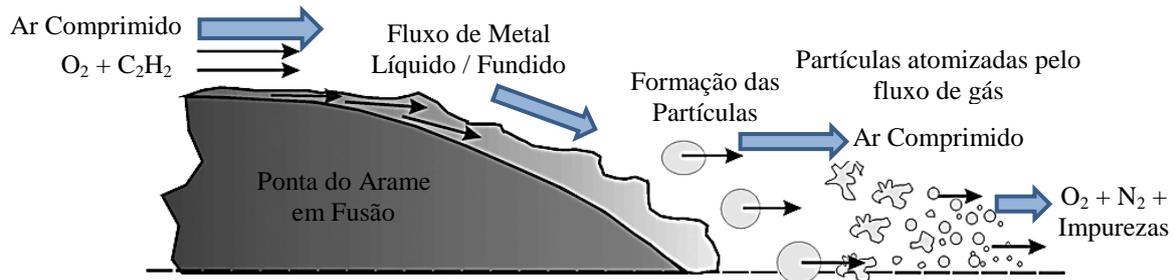
FONTE: Adaptado de <http://www.oerlikon.com>.

Materiais como Al, Zn, Ni, Co, ligas ferrosas entre outras são utilizados como matéria prima. Entretanto, o desempenho em corrosão do revestimento obtido pelo processo chama arame pode ser limitado pela quantidade de defeitos na microestrutura, como poros, vazios, óxidos e trincas, por fornecerem acesso do meio eletrólito ao substrato, ou modificarem a composição química do material depositado durante a aspersão. (GARTNER et al., 2006).

A qualidade obtida nos revestimentos pelo processo chama arame aumentou com a modificação do design da pistola de aspersão, permitindo trabalhos com elevada pressão de gás e maior velocidade da partícula transferida. Este novo processo é conhecido como *High Velocity Combustion Wire – HVCW*, ou chama arame de alta velocidade. A velocidade do fluxo de gás na saída do bocal é supersônica, com velocidade de partícula próxima a metade do processo *High Velocity Oxi Fuel – HVOF*. (GARTNER et al., 2006).

A ponta do arame avança pelo bico da tocha e é continuamente fundida pelo calor gerado da combustão do gás acetileno previamente misturado com oxigênio. O gás de arraste (ar comprimido) “arranca” da superfície fundida gotas ou partículas e as impulsiona juntamente com os produtos da combustão, formando um jato de aspersão, Figura 2-2.

Figura 2-2: Esquema da formação da partícula “arrancada” do arame em fusão por HVCW.



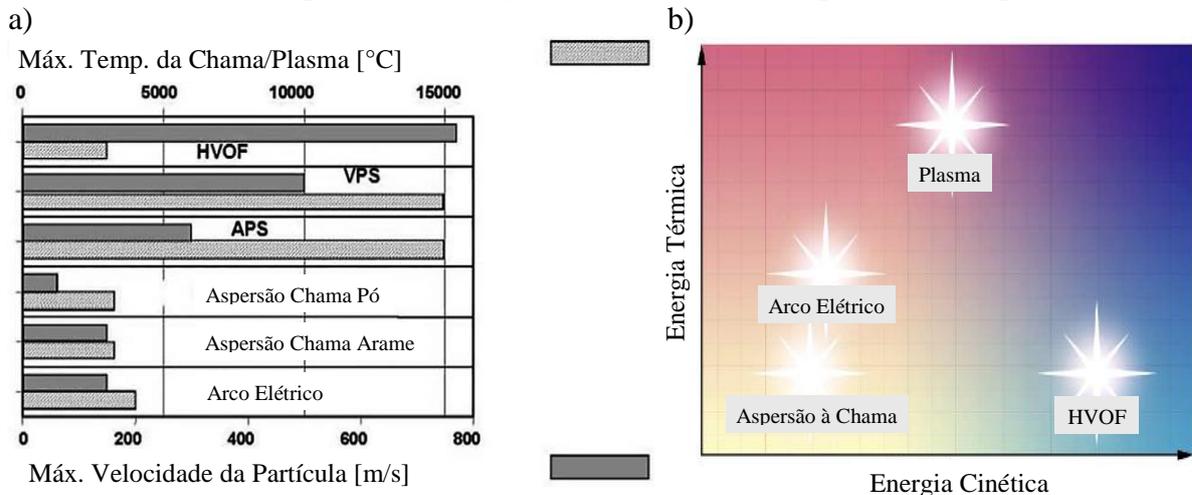
FONTE: (GARTNER et al., 2006).

As partículas formadas sofrem oxidação e/ou nitretação devido aos gases $O_2 + N_2 +$ + impurezas presentes no gás de arraste, desde a fusão na ponta do arame e ao longo do percurso de aspersão até a colisão com a superfície do substrato, onde o calor de fusão e a velocidade imposta às partículas modificam a intensidade de oxidação e/ou nitretação.

Um resumo das temperaturas típicas e das velocidades de partículas nos processos de aspersão térmica é apresentado na Figura 2-3 a. O processo chama arame possui velocidade da partícula muito inferior aos processos HVOF, VPS (*Vacuum Plasma Spraying*) ou APS (*Atmospheric Spraying Process*) e temperatura da chama inferior aos processos VPS e APS, comparados na Figura 2-3 b. (DORFMAN, 2005).

Processos que fornecem maior velocidade de partícula e menor temperatura de chama/plasma, apenas superaquecendo a partícula, formam menores quantidades de óxidos na camada revestida, como o processo HVOF, ao contrário dos processos que fundem o material (pó ou arame) antes da aspersão.

Figura 2-3: Comparação das energias térmica e cinética nos processos de aspersão.

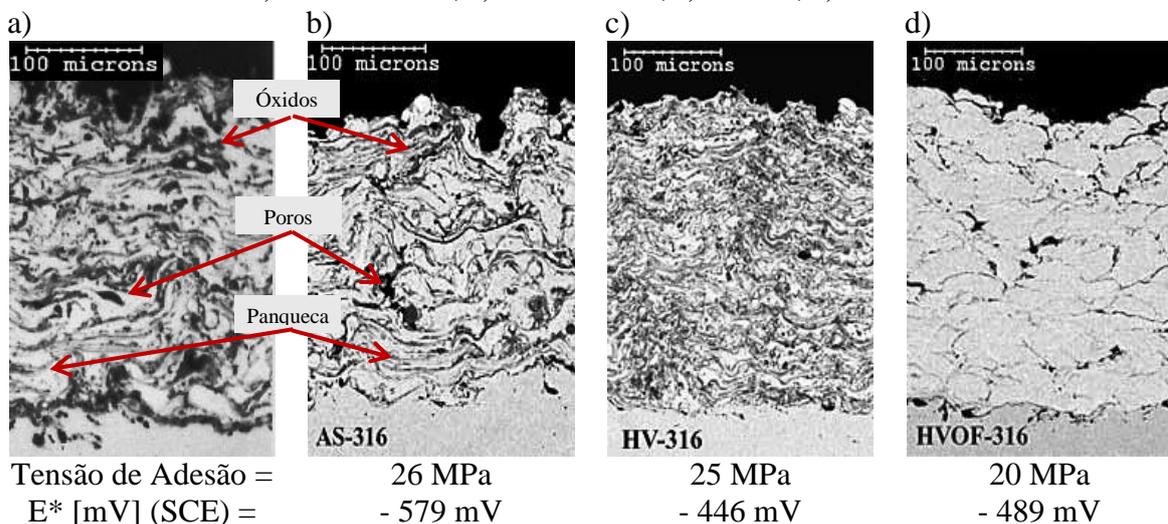


FONTE: a) (DORFMAN, 2005); b) (METCO, 2012).

A Figura 2-4 apresenta micrografias eletrônicas da seção transversal do revestimento para quatro diferentes processos de aspersão térmica: a) Chama Arame; b) Arco Elétrico; c) HVCW; e d) HVOF, em ordem crescente de velocidade da partícula, conforme Figura 2-3. Para todos estes o material depositado é o AISI 316L.

São identificadas algumas características gerais de uma camada revestida para a Figura 2-4 a., e b., como óxidos, poros e panquecas. Visualmente observa-se que a quantidade de óxidos e poros apresenta-se menor no processo HVOF, Figura 2-4 d., que possui maior velocidade de partícula (Figura 2-3) e menor deformação após colisão com o substrato quando comparado ao processo chama arame, Figura 2-4 a.

Figura 2-4: Microestrutura da seção transversal para deposição de AISI 316L conforme processo: a) Chama Arame; b) Arco Elétrico; c) HVCW; d) HVOF.



FONTE: a) (GARTNER et al., 2006); b); c); d) (HARVEY; SHRESTHA; STURGEON, 2005).

O processo HVCW, Figura 2-4 c., forma partículas aspergidas com menor tamanho devido à velocidade supersônica, próxima à metade da velocidade do processo HVOF, entretanto as partículas são “arrancadas” do arame em fusão e posteriormente atomizadas, formando uma enorme quantidade de pequenas partículas para aspersão.

As diferentes quantidades de óxidos, poros e fragmentos ou detritos formados nos diferentes processos, influenciam a composição química final do revestimento e sua resposta final à condição de corrosão que o aço inoxidável aspergido irá ter – (AISI 316).

A Figura 2-4 também apresenta os valores para a adesão da camada ao substrato [MPa] e seu respectivo potencial de corrosão E* [mV], exceto para o processo chama arame. (HARVEY; SHRESTHA; STURGEON, 2005).

A adesão do revestimento ao substrato também é influenciada pela limpeza e preparação prévia do substrato, como a rugosidade média (R_a) e máxima (R_y) obtidas por jateamento com óxido de alumínio, como também pelo processo de aspersão aplicado.

Durante o trajeto de aspersão, as partículas fundidas formam uma “concha” de óxido em sua superfície as quais são aprisionadas na interface entre a partícula e o substrato e posteriormente entre as panquecas. A adesão do revestimento ao substrato é influenciada pelos óxidos na interface que reduzem o contato metalúrgico da partícula ao substrato. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006).

2.2 Temperatura de Transição do Substrato (T_{tr}).

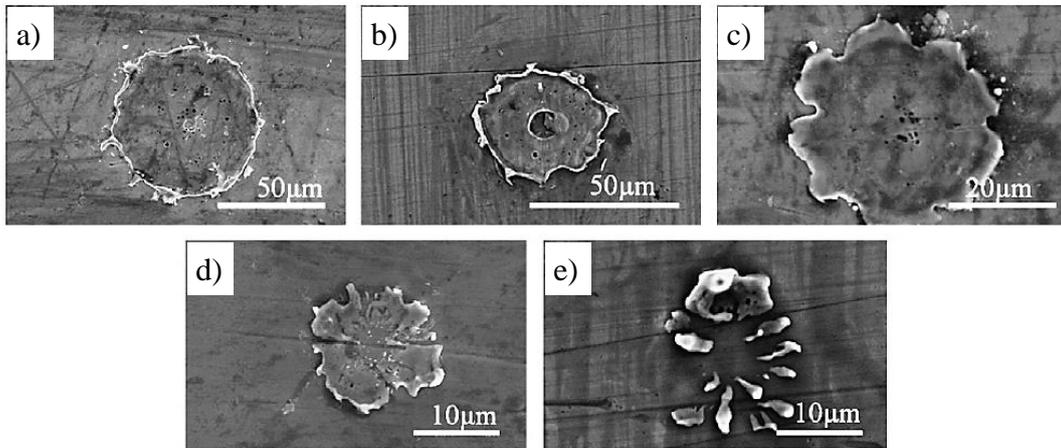
Para a análise do comportamento da partícula durante o impacto sem a influência dos óxidos e impurezas do substrato se faz necessária a preparação da superfície para a obtenção de uma superfície rugosa e livre de impurezas, o que auxilia na remoção da camada de óxido superficial pré-existente. Desta forma, também é possível identificar o comportamento da remoção ou aprisionamento de óxidos formados no trajeto das partículas ao colidirem com o substrato preparado. (BROSSARD et al., 2010; DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; YIN et al., 2012).

O efeito da temperatura do substrato (T_s) na morfologia da panqueca para diferentes materiais (metálicos e cerâmicos) demonstra uma temperatura de transição (T_{tr}) no qual o formato da panqueca apresenta-se fragmentada para baixas temperaturas do substrato ($T_s < T_{tr}$) e com formato de “disco” para temperaturas do substrato elevadas. (ABEDINI et al., 2006; CHRISTOULIS et al., 2008; SAMPATH et al., 1999).

Esta temperatura de transição influencia a morfologia da panqueca e varia em função das diferenças físicas e químicas de material do substrato e do revestimento, do diâmetro inicial das partículas, da rugosidade e limpeza da superfície, distância de aspersão, e da temperatura inicial do substrato. (BROSSARD, 2010; CEDELLE; VARDELLE; FAUCHAIS, 2006; MCDONALD; MOREAU; CHANDRA, 2007).

A temperatura de transição do substrato influencia de forma direta a morfologia da partícula depositada, Figura 2-5, não sendo indicada pelo autor da figura a condição térmica do substrato na obtenção de cada morfologia. (BROSSARD, 2010; MCDONALD; MOREAU; CHANDRA, 2007).

Figura 2-5: Morfologias para panquecas depositadas. Aspersão APS de Ni-Cr em Substrato de AISI 304L; Imagens em M.E.V.: (a) panqueca em disco apresentando contorno distinto e vazios no centro; (b) panqueca em disco com vazio central e contorno distinto; (c) panqueca em “flor”; (d) panqueca fragmentada; (e) panqueca muito fragmentada.



FONTE: (BROSSARD, 2010).

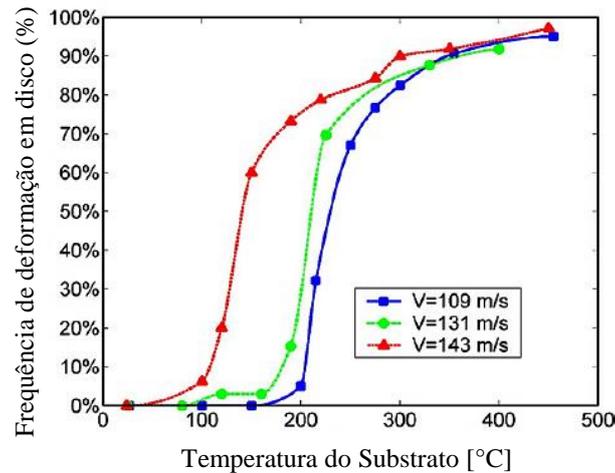
Abedini et al., (2006), depositaram alumínio pelo processo ASP utilizando como gás de atomização ar comprimido seco, e mediram a temperatura, velocidade e diâmetro médio das partículas através de um sistema de análise de aspersão DPV-2000.

Seus experimentos mostraram que a velocidade da partícula é afetada diretamente pelas condições de pressão do gás de atomização, variando entre 109 m/s a 308 KPa, até 143 m/s a 515 KPa e a temperatura média da partícula teve pouca variação em função da pressão do gás de atomização, com valor médio de 2.135 ± 12 °C a 131 m/s e 412 KPa, para uma distância de 200 mm, e valor médio do diâmetro da partícula de 70 ± 3 µm. (ABEDINI et al., 2006).

Uma elevação na temperatura do substrato produziu uma mudança no formato da panqueca. Acima de 100 °C, as panquecas tornam-se mais circulares e o “esparramento” começa a reduzir até que desaparecem quando o substrato atinge a temperatura de transição (T_{tr}) na qual o comportamento da partícula depositada é alterado da condição “fragmentada” para a condição em “disco”, Figura 2-6. (ABEDINI et al., 2006).

A mudança é progressiva, e ocorre na faixa de transição de 100 °C $< T_s < 150$ °C para partículas com velocidade média de 143 m/s, e de 215 °C $< T_s < 250$ °C para partículas com menores velocidades de impacto (109 m/s). Assim, a velocidade da partícula influencia a temperatura de transição (T_{tr}) de forma inversamente proporcional, devido à energia cinética fornecida à partícula. (ABEDINI et al., 2006).

Figura 2-6: Frequência do formato de panqueca em “disco” aumenta com a elevação da temperatura do substrato ou da velocidade da partícula.



FONTE: (ABEDINI et al., 2006).

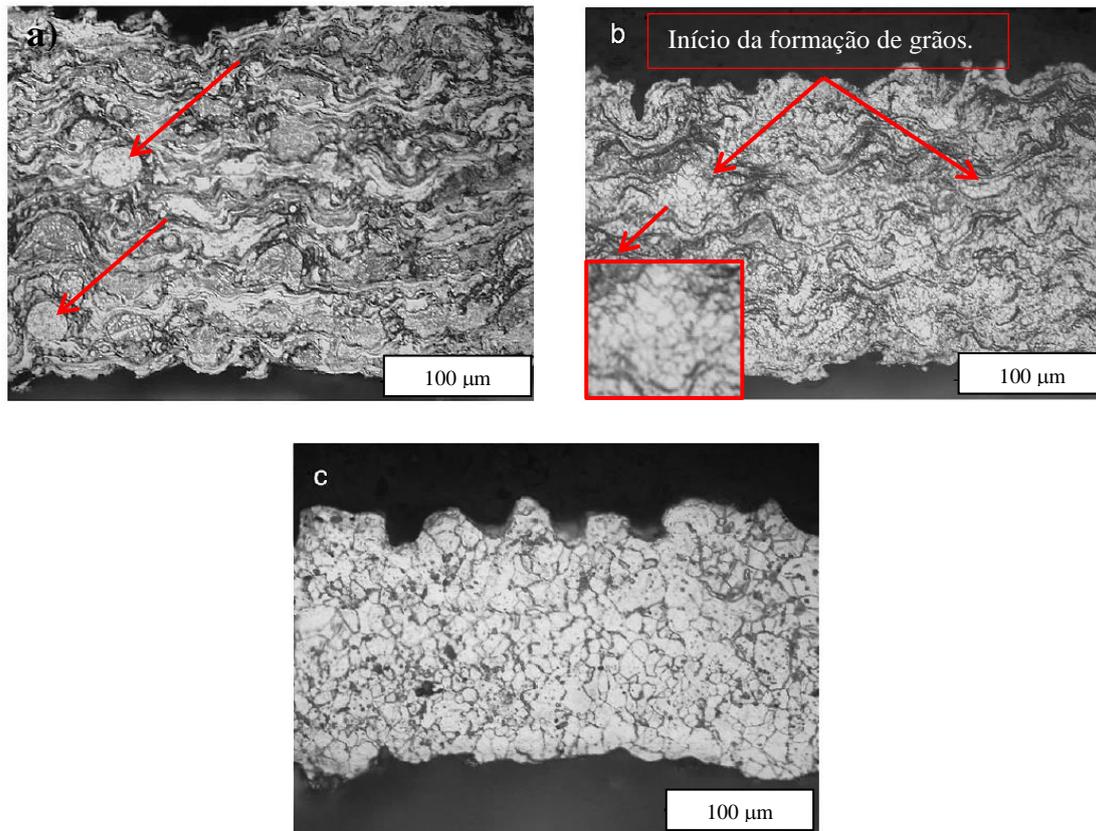
Nesta situação, o número de vazios entre panquecas diminuem conforme a temperatura do substrato é elevada, tendo como consequência a redução na densidade de poros. À temperatura ambiente, a eficiência de deposição foi menor ($\cong 40\%$ à $T_s = 25\text{ °C}$) e aumentou para um máximo de $\cong 52\%$ à $T_s = 300\text{ °C}$. (ABEDINI et al., 2006).

Pela Figura 2-7 pode-se observar a alteração na morfologia e microestrutura para os revestimentos de AISI 316L aplicados sobre aço inoxidável à temperaturas médias de pré-aquecimento do substrato de 345 °C , 614 °C e 890 °C , pelo processo LPPS. (YANG; TIAN; GAO, 2013). Após o ataque metalográfico, o revestimento (Figura 2-7 a.) apresenta uma estrutura lamelar, construída pelas colisões individuais das partículas e a presença de algumas partículas esféricas resfriadas durante o trajeto de aspersão e anexadas como partículas pré-solidificada e/ou fragmentos das panquecas que se rompem ao chocar com o substrato.

Aumentando a temperatura do substrato para 614 °C (Figura 2-7 b.) o revestimento ainda apresenta uma estrutura lamelar, entretanto surgem grãos equiaxiais, os quais possuem um tamanho médio de grão menor que aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ no interior da estrutura da lamela (vide destaque).

Com maior aumento da temperatura do substrato para 890 °C (Figura 2-7 c.) os grãos equiaxiais começam a crescer nas camadas, de tal forma que o contorno entre lamelas é gradualmente removido e o revestimento apresenta-se com uma estrutura uniforme de grãos equiaxiais.

Figura 2-7: Seção transversal dos revestimentos de AISI 316L com ataque químico. Temperatura do substrato em: (a) 345 °C; (b) 614 °C; (c) 890 °C.



FONTE: (YANG; TIAN; GAO, 2013).

Sugere-se que quando a taxa de calor vindo das partículas adjacentes é maior quando comparado a taxa de calor extraído pelo substrato, cada camada de material depositado pode atingir o revestimento antes de a camada anterior estar completamente sólida, Figura 2-7. Do contrário, cada camada irá solidificar de forma independente em uma microestrutura lamelar consistindo de grãos presentes nas panquecas, além de partículas pré-solidificadas favorecendo a porosidade entre partículas, Figura 2.7 a. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; YANG; TIAN; GAO, 2013).

Caso a distância de aspersão seja aumentada, mantendo-se todos os outros parâmetros constantes (substrato a 890 °C), a microestrutura equiaxial irá se transformar novamente para uma microestrutura lamelar. (YANG; TIAN; GAO, 2013).

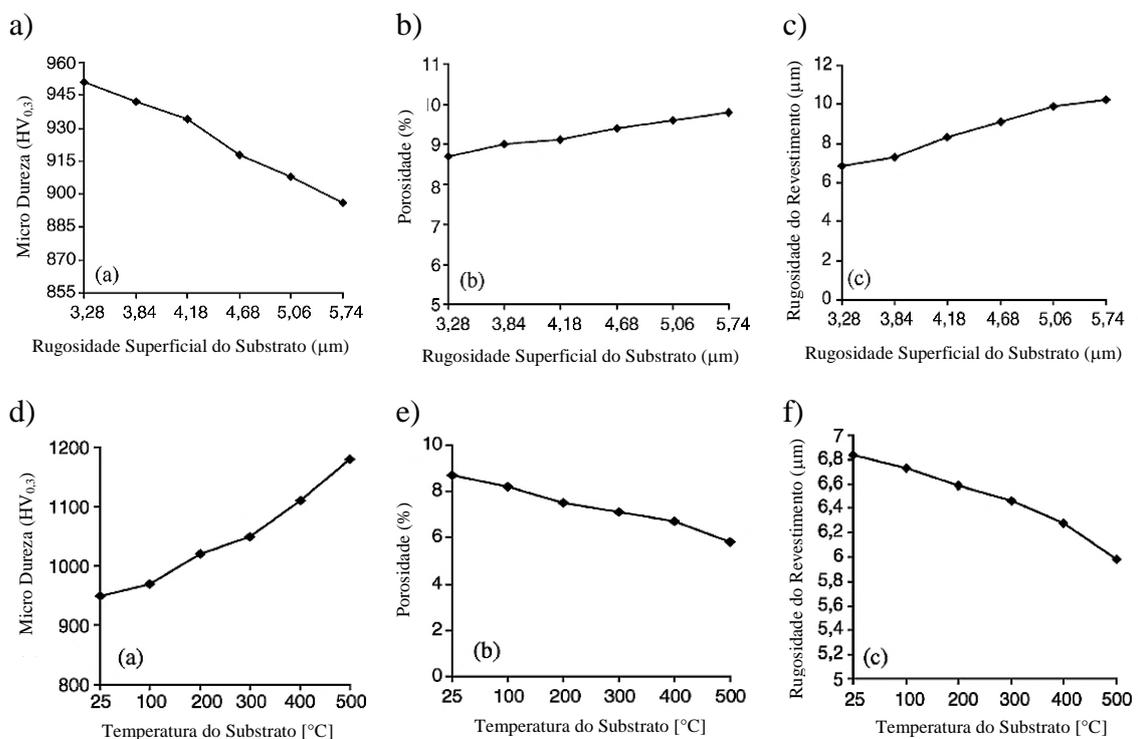
A distância de aspersão, as energias cinética e térmica da partícula, a temperatura do substrato, a espessura do revestimento e a rugosidade da superfície do substrato durante a deposição, são importantes variáveis do processo de aspersão e alteram diretamente as propriedades finais da camada, (SARIKAYA, 2005b).

2.3 Influência da Rugosidade do Substrato.

Sarikaya et al., (2005), obtiveram melhores propriedades (porosidade, rugosidade superficial e micro dureza) para um revestimento de Al_2O_3 via APS sobre substrato de AISI 304L, utilizando parâmetros de menor rugosidade superficial ($R_a = 3,28 \mu m$), maior temperatura de pré-aquecimento do substrato ($500 \text{ }^\circ C$), distância de aspersão de 12 cm (máxima temperatura de partículas), e menor espessura do revestimento ($100 \mu m$).

A influência da rugosidade é apresentada na Figura 2-8 a., b., c., para micro dureza, porosidade e rugosidade da superfície respectivamente, e temperatura do substrato constante. Para as Figuras 2-8 d., e., f., sob rugosidade constante, com maiores temperaturas do substrato as lamelas deformam-se de forma mais homogenia na superfície durante o impacto, e nas menores temperaturas fragmentam-se durante o impacto. Isto aumenta a porosidade e rugosidade superficial da camada. Rugosidade e temperatura do substrato influenciam de forma direta a *Temperatura de transição T_{tr}* . (ABEDINI et al., 2006; BROSSARD, 2010; CHRISTOULIS et al., 2008; SARIKAYA, 2005b).

Figura 2-8: Relação entre dureza, porosidade e rugosidade versus [(a); (b); (c) para rugosidade do substrato] e [(d); (e); (f) para temperatura do substrato].



FONTE: (SARIKAYA, 2005b).

Uma elevada rugosidade do substrato influencia na taxa de deformação e aumenta a espessura final da panqueca, pois dificulta o espalhamento da partícula, reduzindo a taxa de resfriamento. *O pré-aquecimento aumenta a taxa de resfriamento somente na transição da morfologia da panqueca de “fragmentada” para “disco”*. Rugosidade e temperatura do substrato influenciam na homogeneidade da panqueca, formação de respingos e salpicos além da rugosidade final na superfície do revestimento. (CHRISTOULIS et al., 2008).

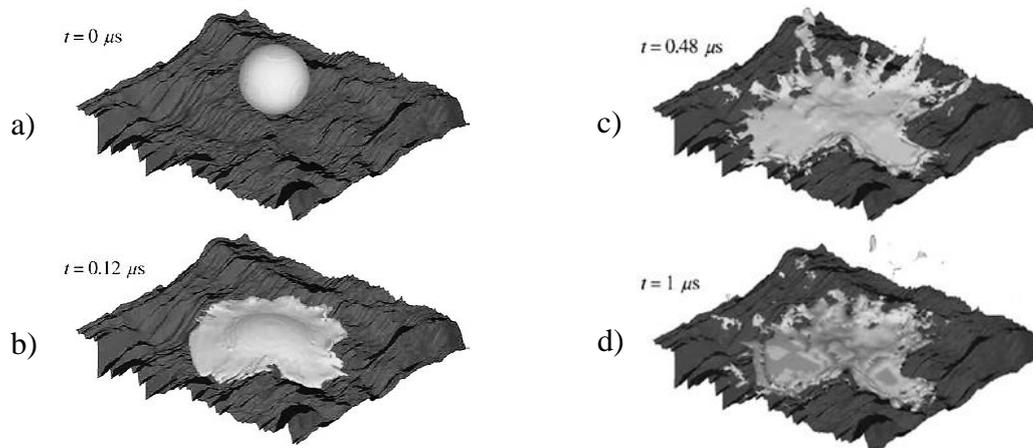
Bobzin et al., (2010), realizaram uma simulação numérica do impacto e da solidificação para partículas de YPSZ (*Yttrium Partial Stabilized Zirconia*) sobre superfície plana e rugosa através de APS, obtendo a deformação e a morfologia final da panqueca.

A Figura 2-9 apresenta a sequência de impacto, espalhamento e resfriamento para uma partícula de 30 μm em função do tempo. Ao considerar somente a influência da rugosidade na partícula, esta causa um aumento na área superficial de contato para a transferência térmica o que aumenta a taxa de resfriamento. (BOBZIN et al., 2010).

Entretanto, Christoulis et al., (2008), apresentam o efeito associado da rugosidade, que causa uma menor *taxa de deformação* (ou espalhamento) da partícula, tendo por consequência uma maior espessura da lamela o que causa uma menor taxa de resfriamento. A taxa de resfriamento é inversamente proporcional à espessura da lamela, onde a espessura final da lamela apresenta maior influência do que o aumento na área superficial de contato promovido por uma maior rugosidade.

Para temperaturas acima da temperatura de transição do substrato, a taxa de resfriamento da panqueca é reduzida com a elevação contínua da temperatura do substrato em função do menor gradiente térmico na interface lamela/substrato, via processo APS. (CHRISTOULIS et al., 2008).

Figura 2-9: Sequência de impacto e solidificação: partícula de PYSZ sobre superfície rugosa (topografia da superfície 120 x 120 μm medida por perfilômetro).



FONTE: (BOBZIN et al., 2010).

2.4 Mecanismos de Oxidação do Revestimento.

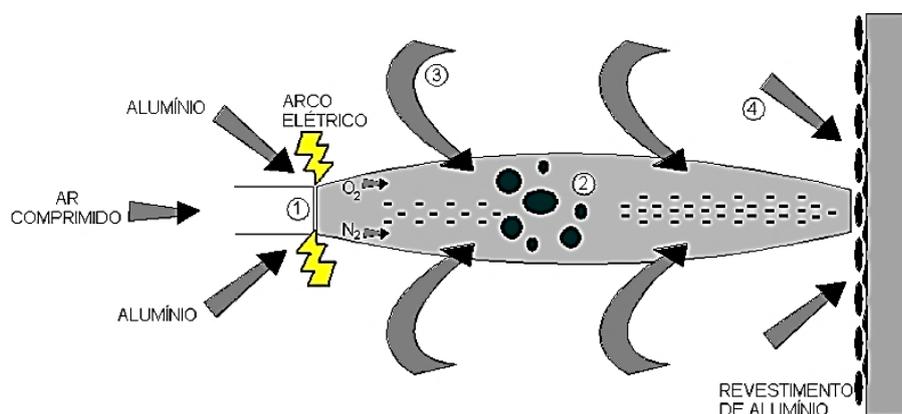
A oxidação durante o trajeto e após a deposição afeta a morfologia das lamelas e o contato entre estas. Os óxidos podem influenciar a composição química das panquecas, sua microestrutura, propriedades (potencial de corrosão, adesão, dureza) e o desempenho geral da camada. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; RODRIGUEZ, 2003; YIN et al., 2012).

Durante o trajeto de voo, as partículas reagem com a atmosfera de transferência e ao seu redor na aspersão térmica, no qual a composição das camadas depositadas difere da composição inicial dos materiais. (MURAKAMI; OKAMOTO, 1989; ZHAO et al., 2001).

Zhao et al., (2001), observaram a variação na concentração de nitrogênio para diferentes partículas aspergidas pelo processo APS com proteção gasosa de nitrogênio para a liga S 31803, desde 0,232 % p. N até 0,871 % p. N. Os óxidos formados foram analisados por WDX, indicando possuírem uma quantidade superior de Fe em relação ao Cr, Ni e Mo, apresentando-se como óxidos mistos de ferro e demais elementos presentes na liga, para substrato à temperatura ambiente. (ZHAO et al., 2001).

Conforme Rodrigues, (2003), a formação de óxidos está relacionada com a atmosfera pela qual são transferidas e depositadas as partículas fundidas ou superaquecidas no bico das pistolas de cada processo de aspersão térmica, Figura 2-10.

Figura 2-10: Esquema das fontes de oxidação na aspersão térmica.



FONTE: (RODRIGUEZ, 2003).

As principais fontes de oxidação na Figura 2-10 são identificadas como:

Mecanismo 1: A fonte de calor (arco elétrico, chama);

Mecanismo 2: O gás de transporte, geralmente ar comprimido. Há a reação entre a partícula e oxigênio ou elementos oxidantes presentes nos gases expelidos pela pistola;

Mecanismo 3: O ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência das partículas devido ao fluxo turbulento dos gases;

Mecanismo 4: As partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato, que ficam expostas ao ar do meio ambiente após deslocamento da pistola.

A oxidação pelos mecanismos 2 e 3 é considerada como sendo o tempo de voo em que a partícula leva até atingir o substrato, $\cong 1 \mu\text{s}$, e a duração do tempo de oxidação pelo mecanismo 4 é considerado como sendo $\cong 1$ segundo. (ZIMMERMANN; KREYE, 1997).

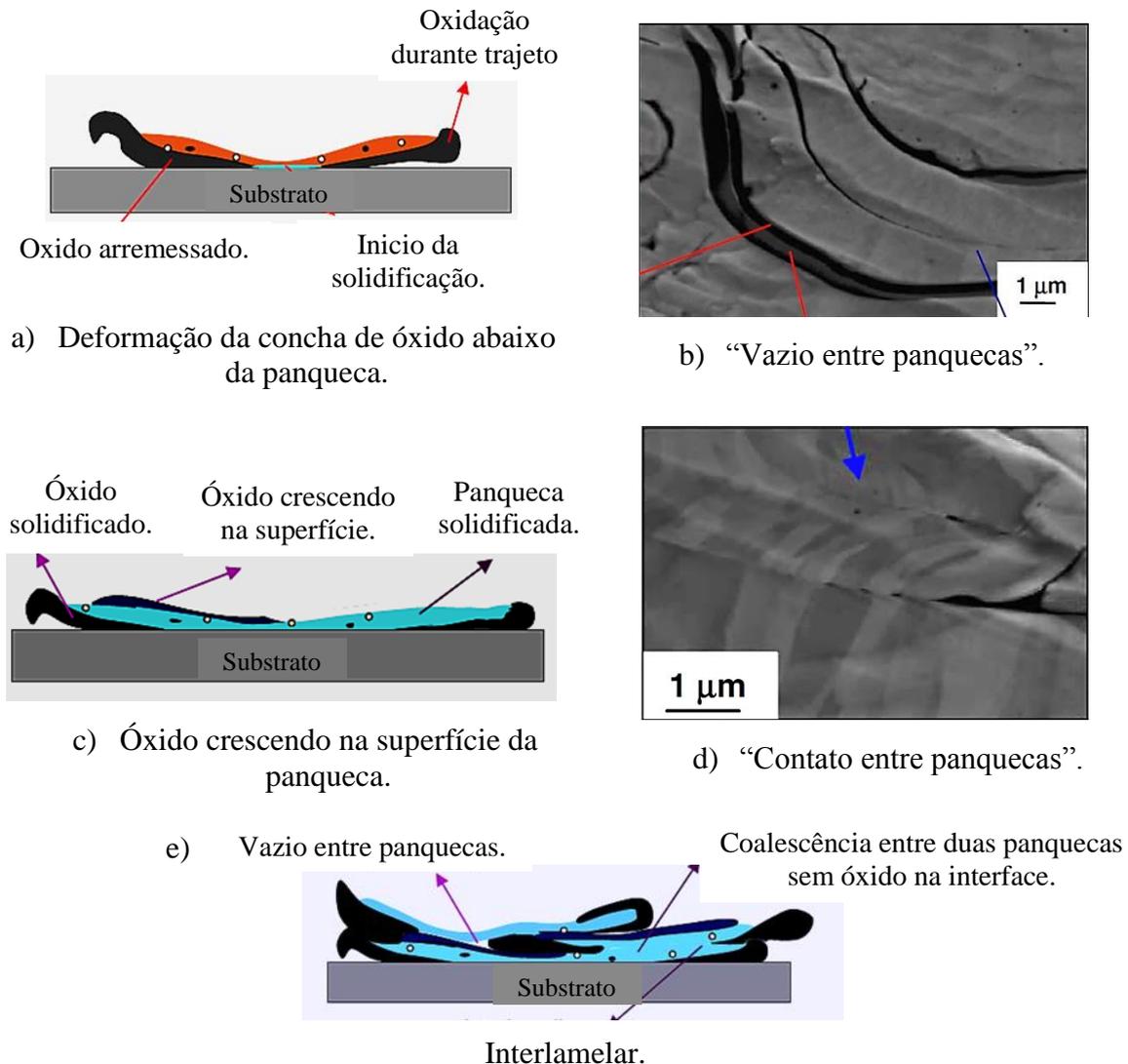
A oxidação durante o voo ocorre da superfície da partícula para o centro e sua intensidade depende do tamanho da partícula. Pequenas partículas possuem óxidos distribuídos ao longo de toda partícula, enquanto partículas maiores desenvolvem uma “concha” de óxido revestindo a partícula. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006).

Os óxidos presentes nas interfaces das lamelas por serem frágeis podem reduzir consideravelmente a aderência à tração e a ductilidade da camada, e gerar uma descontinuidade na composição química da superfície exposta aos ambientes corrosivos. Em alguns casos os óxidos metálicos podem aumentar a resistência ao desgaste e sobre cargas de compressão, (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006).

A Figura 2-11 apresenta de forma resumida as etapas de formação das camadas de óxidos intermediárias às lamelas em função da oxidação na superfície da partícula em voo, para liga Ni – 5% Al pelo processo APS, devido ao arraste do ar ao redor do jato (mecanismo 3). A partícula adquire maior energia térmica e menor energia cinética no processo APS, isto favorece a formação da “concha” de óxido na superfície e após o impacto, a microestrutura do revestimento apresenta “pedaços” ou fragmentos de óxidos distribuídos, assim como camadas de óxidos separando as lamelas (mecanismo 4). (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006).

Assim, processos que fundem a partícula em aspensão formam camadas com maior presença de óxidos entre as lamelas, “vazios entre panquecas”, *crescimento na superfície da panqueca de óxidos antes da colisão de outra partícula*, e a presença de poros entre os “pedaços” de óxidos solidificados e lançados da borda da panqueca, interferindo no espalhamento da partícula seguinte. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; ZHAO et al., 2001).

Figura 2-11: Esquema do efeito das primeiras partículas depositadas nos óxidos formados durante o trajeto. a) com formação de “concha”; b) “vazio entre panquecas”; c) Oxidação da superfície da panqueca após o impacto; d) Contato entre panquecas; e) Formação contínua de panquecas em regiões oxidadas ou não sobre outra panqueca.



FONTE: (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006).

Poros e óxidos entre as panquecas no revestimento chama pó ou chama arame atuam como bloqueios ao fluxo de calor no resfriamento. Os revestimentos obtidos por LPPS ou HVOF também tem poros, mas em quantidade e tamanho amplamente reduzidos, onde o denso revestimento permite um elevado fluxo de calor através da interface das panquecas e de toda camada e a taxa de resfriamento é maior em relação aos processos por chama. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; MURAKAMI; OKAMOTO; MIYAMOTO, 1989).

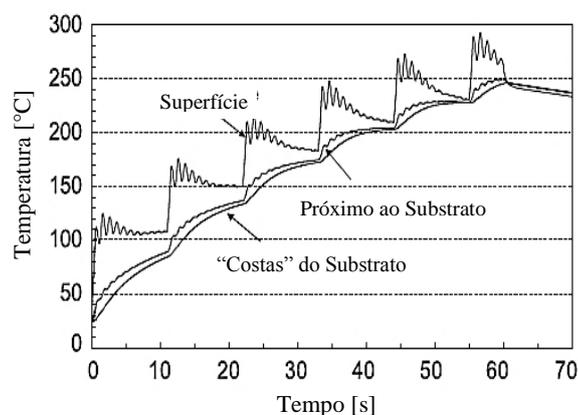
2.5 Influência do Pré-Aquecimento do Substrato.

Considerando a condição inicial de aspersão térmica em substrato à temperatura ambiente, ocorre elevação da temperatura do substrato em função dos vários passes na formação do revestimento, tamanho da área de aplicação, da espessura final do revestimento, velocidade de avanço da tocha, e da espessura do substrato. (BAO; ZHANG; GAWNE, 2005; MURAKAMI; OKAMOTO, 1989).

Murakami e Okamoto, (1989), mediram para a deposição de Fe-C-Si por chama arame as temperaturas da superfície e do substrato durante a deposição utilizando um par de termopares, um na superfície e outro numa entrada paralela à superfície. A temperatura na superfície do substrato eleva-se rapidamente e decai periodicamente a cada passagem da tocha, enquanto a do substrato aumenta gradualmente até a máxima de 280 °C para a superfície e 170 °C na seção interna.

Existe um gradiente térmico na superfície do revestimento durante a aspersão, Figura 2-12, desde a temperatura inicial do substrato no momento de contato das primeiras partículas depositadas até ser atingida a espessura final do revestimento, o que possibilita a existência de diferentes microestruturas ao longo da espessura da camada depositada. (BAO; ZHANG; GAWNE, 2005; MURAKAMI; OKAMOTO, 1989; ZHAN et al., 2012). Este gradiente térmico entre substrato e revestimento é maior para revestimentos espessos, entretanto após repetidos passes da aspersão a chama, a temperatura média do revestimento é a mesma. (BAO; ZHANG; GAWNE, 2005).

Figura 2-12: Gradiente Térmico na aplicação de revestimento com 500 µm de espessura.



FONTE: (BAO; ZHANG; GAWNE, 2005).

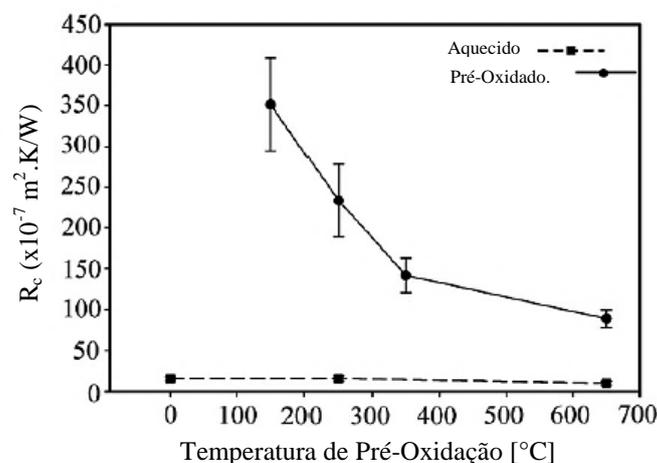
A morfologia final da panqueca depende fortemente da velocidade e temperatura da partícula antes do impacto, entretanto as condições do substrato também influenciam. (ABEDINI et al., 2006; BOBZIN et al., 2010).

A temperatura da superfície do substrato possui um efeito pronunciado na morfologia da panqueca, no contato entre lamelas, porosidade, resistência à corrosão, quantidade total de óxidos formados, tensão residual entre camada e substrato e na resistência térmica de contato entre partícula e substrato. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; SARIKAYA, 2005a; WANG et al., 2003).

A resistência térmica de contato é influenciada pelos gases adsorvidos na superfície do substrato, que desorvem quando a superfície é aquecida ou pré oxidada, sendo possível obter a morfologia da panqueca no formato em disco sem ser necessário um novo pré-aquecimento do substrato por formar uma camada rugosa nanométrica (S_k – *Skewness*), que favorece a molhabilidade da partícula no substrato. (BROSSARD, 2010; CEDELLE; VARDELLE; FAUCHAIS, 2006; MCDONALD; MOREAU; CHANDRA, 2007).

A superfície pré oxidada dificulta uma nova reabsorção de materiais voláteis e reduz a perda de material por fragmentação da panqueca. As taxas de resfriamento aumentam em função da temperatura de pré oxidação do substrato, Figura 2-13. Para um bom contato entre partícula e substrato que reduza a resistência térmica de contato, o pré-aquecimento à temperatura de 350 °C antes da aspersão é considerado suficiente para desorver completamente materiais adsorvidos e garantir sua remoção. (MCDONALD; MOREAU; CHANDRA, 2007).

Figura 2-13: Resistência térmica de contato em função da temperatura de pré-oxidação.

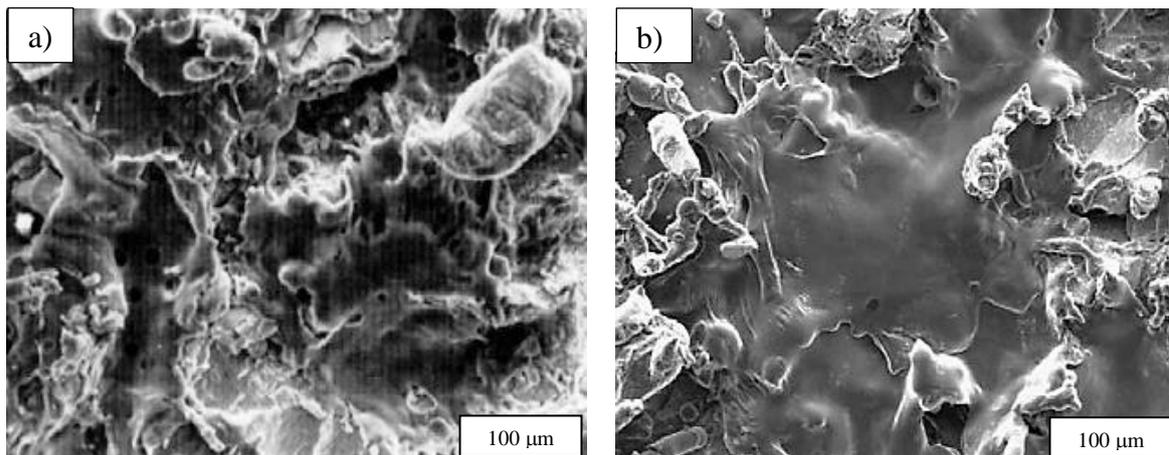


FONTE: (MCDONALD; MOREAU; CHANDRA, 2007).

2.5.1 Formação das Lamelas ou “Panquecas”.

Paredes et. al., (2006), realizaram um estudo sobre a influência da rugosidade e da temperatura de pré-aquecimento na aspersão de alumínio em três processos distintos – FS; ASP; HVOF, Figura 2-14. O efeito do balanceamento da rugosidade máxima, R_y 50 a 60 μm , e o uso de um pré-aquecimento (120 °C), na aspersão chama arame de alumínio metálico demonstra que o equilíbrio entre os efeitos promovidos pela rugosidade e pela temperatura do substrato aumenta a molhabilidade da partícula aspergida, o que promove maior ancoramento mecânico da partícula no substrato. O efeito do pré-aquecimento apresenta maior relevância do que a rugosidade, que pode ser reduzida de R_y 70/80 μm para R_y 50/60 μm . (PAREDES; AMICO; D’OLIVEIRA, 2006).

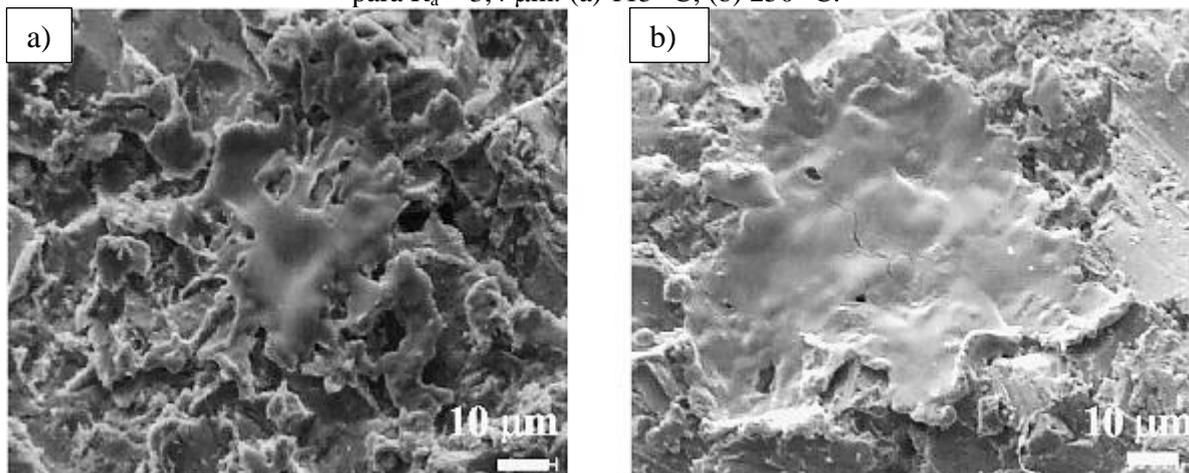
Figura 2-14: Modificação da lamela depositada com: (a) R_y 70/80 sem pré-aquecimento; (b) R_y 50/60 com pré-aquecimento 120 °C. Ambos em substrato aço 1020, processo chama arame.



FONTE: (PAREDES; AMICO; D’OLIVEIRA, 2006).

Jiang et al., (1999), também realizaram análise do efeito da temperatura para formação das lamelas pela aspersão de Mo sobre aço carbono via APS. Na menor temperatura de pré-aquecimento (115 °C) ocorre uma severa ruptura da partícula para o substrato rugoso devido às irregularidades superficiais e a “bolsões” de ar presos abaixo da partícula líquida, Figura 2-15. Estes “bolsões” são expandidos devido ao calor imposto pela partícula que provoca micro rupturas e formam porosidade e fragmentos, observar Figura 2-15 a. (CEDELLE; VARDELLE; FAUCHAIS, 2006; DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; MCDONALD; MOREAU; CHANDRA, 2007; SARIKAYA, 2005b).

Figura 2-15: Morfologia da panqueca de Molibdênio aspergido por APS sobre substrato de aço para $R_a = 3,4 \mu\text{m}$: (a) $115 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

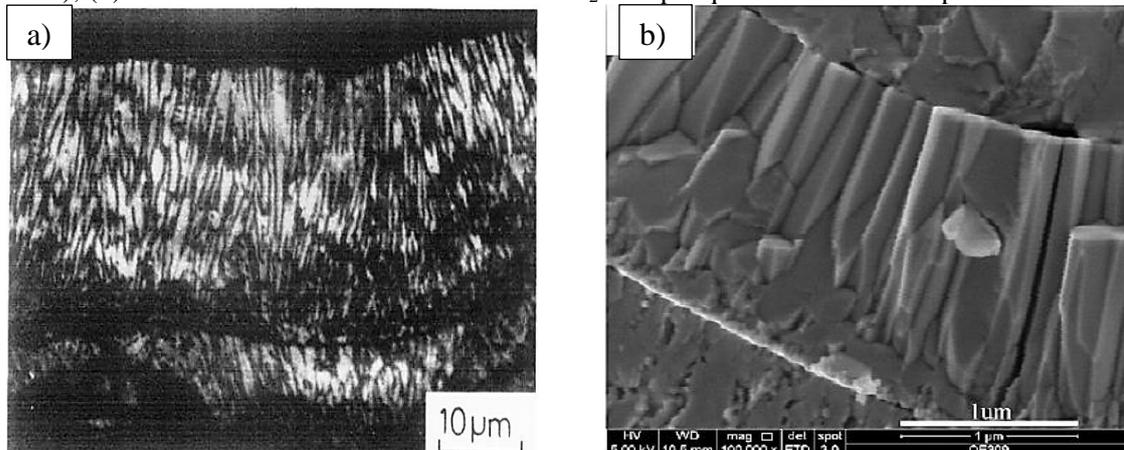


FONTE: (JIANG; MATEJICEK; SAMPATH, 1999).

Para temperaturas elevadas de pré-aquecimento ($250 \text{ }^\circ\text{C}$), Figura 2-15 b., a região central da panqueca mantém a maior parte da massa da partícula e é contínua, ocasionando uma suavização da rugosidade. Ocorre espalhamento somente no perímetro da partícula, indicando que esta temperatura encontra-se acima da (T_{tr}) devido à formação em “disco”.

A capacidade em reduzir a fragmentação da panqueca para temperaturas elevadas do substrato, mesmo para uma superfície rugosa demonstra a importância do pré-aquecimento. Este permite o desenvolvimento eficiente de uma microestrutura lamelar com melhor contato e transferência de calor, melhor recobrimento e menor perda de material depositado. A temperatura do substrato pode interferir no tamanho ou refinamento da microestrutura, Figura 2-16. (BOBZIN et al., 2010; JIANG; MATEJICEK; SAMPATH, 1999).

Figura 2-16: (a) Crescimento “colunar” de austenita primária na panqueca de Fe-C-Si (chama arame); (b) Crescimento cristalino “colunar” de W_2C na panqueca de WC-Co depositado via APS.



FONTE: a) (MURAKAMI; OKAMOTO, 1989); b) (ZHAN et al., 2012).

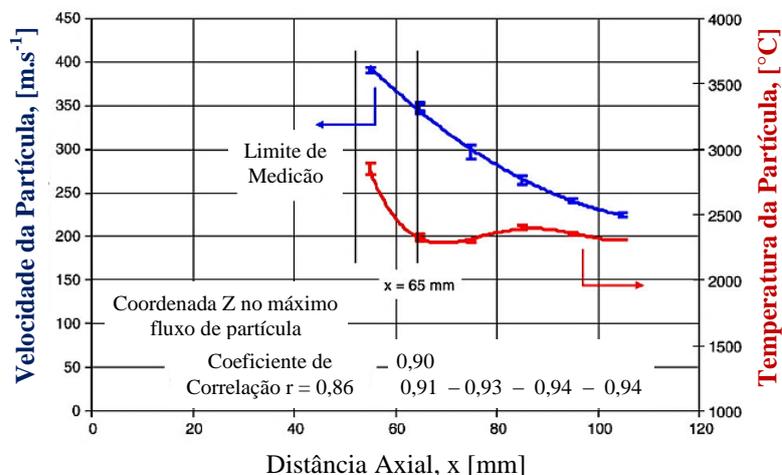
Na Figura 2-16, observa-se que a região de ligação na interface lamela-lamela obtém crescimento de grãos “colunar” através da interface onde ocorre um aumento do tamanho dos grãos “colunar” com o aumento da temperatura do substrato. (CHRISTOULIS et al., 2008; MURAKAMI; OKAMOTO, 1989; ZHAN et al., 2012).

2.6 Efeito e Estimativa da Taxa de Resfriamento.

Para a aspersão, o tempo de solidificação das partículas líquidas que se chocam na superfície do substrato ou sobre a camada em deposição é extremamente curto, e uma rápida solidificação é realizada. (BOBZIN et al., 2010; MURAKAMI; OKAMOTO, 1989). Mauer et. al., 2010, realizaram medidas da temperatura e velocidade de partículas de YSZ (*Yttrium Stabilized Zirconia*) para o processo SPS, Figura 2-17. Este processo é semelhante ao processo APS, entretanto as partículas são muito finas, sendo então aglomeradas em uma emulsão de etanol, que aumenta a temperatura média do plasma.

A temperatura das partículas diminui após uma distância axial de 65 mm (saída da tocha), mantendo um nível quase constante, onde a solidificação inicia-se a partir desta distância, (Figura 2-17 linha vermelha). A velocidade da partícula diminui constantemente após o bico da pistola, mantendo um valor constante e elevado (350 m/s para 65 mm), efeito do tamanho reduzido e da curta distância de aspersão do processo SPS.

Figura 2-17: Característica da temperatura e velocidade medidas para a partícula de YSZ via SPS. Cada posição medida está localizada na direção radial no fluxo máximo da partícula.



FONTE: Adaptado de, (MAUER et al., 2010).

Utilizando um pirômetro de dupla coloração, McDonald et. al. (2005) *apud* Christoulis et al., (2008), mediram a taxa de resfriamento das partículas na aspersão por plasma de Mo sobre substrato de vidro à temperatura ambiente obtendo $4,7 \times 10^7$ K/s e para uma superfície aquecida a 400°C uma taxa de $2,2 \times 10^8$ K/s. A aparente contradição (a taxa de resfriamento é maior na superfície aquecida) explica-se pelo fato que os ensaios compararam a taxa de resfriamento da morfologia em “disco” (temperatura do substrato $T_s > T_{tr}$), que possui melhor contato com o substrato, com a taxa de resfriamento da morfologia “fragmentada” ($T_s < T_{tr}$), que possui pouco contato com o substrato. (CHRISTOULIS et al., 2008).

Murakami e Okamoto, (1989), obtiveram taxas de resfriamento entre $10^6 - 10^9$ K/s, na deposição de ligas Fe-C-Si pelos processos chama pó e LPPS. O tamanho característico de uma microestrutura pode ser utilizado para estimar a taxa de resfriamento durante a rápida solidificação de ligas. Para ligas que solidificam de forma dendrítica, como a liga Fe-C-Si, um espaçamento do braço dendrítico secundário (d_2) entre 0,5 e $1,3 \mu\text{m}$ permite estimar uma taxa de resfriamento na ordem de 3×10^6 a 1×10^8 K.s⁻¹, Equação 01.

$$d_2 = 113 \cdot V^{-0,27} \cdot \left(\frac{1}{\%p.C} - \frac{1}{4,3} \right)^{0,35} \quad \text{Equação 1}$$

A razão para uma taxa de resfriamento tão elevada na aspersão térmica pode estar no coeficiente de transferência de calor e na interface entre o metal em solidificação e o substrato. (MURAKAMI; OKAMOTO, 1989).

A Equação 01, entretanto não considera a ação de outros elementos químicos presentes na liga, e sua extrapolação na determinação da taxa de resfriamento foi obtida para experimentos com menores taxas. Com isto, a Equação 01 pode sobre estimar a taxa de resfriamento durante uma rápida solidificação. (MURAKAMI; OKAMOTO, 1989).

De forma comparativa, McDonald; Moreau e Chandra, (2007), e McDonald et al., (2005), apresentam taxas de resfriamento na ordem de $10^7 - 10^8$ K/s para partículas de Mo e Ni depositadas pelo processo plasma.

Brooks e Thompson, (1991), Vitek e Hebble, (1987), apresentam microestruturas obtidas pelos processos *laser* e feixe de elétrons para taxas de resfriamento na ordem de 10^6 °C/s em aços inoxidáveis. O tamanho das microestruturas obtidas pode servir de comparação para o processo de aspersão térmica chama arame, como estimativa das taxas de resfriamento alcançadas.

Obviamente estas taxas de resfriamento foram determinadas em diferentes processos, entretanto a influência da elevada taxa de resfriamento para a nucleação e crescimento da microestrutura independe do processo utilizado.

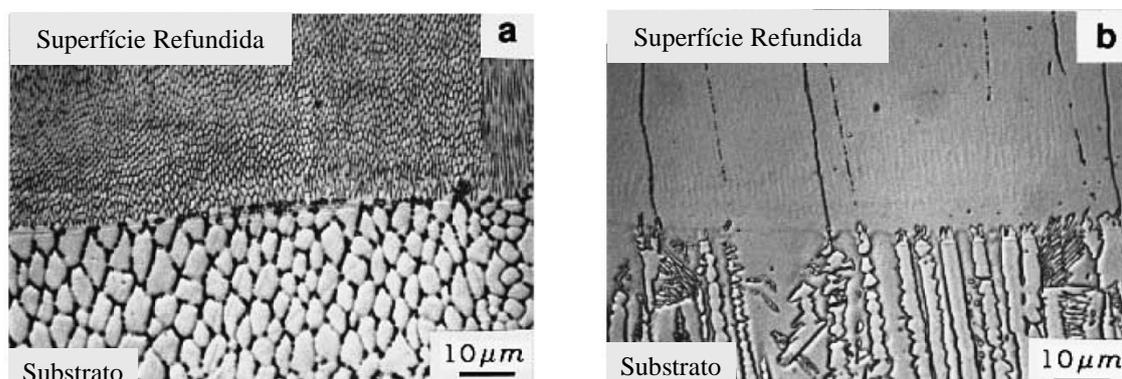
Para a liga em solidificação o que importa é sob qual taxa de resfriamento esta irá nuclear e posteriormente crescer na interface sólido/líquido até atingir por completo o estado sólido. Uma elevada taxa de resfriamento pode impedir a partição ou segregação de elementos e a transformação de fases devido o curto tempo para difusão, além de promover a formação de uma refinada microestrutura. (HERRERA et al., 2008).

Elmer et al., (1989), *apud* Kou, (2002), e Vitek et al., (1987), realizaram estudos sobre o efeito da rápida solidificação sobre a microestrutura dos aços inoxidáveis e seus efeitos sobre o diagrama de Schaeffler, utilizando os processos feixe de elétrons e *laser*.

Sob o efeito de um rápido resfriamento o modo de solidificação das fases ferrita e austenita pode ser alterado e a microestrutura obtida é muito refinada. A segregação padrão de soluto pode ser modificada e a formação da fase ferrita intercelular pode ser suprimida pela utilização de uma taxa de resfriamento elevada.

Na Figura 2-18 observa-se que uma elevada taxa de resfriamento aplicada na refusão superficial pode suprimir a formação de uma das fases, ou da fase ferrita, (ver Figura 2-18 a.), ou da fase austenita, (Figura 2-18 b.), conforme suas respectivas relações Cr_{eq}/Ni_{eq} ($\sim 1,5$ e $2,1$), além de promover um refino da microestrutura formada. (ELMER; EAGAR; ALLEN, 1990; KOU, 2002; VITEK; HEBBLE, 1987).

Figura 2-18: Microestruturas para baixa taxa de resfriamento na base (2×10^3 °C/s) e alta taxa de resfriamento ($1,5 \times 10^6$ °C/s) no topo, EBW: a) Liga 3 na Fig. 2-19 b.; b) Liga 6 na Fig. 2-19 b.

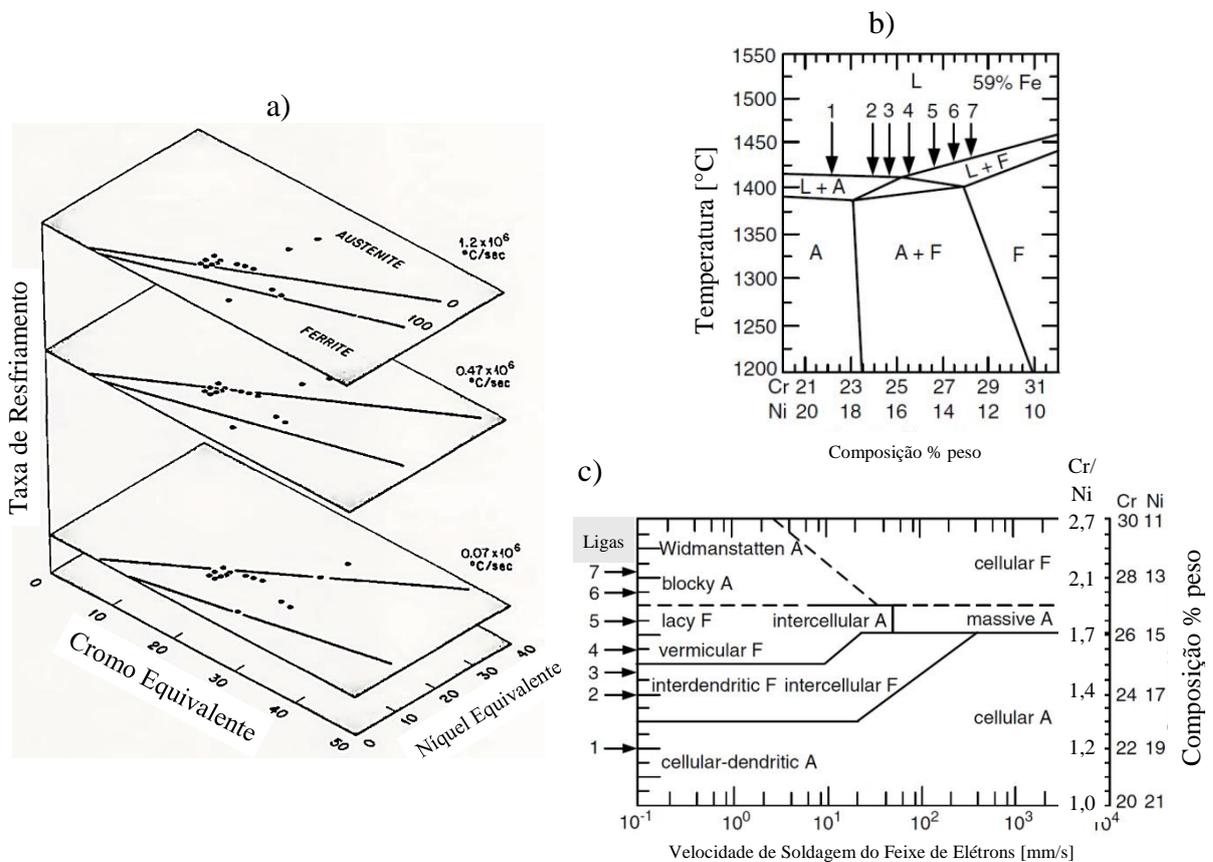


FONTE: (ELMER; EAGAR; ALLEN, 1990), adaptado de (KOU, 2002).

Desta forma, observa-se que sob o efeito de uma elevada taxa de resfriamento, uma liga que solidifica como ferrita primária a baixa taxa de resfriamento, pode mudar para uma solidificação em austenita primária, Figura 2-19 a. e c. (ELMER; ALLEN; EAGAR, 1989; VITEK; HEBBLE, 1987).

Sob o efeito de um rápido resfriamento, o líquido pode ser super-resfriado abaixo da linha *liquidus* estendida da austenita ($C_{L\gamma}$) e tornar-se termodinamicamente possível para o líquido solidificar de forma primária como austenita, Figura 2-20 a. Quanto mais próximo a composição C_0 está do ápice do triângulo com três fases, menor é o super-resfriamento necessário para ocorrer a alteração no modo de solidificação da ferrita primária, para a austenita primária. (BROOKS; THOMPSON, 1991; KOU, 2002; VITEK; HEBBLE, 1987).

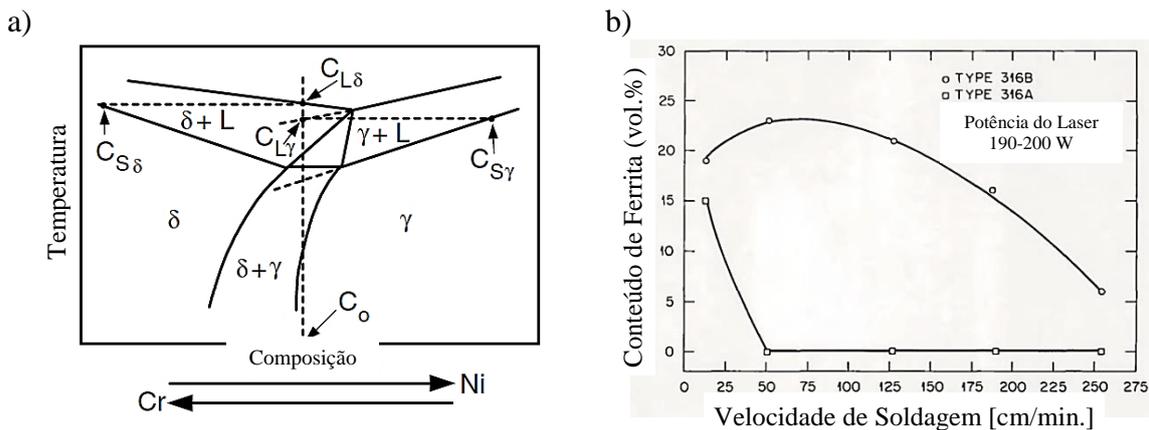
Figura 2-19: a) Diagrama constitucional proposto considerando um terceiro eixo para taxa de resfriamento; b) Seção vertical do diagrama de fase para Fe-Cr-Ni a 59 % Fe e sete ligas com razão Cr / Ni entre 1,15 e 2,18; c) Velocidade de solda feixe de elétrons (equivale a taxa de resfriamento) versus mapa de composição e morfologia para sete ligas em b.



FONTE: a) (VITEK; HEBBLE, 1987); b) e c) adaptado de (KOU, 2002).

Para a Figura 2-20 b., observar que a transição no modo de solidificação pode ocorrer rapidamente ou de forma contínua em função da taxa de resfriamento para o aço inoxidável AISI-316 devido a pequenas alterações em sua composição, (VITEK; HEBBLE, 1987).

Figura 2-20: a) Seção vertical do diagrama de fase Fe-Cr-Ni. A mudança no modo de solidificação da ferrita para austenita se deve ao super-resfriamento térmico. b) Dependência na quantidade da ferrita versus velocidade de soldagem para o aço inox 316 A e 316 B (este contém 0,39 %p Ti).



FONTE: a) adaptado de (KOU, 2002); b) (VITEK; HEBBLE, 1987).

Ou seja, uma elevada taxa de resfriamento favorece o super-resfriamento e o deslocamento da linha *líquidus* com modificação no modo de solidificação, principalmente para composições que estejam próximas ao ápice do triângulo de fases.

O tipo e a quantidade das fases presentes na camada revestida também dependem da composição em termos de outros elementos como, por exemplo, o Ti para a liga 316 B (Figura 2-20 b.) que podem determinar a cinética desta transição. (MURAKAMI; OKAMOTO; MIYAMOTO, 1989; VITEK; HEBBLE, 1987).

Murakami et. al., 1989, também observam a transição entre as fases austenita e ferrita durante a deposição por chama pó (proteção atmosférica de N_2 e resfriamento do substrato com água) para a liga Fe-C-Cr em função da quantidade de Cr.

A liga aspergida (Fe-C-Cr) possui elevada quantidade de carbono para favorecer a formação da fase austenita meta estável devido a elevada taxa de resfriamento do processo (sem o carbono poderia ser classificado como um aço inoxidável ferrítico).

A camada “como aspergida” com menor percentual de Cr é formada de austenita metaestável que se mantém com recozimento abaixo de 473 K, e cementita. Na condição aspergida, observaram que com maior percentual de Cr existem dois tipos de partículas depositadas na camada. (MURAKAMI; KUJIME; OKAMOTO, 1989).

A Tabela 2-1 apresenta um resumo das fases obtidas em função da composição e do recozimento realizado após o revestimento. Conforme a quantidade de Cr é aumentada, surge a fase ferrita que aumenta em quantidade, formada diretamente do líquido (ferrita δ).

Tabela 2-1: Fases presentes nas camadas depositadas em função do tratamento térmico.

Temp. Recoz. [K]	Constituintes da camada depositada para as Ligas (% peso).			
	[1] 9,6 % Cr 3,63 % C	[2] 17,3 % Cr 3,39 % C	[3] 28,9 % Cr 3,49 % C	[4] 38,8 % Cr 3,84 % C
1073	F + M ₃ C	F + M ₇ C ₃	F + M ₇ C ₃	F + M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆
873	F + M ₃ C	F + M ₃ C + M ₇ C ₃	F + M ₇ C ₃	F + M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆
773	F + γ + M ₃ C	F + γ + M ₃ C	F + γ + M ₃ C + M ₇ C ₃	F + γ + M ₃ C + M ₇ C ₃
673	γ + F + M ₃ C	γ + F + M ₃ C	F + γ + M ₃ C + M ₇ C ₃	F + γ + M ₃ C + M ₇ C ₃
473	γ + M ₃ C	γ + F + M ₃ C	γ + F + M ₃ C	γ + F + M ₃ C
Aspergida	γ + M ₃ C	γ + F + M ₃ C	γ + F + M ₃ C	γ + F + M ₃ C

F= ferrita; γ = austenita

FONTE: (MURAKAMI; KUJIME; OKAMOTO, 1989).

Somente para a composição de 9,6 % Cr e temperatura de recozimento abaixo de 473 K a austenita não se transforma nas fases ferrita e carbonetos de cromo (o M₃C é cementita). Sob efeito de maior percentual de cromo a liga apresenta ferrita já na condição aspergida, e para maiores temperaturas de recozimento, precipita carbonetos de cromo, o que altera os valores médios para micro indentação Vickers nas panquecas depositadas.

Para ligas aspergidas com maior percentual de cromo, foi observado que as panquecas apresentam respostas diferentes ao ataque metalográfico (2 partes de HNO₃ e 3 partes de HCl), existindo partículas com e sem ataque, onde as partículas atacadas apresentam crescimento cristalino “colunar” quase perpendicular à panqueca.

Ocorre variação na composição das partículas durante a aspensão, resultado da variação de trajetórias no processo chama pó, diferenças no tamanho das partículas do pó, e diferenças no histórico de aquecimento e resfriamento das partículas, o que pode contribuir para maior ou menor intensidade na oxidação dos elementos de liga nas partículas aspergidas. (MURAKAMI; KUJIME; OKAMOTO, 1989; ZHAO et al., 2001).

Conforme Murakami e Okamoto, (1989), para o processo de aspensão chama arame, diferenças locais de composição nos arames podem ser replicadas na camada depositada se o arame apresentar variação de composição seja em seu comprimento linear ou radial. Esta variação de composição poderá formar partículas com composições químicas diferentes, o que será refletido nas panquecas que formam a camada revestida.

2.7 Dureza Vickers em Revestimentos Aspergidos.

A Tabela 2-2 apresenta algumas referências às cargas utilizadas na determinação para medição da dureza através da micro indentação Vickers na camada aspergida conforme os tipos de processos e ligas utilizados, e também uma condição de refusão da camada aspergida e um processo de deposição por eletrodo revestido para o aço inoxidável duplex ER 2209-17.

As ligas depositadas por aspersão têm por objetivo avaliar a estabilidade da camada aspergida considerando variações para as composições ou na taxa de resfriamento (desde a temperatura ambiente até com o substrato refrigerado). Após as deposições, os revestimentos foram tratados termicamente a diversas temperaturas e a decomposição das fases meta estáveis foram avaliadas por DRX e micro indentação Vickers.

Tabela 2-2: Cargas utilizadas para Micro indentação Vickers em diferentes processos.

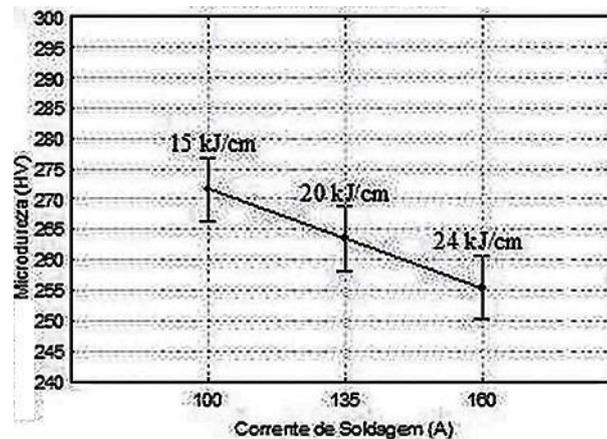
Referências	Liga	Processo	Carga (gf)	Dureza Vickers
(MURAKAMI; KUJIME; OKAMOTO, 1989)	4 ligas Fe-C-Cr	Chama Pó	50	510 a 725 HV _{0,05}
		Refusão TIG	50	372 a 634 HV _{0,05}
(NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012)	E 2209-17	ER	100	273 HV _{0,1}
(MURAKAMI et al., 1994)	5 condições Fe-C-Si	LPPS	50	340 A 540 HV _{0,05}
(ZHAO et al., 2001)	S 31803	APS	300	310 HV _{0,3}
		HVOF	300	434 HV _{0,3}
(MURAKAMI; OKAMOTO; MIYAMOTO, 1989)	2 ligas Fe-C-Si	LPPS	25	450 a 700 HV _{0,025}
(HERRERA et al., 2008)	S 31803	<i>Melt Spinning</i>	25	255 ± 7 HV _{0,025}
(MURAKAMI; OKAMOTO, 1989)	8 ligas Fe-C-Si	Chama Arame	50	530 a 1010 HV _{0,05}

FONTE: Vide coluna Referências.

A Figura 2-21 mostra o efeito da variação do aporte térmico (KJ / cm) sobre a dureza de revestimentos em aço inoxidável duplex E2209-17, realizada por soldagem multipasse com eletrodo revestido sobre aço ASTM A516 Gr.60.

A redução da energia de soldagem pela alteração da corrente ou velocidade de soldagem acarretou no aumento para dureza no metal de solda. Este aumento está mais relacionado com o menor tamanho de grão nas condições soldadas com menor nível de energia (maior taxa de resfriamento), do que com um aumento na quantidade da fase ferrita. (NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012).

Figura 2-21: Micro dureza no metal de solda de acordo com a variação da energia de soldagem.



FONTE: (NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012).

Extrapolando-se a tendência obtida na Figura 2-21, pode-se considerar que para maiores taxas de resfriamento, a tendência é que a dureza da microestrutura austeno ferrítica seja aumentada. Entretanto, ainda não seria possível prever se este aumento seria promovido preferencialmente por uma microestrutura muito refinada, ou por uma variação na fração volumétrica formada das fases ferrita e austenita.

Para o aço inoxidável duplex AF 2205 na condição recozida e soldada, a melhor combinação de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão podem ser encontradas se a fração volumétrica de ferrita estiver entre 35% e 65%. Teores excessivamente altos de ferrita causam fragilidade e maior nível de dureza enquanto a ausência desta fase causa perda de resistência à fissuração em corrosão sob tensão. (NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012).

2.8 Curvas de Polarização – Voltametria Linear.

As curvas de polarização são obtidas por voltametria linear. As informações qualitativas e quantitativas de uma corrosão controlada e induzida são obtidas através do registro gráfico do potencial aplicado *versus* corrente medida, realizado durante a eletrólise na superfície da amostra. (STOCCO, 2011).

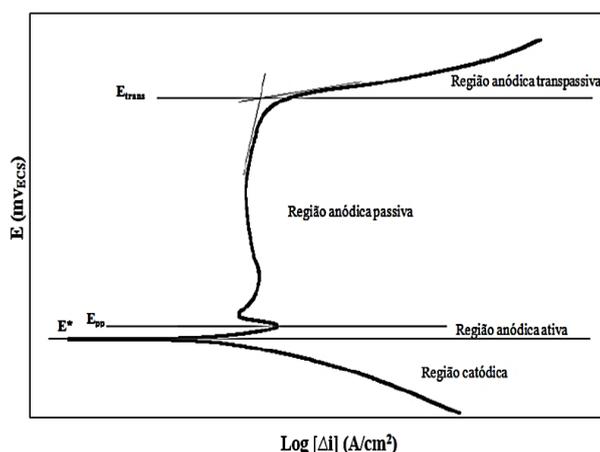
A célula eletroquímica é constituída de um eletrólito (meio), pela abertura de contato com área definida pelo diâmetro do capilar utilizado na célula (\varnothing 0,5 mm) e pelos eletrodos de trabalho (material investigado), eletrodo de referência (utilizado padrão de calomelano) e contra eletrodo (utilizado platina).

O potencial no eletrodo de referência é mantido constante durante a variação de potencial no eletrodo de trabalho, de modo que entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência se possa controlar o potencial.

Assim, o potencial é variado linearmente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em função do tempo, e o eletrodo de trabalho pode ser oxidado ou reduzido. A corrente é variada entre o eletrodo auxiliar constituído de material inerte e conhecido como contra eletrodo ou eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho. (STOCCO, 2011).

A Figura 2-22 apresenta uma curva esquemática corrente x potencial para um aço inoxidável, em meio ácido, no qual se identifica a formação de duas regiões distintas, uma anódica e outra catódica.

Figura 2-22: Curva de polarização de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* = potencial de corrosão; E_{pp} = potencial de início de corrosão; $E_{trans.}$ = potencial de início da região anódica transpassiva.



FONTE: (STOCCO, 2011)

Conforme o potencial do eletrodo de trabalho é variado em relação ao eletrodo de referência, a corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar é medida. Através destas duas informações (potencial e corrente) obtidas durante o procedimento experimental constrói-se o voltamograma ou curva corrente – potencial.

A transição da região anódica para a região catódica é conhecida como potencial de corrosão (E^*), onde para potenciais negativos a região é catódica (não ocorre dissolução do metal) e acima a região é anódica, podendo ser ativa, passiva ou transpassiva. Durante a aplicação do potencial na região anódica passiva, o filme de óxidos formados ao atingir o potencial de corrosão (E^*) inibe a continuidade da dissolução de metal, até que se atinge o potencial na região anódica transpassiva, onde ocorre a dissolução contínua da camada de corrosão e do metal. (STOCCO, 2011).

2.9 Aços Inoxidáveis Duplex:

2.9.1 Aplicações e Microestrutura.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) surgiram na década de 30 na França com o objetivo de reduzir os problemas de corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos, e por isso, adquiriram importância comercial. (NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012).

Aços inoxidáveis duplex são muito utilizados em indústrias de óleo, química, geração de energia, nuclear, papel e celulose, alimentos e construção naval. Possuem microestrutura composta de proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita que combinam as propriedades de interesse para ambas as fases como: elevado limite de resistência e fadiga, boa tenacidade mesmo a baixas temperaturas, conformabilidade adequada, soldabilidade e elevada resistência à corrosão sobre tensão, *pitting* e corrosão em geral. (CHEN; WENG; YANG, 2002; MUTHUPANDI et al., 2003; WENG; CHEN; YANG, 2004; ZHAO et al., 2001).

Os duplex apresentam-se como uma solução alternativa para os aços inoxidáveis austeníticos, particularmente onde ocorre a corrosão sobre tensão em meios contendo cloretos ou sulfetos, por exemplo, nas indústrias de óleo e gás, papel e polpa, além da petroquímica. (MUTHUPANDI et al., 2003).

Os aços inoxidáveis duplex possuem quantidades de cromo entre 18 e 26 %, baixa quantidade de níquel, 4 a 8 %, e geralmente contém molibdênio. São pouco magnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. (DOBRZAŃSKI et al., 2007).

São menos sensíveis ao entalhe que os ferríticos devido à presença da fase austenita, entretanto exibem perda de resistência ao impacto (e a corrosão) se aquecidos e mantidos por longos períodos a elevada temperatura (acima de 300 °C). Estas combinações de propriedades tornam os inoxidáveis duplex atrativos para numerosas aplicações. (DOBRZAŃSKI et al., 2007).

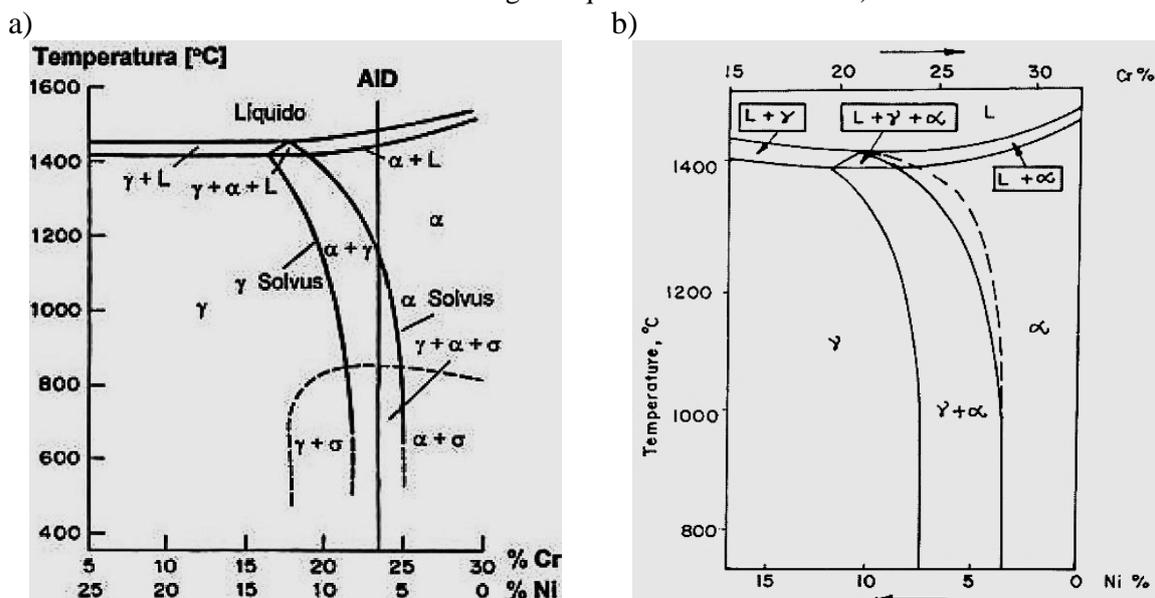
Para garantir a combinação adequada de propriedades dos aços duplex, é essencial manter a relação ferrita – austenita próxima a 50:50. A ferrita é responsável pela maior resistência mecânica (tensão, fadiga, dureza) enquanto a austenita garante melhor tenacidade e resistência à corrosão. (IMO, 2012; NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012; ZHAO et al., 2001).

Este balanço de fases, entretanto é difícil de ser obtido devido à rápida solidificação que ocorre na maioria dos ciclos térmicos para os processos de soldagem. Isto resulta em quantidades da fase ferrita muito superiores a 50%. Geralmente considera-se que qualquer das duas fases não deve estar abaixo de 30%. (HUANG; SHIH, 2005; MUTHUPANDI et al., 2003; YOUSEFIEH; SHAMANIAN; SAATCHI, 2011).

A razão entre ferrita e austenita também depende da energia imposta na fusão. Esta controla a taxa de resfriamento e a quantidade de transformação da fase ferrita para austenita. Um elevado calor imposto resulta num lento resfriamento o que promove a formação de austenita e uma proporção mais favorável de fases, entretanto esta condição também favorece a formação de fases intermetálicas frágeis (σ -sigma, η -Laves, χ -chi ou carbonetos de cromo – $M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_3C) além do crescimento de grão. (FOLKHARD, 1984; LONDOÑO, 1997; YOUSEFIEH; SHAMANIAN; SAATCHI, 2011).

Assim, é importante controlar as condições térmicas de maneira que a solidificação seja lenta o suficiente para adequar a formação da fase austenítica, e rápida o suficiente para prevenir a formação de fases fragilizantes. A quantidade que ocorre de transformação eutetóide ($\delta \rightarrow \alpha + \gamma$), depende do calor imposto, da taxa de resfriamento e da relação entre elementos ferrizante (Cr, Mo, Si, Nb, Al, Ti e W) e austenizante (Ni, C, N e Mn), Figura 2-23. (LONDOÑO, 1997).

Figura 2-23: Seção vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para: (a) 70% Fe. (Linha tracejada indica a formação das fases σ , α , α' e γ'). (LONDOÑO, 1997); (b) 65% Fe. (Linha tracejada indica o efeito do nitrogênio que eleva a linha solvus).



FONTE: a) (LONDOÑO, 1997); b) (MUTHUPANDI et al., 2003).

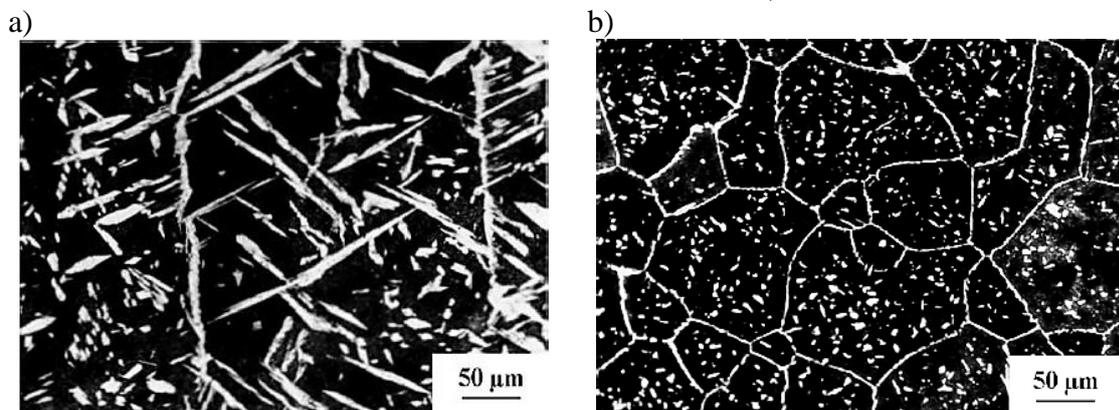
Ao compararem-se dois processos de soldagem, TIG e feixe de elétrons na forma autógena para o aço inox duplex UNS 31803 (\cong UNS 32205 ou AF 2209) que solidifica inicialmente na fase ferrita e posteriormente transforma-se parcialmente em austenita, obtém-se na soldagem TIG autógena 78% de fase ferrita, enquanto no processo autógeno de feixe de elétrons forma 86% de ferrita, por apresentar maior taxa de resfriamento devido a concentração de calor fornecido pelo feixe, Figura 2-24. (MUTHUPANDI et al., 2003).

Um menor tamanho de grão formado durante a solidificação no processo feixe de elétrons também contribui no maior percentual de austenita formada devido à maior quantidade de área de contorno para nucleação heterogênea, pois a austenita forma-se nos aços duplex a partir dos grãos de ferrita de três maneiras distintas:

1) Na forma alotriomórfica através dos contornos de grão; 2) Na forma de placas de Widmanstätten que crescem para dentro dos grãos após a formação da austenita alotriomórfica e requer menos energia, ocorrendo a elevadas temperaturas e menor super-resfriamento; 3) Na forma de austenita acicular em matriz de ferrita delta como precipitados intergranulares para uma elevada taxa de resfriamento, podendo as três formas coexistir ao mesmo tempo, Figura 2-24 a. (MUTHUPANDI et al., 2003; NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012).

Para a formação da austenita acicular intergranular, um elevado grau de super-resfriamento é necessário, portanto a transformação ocorre a menores temperaturas. Assim, austenita alotriomórfica e em placas de Widmanstätten formam-se inicialmente a elevadas temperaturas, enquanto a austenita intergranular (acicular) requer maior força motriz (super-resfriamento) e precipita posteriormente a menores temperaturas.

Figura 2-24: (a) Micrografia GTAW autógena (observar a presença das três formas de austenita e descontinuidades no contorno de grão); (b) Micrografia para EBW autógena (Observar a ausência de austenita de Widmanstätten).



FONTE: (MUTHUPANDI et al., 2003).

Como a estrutura de solidificação depende da velocidade de resfriamento e também da razão entre os elementos formadores de ferrita (Cr, Mo, Si, Nb e Al) e de austenita (Ni, C, N e Mn), o efeito relativo na formação da fase ferrita ou austenita é expresso em termos de equivalente de cromo, Equação 2, e equivalente de níquel, Equação 3, e sua influência combinada apresentada em diagramas constitucionais empíricos. (FOLKHARD, 1984; MODENESI, 2001; PADILHA; GUEDES, 2004).

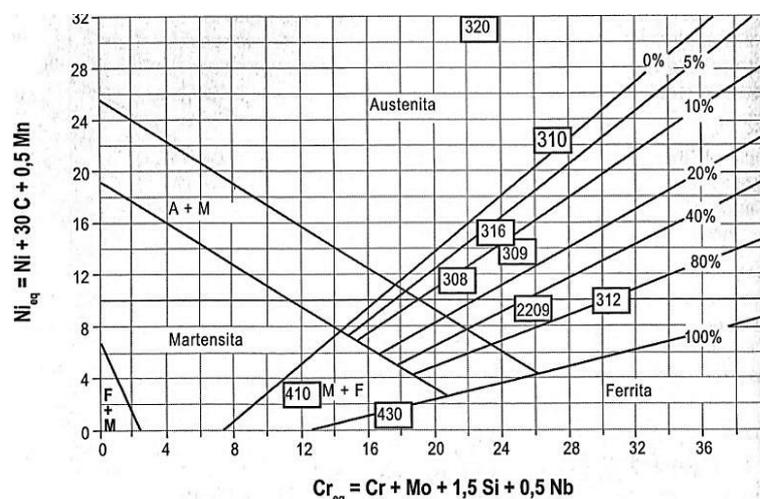
$$\text{Cromo equivalente} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Níquel equivalente} = \%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn \quad \text{Equação 3}$$

Schaeffler, (1940), foi o primeiro a desenvolver os equivalentes de cromo e níquel, o que permitiu estabelecer uma relação entre os efeitos de outras ligas de adição para soldas sobre os elementos básicos de cromo e níquel. Também determinou as linhas limites em seu diagrama através da união de aços dissimilares utilizando eletrodos revestidos de aços inoxidáveis austeníticos. A influência de diferentes taxas de resfriamento durante a soldagem na elaboração de seu diagrama constitucional não foi considerada, Figura 2-25. (BROOKS; THOMPSON, 1991; FOLKHARD, 1984; VITEK; HEBBLE, 1987).

A solidificação com austenita primária ocorre para uma relação (Cr_{eq} / Ni_{eq}) inferior a 1,48, e a solidificação com ferrita delta (δ) primária ocorre para uma relação $1,48 < \delta < 1,95$, onde acima da relação em 1,95 o material solidifica-se totalmente como ferrita δ . (KUJANPÄÄ et al., 1979) *apud* (FOLKHARD, 1984).

Figura 2-25: Localização aproximada no diagrama de Schaeffler para alguns aços inoxidáveis.

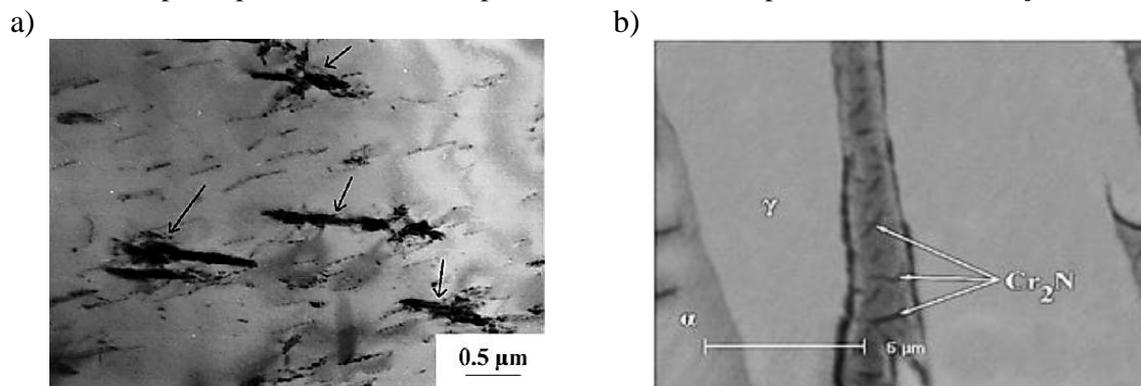


FONTE: (MODENESI, 2001).

2.9.2 Formação de Precipitados Intermetálicos.

É possível a formação de nitreto de cromo Cr_2N durante a solidificação dos aços duplex, favorável de ocorrer na fase ferrita devido a baixa solubilidade do nitrogênio, que diminui rapidamente com a temperatura. O Cr_2N forma-se principalmente para elevadas taxas de solidificação, no qual o nitrogênio não consegue difundir-se para a austenita onde possui maior limite de solubilidade, concentrando-se na ferrita e precipitando na forma de Cr_2N , Figura 2-26. (FOLKHARD, 1984; HUANG; SHIH, 2005; MUTHUPANDI et al., 2003; YOUSEFIEH; SHAMANIAN; SAATCHI, 2011).

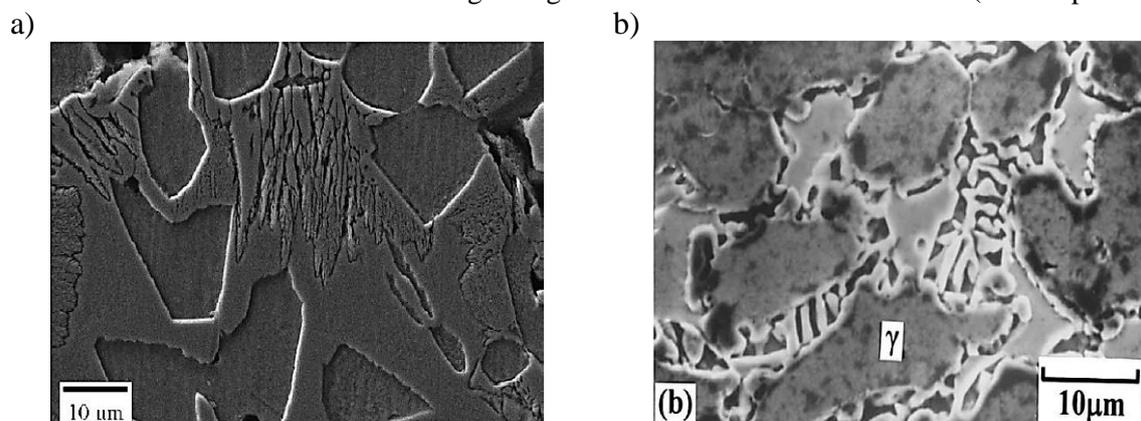
Figura 2-26: (a) TEM da solda por EBW do duplex UNS – 31803 e formação de Cr_2N (setas); (b) MEV do super duplex UNS – S32760 por PCGTAW e baixo aporte térmico e formação de Cr_2N .



FONTE: a) (MUTHUPANDI et al., 2003); b) (YOUSEFIEH; SHAMANIAN; SAATCHI, 2011).

Também é possível ocorrer a presença de regiões com menor concentração de cromo, causada pela precipitação da fase sigma (FeCr), formada por manutenção a temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, o que acelera o mecanismo de corrosão por *pitting*, Figura 2-27. (DOBRZAŃSKI et al., 2007).

Figura 2-27: (a) Precipitação da fase sigma em aço duplex sinterizado e resfriado lentamente; (b) B.S.E.: estrutura eutetóide das fases sigma e gama transformadas da ferrita delta ($750\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.).



FONTE: a) (DOBRZAŃSKI et al., 2007); b) (CHEN; WENG; YANG, 2002).

2.9.3 Fragilização a 475 °C:

Nas ligas Fe-Cr também existe um *gap* (intervalo) de miscibilidade, onde a fase ferrita pode se decompor na fase CCC rica em ferro (alfa) e na fase CCC rica em cromo (alfa'), ambas por nucleação e crescimento de precipitados de alfa' ou por decomposição espinoidal. (FOLKHARD, 1984; PORTER, 1992; WENG; CHEN; YANG, 2004).

A fragilização a 475 °C ocorre somente durante o recozimento dos aços inoxidáveis para temperaturas próximas a 475 °C, se estes contiverem ferrita, ou seja, somente para os aços ferríticos e austeno-ferríticos, ou para aços austeníticos que tenham ferrita delta em sua microestrutura. (FOLKHARD, 1984; PADILHA; GUEDES, 2004).

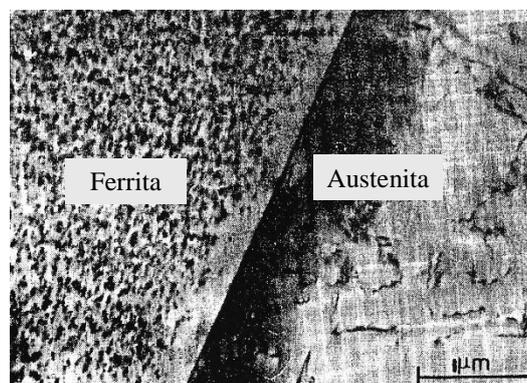
É induzida por um processo de segregação na ferrita em um componente ferromagnético rico em ferro (α), e um componente paramagnético rico em cromo (α') com aproximadamente 80% de cromo não detectável por microscopia ótica. (FOLKHARD, 1984; MODENESI, 2001; PADILHA; GUEDES, 2004).

O acréscimo de Cr, Mo ou a adição de Si, Al irão aumentar e acelerar a fragilização máxima, sendo que o carbono reduz esta tendência pela formação de carbetos de cromo. A presença das fases fragilizantes α e α' elevam a dureza, a tensão de escoamento e o limite de resistência, enquanto reduzem a deformação, estrição e a resistência ao impacto. (FOLKHARD, 1984; KOU, 2002; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

A fragilização inicia-se em aproximadamente 20 minutos a 475 °C, 60 minutos a 425 °C, ou 10 horas a 375 °C. A Figura 2-28 mostra a interface das fases ferrita e austenita onde a ferrita contém precipitados de α' para o duplex fundido DIN 1.4517. (FOLKHARD, 1984; PADILHA; GUEDES, 2004).

Figura 2-28: Aço inoxidável duplex DIN 1.4517 (UNS J93372) exposto a 400 horas a 475 °C.

Microscopia Eletrônica de Transmissão.



FONTE: (PADILHA; GUEDES, 2004)

2.9.4 Classificação dos AID (Aço Inoxidável Duplex):

A Tabela 2-3 ou o Apêndice A, apresentam a composição química para os AID. Os aços inoxidáveis duplex são usualmente classificados em três grupos:

- a) Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: econômicos devido ao menor teor de elementos de liga, não possuem molibdênio na composição química e podem substituir aços inoxidáveis austeníticos como TP304L ou 316L, exemplo: UNS S32304 \cong AF 2304.
- b) Aços inoxidáveis duplex de média liga: considerados os mais utilizados, entre estes o UNS S31803 \cong S32205 \cong AF2209. Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos e aços inoxidáveis super austeníticos.
- c) Aços inoxidáveis duplex de alta liga: designados por super duplex, por exemplo, o UNS S32750 \cong AF 2507. Apresentam resistência à corrosão comparável aos super austeníticos.

A combinação entre os valores de alongamento da austenita com o limite de escoamento da ferrita nos aços inoxidáveis duplex forma um conjunto de propriedades como o limite de escoamento na ordem de duas vezes o valor dos aços austeníticos e um alongamento mínimo próximo a 25% (para um balanço entre as fases ferrita e austenita próximo a 50%). (LONDOÑO, 1997; NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Tabela 2-3: Composições químicas de aços inoxidáveis duplex laminados.

Designação Padrão		Designação do Fabricante	Composição Química Típica							PRE ^a
UNS	DIN		Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Outros	
S 31500	1.4417	3 RE 60, DP 1, VEW A903	18,5	5	2,7	0,07	-	-	1,5 Si	23
S 32404	-	UR 50	21	7	2,5	0,07	1,5	-	-	31
S 32304	1.4362	AS 2304, UR 35 N	23	4	0,2	0,1	-	-	-	25
S 31803	1.4462	UR 45 N, AF 2205, DP 8	22	5	2,8	0,15	-	-	-	33
		UR 45 N*	22,8	6	3,3	0,18	-	-	-	36
S 31260	-	DP 3	25	7	3	0,16	0,5	0,3	-	37
S 32205	1.4507	UR 52 N, Ferralium 255	25	6,5	3	0,22	1,5	-	-	38
		UR 47 N	25	6,5	3	0,22	-	-	-	38
S 32550	1.4507	UR 52 N*	25	7	3,5	0,25	1,5	-	-	41
S 32750	1.4410	UR 47 N*, AF 2507	25	7	3,8	0,28	-	-	-	41
			25	7	3	0,27	-	2	-	39
S 32760	1.4501	Zéron 100	25	7	3,5	0,24	0,7	0,7	-	40
		DTS 25.7 NW	27	7,5	3,8	0,27	0,7	0,7	-	44
		DTS 25.7 NWCu	25	7,5	4,0	0,27	1,7	1,0	-	42,5

Nota: a: PRE = Cr + 3,3 x Mo + 16 N (Índice de resistência à corrosão por pites).

FONTE: (LONDOÑO, 1997).

2.9.5 Comportamento Eletroquímico:

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é determinada pela capacidade que esses materiais possuem de formar uma película de óxidos na superfície inerte ao meio oxidante, se passivar e permanecer nesse estado no ambiente a que estiver exposto. (CASTELETTI et al., 2010; STOCCO, 2011; ZHAO et al., 2001).

Essa propriedade está relacionada principalmente aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência. (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Embora a concentração dos elementos de liga seja diferente nas fases ferrita e austenita, os aços inoxidáveis duplex possuem um balanceamento controlado dos elementos de liga em ambas as fases, o que conduz a propriedades de corrosão equilibradas para ambas as fases. (IMOA, 2012).

Os elementos de liga que ditam o comportamento à corrosão por *pitting* são o Cr, Mo e N (nitrogênio). O equivalente de resistência à *pitting* ou PRE (*pitting resistance equivalente*), Equação 04, é a equação mais utilizada a nível industrial, indicada tanto para aços inoxidáveis austeníticos (16 x % N), como duplex (30 x % N), devendo ser utilizada de forma qualitativa, visando somente estabelecer um *ranking* aproximado entre diferentes aços. (DOBRZAŃSKI et al., 2007; IMOA, 2012; LONDOÑO, 1997; STOCCO, 2011).

Para os aços inoxidáveis duplex faz-se necessário considerar a resistência à corrosão por *pitting* das duas fases, devido à partição dos elementos de liga presentes na austenita e ferrita. Caso uma das fases apresente menor resistência à corrosão, esta determinará o comportamento do material, Tabela 2-3, coluna PRE^a.

$$PRE = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + 16 \text{ a } 30 \times \% N \quad \text{Equação 4}$$

Os pites podem iniciar nas interfaces dos grãos austeníticos e ferríticos, pela presença de MnS na ferrita ou pelos baixos teores de cromo e molibdênio na austenita, comparando com a ferrita, além de inclusões e contornos de grão. (NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012).

O comportamento eletroquímico para revestimentos em aços inoxidáveis também é influenciado por defeitos como porosidade, presença de trincas além de partículas não fundidas ou solidificadas no trajeto. (GUILMANY et al., 2006; SUEGAMA et al., 2005).

Uma vez que o eletrólito consiga atingir o substrato protegido pelo revestimento, através destes defeitos ou pela ruptura da camada, forma-se um par galvânico entre o revestimento e o substrato, o que acelera o processo de corrosão, levando à remoção do revestimento (que pode ser mais nobre que o substrato). (DONG et al., 2010).

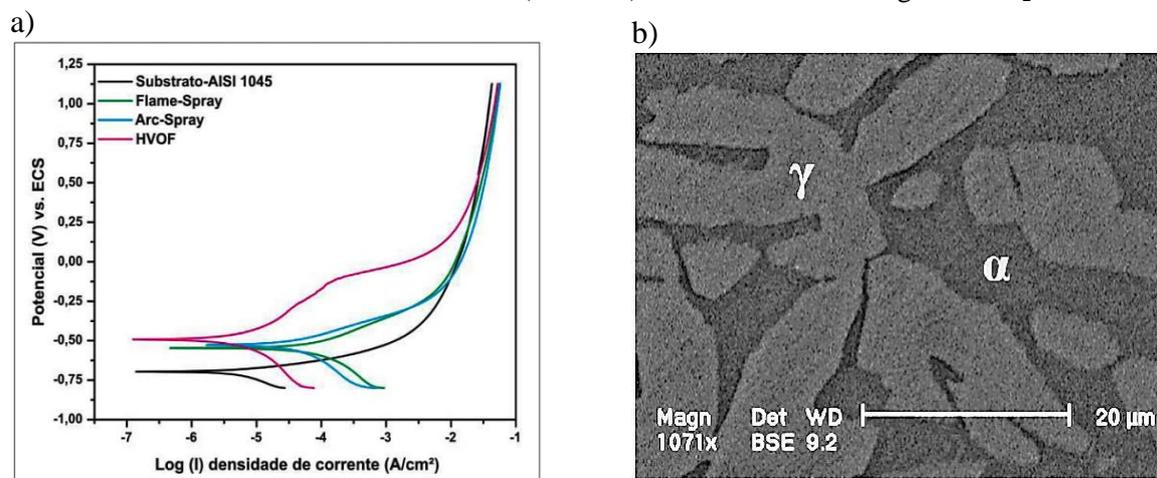
Conforme o processo de aspersão térmica utilizado, existem parâmetros otimizados em cada processo que podem favorecer uma redução na formação de poros, trincas e óxidos formados durante a aplicação do revestimento, o que reduz o potencial de corrosão da camada aspergida e minimiza a possibilidade do eletrólito penetrar na camada e atingir o substrato. (CASTELETTI et al., 2010; SUEGAMA et al., 2005).

Casteletti et al., (2010), utilizaram diferentes processos de aspersão na deposição do aço inox AISI 420 e determinaram as curvas de polarização dos revestimentos. Cada processo apresentou diferentes resultados para o potencial de corrosão (E^*) e a corrente de corrosão, Figura 2-29 a.

O processo HVOF apresentou o melhor resultado (-492 mV e $1,2 \times 10^{-7}$ A/cm²) na proteção do substrato em aço AISI 1045 (-696 mV e $1,4 \times 10^{-7}$ A/cm²), possivelmente por ser o processo que menos oxidou e alterou a composição da partícula durante a aspersão, além de promover a menor porosidade em relação aos demais processos.

A Figura 2-29 b. apresenta as fases ferrita e austenita com proporções de 48:52 e ausência de fases deletérias, obtida após processo de fusão e solidificação controlado de modo a obter o aporte térmico (1,0 KJ / mm) e taxa de resfriamento adequados. (YOUSEFIEH; SHAMANIAN; SAATCHI, 2011).

Figura 2-29: a) Revestimento AISI 420 em substrato AISI 1045 via Chama Pó, ASP e HVOF; b) Microestrutura austeno-ferrítica (48/52 %) e ausência de fases sigma ou Cr₂N.



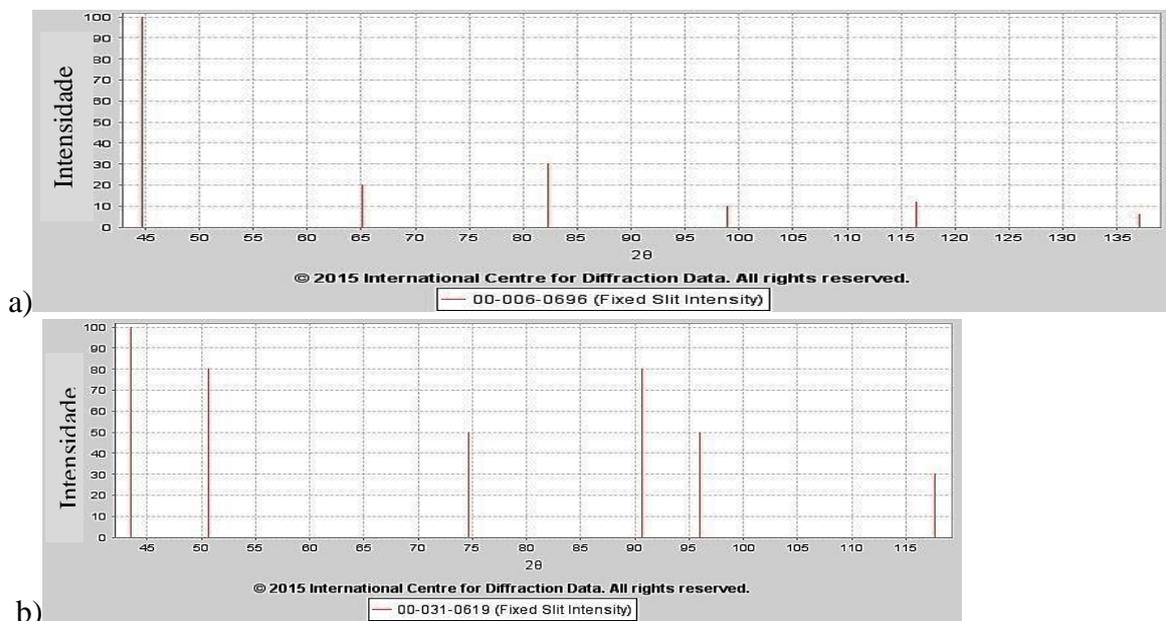
FONTE: a) (CASTELETTI et al., 2010); b) (YOUSEFIEH; SHAMANIAN; SAATCHI, 2011).

2.9.6 Difração de Raios-X de AID.

A Figura 2-30 apresenta os ângulos e intensidades relativas de forma individual para as fases ferrita e austenita conforme informações dos cartões ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Os valores exatos podem ser consultados no Apêndice B.

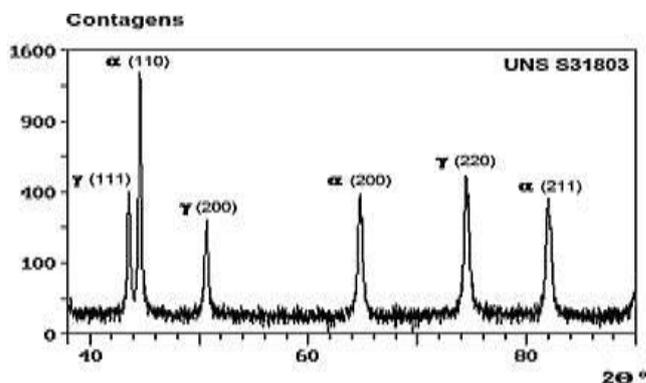
A Figura 2-31 apresenta o espectro de difração de raio X para o aço inoxidável duplex UNS S31803. Este mostra que as fases presentes nos AID para o estado solubilizado são somente a ferrita e a austenita. Os ângulos de difração obtidos correspondem aos valores demonstrados para as fases de forma individual na Figura 2-30.

Figura 2-30: Catálogo de difração de raios-X para: a) Ferrita (cartão 00-006-0696);
b) Austenita – 13%Cr -12%Ni-0,75%C, (cartão 00-031-0619), conforme ICDD.



FONTE: Catálogo da ICDD – PDF2™.

Figura 2-31: Espectro de difração de raios-X do AID UNS S31803 no estado solubilizado.



FONTE: (LONDOÑO, 1997)

3 Metodologia, Materiais e Procedimentos Experimentais.

3.1 Metodologia.

O objeto de estudo é determinado como a camada de revestimento em aço inoxidável duplex AF2209 aplicado sobre substrato em aço “micro-ligado” USI-300 pelo processo de aspersão térmica chama arame.

A variável capaz de influenciar os efeitos no objeto de estudo é a temperatura de pré-aquecimento no substrato antes de realizar a aplicação do revestimento, desde a temperatura ambiente seguida pela utilização de 150 °C, 300 °C, 450 °C e 650 °C.

Entre as “formas de controle” utilizadas foram determinados os efeitos diretos em função da temperatura de pré-aquecimento do substrato para as possíveis influências da variável de influência observadas na camada:

- a. Efeitos da temperatura do substrato na morfologia das lamelas;
- b. Efeitos na quantidade de poros e óxidos formados;
- c. Efeitos na composição química dos óxidos e panquecas;
- d. Efeitos no potencial de corrosão E*;
- e. Efeitos na adesão do revestimento;
- f. Efeitos para micro dureza dos óxidos e panquecas;
- g. Efeitos na fração das fases ferrita e austenita;
- h. Efeitos na formação e tamanho das microestruturas das lamelas;
- i. Efeitos na formação (ou não) de fases deletérias;
- j. Efeitos na relação dos equivalentes de cromo e níquel.

Os parâmetros de aspersão são mantidos constantes, como pressão e fluxo dos gases (combustível, comburente e de impulsão), a distância de deposição, a velocidade de avanço do material de revestimento, a composição química do material de revestimento e a rugosidade média e máxima do substrato durante a obtenção das amostras para as diferentes temperaturas de pré-aquecimento do substrato.

A manutenção dos parâmetros de aspersão e da rugosidade do substrato em condições constantes corrobora para que a variável de influência aplicada seja somente a temperatura de pré-aquecimento do substrato imediatamente antes da aspersão, para que os efeitos nas panquecas sejam obtidos e analisados em função somente dos diferentes pré-aquecimentos utilizados.

3.2 Materiais:

3.2.1 Material de Revestimento: AF 2209.

O AF2209 possui a composição química aproximada de 23 %Cr, 9 %Ni, 3 %Mo, 1,6 %Mn, 0,5 %Si, 0,16 %N e 0,02 %C, diferenciando-se do S32205 pela adição extra de 2,5 % de níquel, mantendo-se como duplex padrão de segunda geração, pois a quantidade mínima de Cr para um aço inoxidável super duplex é de 24 %Cr.

A Tabela 3-1 apresenta a composição química do material de adição AWS A5.9 ER2209 conforme análise do lote pelo fabricante, Anexo A. As colunas em A e B apresentam os valores da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , conforme Schaeffler ou DeLong, (FOLKHARD, 1984; MODENESI, 2001; PADILHA; GUEDES, 2004).

Tabela 3-1: Composição do material de adição AWS A5.9/ER2209. [% peso].

A.W.S. ER(E)	E.N.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	A	PRE30	% δ	B
2209	1.4462	0,022	0,48	1,64	23,3	8,74	3,06	0,15	0,06	2,65	37,9	32,6	1,84

Relação Cr_{eq}/Ni_{eq} : $Cr_{eq} = 27,08$; $Ni_{eq} = 10,22$; ou Ni_{eq} (DeLong) = 14,72; **A** = Schaeffler; **B** = DeLong.

P.R.E. = *Pitting Resistance Equivalent* = $\%Cr + 3,3 \times \%Mo + 30 \times \%N$, Equação 4.

$\% \delta = 3 \times (Cr_{eq} - 0,93 \times Ni_{eq} - 6,7) = \%$ ferrita delta conforme SÉFÉRIAN *apud* (MODENESI, 2001).

FONTE: Fornecedor – Anexo A.

3.2.2 Substrato: USI-300.

A utilização de um substrato em aço de alta resistência e baixa liga tem por objetivo sua baixa cinética de oxidação da superfície em relação ao aço carbono, o que possibilita a realização de um pré-aquecimento com menor formação de óxidos na superfície antes da aplicação do revestimento.

A Tabela 3-2 apresenta a composição química do substrato e o Anexo B o certificado de qualidade obtido pelo fornecedor do aço USI-300. O substrato foi cortado nas dimensões de 100 x 50 x 3 mm seguido de limpeza padrão Sa3 conforme norma SIS 055900/88.

Tabela 3-2: Composição química USI-SAC 300, laminado a 3,0 mm espessura.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Cu	Nb	P max.	S max.
% peso	0,050	1,11	0,21	0,18	0,01	0,029	0,1	0,001	0,028	0,007

FONTE: Fornecedor – Anexo B.

Utilizou-se jateamento manual à distância média de 100 mm conforme norma ISO8501-1, tempo de aplicação de 3 a 4 segundos à pressão de 6 bar e Al_2O_3 – reutilizado para obter-se uma rugosidade superficial média de $5 \pm 0,5 \mu m$ e máxima de $30 \pm 3 \mu m$. A rugosidade foi medida ao longo do percurso a ser revestido pela média de 10 medidas para R_a e R_y , conforme norma ABNT NBR ISO 4287:2002, Anexo D.

3.3 Procedimentos Experimentais:

3.3.1 Parâmetros para Aspersão Chama Arame.

A pressão e o fluxo para os gases acetileno, oxigênio e ar comprimido são mantidos constantes e utilizados conforme os valores de referência do fabricante da pistola chama arame, Tabela 3-3.

A distância de aspersão é mantida constante em aproximadamente 12 cm, sendo o revestimento aplicado sempre pelo mesmo operador (O Autor) com deposição em malha, ou seja, primeiro na direção horizontal, seguido de nova camada na direção vertical, de forma alternada até a espessura obtida ser de 300 a 500 μm .

Os parâmetros do processo chama arame foram fixados para o processo de deposição com utilização de uma chama neutra para tocha Modelo 14E Sulzer-Metco (taxa de alimentação entre 0,6 e 4,6 m/min.), Tabela 3.3.

Tabela 3-3: Parâmetros de deposição utilizados no processo chama arame.

Material	Arame – AF 2209 \varnothing 3,2 mm
Taxa de alimentação do arame	0,45 m/min.
Distância da Pistola de Aspersão	100 a 140 mm
Pressão de Acetileno	1,0 bar
Fluxo de Acetileno	35 a 40 FRM
Pressão de Oxigênio	2,1 bar
Fluxo de Oxigênio	45 a 50 FRM
Pressão do ar comprimido	4,0 bar
Fluxo do ar comprimido	40 a 45 FRM

FRM = Escala de referência utilizada pelo fabricante do fluxômetro.

SLPM = *Standard liter per minute* – Litro padrão por minuto. [1 FRM Oxigênio] = 6,3 SLPM;

3.3.2 Revestimentos em Aço Inoxidável AISI 308LSi e ER312:

Foram realizadas as deposições de outros dois aços inoxidáveis com objetivo de obterem-se comparações nos resultados de difração de raios-X utilizando-se como referência um aço inoxidável austenítico (AISI 308LSi) e um aço inoxidável com maior relação entre os equivalentes de cromo e níquel (ER312) que deve proporcionar maior quantidade da fase ferrita no revestimento em relação ao aço duplex AF 2209.

A fração das fases ferrita e austenita formadas em função da temperatura do substrato para aços inoxidáveis com menor e maior relação Cr_{eq}/Ni_{eq} podem ajudar a compreender a influência da taxa de resfriamento na fração de fases formadas.

3.3.3 Bancada de Medição de Perfil Térmico durante a Aspersão Térmica.

Realizou-se um ensaio piloto de deposição sobre um perfil térmico de aquecimento descentralizado do substrato em chapa com dimensões de 300 x 300 x 3 mm com objetivo de selecionar qual intervalo de pré-aquecimento serão utilizados na obtenção das amostras de (100 x 50 x 3 mm), estas com aquecimento homogêneo e manutenção de uma temperatura constante do substrato antes da aplicação do revestimento.

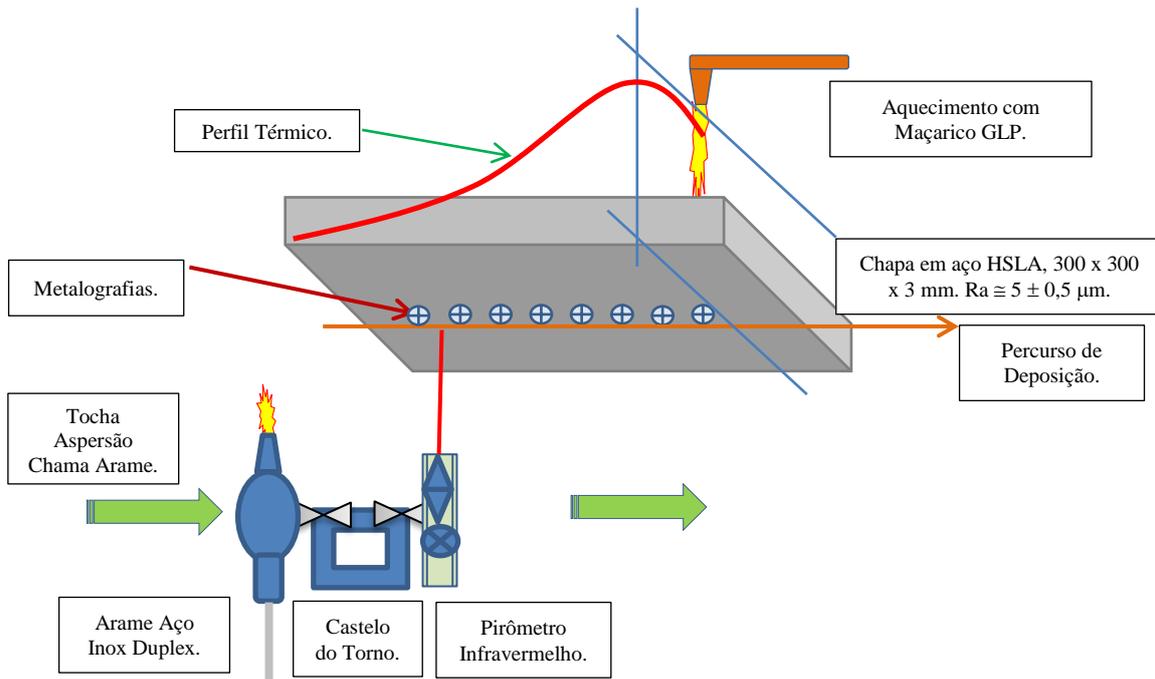
Obteve-se uma rampa de temperatura pelo aquecimento de uma chapa do substrato (USI-300), com 300 x 300 x 3 mm. O ponto de aquecimento ocorre no lado oposto ao revestimento e à borda oposta do início da deposição, utilizando maçarico GLP, a uma distância equivalente a 50% do comprimento da chama (ou 20 cm).

Quando a borda da superfície a ser revestida atinge 50 °C inicia-se o revestimento de uma faixa única e contínua ao longo do centro da chapa, cujo avanço constante é obtido pela fixação da pistola de aspersão sobre o castelo de um torno.

A chapa foi previamente preparada em cabine de jateamento, utilizando-se abrasivo de óxido de alumínio reutilizado com objetivo de obter-se limpeza superficial padrão Sa3 conforme norma SIS 055900/88.

A chapa é previamente fixada após a guia do torno para manutenção de posição e distância fixa de 12 cm à saída da tocha de aspersão. No castelo do torno se fixou a tocha chama arame e o pirômetro infravermelho marca/modelo Icel-TD980, utilizando-se de garras com dois ou três “dedos”, conforme ilustração na Figura 3-1. A temperatura foi medida em intervalo constante ao longo do comprimento da chapa registrando-se 20 leituras na memória do pirômetro conforme o avanço do castelo do torno.

Figura 3-1: Esquema para ensaio piloto da camada depositada em função do perfil térmico.



FONTE: O Autor.

A primeira leitura foi realizada na posição de entrada da tocha a uma distância de 2 cm da borda, e a vigésima leitura realizada na posição de aquecimento pelo maçarico de GLP a uma distância de 8 cm da borda oposta.

A distância entre a posição de fixação da tocha de aspersão e do pirômetro infravermelho no castelo do torno é de $\cong 25$ cm, de modo que, ao ser realizada a vigésima leitura da temperatura, a tocha esteja iniciando a deposição do revestimento devido o avanço contínuo do castelo do torno, Figura 3-1.

Esta distância previne interferência na leitura da temperatura do substrato devido ao espalhamento de partículas quando o jato de arraste (ar comprimido) se encontra com a superfície do substrato.

Acionou-se o avanço do castelo do torno com velocidade constante de 1 cm/s quando a temperatura da borda oposta ao aquecimento pelo maçarico atingiu 50°C , assim, no ponto de aquecimento, este já se encontra a aproximadamente 750°C .

Após a obtenção do revestimento em filete contínuo sobre a superfície do substrato com temperaturas variando entre 50°C e 750°C , a chapa é cortada ao longo do centro do percurso de deposição (Figura 3-1), retirando-se 10 amostras metalográficas em espaçamentos contínuos selecionados a partir da curva térmica do substrato medida pelo pirômetro.

As amostras podem apresentar a variação da morfologia (porosidade, oxidação e espalhamento das partículas) da camada depositada em função da temperatura do substrato, para uma rugosidade média constante, conforme a posição de deposição ao longo do perfil térmico do substrato. Avaliou-se por microscopia ótica os efeitos obtidos no revestimento, coincidindo localização e temperatura do substrato na posição medida com o pirômetro.

Após avaliação metalográfica das 10 amostras extraídas do ensaio piloto, foram determinadas 05 temperaturas de pré-aquecimento a serem utilizados para obtenção das amostras reduzidas (100 x 50 x 3 mm), em substrato pré-aquecido com temperatura homogênea.

A utilização destas diferentes temperaturas de pré-aquecimento do substrato possibilita diferenciar a tendência de variação da porosidade, formação de óxidos, potencial de corrosão (E^*) e a adesão do revestimento em função dos diferentes intervalos de pré-aquecimento utilizados. (ABEDINI et al., 2006; CEDELLE; VARDELLE; FAUCHAIS, 2006; YANG; TIAN; GAO, 2013).

Cada temperatura de pré-aquecimento selecionada é considerada como o valor mínimo a ser obtido, devido às perdas térmicas para o ambiente e para o suporte, sendo aceito durante o pré-aquecimento com maçarico GLP, uma temperatura até 50 °C acima antes da aplicação do revestimento.

O Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem – LABATS, não possui sistema de controle para temperatura e umidade. A norma PETROBRÁS N-2568 estabelece uma umidade relativa do ar inferior a 85% e no mínimo 5 °C de temperatura ambiente, sendo aplicada como indicativo.

Utilizou-se um termo higrômetro Minipa – MT241, antes da limpeza superficial do substrato ou da aplicação do revestimento aplicando-se como critério umidade relativa não superior a 70% e temperatura ambiente mínima de 10 °C.

Este critério atende a norma N-2568 para que o ar comprimido de arraste possa conter menos umidade, a qual poderia favorecer o processo de oxidação das partículas durante a aspersão.

Após a realização do ensaio piloto e análise metalográfica das amostras retiradas no perfil térmico, as temperaturas de pré-aquecimento selecionadas para as amostras reduzidas (100 x 50 x 3 mm) foram de 150 °C, 300 °C, 450 °C e 650 °C em função da quantidade de óxidos formados ao longo do perfil depositado, e comparadas com a aspersão realizada sobre substrato à temperatura ambiente – T.A.

3.3.4 Preparação do Ensaio de Metalografia e Microscopia Ótica.

Seguiram-se os procedimentos de corte com fluido refrigerante (Arotec-COR40), embutimento em baquelite e sequencia de lixamento usando lixas d'água #120, #220, #320, #600, #1200, #2000, #3000, girando 90° a cada lixa, finalizando com polimento em alumina 1,0 µm. Observadas as indicações conforme ASTM E1920-03, com a utilização da microscopia ótica se analisa a porosidade, grau de oxidação, formação e proporção das fases desejadas (ferrita e austenita), existência de precipitados ou fases deletérias, modificação da espessura e geometria da lamela.

Os reagentes metalográficos utilizados atacam preferencialmente a fase ferrita, permanecendo a fase austenita estável, indicados na Tabela 3-4, (ASM, 1992). Para o revestimento somente o ácido nítrico eletrolítico 30 % e tensão 4,0 a 6,0 V por 20 a 30 segundos revela de forma satisfatória a microestrutura das lamelas.

Para arame de AF2209, o ataque químico realizado com KOH 10N eletrolítico (2 a 3 V por 10 a 60 s.) ou um ataque eletrolítico com 20% NaOH e tensão de 2,0 V durante 10 segundos podem ser utilizados e identificam claramente as fases ferrita e austenita. (NUNES; BATISTA; BARRETO, 2012).

Posteriormente à seleção do reagente que melhor revele as estruturas para o arame de AF2209 e realizado o ataque químico (eletrolítico ou não), os percentuais das fases ferrita e austenita foram quantificadas utilizando-se o software para análise de imagem AnaliSYS 5.0™ conforme ASTM E2109-01, Anexo D.

Tabela 3-4: Seleção dos reagentes metalográficos indicados para revelar ferrita δ.

Reagente	Composição	Observações
Vilela	5 ml HCl, 1 g ácido pícrico, 100 ml etanol (95%) ou metanol (95%)	Circunda partículas de segunda fase (carbeto, sigma, ferrita δ, 60 seg..
Kalling N° 2	100 ml de HCl, 5 g CuCl ₂ , 100 ml etanol (95%)	Ataca rapidamente a ferrita, suavemente a austenita, não ataca carbeto.
Murakami (não aquecido)	1 a 4 g K ₃ Fe(CN) ₆ (ferricianeto de potássio), 10 g KOH (ou 7 g de NaOH), 100 ml H ₂ O	Revela sigma (azul) 60 seg. a 3 min. temp. ambiente., ferrita (amarelo, marrom), não ataca austenita.
KOH 10N	560 g KOH diluído até 1000 ml de água destilada	1,5 a 3 V por 3 seg. revela fase sigma (vermelho-marrom) e ferrita (azulado) e fase chi (vermelho-marrom).
Ácido nítrico	30 ml HNO ₃ , 70 ml H ₂ O	Revela contornos de grão em aços austeníticos.
NaOH	20 g NaOH, 100 ml H ₂ O	5 a 20 seg. delinea e colore ferrita δ, 20 V.
Sulfurico	20 ml H ₂ SO ₄ , 0,01 g NH ₄ CNS, 80 ml H ₂ O	4 V por 20 seg., revela ferrita δ em azul e martensita em amarelo / marrom.

FONTE: (ASM, 1992).

3.3.5 Medição da Corrosividade Através de Voltametria Linear.

Os ensaios de polarização anódica foram conduzidos a temperatura ambiente utilizando um potenciômetro modelo MQPG-01 da MicroQuímica Automação, observando-se a norma ASTM G0044-99R05.

As curvas de polarização foram determinadas utilizando-se uma célula convencional de três eletrodos. Um arame de platina é utilizado como eletrodo auxiliar e um eletrodo saturado de calomel como eletrodo de referência.

Amostras com dimensões de 50 x 20 mm foram extraídas dos substratos revestidos (100 x 50 mm x 3 mm) conforme cada pré-aquecimento do substrato e utilizados como eletrodo de trabalho após preparação da superfície.

A superfície das amostras foi preparada com lixas d'água #80, #120, #220, #400 e #600 para obter-se uma superfície plana, de forma que a área de contato do capilar mantenha-se constante durante a realização do ensaio, sendo inclusive desengordurado com álcool, ASTM G0001-03.

O eletrólito utilizado é uma solução de NaCl 3,5%, sendo a curva obtida avaliada até o potencial de corrosão anódica à temperatura ambiente. O eletrólito é substituído a cada medida, sendo posteriormente efetuada uma limpeza quantitativa com água destilada na célula eletrolítica, no eletrodo de referência, no eletrodo auxiliar e no eletrodo de trabalho antes da nova medida ser realizada.

A limpeza quantitativa utilizando-se de pisseta contendo água destilada destina-se a eliminar resíduos da corrosão controlada realizada na célula eletrolítica ou saturação do meio eletroquímico. Estes podem contaminar o meio e influenciar os resultados seguintes.

As curvas iniciais foram realizadas entre - 1,5 até + 1,5 V, não sendo observadas variações significativas que justificassem uma ampla faixa de varredura devido ao longo tempo necessário entre cada preparação e determinação dos potenciais.

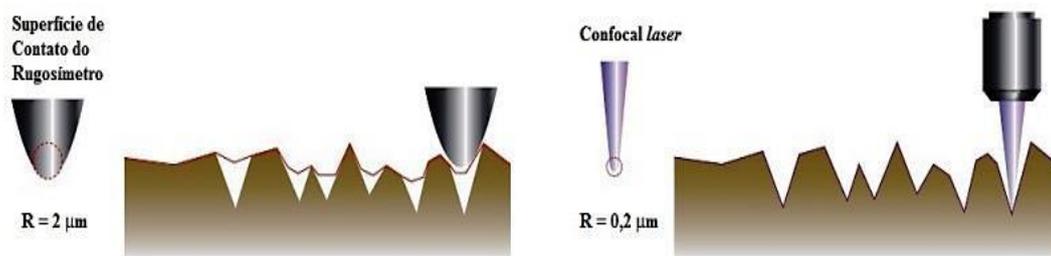
Fixou-se a variação do potencial em 3 mV/s, sendo utilizada faixa de varredura entre - 900 a + 900 mV para determinação das curvas de polarização.

3.3.6 Medição da Adesão e Coesão do Revestimento.

Foram utilizados corpos de prova cilíndricos com 1” de diâmetro e 1” de comprimento, conforme a norma ASTM – C633/01. A superfície para deposição do revestimento no cilindro recebe a limpeza por jateamento conforme norma ISO 8501-1 e NACE-3 até Sa3 em duas condições, com alumina reutilizada ou alumina N° 16 virgem. Foi avaliada a influência da rugosidade na aderência à tração em substrato pré-aquecido conforme as temperaturas determinadas, sendo revestidos com os mesmos parâmetros e condições utilizados na produção das amostras em chapas de 100 x 50 x 3 mm.

Para a condição de limpeza da superfície com uso de alumina N° 16 virgem, foi realizado o pré-aquecimento do corpo de prova às temperaturas de 150 °C, 300 °C, 450 °C e 650 °C e resfriado à temperatura ambiente para análise da formação dos óxidos por MEV-EDS, e da variação da rugosidade com uso do microscópio confocal Olympus modelo LEXT-OLS4100, que possui maior precisão de medida em relação ao rugosímetro Mitutoyo SJ-201, Figura 3-2. A aderência à tração em função da formação dos óxidos para o pré-aquecimento do substrato também foi determinada até a temperatura de 450 °C.

Figura 3-2: Variação da precisão na medição de rugosidade: a) rugosímetro de contato; b) confocal.

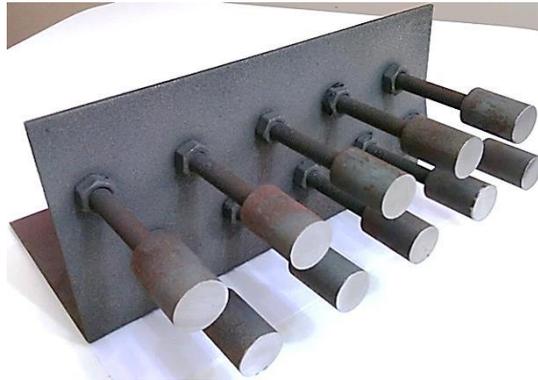


FONTE: <http://www.olympus-ims.com/en/metrology/ols4100/>

Inicialmente obtém-se a aderência à tração para a resina epóxi utilizada na colagem das superfícies revestidas. Até 10 corpos de prova foram colados em superfície sem revestimento depositado, sendo realizado somente o procedimento de limpeza e formação da rugosidade através de jateamento.

Os corpos de prova revestidos foram montados num suporte contendo 10 parafusos com rosca tipo M12 e afastamento de 60 mm entre centros dos eixos e comprimento de 80 mm até a base em chapa de aço. O objetivo deste suporte era a obtenção de um conjunto de até 10 corpos de prova para adesão para cada temperatura de pré-aquecimento, Figura 3-3.

Figura 3-3: Suporte de fixação para pré-aquecimento e revestimento das amostras para ensaio de aderência em tração.



FONTE: O Autor.

A distância entre eixos e a distância da base teve como objetivo evitar que durante a deposição de cada amostra, a amostra adjacente ou anterior recebesse precipitadamente partículas advindas do jato periférico do cone de aspersão, ou respingos da deposição em execução ou da superfície da base do suporte.

Como o substrato em aço micro ligado utilizado para retardar a nucleação e crescimento de óxidos da superfície não possui sua produção em perfil cilíndrico, os corpos de prova para ensaio de adesão foram obtidos utilizando-se aço SAE-8620. Espera-se que os resultados da aderência a tração não sejam influenciados devido a diferença de composição do SAE-8620 em comparação ao substrato em chapa SAC-300, Tabela 3-5.

Tabela 3-5: Comparação das composições químicas do aço USI-300 e SAE8620.

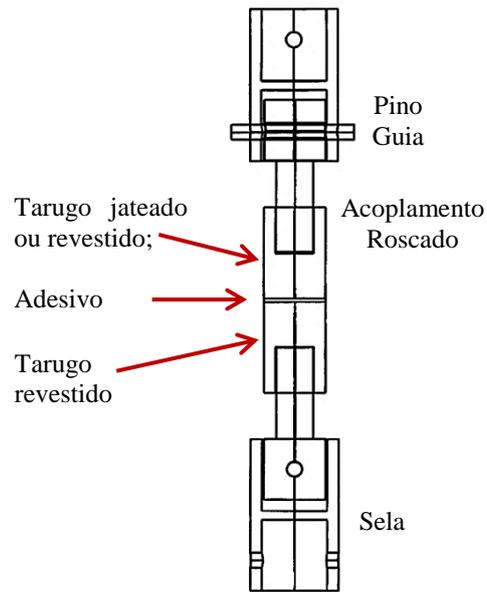
% peso	C	Mn	P. max.	S max.	Si	Ni	Cr	Mo
SAE- 8620	0,18-0,23	0,7-0,9	0,035	0,040	0,15-0,35	0,4-0,7	0,4-0,6	0,15-0,25
USI-SAC 300	0,050	0,21	0,028	0,007	1,11	0,01	0,18	0,001

FONTE: Fornecedor.

Após o revestimento, cada corpo de prova é unido através de um adesivo epóxi com uma contra parte de mesmas dimensões e mesma condição de revestimento. Utilizou-se um perfil em V acoplado a um parafuso e mola de fixação para alinhamento, paralelismo das superfícies e cura da resina antes da realização do ensaio de tração.

Durante a realização do ensaio de aderência em tração, utiliza-se um dispositivo de auto alinhamento, garantindo que ocorra uma carga em tração pura, Figura 3-4.

Figura 3-4: Dispositivo padrão de auto alinhamento para ensaio de aderência à tração.



FONTE: ASTM-C633/01.

Os resultados são classificados conforme a localização da ruptura entre as partes, em adesivo (a ruptura ocorre na interface revestimento substrato) ou coesivo (a ruptura ocorre internamente na camada revestida).

Para este ensaio, o revestimento deverá apresentar espessura entre 380 e 500 μm , objetivando-se evitar que haja infiltração do adesivo através do revestimento, podendo este ancorar-se no substrato e influenciar o resultado obtido.

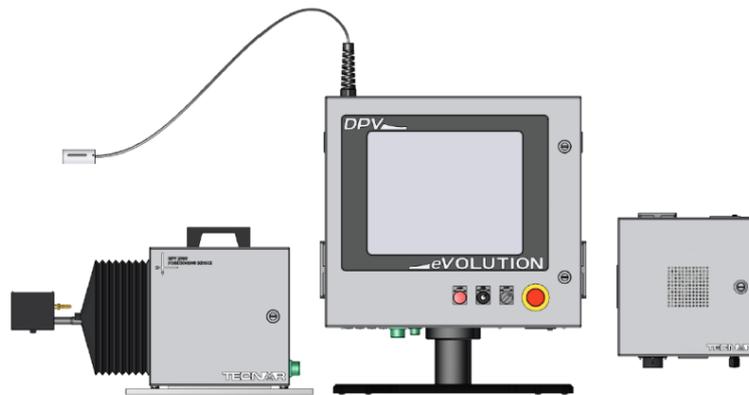
3.3.7 Medição de Temp., Velocidade e Diâmetro Médio das Partículas na A.T.

Utilizou-se o equipamento DPV eVOLUTION conforme Figura 3-5 na determinação da temperatura, velocidade e diâmetro médio das partículas na A.T. (Aspersão Térmica). Este sistema utiliza-se de pirômetro infravermelho ao longo de uma fenda dupla padrão com objetivo de avaliar de forma individual as partículas em voo.

A medida em voo foi realizada a uma distância de 12 cm, que é a distância mínima utilizada como procedimento durante o revestimento do substrato pré-aquecido, conforme orientações do fabricante da tocha chama arame.

Durante a leitura realizada pelo DPV, não se aplica o jato aspergido sobre o substrato, sendo este somente lançado contra a cortina de água do sistema de exaustão e realizada a medida à distância desejada.

Figura 3-5: DPV Evolution. Equipamento para medida em voo da temperatura, velocidade e diâmetro médios das partículas.



FONTE: DPV Evolution.

3.3.8 Medição da Dureza Vickers nas Lamelas e Óxidos.

Realizou-se as medidas de micro indentação Vickers para as lamelas e os óxidos utilizando-se o micro durômetro Shimadzu, modelo MHV, com escala Vickers de $HV_{0,05}$ e carga de 490,3 mN (\cong 50 gf) para as lamelas, ou escala Vickers de $HV_{0,01}$ e carga de 98,07 mN (\cong 10 gf) para as identações realizadas nos óxidos, observadas as indicações da norma ASTM E0384-99E01 – *Test Method for Microindentation Hardness of Materials*.

A escala $HV_{0,01}$ é a menor possível para este modelo de micro durômetro, sendo utilizada devido a pouca área disponível dos óxidos existentes entre as lamelas. Já as lamelas apresentam maior área para realizar as identações, podendo-se utilizar uma carga maior, o que favorece a leitura das diagonais da indentação e reduz o erro experimental.¹

Identações que tiveram contato com a interface entre duas diferentes lamelas ou entre óxido e lamela, ou no caso específico do óxido onde pode ocorrer fratura do mesmo após a indentação, foram descartadas durante as medidas. Utilizou-se um conjunto de no mínimo cinco identações perfeitas para realização da média e do desvio padrão em função do pré-aquecimento do substrato.

Para determinação da dureza do material de referência (AF-2209), foi utilizada a escala $HV_{0,5}$ com carga de 4,903 N, de modo que seja obtida uma dureza média entre as fases ferrita e austenita, reduzindo o desvio padrão do material de referência.

O arame de aço inoxidável AF2209 possui alternância entre as fases ferrita e austenita observada na seção transversal e/ou longitudinal do arame por metalografia. As fases ferrita e austenita apresentam dimensões inferiores à indentação produzida pela menor carga de indentação disponível para o micro durômetro, não sendo possível determinar a micro indentação individual de cada fase, optando-se por este motivo realizar a micro indentação Vickers $HV_{0,5}$ e carga de 4,903 N (\cong 500 gf), e obter a dureza média das fases ferrita e austenita.

¹ ASTM E0384, Seção 10 – Estabelece distância mínima de 3 diagonais Vickers entre as bordas das medidas, e o Anexo X4.4.2 sugere recomendações para micro indentação de baixa carga, que devem apresentar simetria e bordas bem definidas caso a microestrutura do material esteja na mesma escala da diagonal da indentação.

3.3.9 Caracterização das fases formadas após Aspersão Térmica por DRX.

As análises de DRX foram obtidas no equipamento Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando-se tubo de raios-X de Cu com comprimento de onda de 1,54060 Å, voltagem de 30,0 kV, corrente de 30,0 mA, faixa de varredura de 20 a 120 graus, passo de 0,0200 graus e varredura contínua de 2,000 graus por minuto e tempo de contagem em 0,60 segundos.

Os ângulos de difração 2θ para os prováveis compostos existentes são verificados conforme busca e comparação das cartas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e da ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*), obtidas no banco de dados PDF2™, marca registrada da ICDD, através da ferramenta de busca e comparação do software PCXRD™ de operação e análise dos resultados.

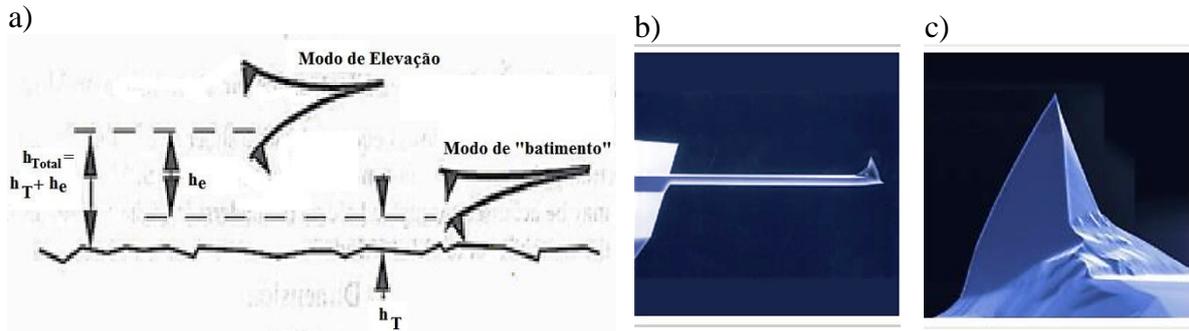
3.3.10 Observação das Imagens dos Revestimentos Através de MFM.

A modalidade de MFM (Microscopia de Força Magnética) fornece imagens da variação do campo magnético ao longo da superfície em análise. Essa modalidade é similar à de AFM de não contato, mas com uma ponta recoberta com um filme fino de um material ferromagnético, com imantação permanente. Assim, a ponta oscila próximo à superfície, mas sem tocá-la, detectando mudanças, por exemplo, na diferença de fase entre a força atuante no *cantilever* e o movimento oscilatório do *cantilever*. Esta alteração induzida na oscilação do *cantilever* é gerada pela interação do campo magnético da amostra com o campo magnético da ponta.

A sonda MultiMode 8 – Bruker, utiliza um recurso denominado *interleave / lift mode* para que não se tenha contribuição da morfologia da superfície da amostra nas imagens de MFM. O *interleave* consiste na obtenção de duas modalidades diferentes de imagem simultaneamente, na mesma área de varredura, basicamente varrendo duas vezes seguidas, cada uma das linhas. Para o modo MFM, durante a primeira varredura de cada linha obtém-se uma imagem do perfil morfológico da amostra por AFM de contato intermitente e, na segunda varredura, obtém-se a imagem de MFM mantendo uma distância fixa da superfície (normalmente utiliza-se 50 nm), Figura 3-6.

Uma observação importante é que o MFM detecta campos apenas na direção perpendicular à superfície. Dessa forma, campos, ou componente de campos, paralelos à superfície não são detectados.

Figura 3-6: a) Representação dos modos de “batimento” e “elevação” na MFM; b) Cantileaver; c) Sonda MultiMode 8 (sem escala).



FONTE: a) Laboratório de Filmes Finos – LFF – UNESP;

b) – c) <http://www.brukerafmprobes.com/p-3309-mesp.aspx>.

3.3.11 Tratamento Térmico dos Revestimentos.

Realizado em forno mufla sem proteção atmosférica por 12 horas a 475 °C para verificar a formação de precipitados intermetálicos, fragilização a 475 °C ou a alteração na fração das fases ferrita e austenita através dos picos de difração de raios-X.

3.3.12 Avaliação da Superfície dos Revestimentos Através de MEV e EDS.

O Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV permite avaliar a superfície nas condições de elétrons secundários (SE) ou retro espalhados (BSE), onde para a segunda condição é possível identificar a formação de fases conforme a concentração de elementos químicos com diferentes pesos atômicos, para os quais a imagem apresenta variação de contraste.

Utiliza-se da Espectroscopia por Energia Dispersiva – EDS acoplada ao MEV para determinar as composições químicas dos micro constituintes presentes no aço inoxidável AF 2209 e posteriormente nas lamelas os óxidos formados no revestimento, além de observações sobre a presença de fases deletérias como carbetos, sigma ou chi (χ).

Outra possibilidade é a utilização de EDS nos modos ponto, linha ou área, o qual pode ser direcionado para uma fase específica que seja apresentada durante a observação na condição BSE.

4 Resultados e Discussão.

4.1 Avaliação do Ensaio Piloto de Deposição (Estudos Preliminares).

A Tabela 4-1 apresenta a temperatura média para as amostras metalográficas extraídas ao longo da faixa contínua depositada sobre o substrato de 300 x 300 x 3 mm com temperatura obtida pelo aquecimento descentralizado (perfil térmico), Figura 4-1.

Foram determinados os percentuais de porosidade e óxidos presentes com uso do *software* de análise de imagem nas amostras metalográficas. Os resultados são apresentados na Figura 4-1 e apresentam uma tendência de redução na quantidade de óxidos formados em função da temperatura do substrato a cada 100 °C de variação e não justifica uma preparação para as amostras reduzidas (100 x 50 x 3 mm) com este intervalo.

Já para um intervalo de temperatura de 150 °C, o que corresponde às amostras dos pontos 1, 5, 7, 8 e 10 associam-se um intervalo maior na variação da quantidade de óxidos e poros formados, Figura 4-1, sendo este o intervalo de temperatura escolhido.

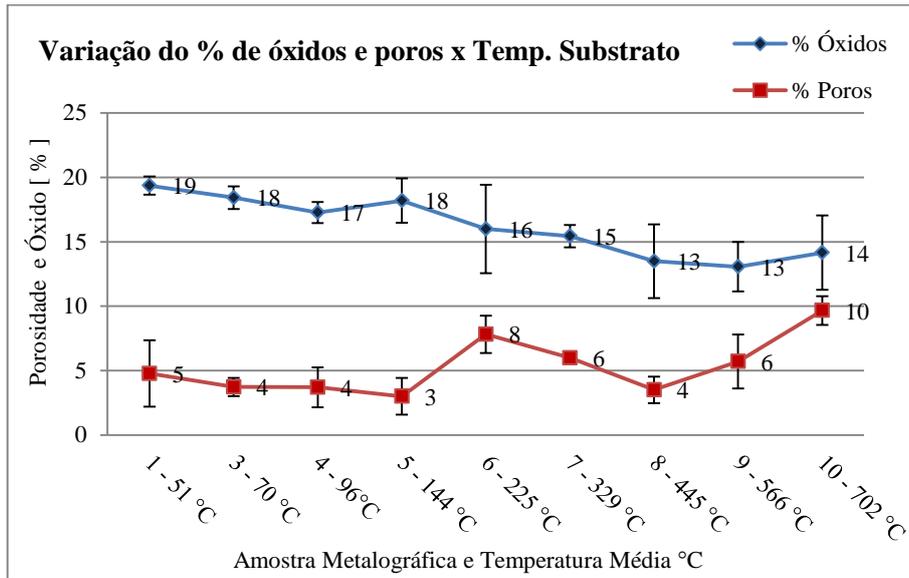
Tanto a quantidade final de óxidos como a de poros apresentou pouca alteração em função da temperatura do substrato neste estudo inicial da influência do pré-aquecimento. Estas condições foram novamente analisadas para as amostras reduzidas, e seus resultados interpretados em conjunto com os outros métodos de análise utilizados.

Tabela 4-1: Temperatura média nas amostras obtidas na bancada do perfil térmico.

Amostra	Média °C	Temperatura °C			Metalografia
		Chapa Teste	Revestida.	[°C]	
1	50	50	50	50	DOX = 1
		51	51		
2	57	55	55		
		59	59		
3	70	65	66		
		74	75		
4	97	85	91		
		108	105	100	
5	141	130	123		D1X = 5
		163	150	150	
6	215	200	186		
		244	231	250	
7	319	292	294		D3X = 7
		344	347	350	
8	426	397	398		D5X = 8
		450	459	450	
9	552	508	529	550	
		568	602		
10	710	634	705	650	D7X = 10
		713	788	750	

FONTE: O Autor.

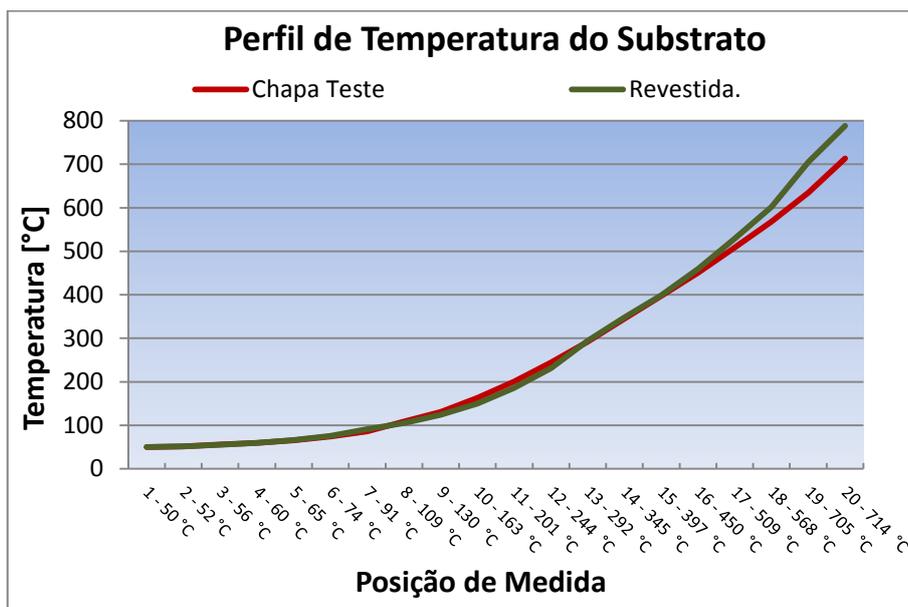
Figura 4-1: Variação do percentual de óxidos e/ou poros para as amostras da Tabela 4-1.



FONTE: O Autor.

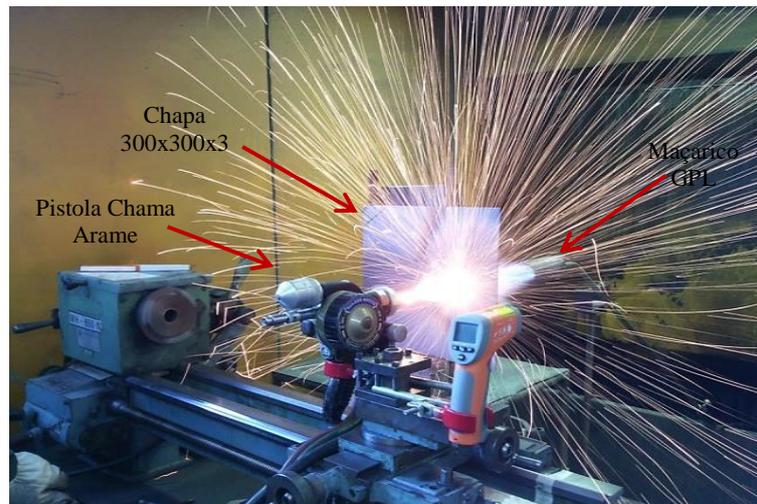
A Figura 4-2 apresenta a variação da temperatura em função da posição de medida ao longo do percurso de deposição do ensaio piloto, medido pelo pirômetro infravermelho. Esta se eleva com maior taxa a partir dos pontos 8 e 9 para valores acima de 100 °C até 714 °C no ponto 20. As temperaturas foram medidas ponto a ponto conforme o avanço do pirômetro fixado no castelo do torno, e memorização de 20 medidas ao longo do percurso, observado na Figura 4-3.

Figura 4-2: Perfil de pré-aquecimento do substrato para deposição em faixa contínua.



FONTE: O Autor.

Figura 4-3: Processo de deposição do arame AF 2209 pela pistola 14E conforme perfil térmico, em filete contínuo e pré-aquecimento do substrato.



FONTE: O Autor.

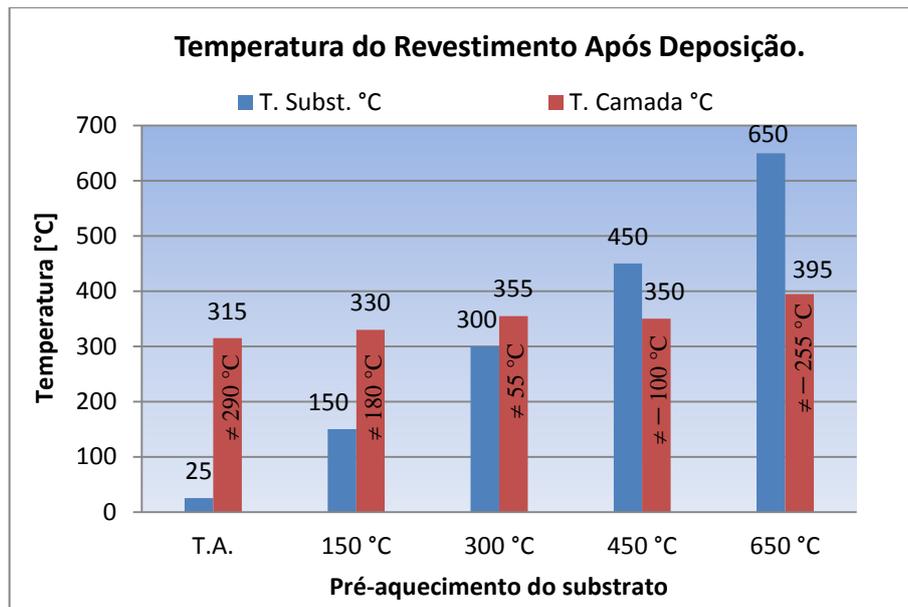
A Figura 4-4 apresenta a mínima temperatura de pré-aquecimento da superfície do substrato antes da deposição do revestimento, e a temperatura da camada medida imediatamente após sua aplicação em malha para os substratos com 100 x 50 x 3 mm.

A temperatura final da camada aumenta em 80 °C entre as amostras com pré-aquecimento do substrato de 25 a 650 °C. A temperatura final da camada revestida com substrato a temperatura ambiente (315 °C), encontra-se próxima aos valores determinados por Murakami e Okamoto, (1989), (máxima de 280 °C) pelo processo chama arame, e por Bao; Zhang e Gawne, (2005), pelo processo chama pó (máxima de 300 °C). As primeiras camadas atingem o substrato com a temperatura indicada pelo pré-aquecimento, onde a cada camada aplicada até a espessura desejada a temperatura da superfície do revestimento pode variar conforme Bao; Zhang e Gawne, (2005), Figura 2-12, página 18.

Conforme ocorre a deposição, a diferença de temperatura entre o revestimento e o substrato apresenta uma variação de + 290 °C, + 180 °C, + 55 °C, - 100 °C e - 255 °C em função do pré-aquecimento do substrato, onde para temperatura de pré-aquecimento acima de 450 °C ocorre redução da temperatura durante a aplicação atribuído ao ar comprimido utilizado na impulsão das partículas, ao fluxo de ar promovido pelo sistema de exaustão, a massa relativamente pequena do substrato em relação à sua área superficial e ao suporte de fixação do substrato.

O incremento na temperatura final do revestimento em função do pré-aquecimento é pequeno (80 °C), entretanto a mudança da morfologia da panqueca com redução inicial na formação de detritos e posterior aumento na molhabilidade das panquecas é considerável (Item 4.3), além da variação na quantidade total de óxidos formados devido ao incremento no mecanismo 4 de oxidação (maior área de oxidação das panquecas formadas e maior tempo disponível à maior temperatura durante seu resfriamento).

Figura 4-4: Temperatura de pré-aquecimento do substrato e do revestimento após a deposição.

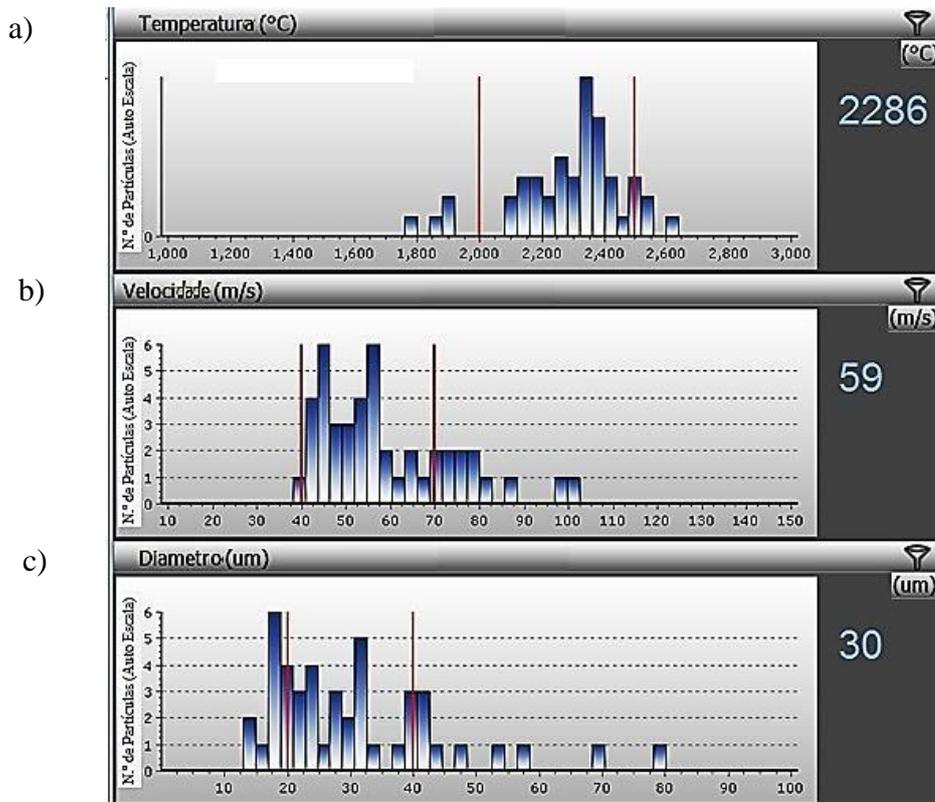


FONTE: O Autor.

4.2 Resultados da Medição da Temp., Velocidade e Diâmetro Médio das Partículas.

Observam-se na Figura 4-5 os histogramas da distribuição das temperaturas, velocidades e tamanhos de partículas medidos. A temperatura média obtida é de 2.286 °C, onde a temperatura mínima indicada pelo histograma é de 1.800 °C e a máxima 2.600 °C. Esta temperatura indica que a partícula apresenta-se no estado líquido conforme o diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni. (FOLKHARD, 1984; LONDOÑO, 1997; MUTHUPANDI et al., 2003). Os aços inoxidáveis duplex possuem temperatura de fusão acima de 1.450 °C, e coberta por uma camada de óxido em formação durante o curto intervalo de tempo do trajeto de aspersão, calculado em $\cong 1,6 \mu\text{s}$ conforme a velocidade média da partícula em 59 m/s para um trajeto de 12 cm. (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006; MODENESI, 2001).

Figura 4-5: Histograma e resultados médios obtidos: a) Temperatura °C; b) Velocidade [m / s]; c) Diâmetro [μm].



FONTE: O Autor – DPV eVOLUTION.

Fixando-se em 2.300 °C como a temperatura média em voo da partícula ao longo do trajeto percorrido de 12 cm e considerando a temperatura média final da camada revestida em 300 °C após a aspersão, pode-se estimar a taxa de resfriamento [°C / s] para alguns degraus de resfriamento a partir de 2.300 °C, momento em que a partícula atinge o substrato, até às temperaturas de 1.500 °C, 1.000 °C, 500 °C e 300 °C.

O tempo calculado para formação da camada de óxido sobre a partícula de aço inoxidável é de 1,6 μs, e o tempo simulado para o espalhamento de uma partícula na superfície é de aproximadamente 1,0 μs, conforme (BOBZIN et al., 2010; MURAKAMI; KUJIME; OKAMOTO, 1989). Durante o voo ocorre a formação da “concha” de óxidos de Fe₂O₃ – 1.582 °C, Cr₂O₃ – 2.400 °C, NiO – 1.955 °C, SiO₂ – 1.713 °C, MnO – 1.850 °C e MoO₂ – 818 °C. (ASM VOLUME 3, 2004).

A “concha” de óxidos é constituída de óxidos mistos de ferro e demais elementos presentes na liga, conforme Zhao et al., (2001), e deve apresentar deformação “plástica” durante a colisão com o substrato, mesmo com 25 % de sua massa sendo constituído por Cr₂O₃ – 2.400 °C, com temperatura de fusão do óxido superior à da partícula – 2.286 °C, Figura 4-5.

A Figura 4-6 apresenta uma estimativa para a taxa de resfriamento considerando o tempo de voo (trajetória da partícula) e tempo de espalhamento no substrato (conforme Figura 2-9). Para o intervalo de resfriamento de 2.300 °C a 300 °C as taxas de solidificação para os tempos de 1,6 μs e 1,0 μs são respectivamente $1,3 \times 10^6$ °C/s e $2,0 \times 10^6$ °C/s.

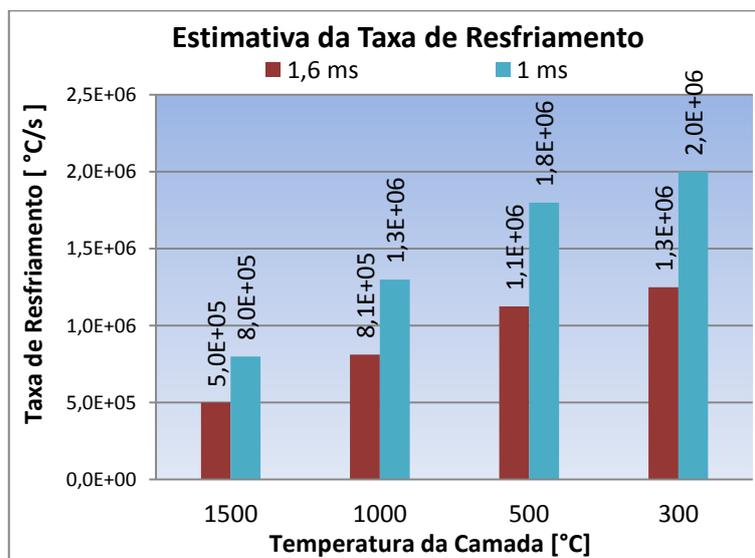
Uma taxa de resfriamento entre $1,3$ e $2,0 \times 10^6$ °C / s encontra-se na mesma ordem de grandeza de valores obtidos por Murakami et. al., 1989, para o processo chama arame, considerando-se a temperatura final da camada imediatamente após a aspersão medida em 280 °C, sendo esta taxa também obtida por McDonald et. al. 2005, no processo APS.

A determinação da temperatura, velocidade e diâmetro médio das partículas à distância de 12 cm em voo livre (sem colisão com o substrato) mostra que nesta distância seria necessário para a partícula sofrer uma taxa de resfriamento de $1,3 \times 10^6$ °C/s durante o trajeto de voo de 1,6 μs para chegar ao substrato com uma temperatura de 300 °C.

Entretanto como a temperatura média a esta distância é de 2.300 °C, isto indica que ao menos a maioria das partículas atinge o substrato ainda no estado líquido, revestidas com uma concha de óxido desenvolvida ao longo do trajeto, e com uma taxa de resfriamento ao colidir com a superfície do substrato, estimada em $2,0 \times 10^6$ °C/s.

A taxa de resfriamento foi calculada através da Equação 1 após análise metalográfica que permita a visualização do espaçamento de braço dendrítico secundário, ou através de comparação pelo tamanho de microestruturas com taxa de resfriamento conhecidas, como as apresentadas por Elmer, Eagar e Allen, (1990), Figura 2-18, pág. 24.

Figura 4-6: Estimativa da taxa de resfriamento [°C / s] para partícula x temperatura da camada.



FONTE: O Autor.

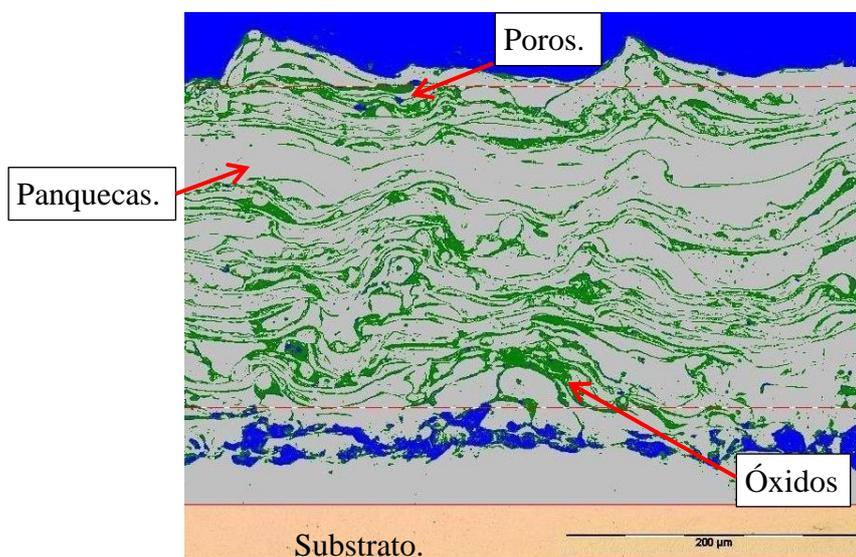
4.3 Efeitos na Quantidade de Poros e Óxidos Formados.

A Figura 4-7 apresenta uma imagem para avaliação das áreas dos óxidos e poros pelo *software* AnaliSys obtida pelo microscópio óptico Olympus BX-51M utilizada nas medidas dos percentuais de porosidade e oxidação para as camadas revestidas onde as panquecas foram coloridas em cinza, os óxidos em verde e os poros em azul.

A parte superior na imagem em azul (ou preto) é a baquelite, e a parte azul na interface substrato revestimento decorre do desprendimento devido a tensões residuais durante o corte metalográfico, mesmo seguindo as indicações na norma ASTM E1920, esta prevê possíveis perdas de vínculo camada substrato durante a preparação metalográfica.

O *software* possibilita selecionar a área de análise (linha tracejada), o que permite descartar a rugosidade da superfície do revestimento e também a região desvinculada da camada ao substrato. Recordar que as condições de deposição do processo chama arame foram mantidas constantes, variando-se apenas a temperatura do substrato.

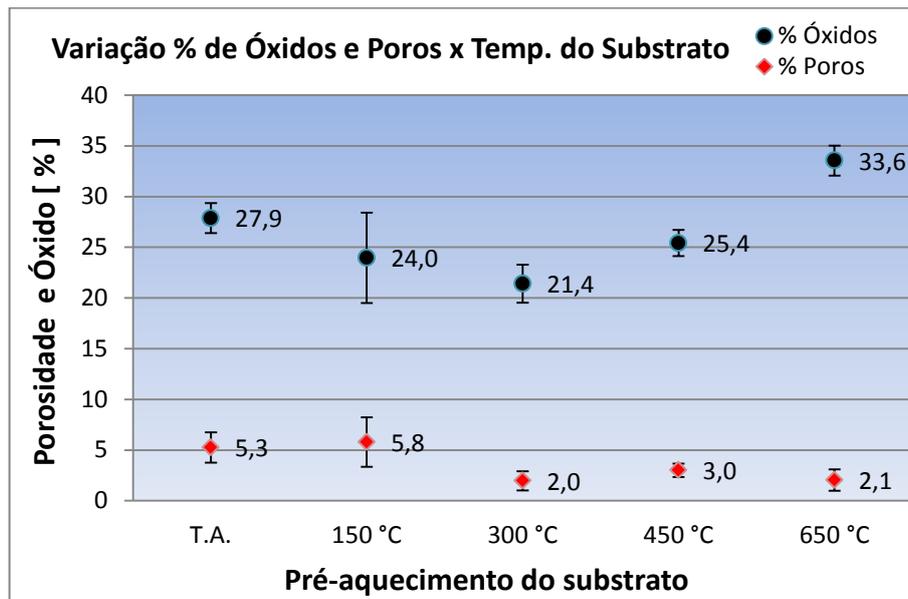
Figura 4-7: Interface do *Software* AnaliSys para quantificação por análise de áreas, ASTM E2109. Metalografia revestimento AF 2209 e substrato a $\cong 700$ °C.



FONTE: O Autor.

A Figura 4-8 apresenta a variação dos percentuais de óxidos e poros em função do pré-aquecimento do substrato utilizado. O percentual de porosidade indica uma tendência de redução em função do pré-aquecimento, o que é esperada devido a melhor molhabilidade (morfologia em “disco”) obtida pelas partículas durante a colisão com o substrato e a redução na quantidade de respingos advindo da fratura de partículas e óxidos que ocorre na condição sem pré-aquecimento (morfologia “fragmentada”).

Figura 4-8: Percentual de porosidade e óxidos em função da temperatura do substrato.



FONTE: O Autor.

Para o pré-aquecimento a 150 °C não se observa uma redução da porosidade, ocorrendo inclusive um pequeno incremento. Recorda-se que a velocidade da partícula obtida no processo chama arame foi de apenas **59 m/s**, e que *a temperatura de transição* da morfologia (fragmentada → disco) *aumenta para menores velocidades* da partícula (Abedini et al., 2011). Mesmo sem reduzir a porosidade ocorreu uma redução na quantidade média de óxidos para o pré-aquecimento a 150 °C.

Um pré-aquecimento inicial até 300 °C favorece a redução da porosidade principalmente pela redução na quantidade formada de respingos das próprias partículas e detritos, o que reduz a quantidade média dos óxidos formados devido a ruptura da concha de óxidos durante a colisão e formação de novas superfícies livres para oxidar. (Deshpande; Sampath; Zhang, 2006). Até 300 °C de pré-aquecimento, parte da porosidade medida pela análise de imagem pode advir dos “vazios entre panquecas” formados, os quais não são mais visualizados para pré-aquecimento a partir de 450 °C.

Relativo aos óxidos formados observa-se uma tendência inicial de redução desde a condição T.A. ($\cong 28\%$) até o substrato pré-aquecido a 300 °C ($\cong 21\%$). Sugere-se que esta redução decorre da menor fragmentação das partículas obtida pelo pré-aquecimento. Isto reduz a ocorrência da formação de óxidos pelo aumento de área disponível devido à fragmentação das partículas, Figura 4-10 a., b., c. A quantidade de óxidos formada desde a fusão no bico da tocha e ao longo do percurso de aspersão não sofre influência direta pela temperatura do substrato.

Entretanto, ao colidirem na superfície, as diferentes temperaturas de pré-aquecimento utilizadas modificam a intensidade de oxidação produzida pelo mecanismo 4, (Item 2.4), o que diferenciou a quantidade média total final dos óxidos formados.

A Figura 4-9 apresenta a variação do resfriamento da superfície final do revestimento em função do tempo a partir do término da aspensão e conforme o pré-aquecimento utilizado no substrato reduzido (100 x 50 x 3 mm). Observa-se que as curvas de resfriamento são semelhantes para os substratos com aplicação de pré-aquecimento e reduzida quando o revestimento é depositado diretamente no substrato à T.A. devido à menor temperatura final da camada obtida nesta condição.

Deve-se distinguir que a Figura 4-9 apresenta o resfriamento da superfície final do revestimento, que perde temperatura para o ambiente, no qual a diferença de temperatura entre a superfície do revestimento e o ambiente aumenta em função do pré-aquecimento do substrato. De modo inverso o acréscimo na temperatura do substrato reduz a diferença de temperatura entre o substrato e as partículas em deposição no revestimento.

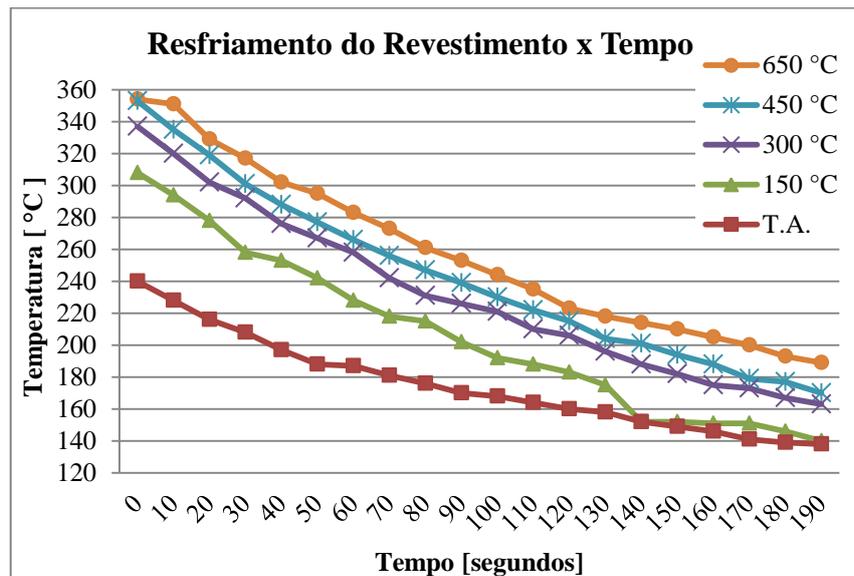
Entretanto para todas as condições de pré-aquecimento utilizadas, o ar comprimido utilizado no arraste das partículas formadas na ponta do arame fundido também promove a redução da temperatura da superfície do substrato durante a deposição do revestimento.

Esta redução é maior para os substratos com maior pré-aquecimento, porém se observa na Figura 4-9 que mesmo assim, a variação na temperatura do substrato ainda promove um resfriamento diferencial da superfície final da camada, mantendo uma maior temperatura para o mesmo intervalo de tempo de resfriamento da superfície para um maior pré-aquecimento aplicado.

As curvas de resfriamento se deslocam para maiores temperaturas em função do pré-aquecimento do substrato aplicado. Isto sugere que a superfície das partículas recém espalhadas tenham maior tempo à maior temperatura para oxidar em cada temperatura de pré-aquecimento superior à condição anterior. Porém a quantidade final de óxidos formados também dependerá da morfologia da panqueca, “fragmentada” ou em “disco”, o que influencia a área total disponível para oxidar.

A partir do pré-aquecimento em 450 °C, o maior espalhamento das partículas além de promover a redução na porosidade em $\cong 50$ % (em relação a T.A.), Figura 4-10 d., também favorece maior área de contato da superfície da panqueca aumentando o tempo a maior temperatura para ocorrer a oxidação pelo mecanismo 4 antes do resfriamento. Isto aumenta a quantidade média total de óxidos na camada até o pré-aquecimento a 650 °C ($\cong 33,6$ %), observado por, (ZHAN et al., 2012; ZHAO et al., 2001), Figura 2-11, pág. 17.

Figura 4-9: Resfriamento na superfície do revestimento x pré-aquecimento do substrato.



FONTE: O Autor.

Comparando-se a Figura 4-8 com a Figura 4-1, pág. 57, observa-se que na deposição de filete único e contínuo aplicado pelo avanço do torno, a quantidade total de óxidos medida na camada apresenta uma redução contínua de 20 % (amostra 1) até 14 % (amostra 10), pois não ocorre sobreposição de passes, onde a atuação do mecanismo 4 possui menor intensidade, diferente da deposição em malha nas amostras 100 x 50 x 3 mm, onde o efeito do mecanismo 4 torna-se significativo pela diferença de oxidação entre as amostras T.A. (27,9 %) e a 650 °C (33,6 %) comparadas a amostra 1 e 10 da Figura 4-1.

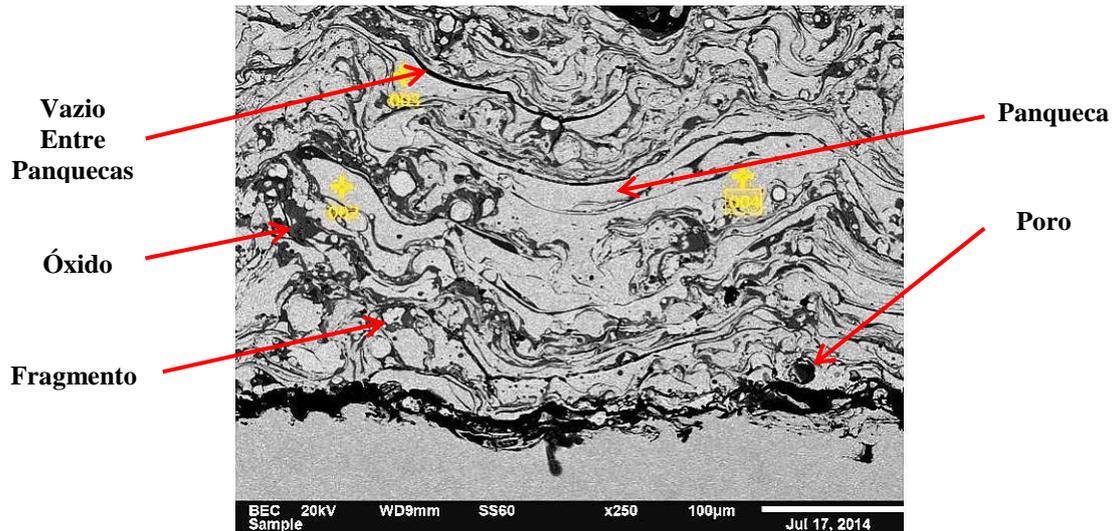
4.3.1 Morfologia das Lamelas.

A Figura 4-10 compara as morfologias e formação de detritos das camadas depositadas nas condições T.A., 150 °C, 300 °C, 450 °C e 650 °C. É visível que para o pré-aquecimento a 650 °C, maiores quantidades de panquecas espalham-se pela superfície do substrato ao longo de toda a sequência de empilhamento das partículas e uma menor quantidade de fragmentos é observada, comparando-se com os outros pré-aquecimentos.

A mudança de morfologia é contínua e suave, assim como é possível visualizar algumas panquecas bem espalhadas pela superfície para a condição T.A., também é possível identificar alguns fragmentos na condição a 650 °C, entretanto a fração de fragmentos e “vazios entre panquecas“ diminuem com o pré-aquecimento.

De forma inversa, a fração de panquecas bem espalhadas pela superfície e ao longo da espessura da camada revestida aumenta. Desta forma, observa-se que as panquecas para um maior pré-aquecimento do substrato tendem a ser mais alongadas e estreitas em relação à deposição sem pré-aquecimento, que possui menos panquecas sendo estas mais espessas.

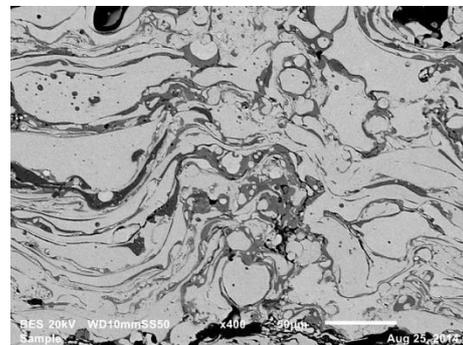
Figura 4-10: Seção transversal do revestimento conforme pré-aquecimento do substrato: a) T.A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d) 450 °C; e) 650 °C. Imagem: MEV.



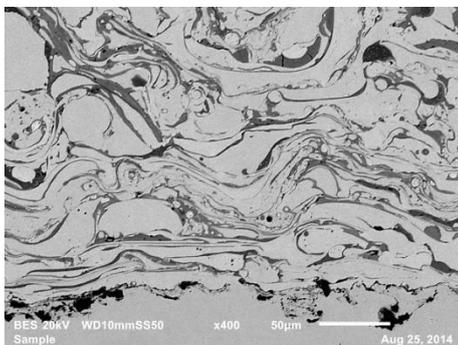
a) T.A.;



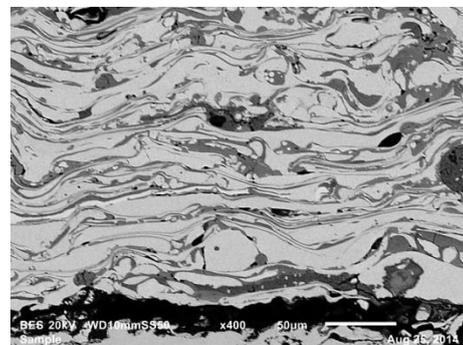
b) 150 °C;



c) 300 °C;



d) 450 °C;



e) 650 °C;

FONTE: O Autor.

4.4 Efeitos na Composição Química dos Óxidos.

Realizou-se para cada condição de deposição a determinação do percentual em massa dos elementos químicos presentes nos óxidos pela análise de EDS em ponto determinando-se inicialmente uma média de três pontos nos óxidos observados pela seção transversal para cada procedimento de pré-aquecimento.

Inicialmente os resultados destas medidas apresentaram elevado desvio padrão, o qual após a análise gráfica forneciam pontos dispersos e sem indicação de alguma tendência para o percentual de elementos presentes no óxido em função do procedimento.

Uma análise por linha cruzando panquecas e óxidos para o pré-aquecimento a 300 °C foi realizada para avaliar a distribuição dos elementos, Apêndice D. Seu resultado demonstra que os elementos ferro e cromo estão sempre presentes como os principais elementos de formação dos óxidos.

Estes (Fe e Cr) apresentam uma variação significativa e de forma inversamente proporcional na composição dos óxidos para uma mesma temperatura de pré-aquecimento. Para diversos óxidos em uma mesma camada, quando a composição para ferro aumenta, a composição para Cromo diminui, com menor variação para os demais elementos. Isto dificulta uma análise por EDS pontual dos óxidos pela seção transversal.

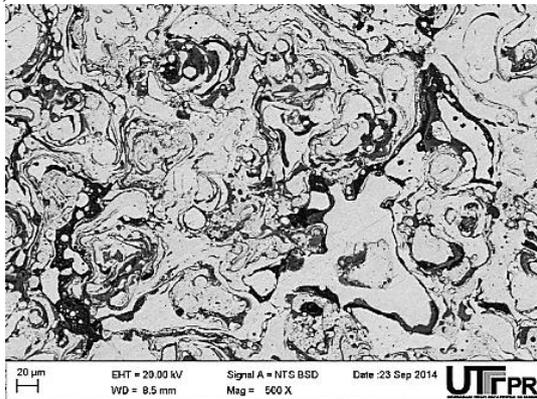
Entretanto, tanto as panquecas como os óxidos ao serem observados pela vista de topo (superfície da camada) fornecem maior área de visualização e análise dos “discos” de óxidos e panquecas formados devido ao espalhamento da partícula. Desta forma, ao invés de se realizar EDS pontual sobre óxidos, pode-se realizar uma média para três medidas do EDS em área sobre os óxidos, o que pode reduzir o desvio padrão, Figura 4-11.

Os resultados são apresentados nas Figuras 4-12 e 4-13, onde se observa que para a condição de substrato à temperatura ambiente, a média das áreas analisadas por EDS mostra a proporção de 38,9 % Fe, 23,8 % Cr, 5,4 % Ni, 2,9 % Mo, 1,7 % Mn, 0,6 % Si.

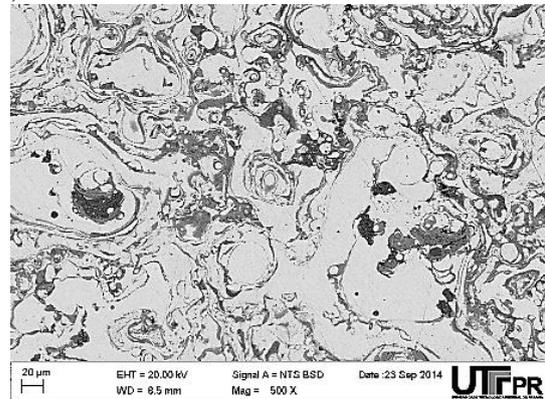
Conforme o Item 2.4, Zhao et al., (2001), também mediram a composição dos elementos químicos para os óxidos formados pela aspersão de um aço duplex (\cong S 31803) pelo processo APS com proteção atmosférica de nitrogênio e substrato à temperatura ambiente. Utilizando-se de um método de maior precisão de medida que o EDS, o WDX, Zhao et al., (2001), concluíram que os óxidos formados possuem uma quantidade superior de Fe em relação ao Cr, Ni e Mo, apresentando-se como óxidos mistos de ferro e demais elementos presentes na liga, não tendo realizado análise para outras temperaturas do substrato.

Figura 4-11: Vista superior do revestimento preparada até lixa #600. a) 150 °C; b) 450 °C; Imagem: MEV.

a) 150 °C.



b) 450 °C.

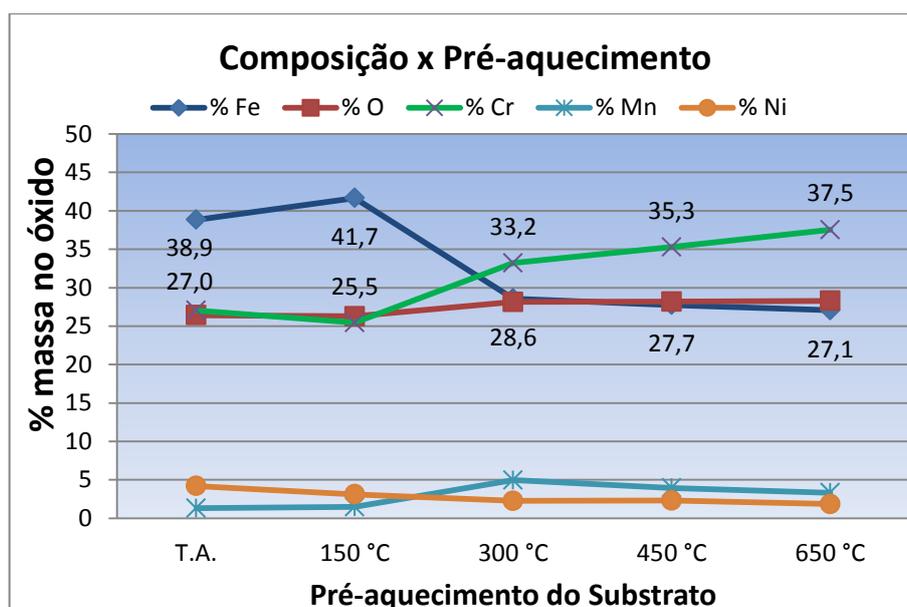


FONTE: O Autor.

Como a conclusão sobre as proporções dos elementos químicos presentes nos óxidos formados com a condição de substrato a temperatura ambiente, analisadas pelo EDS em área e por WDX dos óxidos é a mesma, a análise dos óxidos formados para o substrato nas demais temperaturas de pré-aquecimento utilizando-se de EDS em área deve apresentar confiabilidade.

Observa-se na Figura 4-12, que o Fe e o Cr apresentam-se sempre em maior quantidade na formação dos óxidos da camada com relação aos demais elementos, alterando sua fração em função do pré-aquecimento utilizado no substrato.

Figura 4-12: Influência do pré-aquecimento na composição química dos óxidos formados.



FONTE: O Autor.

O Fe demonstra uma tendência de redução percentual na composição do óxido e o Cr uma tendência de aumento da quantidade presente na formação do óxido em função do pré-aquecimento do substrato. Isto é um indicativo que a atuação do mecanismo 4 de formação dos óxidos, além de alterar a quantidade final dos óxidos formados, pode interferir também na composição química média da lamela em função da temperatura do substrato no momento da aplicação, (ZHAN et al., 2012; ZHAO et al., 2001).

O Ni também participa na formação do óxido, entretanto apresenta menor tendência à oxidação em relação ao ferro e ao cromo. Como a oxidação do níquel ocorre em menor proporção com relação à oxidação do cromo, o níquel pode ampliar sua influência para a formação da microestrutura austenítica nas lamelas pela alteração na relação entre os equivalentes de cromo e níquel.

Observa-se que o oxigênio apresenta uma quantidade relativamente constante nos óxidos formados, independentemente do pré-aquecimento utilizado, modificando-se principalmente a proporção estequiométrica de Fe e Cr presentes nos óxidos.

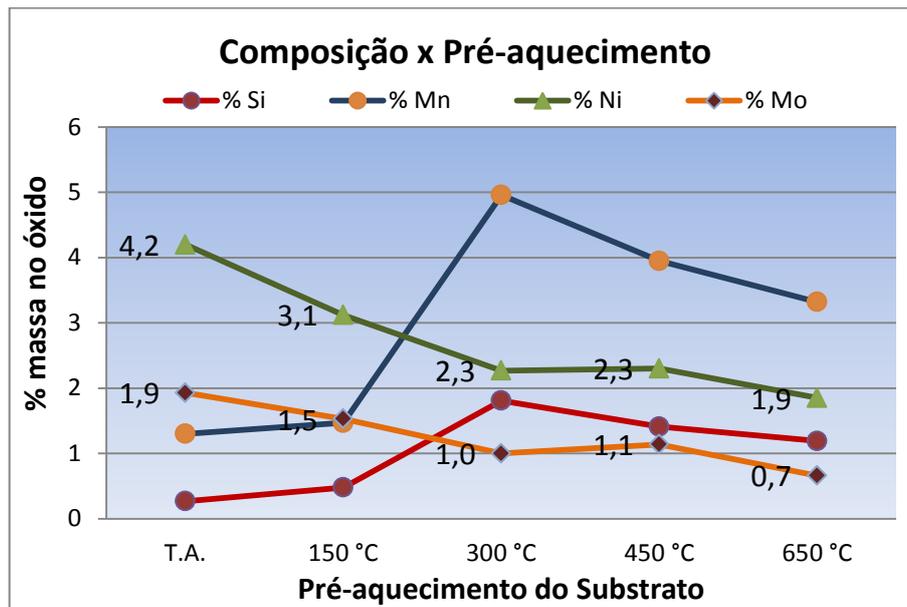
Como os elementos minoritários, níquel, molibdênio, manganês e silício estão presentes nos óxidos com um percentual em massa inferior a 10 % para a escala da Figura 4-12, optou-se por apresentar a variação do percentual em massa presente nos óxidos para estes elementos com ampliação da escala na Figura 4-12 pela elaboração do gráfico sem a demonstração dos elementos majoritários, Fe e Cr.

Para a Figura 4-13, observa-se que o manganês apresenta-se em maior quantidade na camada para temperatura de pré-aquecimento acima de 300 °C, tendo o silício aumentado sua presença média nos óxidos até 1,8 % a 300 °C. Níquel e molibdênio apresentam participação cada vez menor na formação de óxidos conforme se aumenta a temperatura de pré-aquecimento do substrato.

A avaliação da quantidade média aproximada dos elementos presentes nos óxidos por EDS sugere que o pré-aquecimento da superfície do substrato interfere na composição dos óxidos presentes no revestimento em relação à condição com substrato à temperatura ambiente por ampliar a influência do mecanismo 4 de oxidação, também observado por Zhan et al, (2012) em estudos da descarbonetação produzida pela temperatura do substrato na aspersão de WC-Co por APS, desde -196 °C até a temperatura ambiente.

Assim, pode-se esperar que uma modificação na relação Cr_{eq}/Ni_{eq} ocorra para as panquecas do revestimento em função do pré-aquecimento do substrato utilizado. Isto pode refletir diretamente na fração formadas das fases ferrita e austenita, sua micro dureza e estabilidade química ao meio corrosivo avaliado.

Figura 4-13: Variação para a quantidade minoritária dos óxidos presentes x pré-aquecimento.



FONTE: O Autor.

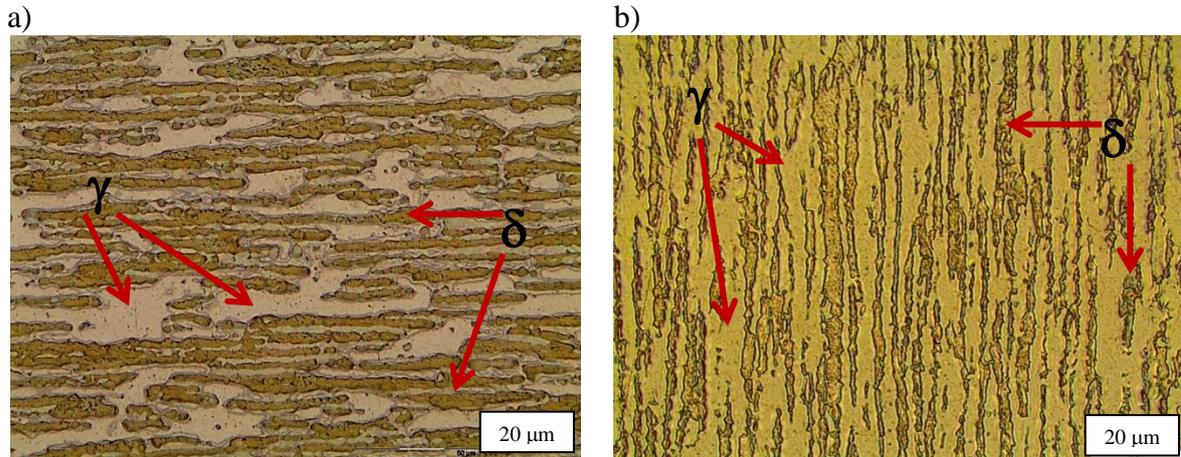
4.5 Efeitos na Microestrutura do Revestimento.

4.5.1 Microestrutura do Arame AF 2209.

A Figura 4-14 mostra as microestruturas longitudinais austeno-ferrítica do arame AF 2209 utilizado como material de revestimento. Observa-se na Figura 4-14 a. ou b. a formação alongada das fases ferrita δ (bege escuro) e austenita γ (rosado em a. e amarelo ouro em b.), característico do processo de fabricação do arame AF2209.

O tamanho das fases ferrita e austenita ao longo da espessura do arame encontram-se entre 5 e 10 μm e as fases apresentam-se como “veios” praticamente contínuos ao longo da seção longitudinal do arame com comprimento superior a 50 μm . Através da análise de imagem das metalografias com ataque metalográfico e uso do *software* AnaliSys, obteve-se uma proporção aproximada de **33 % da fase ferrita e 67% da fase austenita** presentes no estado inicial do arame de AF 2209, que corresponde ao valor estimado pela Tabela 3-1 e melhor observado através do ataque utilizado na Figura 4.14 b.

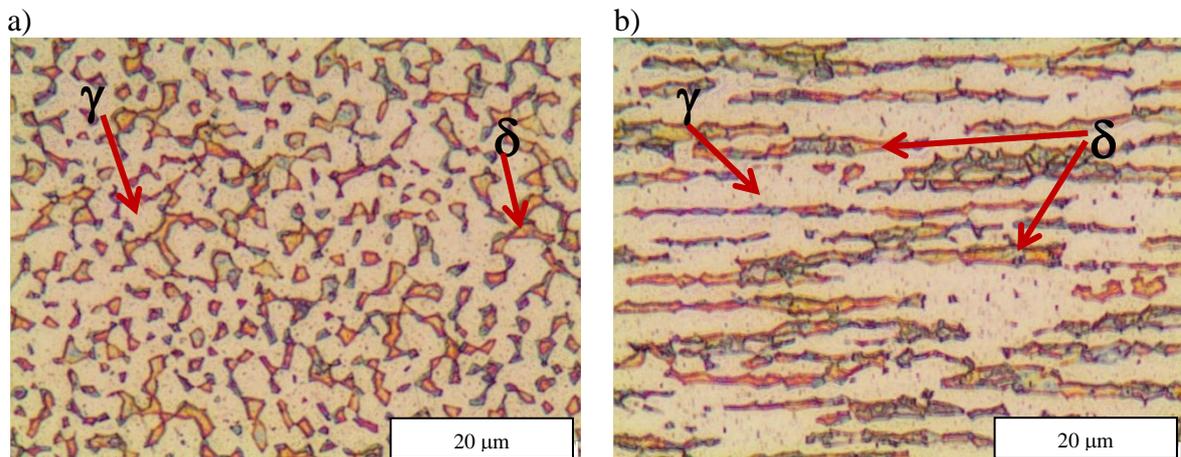
Figura 4-14: a) Seção longitudinal do arame de AF2209 (ataque KOH, 20% - 6V e 30 segundos);
b) Ataque com NaOH, 10% - 6V e 30 segundos).



FONTE: O Autor.

A Figura 4-15 apresenta as microestruturas transversal e longitudinal do arame AF2209 após tratamento térmico a 475 °C por 12 horas. A fase ferrita é atacada preferencialmente à fase austenita com a utilização dos reagentes metalográficos de KOH ou NaOH. Como o tamanho das fases presente no arame é refinado, não foi possível identificar qualquer formação de precipitados por microscopia ótica.

Figura 4-15: a) 2209-T (475 °C – 12 horas), Ataque KOH 10N, 5V 30 segundos; b) Idem – posição longitudinal.



FONTE: O Autor.

4.5.2 Ataque Metalográfico nos Revestimentos.

As Figuras 4-16 e 4-17 apresentam de forma sequenciada para as amostras T.A., 150 °C, 300 °C, 450 °C e 650 °C as metalografias sem ataque e com ataque das camadas depositadas, respectivamente. É possível observar uma redução contínua na formação dos “vazios entre lamelas”, indicadas para a Figura 4.16 a. e b. (vide setas) que diminuem em quantidade e intensidade em c., d., e., f. A determinação quantitativa de óxidos e poros apresentada na Figura 4-8 foram obtidas pelas imagens de microscopia ótica.

Para a Figura 4-16, as imagens são apresentadas com ampliações em 200 x para uma observação ampla do revestimento. Ampliações em 400x e 500x podem ser comparadas entre as Figuras 4-10 e 4-18.

A Figura 4.16 d. apresenta para amostra com pré-aquecimento a 450 °C uma interface entre substrato e revestimento sem destacar-se da superfície devido a tensões residuais entre a camada depositada e o substrato após o corte metalográfico, conforme indicado pela norma ASTM E1920. Mesmo nesta condição, o ensaio de adesão do revestimento não confirmou maior adesão da camada com o substrato.

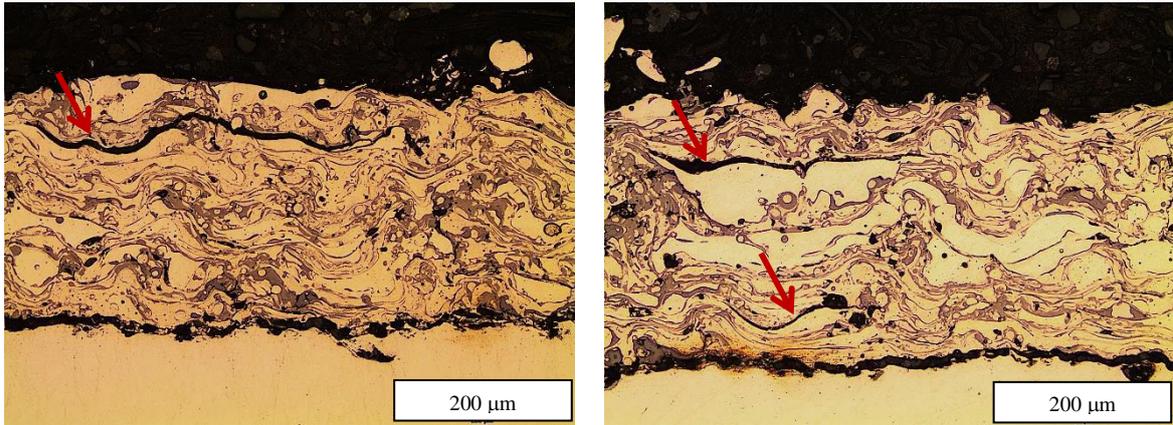
A microscopia ótica dos revestimentos sem ataque apresentam os mesmo resultados já indicados pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura que fornece maior resolução na visualização da distribuição de óxidos, poros, fragmentos e panquecas, mesmo para pequenas ampliações, Figura 4-10.

Destaca-se para a Figura 4-16 f., o espalhamento obtido pelas panquecas formadas, ausência da formação dos “vazios entre panquecas”, uma visível redução de porosidade, de modo similar à apresentada para a Figura 4-10 e., considerando tratar-se de métodos diferentes de microscopia.

A Figura 4-17 tem o objetivo de demonstrar que conforme relatado por Murakami; Okamoto e Miyamoto, (1989), o ataque metalográfico para revestimentos por aspensão térmica são de difícil execução. Foram utilizados vários reagentes metalográficos obtidos na bibliografia (Tabela 3-4) em repetidas tentativas de se encontrar o reagente e parâmetros adequados, variando-se o tempo e/ou tensão de ataque no caso dos reagentes eletrolíticos.

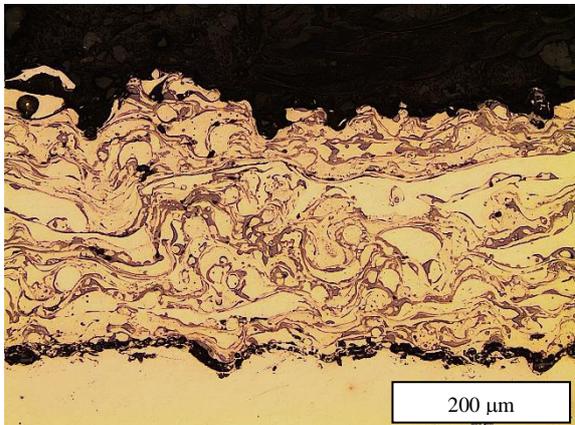
Entretanto, nenhum conseguiu apresentar de forma individualizada a microestrutura para ferrita δ , facilmente identificada no ataque para o arame de AF 2209, Figura 4-14. A maioria dos reagentes apresentam ataques heterogêneos, onde algumas panquecas revelam parcialmente sua microestrutura e outras são indiferentes ao ataque.

Figura 4-16: Seção transversal para as camadas sem ataque metalográfico e pré-aquecimento para: a) T. A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d) 450 °C; e) 650 °C; f) 650 °C.

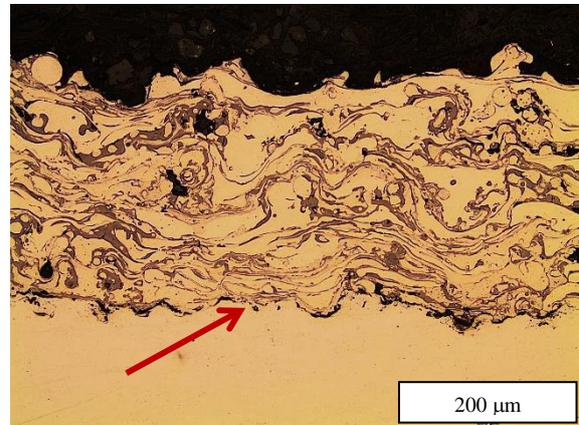


a) T.A.

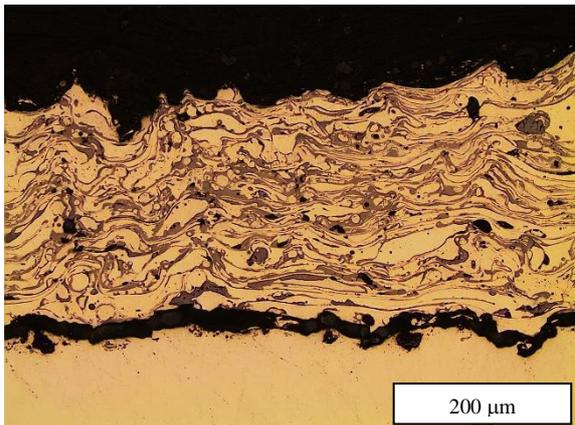
b) 150 °C.



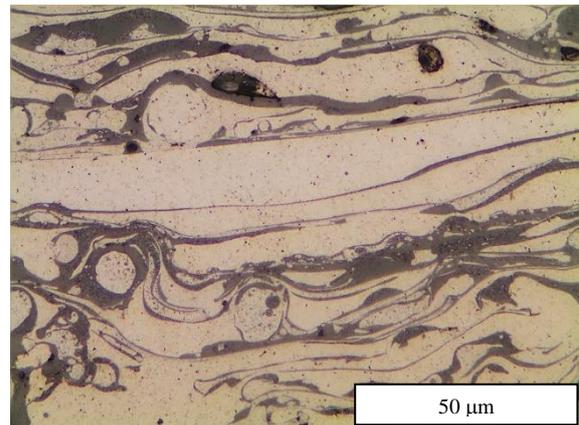
c) 300 °C.



d) 450 °C.



e) 650 °C.



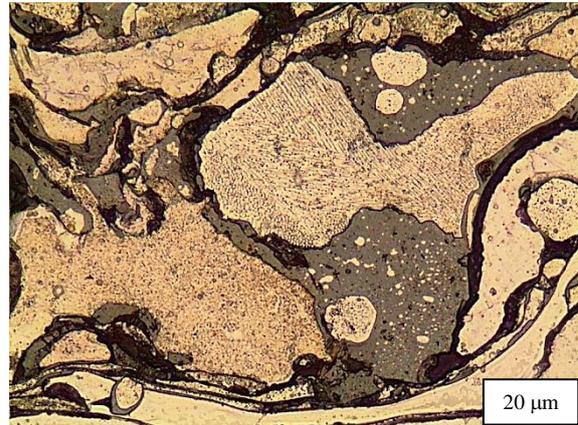
f) 650 °C.

FONTE: O Autor.

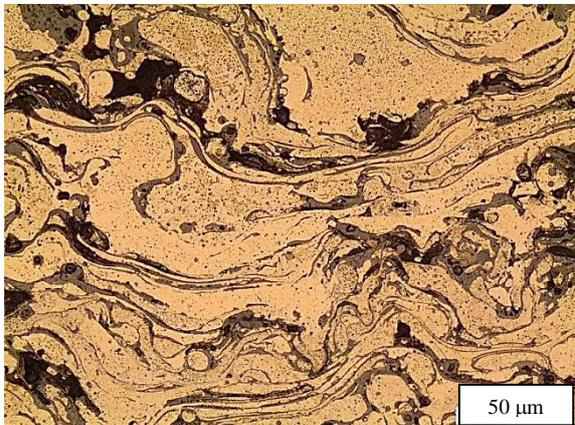
Figura 4-17: Micrografia das camadas para diferentes reagentes e pré-aquecimento em; a) T.A.; b) – c) – d) 150 °C; e) 300 °C; f) 450 °C.



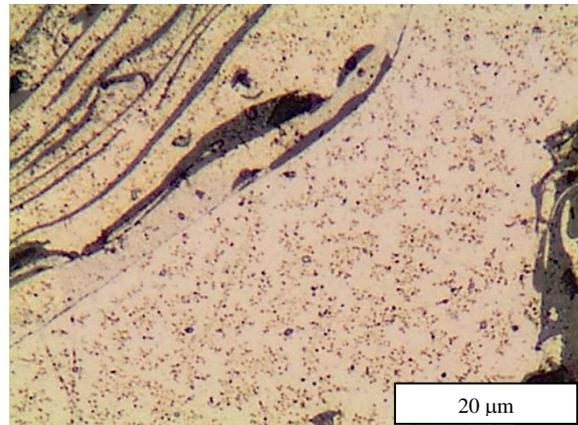
a) T.A. – HNO₃ 30% 4V 20s.



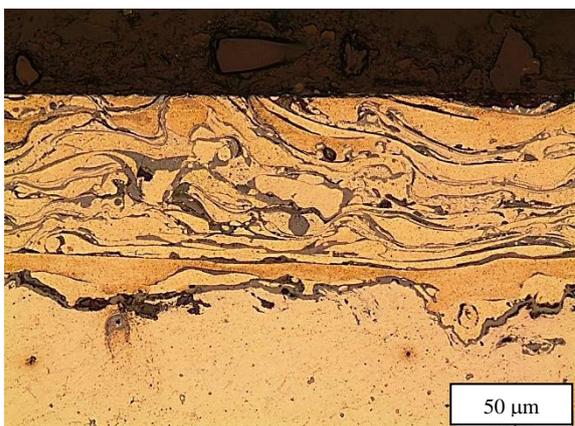
b) 150 °C – Sulfúrico 4V, 45s.



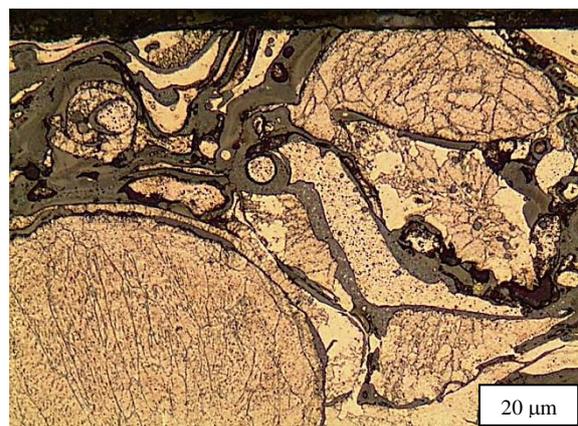
c) 150 °C – Kalling, 120s.



d) 150 °C – Kalling, 60s



e) 300 °C – Murakami 30s. 5V.



f) 450 °C – Vilela 30s. 5V.

FONTE: O Autor.

Todos os reagentes diferenciaram as fases ferrita e austenita no arame AF 2209 com ou sem tratamento térmico, mas para a camada revestida o que melhor revela a microestrutura das lamelas sem ainda diferenciar as fases presentes e com um ataque heterogêneo é o ácido nítrico eletrolítico, 4 a 7 V de 15 a 30 segundos, Figura 4-17 a.

Outra dificuldade na realização do ataque metalográfico é a completa remoção de resíduos do ataque, seja os produtos de corrosão, o reagente ou o álcool (em alguns casos água), utilizados para interromper o ataque. Como as microestruturas das panquecas são muito pequenas, com tamanho celular na ordem de $\sim 1,0 \mu\text{m}$, qualquer resíduo de solução já pode dificultar a visualização.

A utilização de ácido nítrico eletrolítico pode revelar bem a microestrutura celular das lamelas. Entretanto, para a fase ferrita, considerando esta em tamanho muito reduzido e distribuído no interior da lamela, quando ocorre o ataque pelo ácido nítrico na lamela, a ferrita existente provavelmente já terá sido dissolvida, restando a fase austenita para visualização.

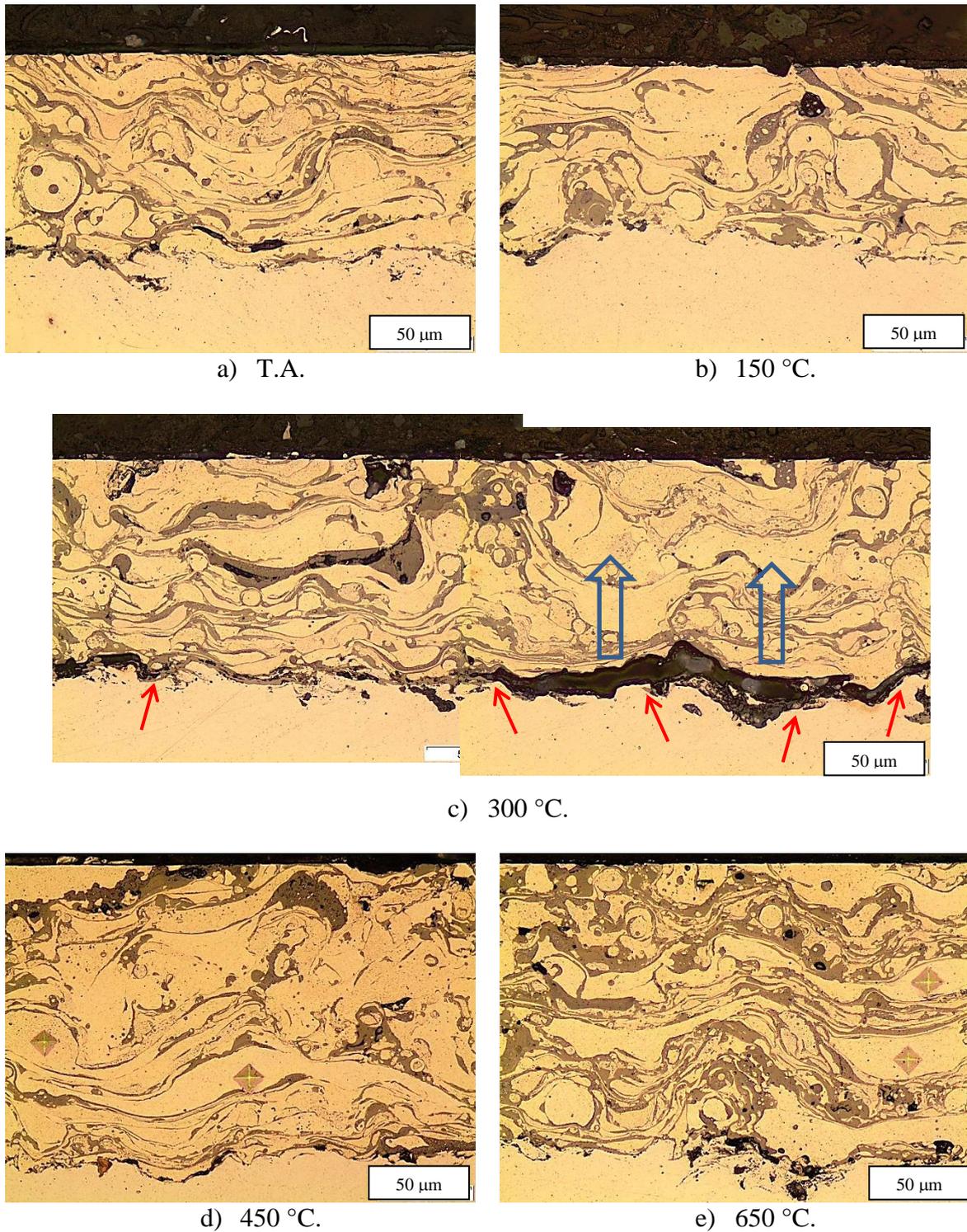
O reagente de Kalling, Figura 4-17 d. aparenta atacar com nitidez a ferrita, não é eletrolítico, indicando a possível distribuição da ferrita nas panquecas do revestimento na forma de partículas muito reduzidas e bem distribuídas ao longo do volume da lamela, algumas com maior concentração destes pontos que outras. Neste tamanho tão reduzido e de forma bem distribuída, mesmo identificada, a ferrita facilmente se confunde com os óxidos intra-lamelares.

A Figura 4-18 mostra que após o tratamento térmico a $475 \text{ }^\circ\text{C}$ pelo período de 12 horas, nenhuma camada apresenta desprendimento do substrato (parcial para $300 \text{ }^\circ\text{C}$), indicando ter ocorrido um possível alívio de tensões antes do corte metalográfico, diferente da Figura 4-16, cujo alívio ocorreu após o corte metalográfico, ASTM E1920-03.

Foram retiradas amostras dos revestimentos obtidos em chapas de $100 \times 50 \times 3 \text{ mm}$ para análise por DRX antes e após o tratamento térmico, comparando-se os resultados obtidos. Antes da difração a superfície foi preparada com redução da espessura da camada em até $100 \mu\text{m}$ e retiradas novas amostras para metalografia após o tratamento térmico.

Para a Figura 4-18 e., comparada à Figura 4-18 a., visualmente se observa o maior percentual de óxidos formados entre as panquecas e ausência de “vazios entre panquecas”. O tratamento térmico não modifica a proporção de óxidos e poros formados nem a forma e distribuição das panquecas e detritos formados durante o processo de aspersão, podendo-se comparar também com as Figuras 4-10 e 4-16.

Figura 4-18: Micrografias obtidas após tratamento térmico das camadas x pré-aquecimento; a) T.A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d) 450 °C; e) 650 °C.



FONTE: O Autor.

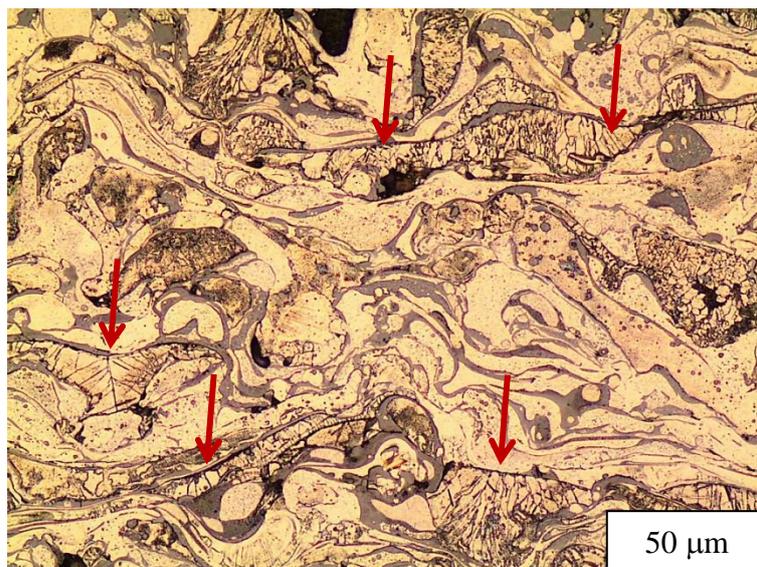
4.5.3 Microestrutura dos Revestimentos.

Conforme Murakami e Okamoto, (1989), materiais depositados por aspensão térmica apresentam dificuldade na realização do ataque metalográfico e revelação das microestruturas das panquecas (observado para Figura 2-16 a.). Nesta condição, as lamelas sofrem ataque em diferentes intensidades. Enquanto algumas não sofrem ataque, outras são sobre atacadas, e algumas lamelas sofrem ataque parcial, Figuras 4-17 e 4-19.

As setas na Figura 4-19 indicam lamelas que apresentam um crescimento de microestrutura com característica de aparência “colunar” ou “bloco”. A utilização de ataque com ácido nítrico eletrolítico não permitiu diferenciar a formação de fases ferrita e austenita, somente os contornos do crescimento “colunar” presentes nas panquecas solidificadas. Também não é evidenciada por metalografia e microscopia ótica a presença de outras fases, mesmo utilizando-se a máxima ampliação possível em 2.000x.

Algumas panquecas da Figura 4-19 chamaram a atenção para o que se observava como sendo apenas resíduo do ataque ou mesmo do álcool utilizado na interrupção e limpeza posterior. Observando-se melhor estas panquecas que aparentemente não sofreram ataque metalográfico, pode-se constatar que ocorre o crescimento de uma microestrutura diferente das panquecas que reagem rapidamente ao ataque metalográfico com ácido nítrico com microestrutura “colunar”, para as “sem ataque”.

Figura 4-19: Seção transversal da amostra com pré a 300 °C. Panquecas com crescimento em “blocos” (setas).



Pré-aquecimento 300 °C, ácido nítrico 30%, 5 V, 15 segundos.

FONTE: O Autor.

Na Figura 4-20 obteve-se um melhor ataque para uma panqueca que demonstra a existência de duas microestruturas formadas em diferentes lamelas. Uma apresenta a característica de crescimento em “bloco” (círculo tracejado) e outra com característica de um crescimento celular, cujo tamanho pode ser comparado à microestrutura obtida por Elmer; Eagar e Allen, (1990), Figuras 2-18 a.

A existência de uma refinada microestrutura celular indica que a taxa de resfriamento obtida no processo chama arame é equivalente ou superior às obtidas em processos de soldagem laser ou feixe de elétrons com elevada velocidade de soldagem ou baixo calor imposto ($10^6 - 10^8$ °C/s).

Esperava-se a formação de uma microestrutura com característica duplex para as lamelas, podendo-se variar a quantidade das fases ferrita e austenita em função do pré-aquecimento utilizado. A presença das fases δ e γ somente foi possível constatar por difração de raios-X e pela análise de microscopia de força magnética, pois a espessura das fases é da ordem de 500 nm.

A taxa de resfriamento da partícula deve afetar diretamente a fração das fases ferrita e austenita, onde a formação preferencial para maiores taxas é para a fase ferrita. Entretanto, para que isto ocorra, a fase ferrita deve iniciar a solidificação antes da fase austenita, e a partir do líquido existente crescer na interface sólido/líquido até a completa solidificação para depois se transformar na fase austenita, (Item 2.9.1).

Figura 4-20: Micrografia da amostra a T.A., apresentando panquecas com crescimento em “bloco” (círculo tracejado) e outra com refinamento da microestrutura (círculo contínuo).



Amostra T.A., ácido nítrico 30%, 5 V, 15 segundos..

FONTE: O Autor.

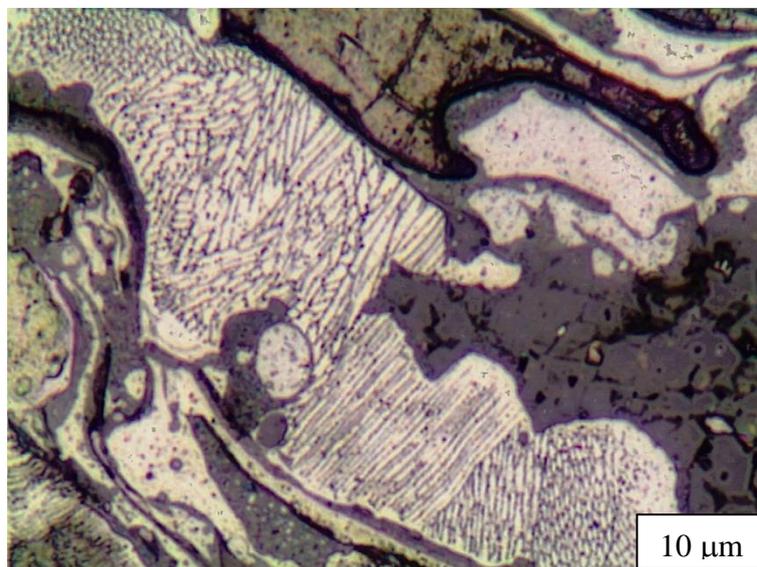
No caso da microestrutura celular observada, Figura 4-20, o reduzido tamanho da célula aumenta a quantidade de contornos, o que favorece a nucleação e transformação da fase ferrita para a fase austenita, para uma solidificação iniciada pela fase ferrita.

Para elevadas taxas de resfriamento além de refinar amplamente a microestrutura, também favorecem a ocorrência do super-resfriamento térmico, onde para ligas com composição próximas ao ponto tríplice do diagrama ternário, a fase inicial de solidificação pode ser alterada, iniciando-se pela fase austenita (transformação peritética com supressão da fase sólida primária), conforme Padilha e Guedes, (2004).

A microscopia ótica não permite determinar ao certo qual das duas fases iniciou a solidificação, tendo ocorrido posterior transformação de fases ($\delta \rightarrow \gamma$), ou partição dos elementos durante a solidificação inicial de uma fase austenita super resfriada e concluindo-se com a fase ferrita intercelular.

Entretanto, os resultados obtidos pela microscopia ótica proporcionaram a clara identificação de panquecas com uma microestrutura mais grosseira, em “blocos” ou “colunar”, e uma microestrutura celular muito refinada, indicando elevadas taxas de resfriamento nas panquecas, Figura 4-21, comparada à obtida na Figura 2-18 a.

Figura 4-21: Micrografia da amostra a 450 °C: apresenta refinada microestrutura celular.



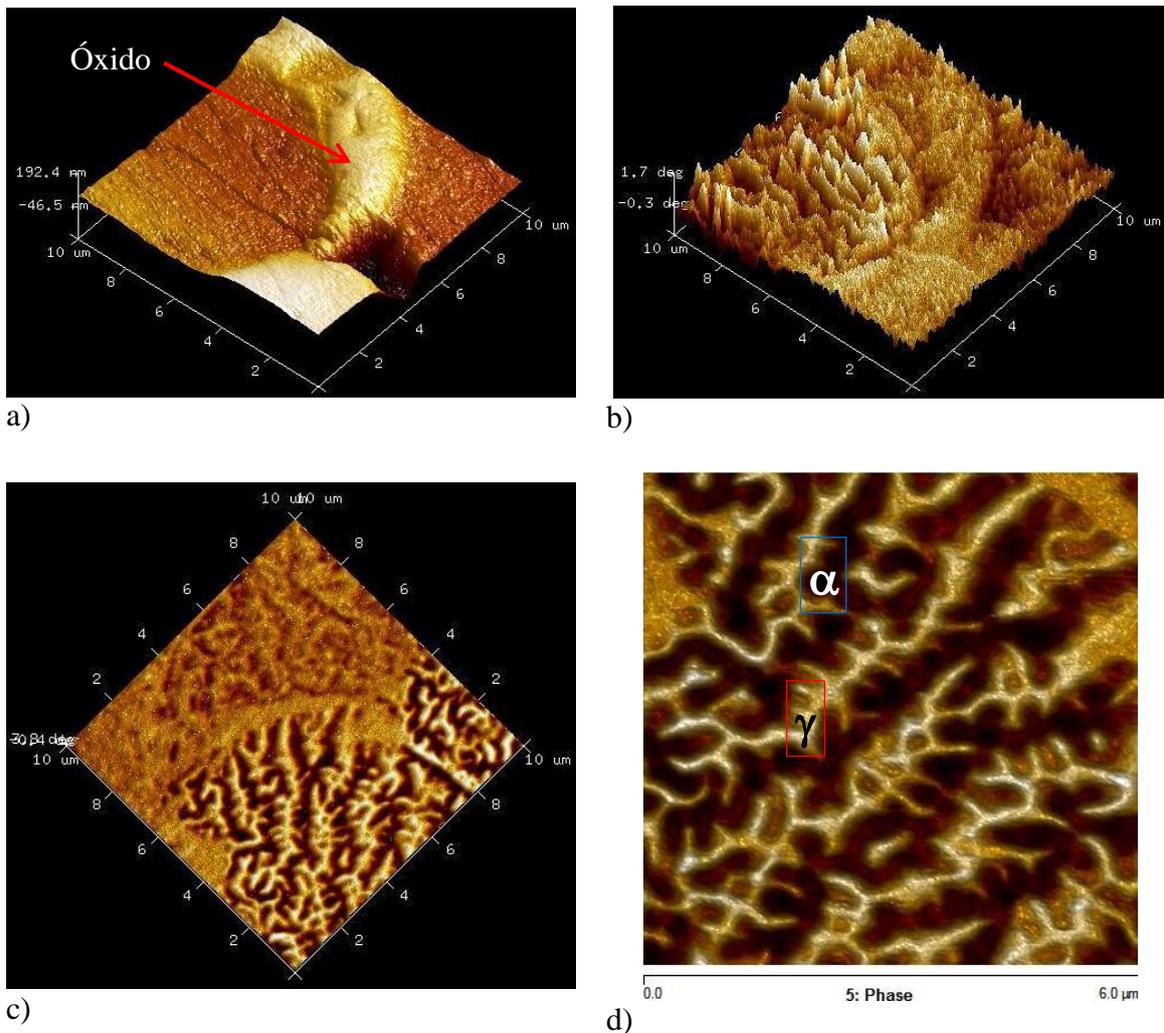
Pré-aquecimento 450 °C, ácido nítrico 30%, 5 V, 15 segundos.
 FONTE: O Autor.

4.5.4 Microscopia de Força Magnética.

Após os resultados por microscopia ótica indicarem a formação de uma refinada microestrutura celular, não sendo possível visualizar de forma distinta as fases ferrita e austenita dentro das lamelas mesmo após ataque metalográfico, utilizou-se da propriedade ferromagnética da fase ferrita e paramagnética da fase austenita para obtenção de imagem por microscopia de força magnética, Figura 4-22.

A fase clara na Figura 4-22 a. indica uma fase paramagnética, a fase óxido, que não apresenta propriedade magnética com a mesma intensidade observada da fase ferrita (escura) que atrai a sonda de varredura, produzindo os vales observados na Figura 4-22 b.

Figura 4-22: a) AFM 3D para superfície para amostra a T.A., modo de contato; b) modo de força magnética; c) MFM 3D pré-aquecimento a 300 °C, modo magnético; d) ampliação de c).



FONTA: Amostra obtida pelo Autor e imagem obtida por MFA e MFM pelo Laboratório de Filmes Finos – LFF, USP.

Pode-se observar um crescimento “dendrítico desordenado”, não sendo possível comparar com um crescimento dendrítico “colunar” ou equiaxial, entretanto ocorre a formação de braços secundários neste crescimento desordenado. Aplicando a Equação 1 e considerando uma distância média de 0,5 μm para uma composição majorada de 0,03 %p C do arame de AF2209, obtém-se uma taxa de resfriamento na ordem de $4,8 \times 10^{10}$ K/s.

Obviamente este resultado apresenta-se superestimado, conforme sugerido por Murakami et al., (1989), a Equação 1 foi desenvolvida utilizando-se taxas de resfriamento muito menores e considera o efeito combinado apenas para o carbono, (Item 2.6).

Entretanto, mesmo não existindo plena convicção da real taxa de resfriamento ocorrida no processo, a imagem por MFM, Figura 4-22 d., fornece a convicção que somente uma taxa de resfriamento na ordem de grandeza das taxas de resfriamento sugeridas no Item 2.6 é capaz de produzir de forma intercalada as fases ferrita e austenita com espessura sub micrométrica presentes em uma refinada microestrutura celular

A microestrutura da Figura 4-22 d., em nada se assemelha as obtidas em processos tradicionais de fundição e/ou soldagem, onde a austenita formada nucleia a partir da fase ferrita já solidificada a partir dos contornos de grão (alotriomórfica), posteriormente em placas (Widmanstätten) e por último como austenita intergranular (acicular), Item 2.9.1.

4.6 Efeitos na Fração das Fases Ferrita e Austenita.

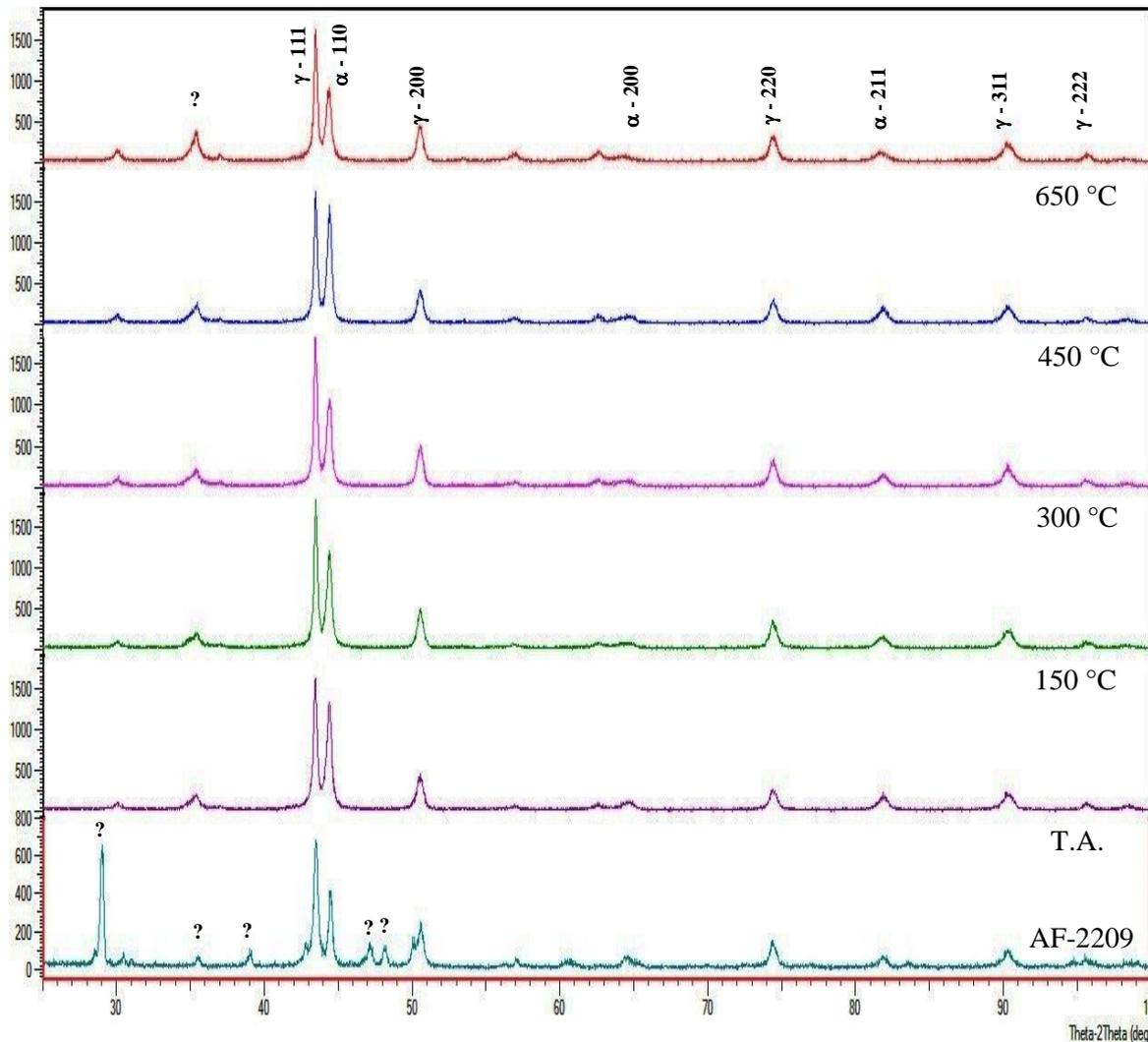
4.6.1 Difratomia de raios-X.

A Figura 4-23 apresenta os picos de difração por raios-X de forma comparativa para o material de referência AF 2209 e os revestimentos conforme o pré-aquecimento.

O espectro do AF 2209 apresenta-se semelhante aos obtidos por Londoño, (1997), e Stocco, (2011) para γ (111) a $43,5^\circ$ e α (110) a $44,5^\circ$ e para a intensidade relativa dos ângulos de difração 2θ em α (200) a 65° , γ (220) a 74° e α (211) a 82° todos com menor intensidade, conforme Figura 2-31, Item 2.9.6.

Os picos do arame AF 2209 estão bem definidos para as fases austenita a $43,47^\circ$ (111) e ferrita $44,67^\circ$ (110) com intensidade relativa maior para a fase austenita ($\cong 700$ cps) em relação à fase ferrita ($\cong 400$ cps). A avaliação direta dos difratogramas dos revestimentos depositados indica que o arame de aço inoxidável duplex aplicado como revestimento mantém presente na microestrutura as fases ferrita e austenita.

Figura 4-23: Comparativo entre os difratogramas do material de referência AF2209 e os revestimentos conforme pré-aquecimento do substrato.



FONTE: O Autor.

O espectro do arame apresenta um pico bem definido a 29° para o qual foi identificado como sendo a massa de fixação do arame ao suporte previamente à realização do DRX, não tendo influência direta na proporção dos picos de ferrita e austenita.

Como $\frac{1}{4}$ da camada é composta pelos óxidos formados durante o trajeto e deposição das partículas, esperava-se que nos resultados da difração de raios-X surgissem picos para os óxidos presentes. Entretanto, Zhao et al., (2001), realizaram a aspersão de um aço inoxidável duplex (\cong S31803) por APS onde também não foram identificados os picos de óxidos bem definidos no difratograma, limitando-se a um pico de baixa intensidade sugerido como sendo $(\text{Fe,Cr}).\text{Fe}_2\text{O}_4$ e concluindo que os óxidos formados apresentam-se como óxidos mistos de ferro e demais elementos presentes na liga, (Item 2.4).

Sugere-se que os óxidos formados e incorporados ao revestimento não possuam estrutura cristalina de longo alcance bem definida, estando numa condição amorfa, o que dificulta a ocorrência de picos de difração na análise por raios-X.

Para os picos de difração registrados no ângulo 2θ em 39° , 47° e 48° indicados como (??), e observados somente para o arame de AF2209, sugere-se a existência de fase sigma, conforme resultados obtidos por Stocco, (2011) obtidos pelo envelhecimento (870°C por 60 minutos) do aço inoxidável duplex AF2205 e comparados com o cartão ICDD – 00-05-0707. Estes picos não se repetem em nenhuma das camadas aspergidas.

Os picos de difração para as fases ferrita e austenita sofrem uma pequena variação em suas intensidades relativas em função do pré-aquecimento do substrato, o que é melhor observado após serem calculadas as frações das fases existentes em função de suas intensidades relativas, no próximo tópico.

4.6.2 Fração das Fases Ferrita e Austenita antes e após Tratamento Térmico.

A análise de raios-X foi repetida para todas as amostras revestidas, extraindo-se as camadas do substrato com uso de um estilete antes de realizar a difração. Os resultados apresentaram-se praticamente idênticos aos anteriores, do qual se conclui que não ocorre interferência do substrato durante o ensaio de difração, pois a profundidade de penetração dos raios-X é considerada menor que $10\ \mu\text{m}$, conforme Zhan et al., (2012) e Apêndice C.

Utilizando os resultados obtidos dos picos de difração para γ (111) a $43,5^\circ$ e α (110) a $44,5^\circ$, aplica-se a equação de Gonzalez, et. al., (1992), Equações 5 e 6, para determinar a quantidade das fases austenita e ferrita presentes conforme os difratogramas obtidos, sendo os resultados apresentados na Figura 4-24.

$$C_\alpha = \left(1 + 1,25 \frac{I_{(111)\gamma}}{I_{(110)\alpha}}\right)^{-1} \quad \text{Equação 5}$$

$$C_\gamma = 1 - C_\alpha \quad \text{Equação 6}$$

A quantidade de ferrita δ determinada pela difração de raios-X para o arame de AF2209 foi de **31,3 % δ** , cujo valor encontra-se muito próximo ao determinado experimentalmente pela análise de área das fases, obtida por microscopia ótica em **33 % δ** e com o valor calculado inicialmente na Tabela 3-1, em **32,6 % δ** .

Observa-se inicialmente que à condição de aspersão com substrato a T.A., a fração da fase ferrita aumenta de 31,3 % presente no arame para 39,3 % de ferrita no revestimento (variação de 25,5 %). Para o processo de aspersão com o substrato na condição T.A., a taxa de resfriamento obtida é maior que a do processo de fabricação do arame de AF2209, o que reduz a transformação de fase no estado sólido ($\delta \rightarrow \gamma$).

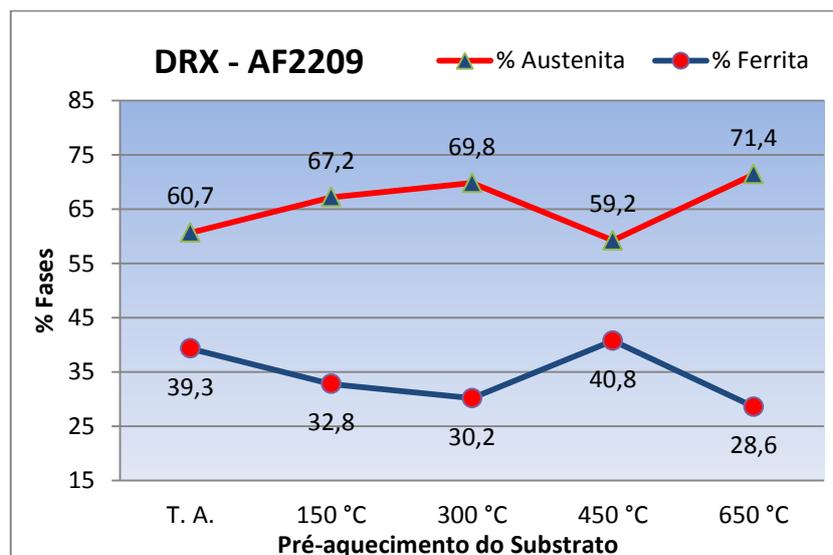
O pré-aquecimento do substrato demonstra uma tendência de redução na quantidade da fase ferrita desde **39,3 % δ** na condição T.A. até **28,6 % δ** a 650 °C. Ou seja, uma redução de 27,2 % da fase ferrita com respectivo aumento da fase austenita.

Entretanto esta tendência sofre uma inversão à temperatura de pré-aquecimento do substrato em 450 °C, favorecendo novamente a formação da fase ferrita. Deve-se recordar que a formação das fases ferrita e austenita nos aços inoxidáveis sofre influência de diferentes fatores como tamanho de grão, relação entre os equivalentes de cromo e níquel e a taxa de resfriamento sofrida desde o início da solidificação, Itens 2.6 e 2.9.1.

É importante a manutenção da proporção entre as fases, pois *elevados teores de ferrita causam fragilidade e maior nível de dureza, enquanto a ausência desta fase causa perda de resistência à fissuração em corrosão sob tensão*, conforme Item 2.7.

Ao elevar a temperatura de pré-aquecimento do substrato, a taxa de resfriamento é reduzida, o que proporciona maior tempo de transformação de fase ($\delta \rightarrow \gamma$), diminuindo a quantidade de ferrita na camada até 30,2 % no pré-aquecimento a 300 °C.

Figura 4-24: Variação da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas com AF2209 em função do pré-aquecimento do substrato.



FONTE: O Autor.

Ao atingir a temperatura de transição do substrato em 450 °C, conforme relatado nos Itens 2.2, 2.3, 2.5 e 2.9.1, a taxa de resfriamento aumenta devido a mudança na morfologia “fragmentada” para “disco”, o que promove menor tempo de transformação de fase $\delta \rightarrow \gamma$, elevando novamente a quantidade da fase ferrita no revestimento para 40,8 %.

Conforme Christoulis et al., (2008), para temperaturas acima da temperatura de transição, a taxa de resfriamento diminui com a elevação da temperatura do substrato, o que corrobora com a redução da fase ferrita para 28,6 % com o substrato a 650 °C.

Observa-se que a 450 °C de pré-aquecimento, além de se obter uma boa relação entre as quantidades de fases ferrita e austenita 41:59, a camada apresenta porosidade próxima a 3%, sendo $\frac{1}{4}$ da camada constituída de óxidos formados pelos mecanismos identificados no item 2.4, principalmente o mecanismo 4.

Outra importante variável capaz de modificar o percentual das fases formadas é a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ devido à oxidação seletiva dos elementos de liga. Através das Figuras 4-12 e 4-13, observou-se que os principais elementos formadores das fases ferrita e austenita, cromo e níquel respectivamente, têm comportamentos opostos devido a influência do pré-aquecimento do substrato.

Enquanto o cromo aumenta sua participação quantitativa na formação dos óxidos, o níquel reduz, de modo que com o substrato à T.A., na média tem-se presente nos óxidos formados (27 % Cr e 4,2 % Ni), e a 650 °C esta relação muda para (37,5 % Cr e 1,9 % Ni).

O aumento na quantidade de cromo presente nos óxidos indica uma redução deste elemento ferritizante na composição química das panquecas. Isto reduz a relação Cr / Ni e favorece a formação da fase austenita. Entretanto, não se aplica a relação Cr / Ni de modo direta, mas sim a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ considerando-se os efeitos equivalentes dos outros elementos de liga na formação das fases ferrita e austenita, conforme Equações 2 e 3.

Outros dois importantes elementos que influenciam a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ são o molibdênio e o manganês, ferritizante e austenitizante, respectivamente, com índices de multiplicação de 1,0 e 0,5 nas equações 3 e 4, ou seja, o molibdênio tem o dobro de efeito ferritizante em relação ao efeito austenitizante do manganês.

O molibdênio reduz sua participação quantitativa na formação dos óxidos em função do pré-aquecimento do substrato, enquanto o manganês aumenta, de modo que com o substrato à T.A., na média tem-se presente nos óxidos formados (1,9 % Mo e 1,3 % Mn), e a 650 °C esta relação muda para (0,7 % Mo e 3,32 % Mn).

Ou seja, o molibdênio é pouco oxidado durante a aspersão mesmo para substrato pré-aquecido, aumentando sua participação na determinação da relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, inclusive pelo índice multiplicador ser o dobro em relação ao manganês, que sofre forte oxidação durante a aspersão ampliado pelo pré-aquecimento do substrato e tendo seu efeito austenizante reduzido na posterior solidificação das panquecas.

Deste modo a avaliação da influência da oxidação da partícula na modificação dos equivalentes de cromo e níquel para as panquecas foi realizada depois de obtidos os resultados da composição química nas panquecas em função da temperatura do substrato e comparados aos resultados da Figura 4-24.

4.6.3 Comparação com os Aços AISI 308LSi e ER312.

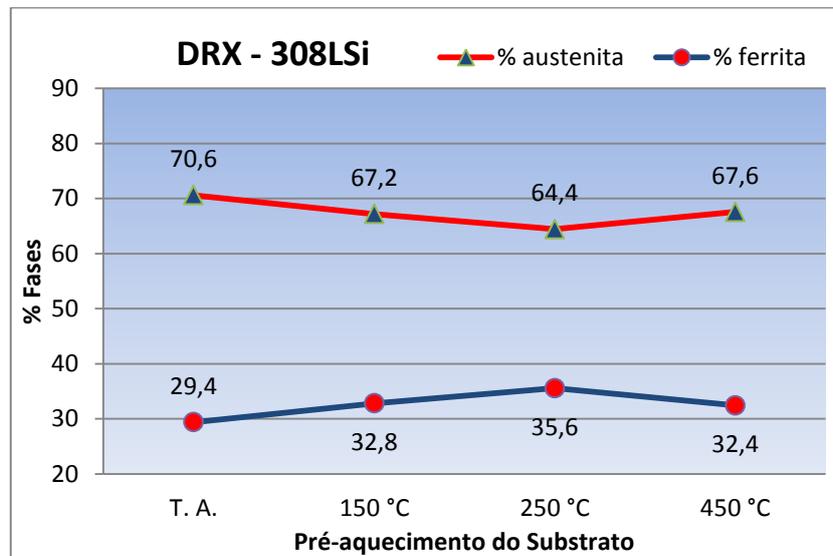
Conforme descrito no Item 3.3.2, também foram realizadas as aspersões de outros dois aços inoxidáveis, um austenítico (AISI 308LSi) e outro duplex, sem molibdênio e com maior quantidade de ferrita δ no arame (ER312), de modo que seus resultados na proporção das fases em função do pré-aquecimento do substrato auxiliem na comparação.

Observa-se o comportamento do revestimento obtido com uso do arame em aço inoxidável austenítico AISI308LSi, o qual apresenta um forte aumento na quantidade da fase ferrita (29,4 %) para aspersão à temperatura ambiente, em relação à quantidade inicial do arame com 3,1 % de ferrita, Figura 4-25.

Entretanto o aço inoxidável austenítico não apresenta grande alteração na quantidade formada das fases ferrita e austenita em função do pré-aquecimento do substrato, mantendo certa estabilidade ($\cong 30:70$) até a temperatura do substrato em 450 °C.

A Figura 4-26 apresenta o efeito do processo de aspersão no arame de E.R.312 em função do pré-aquecimento do substrato. Ocorre inversão do efeito observado para o aço austenítico AISI 308LSi, mas similar ao resultado do AF2209. A fase ferrita apresenta redução de sua quantidade (com pré-aquecimento a 150 °C) em relação à aspersão a temperatura ambiente, sendo o efeito do pré-aquecimento do substrato pouco influente na quantidade total das fases formadas mantendo as proporções das fases próximas a 50:50.

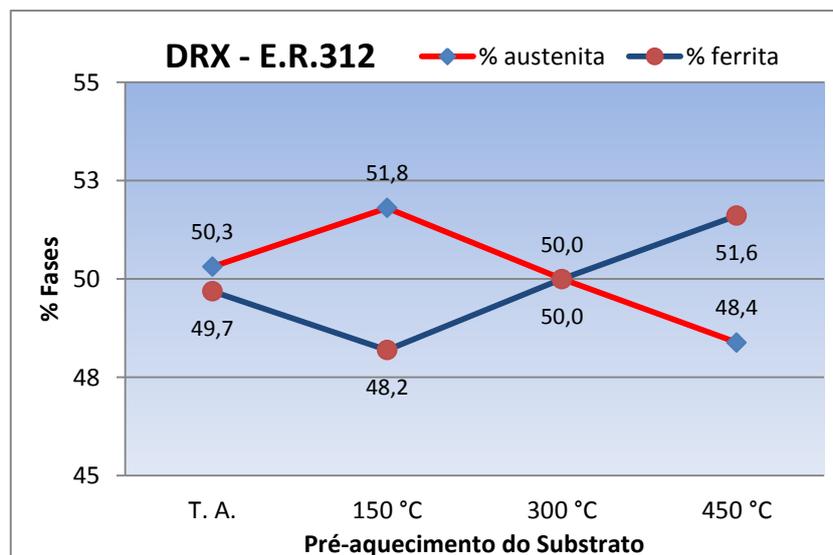
Figura 4-25: Variação da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas de AISI 308LSi em função do pré-aquecimento do substrato.



FONTE: O Autor.

O ER312 não possui Mo (forte formador de ferrita e pouco oxidado na aspersão), Anexo C. Isto parece favorecer a redução inicial da quantidade de ferrita do arame (54,8 %) em relação ao revestimento, pois o Cr oxidado não será balanceado pelo Mo.

Figura 4-26: Variação da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas de ER312 em função do pré-aquecimento do substrato.

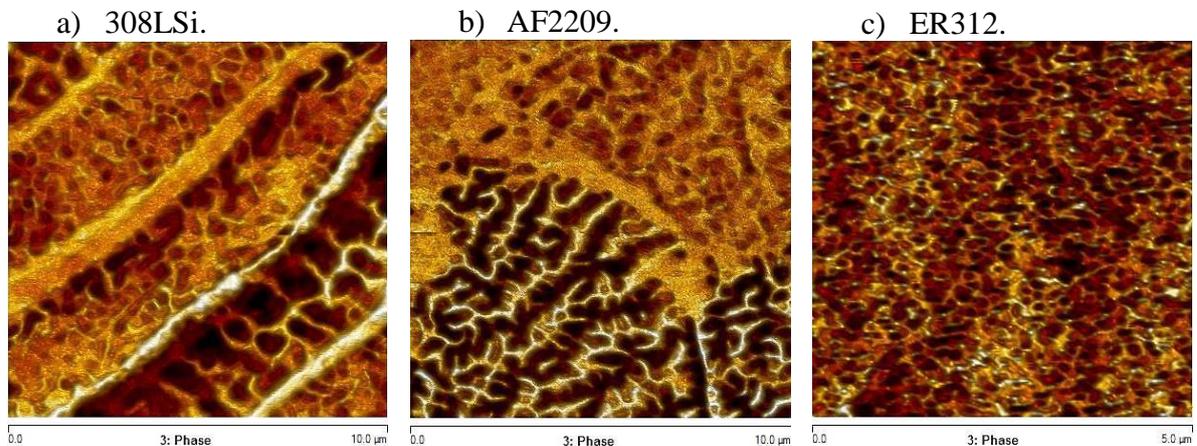


FONTE: O Autor.

A Figura 4-27 apresenta de forma comparativa as imagens obtidas por microscopia de força magnética para os aços AISI 308LSi, AF2209 e ER 312. Observa-se a variação na proporção das áreas claras (austenita) e escuras (ferrita). No ER312 a escala foi ampliada para obter-se visualização de ambas as fases e o indicativo de $\cong 50 : 50$ de cada fase.

Para o AISI 308LSi observa-se que a proporção de fases não é homogênea, podendo existir mais ferrita que austenita entre algumas panquecas, Figura 4-27 a., o que sugere a ocorrência de diferentes taxas de resfriamento e intensidade de oxidação durante o trajeto e a solidificação, conforme sugerido por Zhao et al., (2001) e Zhan et al., (2012).

Figura 4-27: Imagem comparativa por microscopia de força magnética para amostras: a) 308LSi (250 °C); b) AF2209 (300 °C); c) ER312 (300 °C).



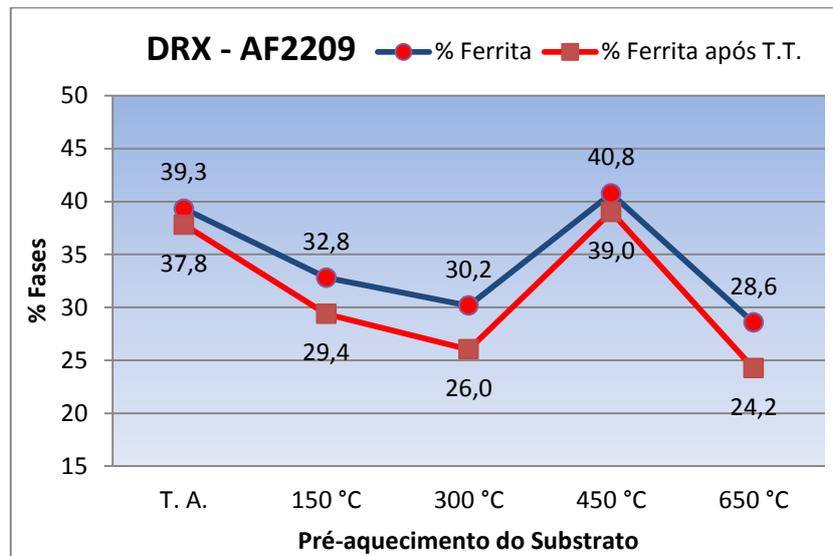
FONTE: O Autor.

4.6.4 Efeito do Tratamento Térmico do Revestimento AF 2209.

A Figura 4-28 compara a quantidade de ferrita no aço duplex AF2209, nas condições como aspergida e após um tratamento à temperatura de 475 °C por 12 horas. A única observação nos difratogramas de raios-X é uma pequena alteração nas intensidades relativas dos picos das fases ferrita e austenita, ou seja, não se apresentam picos característicos à formação de precipitados intermetálicos neste tratamento térmico.

Para todas as condições de pré-aquecimento do substrato, ocorre uma pequena redução na quantidade total de ferrita e um aumento recíproco para a quantidade de austenita, sendo que com o substrato nas condições T.A. e a 450 °C, a redução na quantidade de ferrita é menor, quando comparada às outras condições.

Figura 4-28: Comparativo da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas de AF2209 como depositadas e após tratamento térmico.



FONTE: O Autor.

Como a fração da fase ferrita sofre redução em função do pré-aquecimento do substrato devido à redução na taxa de resfriamento (exceto para 450 °C, conforme já comentado), e após o tratamento térmico ocorre transformação da fase ferrita em austenita, Figura 4-28, sugere-se que a solidificação ocorra nas seguintes etapas:

- 1 A fase líquida é rapidamente consumida devido a formação de vários núcleos de ferrita-austenita (nucleação heterogênea), o que refina muito a microestrutura;
- 2 nucleação e crescimento de ferrita δ , formação da interface Sólido/Líquido;
- 3 nucleação da austenita na interface S/L devido a partição de Ni para o líquido;
- 4 conforme a taxa de resfriamento diminui, ocorre maior rejeição de níquel para interface S/L pela ferrita δ , antecipando a nucleação e crescimento da austenita;
- 5 ou conforme a taxa de resfriamento diminui, o crescimento da austenita em direção a ferrita δ é favorecido visto ser uma reação controlada por difusão, (reação peritética).

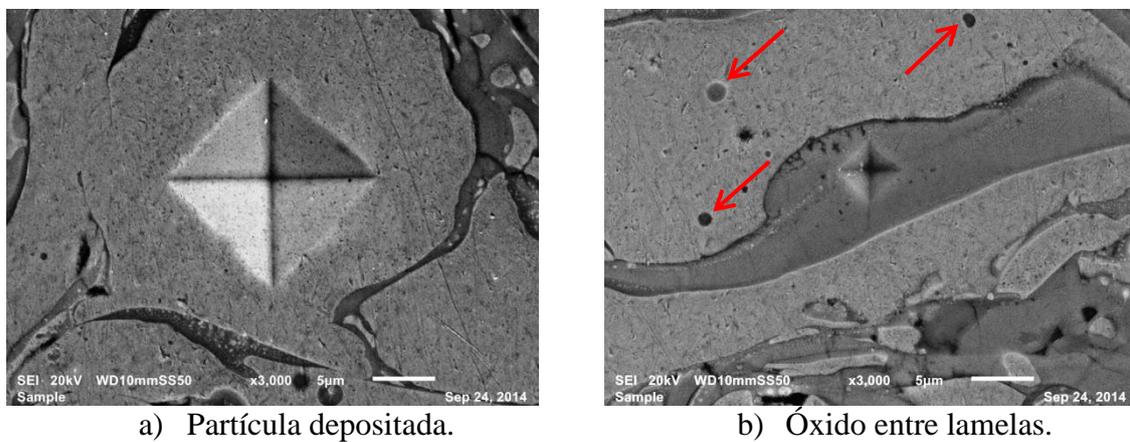
De modo que uma redução na taxa de resfriamento em função do pré-aquecimento do substrato deve apresentar influência na quantidade de ferrita δ por favorecer a nucleação e crescimento de austenita na interface Sólido / Líquido, também podendo ocorrer o crescimento da austenita em direção à ferrita δ já no estado sólido durante o resfriamento ou por tratamento térmico, conforme sugerido pela Figura 4-28.

4.7 Efeitos para Micro Dureza dos Óxidos e Panquecas.

A micro indentação Vickers foi utilizada considerando-se as referências apresentadas no Item 2.7, Tabela 2-2 e as indicações de aplicação e erros experimentais pela norma ASTM E0384, Seção 10 e Anexo X 4.4.2, Item 3.3.8.

A Figura 4-29 a. apresenta uma indentação realizada na partícula depositada e a Figura 4-29 b. uma indentação realizada no óxido entre as panquecas. Somente foram utilizadas medidas com indentações perfeitas dentro da área da panqueca ou do óxido, com distância mínima de 3 diagonais Vickers entre panquecas e óxidos medidos.

Figura 4-29: Exemplo das indentações realizadas. Substrato a 450 °C: a) partícula; b) óxido.

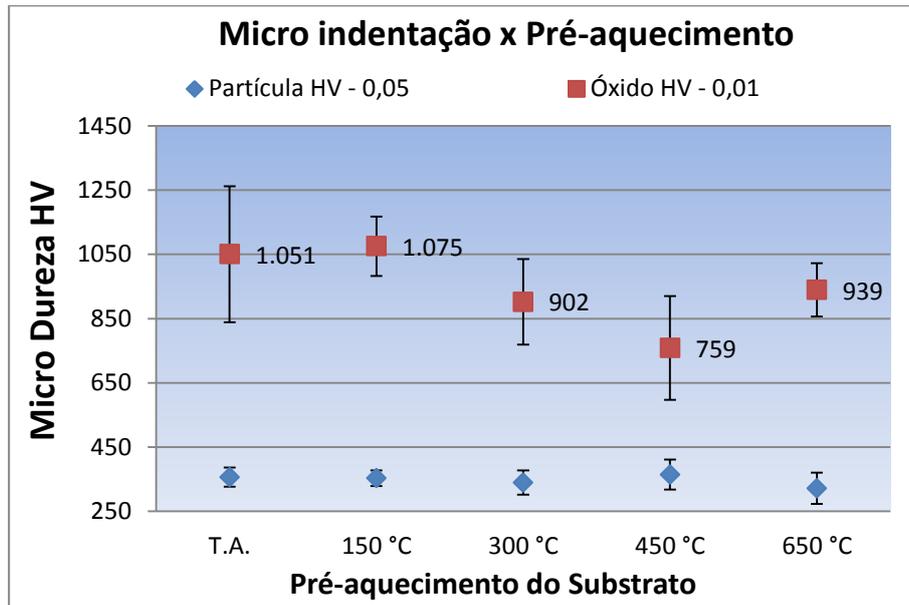


FONTE: O Autor.

Observa-se na Figura 4-30 que o desvio padrão da dureza dos óxidos em função do pré-aquecimento do substrato é maior em relação ao desvio padrão das panquecas. O desvio padrão da dureza dos óxidos converge com os resultados previamente obtidos por EDS de que os óxidos tem uma composição variável dentro de uma mesma condição de pré-aquecimento, sendo constituídos por óxidos mistos de Fe, Cr, Mn, Ni, Si e Mo, o que dificulta a determinação da composição química média dos óxidos, Item 4.4 e Apêndice D.

A evolução na dureza média dos óxidos em função do pré-aquecimento sugere que a composição média dos óxidos sofre alteração devido à temperatura do substrato por influenciar o quarto mecanismo de oxidação, conforme Item 2.4 e resultados apresentados nas Figuras 4-12 e 4-13. Diferenças no tamanho, velocidade, percurso na chama e composição inicial das partículas durante o trajeto de aspersão também influenciam a composição final de óxidos e partículas, conforme Zhao et al., (2001), Deshpande; Sampath e Zhang, (2006), Murakami e Okamoto, (1989).

Figura 4-30: Variação da micro dureza Vickers da panqueca e do óxido em função do pré-aquecimento do substrato.



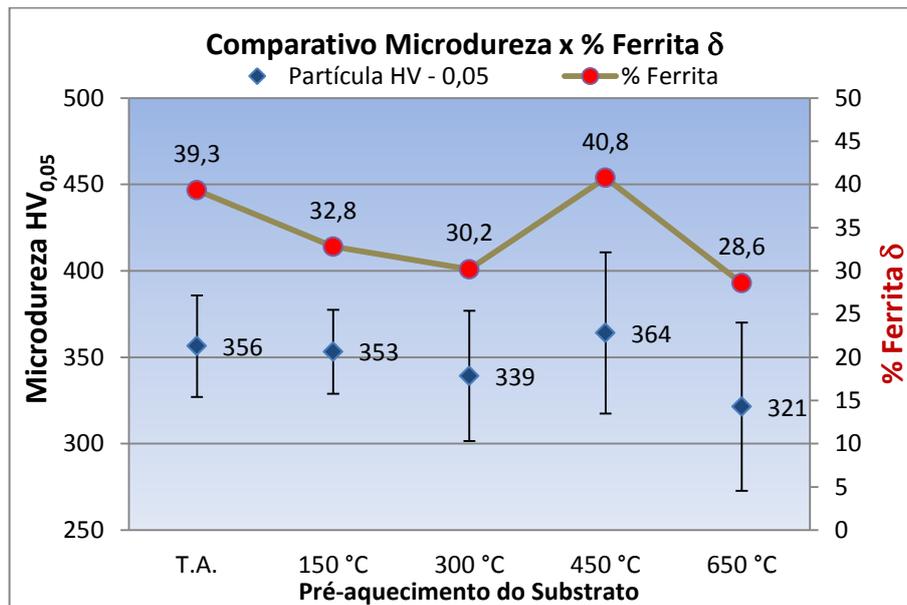
FONTE: O Autor.

Para o pré-aquecimento a 450 °C, ocorre uma redução de 28% na dureza média em relação à condição T.A., e de 14,1 % e 10,6% para 300 °C e 650 °C, respectivamente. Esta tendência de redução na dureza dos óxidos formados apresentou correlação com a ausência dos “vazios entre panquecas”, observado na Figura 4-11 e Figura 4-17, pois possibilitam maior acomodação de tensões residuais de contração pelos óxidos e panquecas durante o resfriamento da camada, reduzindo sua ocorrência.

Observa-se que os óxidos formados em função do pré-aquecimento, Figura 4-30, possuem dureza variando entre 2 a 3 vezes a dureza média determinada nas panquecas, Figura 4-31 (ampliação da escala HV_{0,05} da Figura 4-30).

Comparando-se os resultados apresentados na Figura 4-30 com os obtidos na Tabela 2-2 por Nunes et al., (2012) – 273 HV_{0,1}, Zhao et al., (2001) – 310 a 434 HV_{0,3} e Herrera et al., (2008) – 255 ± 7 HV_{0,025}, para aços inoxidáveis duplex E2209-17 e S31803, os valores médios obtidos na micro indentação das panquecas apresentam-se dentro dos esperados para um processo de rápida solidificação (aspersão chama arame) com pequena variação da média em função do pré-aquecimento do substrato. Isto é desejado, pois uma ampla variação na micro dureza média poderia indicar a formação de precipitados intermetálicos na microestrutura das panquecas. O desvio padrão para cada pré-aquecimento também pode ser associado aos óxidos formados ou incorporados nas panquecas, observar as setas na Figura 4-29 b. e Deshpande; Sampath; Zhang, (2006).

Figura 4-31: Variação da micro dureza Vickers da panqueca em função do pré-aquecimento do substrato e comparativo com o % Ferrita δ .



FONTE: O Autor.

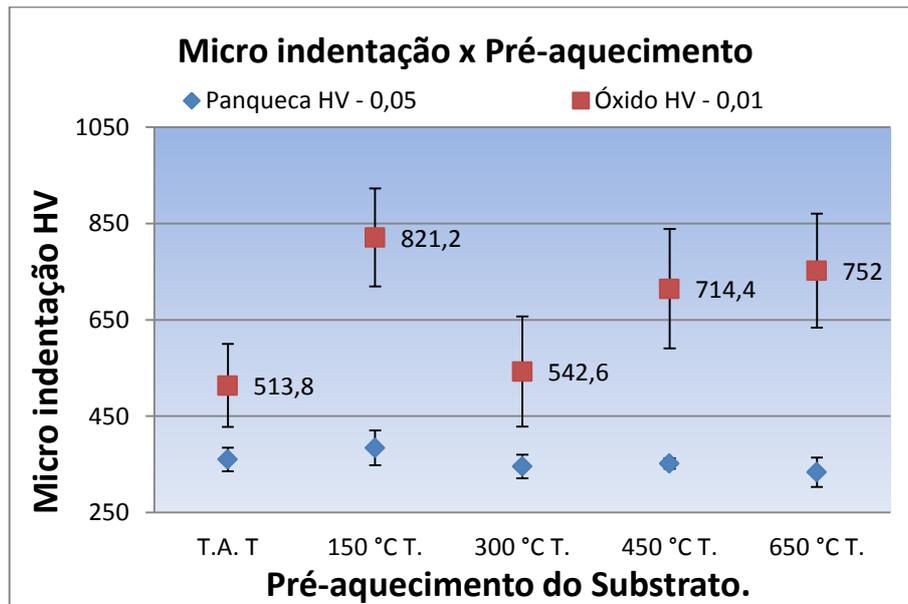
Sugeriu-se no Item 2.7, que a extrapolação da reta para a Figura 2-21 indicaria um aumento na micro dureza para o revestimento ER 2209-17 (aplicado por ER). Utilizando menor aporte térmico ou maior taxa de resfriamento como o que ocorre no processo de aspersão térmica chama arame do AF 2209, a micro dureza média obtida aumenta de 273 HV_{0,1} para um valor médio de 350 HV_{0,05}, corroborando com a afirmação indicada no Item 2.7, inclusive acima do valor obtido no processo APS e abaixo pelo processo HVOF conforme Zhao et al., (2001) – 310 a 434 HV_{0,3}.

A Figura 4-31 também apresenta no eixo secundário os resultados obtidos por difração de raios-X para a quantidade de ferrita obtida em função do pré-aquecimento, Item 4.6.2. Observa-se que a micro indentação Vickers média obtida foi capaz de identificar a variação ocorrida na quantidade da fase ferrita, desde a redução em função do pré-aquecimento do substrato, incluindo o aumento ocorrido à temperatura de 450 °C, conforme explicado anteriormente.

Tanto o desvio padrão identificado nos óxidos como a correlação entre a variação do percentual de ferrita δ e a micro dureza nas panquecas corroboram que a micro indentação Vickers deve ser realizada com critério devido a erros de medição reportados na norma ASTM E0384. Neste caso, observa-se que existe a correlação para os resultados obtidos nas panquecas e o percentual de ferrita δ formada.

Depois de realizado o tratamento o tratamento térmico dos revestimentos, conforme Item 3.3.11, a Figura 4-32 apresenta os resultados da micro dureza Vickers em função do pré-aquecimento do substrato com objetivo de quantificar a ocorrência de precipitação ou transformação de fases nas lamelas depositadas, o que aumentaria a micro dureza média.

Figura 4-32: Variação da micro dureza Vickers da panqueca e do óxido em função do pré-aquecimento do substrato e tratamento térmico a 475 °C por 12 horas.



FONTE: O Autor.

As panquecas não apresentaram variação significativa na média da micro dureza Vickers, sequer em função do pré-aquecimento do substrato, ou quanto ao desvio padrão já observado na Figura 4-31.

Comparando-se os resultados da Figura 4-31 à Figura 4-28, observa-se que o tratamento térmico diminuiu a quantidade de ferrita δ entre 4 a 14 % e aumentou proporcionalmente a quantidade de austenita relativo ao estado como aspergido, conforme o pré-aquecimento do substrato (T.A. e 300 °C, respectivamente).

A pequena redução na quantidade de ferrita não modificou de forma significativa a micro dureza das panquecas após o tratamento térmico, e conforme o Item 4.5.2 e Figura 4-18, o tratamento térmico também promove um alívio de tensões residuais.

Além disto, os difratogramas de raios-X utilizados na quantificação das fases ferrita e austenita conforme a Figura 4-28, não apresentaram picos significativos para formação de precipitados intermetálicos, assemelhando-se aos obtidos na Figura 4-23, pág. 82.

Relativo à micro dureza dos óxidos após o tratamento térmico, estes apresentaram considerável redução na micro dureza Vickers em todas as condições de pré-aquecimento, comparando-se as Figuras 4-30 e 4-32.

As condições com tratamento térmico T.A.–T e 300 °C–T apresentam maiores reduções na micro dureza nos óxidos presentes entre as panquecas (514 HV e 542 HV) em relação às camadas na condição como aspergidas T.A. e 300 °C (1050 HV e 902 HV).

O revestimento com substrato pré-aquecido 450 °C não apresenta uma redução significativa para a micro dureza Vickers. Após o tratamento térmico a micro dureza média na condição a 450 °C–T apresenta-se dentro do desvio padrão da condição como aspergida (758 HV e 714 HV, respectivamente).

Os resultados obtidos para a composição química dos óxidos, Item 4.4 e a fração das fases ferrita e austenita nas panquecas, Item 4.6 não identificam os motivos da redução na micro dureza dos óxidos após o tratamento térmico do revestimento, entretanto a diminuição da micro dureza dos óxidos na condição aspergida com substrato à 450 °C, ou obtida por tratamento térmico são importantes para a menor formação de trincas que promovam caminhos de acesso do meio corrosivo ao substrato.

Para os resultados obtidos (composição dos óxidos, micro dureza e fração de fases nas panquecas), estes indicam uma variação na composição química das panquecas, a qual deve ser correspondente à variação da composição química média dos óxidos em função do pré-aquecimento do substrato, avaliada no Item seguinte.

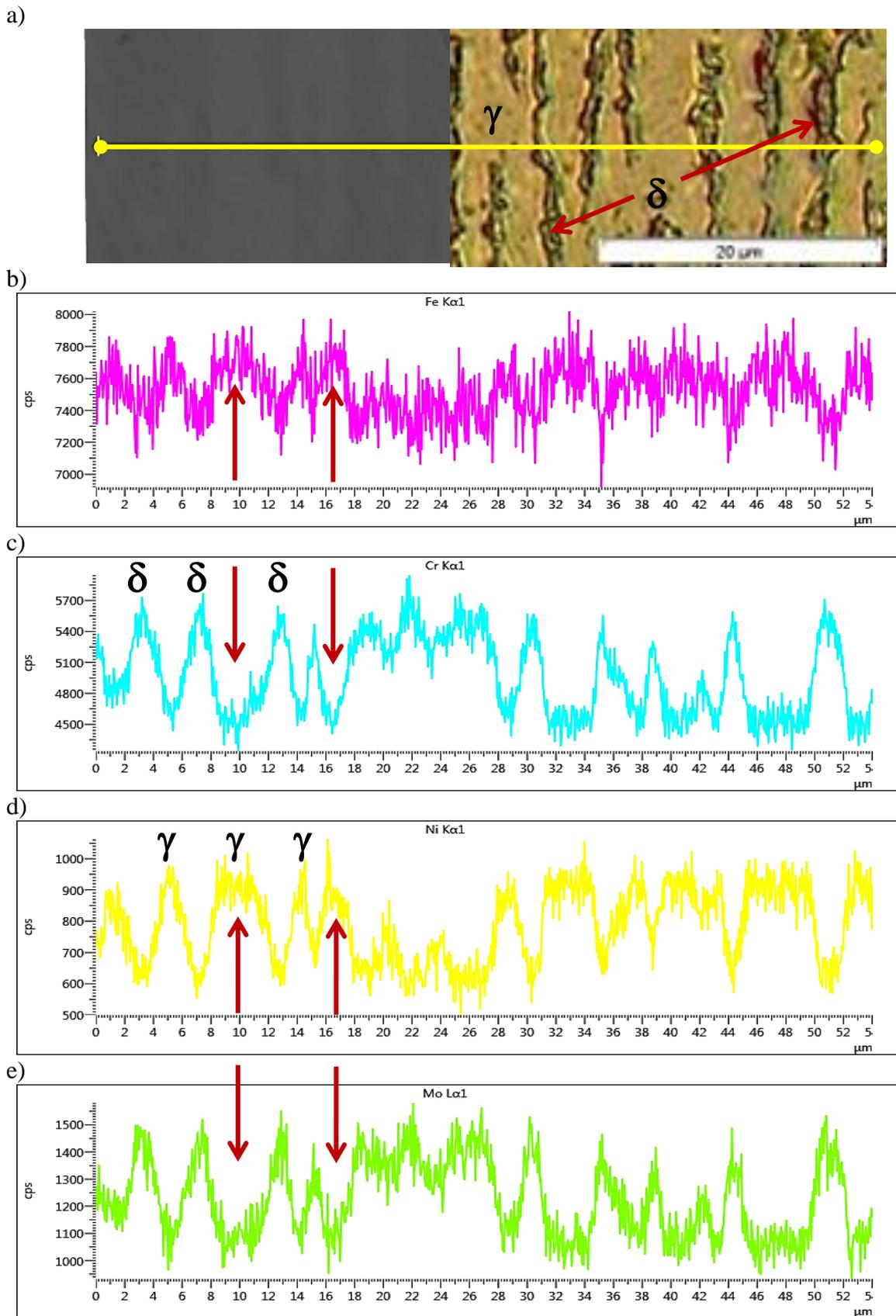
4.8 Efeitos na Relação dos Equivalentes de Cromo e Níquel.

A Figura 4-33 apresenta o E.D.S. em linha na direção transversal ao arame de referência AF2209, onde em 4-33 a., observa-se a posição entre os veios de ferrita e austenita pela inserção da Figura 4-13 obtida por microscopia ótica e ataque metalográfico.

Ocorre variação da composição para os elementos presentes na composição do AF2209 através da espessura do arame, alterando-se entre as fases ferrita e austenita, Figura 4-33 b., c., d., e., (exceto para o C e N, não detectados por EDS).

Nas posições com picos de Cr e Mo ocorrem os vales para a composição de Fe e Ni coincidindo com as posições para a fase ferrita (rica em Cr e Mo, elementos fortemente alfacênicos), ao passo que o Ni (elemento gamagênico) se apresenta coincidente com a fase austenítica, caracterizando-se o arame de aço inoxidável duplex.

Figura 4-33: a) EDS em linha da seção longitudinal do arame de AF 2209 (observar Figura 4-13 b), a linha cruza as fases α e γ). Variação para: b) Fe; c) Cr; d) Ni; e) Mo.



FONTE: O Autor.

Conforme Item 2.9.1, para uma relação de (Cr_{eq} / Ni_{eq}) entre 1,48 e 1,95 a solidificação primária deve iniciar-se como ferrita delta, seguido de formação da austenita para o líquido residual existente entre as dendritas de ferrita delta, sendo esta uma reação peritética, a qual pode ser completa (a ferrita δ interdendrítica transforma-se em austenita), ou para maiores taxas de resfriamento a fase sólida primária pode ser suprimida, iniciando-se a solidificação pela fase sólida secundária, neste caso, a austenita.

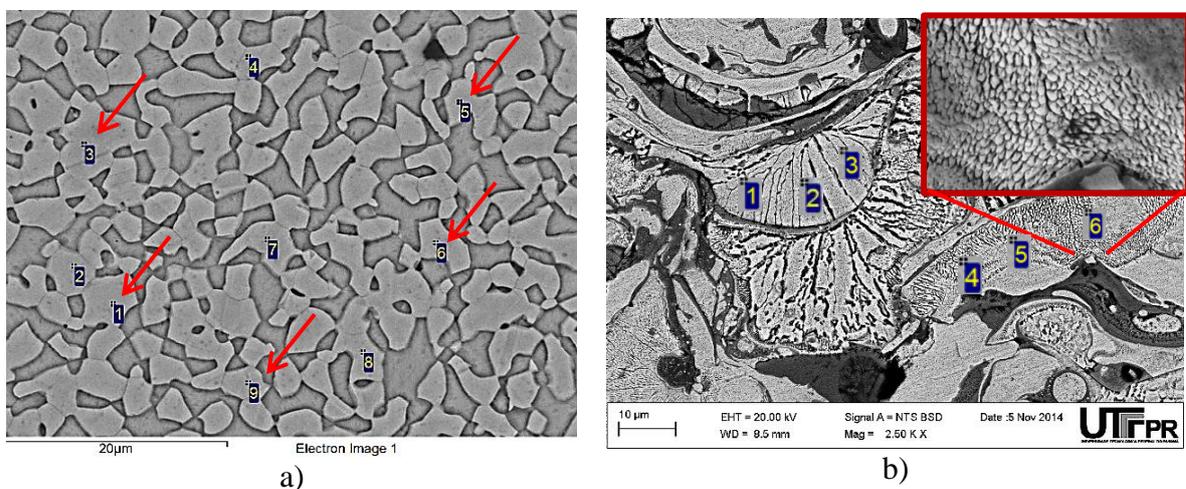
A Figura 4-34 a. apresenta a análise pontual de E.D.S. para o arame de referência AF2209 na seção perpendicular ao diâmetro do arame para as fases ferrita e austenita, bem identificadas pelo ataque metalográfico. Foram realizados nove pontos por fase e suas médias da composição química apresentadas na Tabela 4-2 como δ -arame e γ -arame.

Conforme a metalografia ótica e ataque metalográfico, observou-se que o revestimento apresenta formação micro estrutural diferente entre lamelas, com microestrutura em “blocos” para algumas partículas, e outras que apresentaram microestrutura celular, estas com difícil ataque, Item 4.5.3, Figuras 4-19 a 4-21.

Foram realizadas análises semi quantitativa pontual por EDS selecionando as panquecas após o ataque metalográfico, identificado as lamelas com microestrutura em “blocos ou colunar” e lamelas com microestrutura celular, Figura 4-34 b.

A Tabela 4-2 apresenta a composição média obtida pela análise conforme o tipo de panqueca, e os valores respectivos para relação Cr_{eq} / Ni_{eq} utilizando as equações de Schaeffler (Equações 2 e 3) para coluna A, ou DeLong pela adição da influência do nitrogênio ao equivalente de níquel (+ 30 x %p. N), para coluna B.

Figura 4-34: Análise da composição por E.D.S. para: a) AF2209 – pontos de 01 a 09 na austenita; b) Pontos na amostra com substrato a 450 °C e acima inserto com ampliação de 20.000x.



FONTE: O Autor.

Tabela 4-2: Relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , conforme Schaeffler ou DeLong, ($C = 0,022\%$ p. e $N = 0,15\%$ p.).

Composição Química das Lamelas com Microestrutura “Blocos”												
% peso	%Si	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Mo	Cr_{eq}	Ni_{eq}	A	PRE30	% F.δ	B
δ - arame	0,62	27,12	1,63	60,25	5,87	4,50	32,55	7,34	4,43	46,5	57,1	2,75
D.P.	0,08	0,23	0,15	0,4	0,26	0,17						
T.A.	0,14	22,09	1,31	63,98	8,89	3,58	25,88	10,20	2,54	38,4	29,1	1,76
D.P.	0,25	0,52	0,29	0,51	0,36	0,2						
150 °C	0,00	21,07	1,12	65,38	8,95	3,49	24,56	10,17	2,41	37,1	25,2	1,67
D.P.	0	0,51	0,16	0,84	0,25	0,29						
300 °C	0,28	22,56	1,54	64,00	8,62	2,99	25,97	10,05	2,58	36,9	29,8	1,78
D.P.	0,27	0,69	0,62	0,34	0,77	0,93						
450 °C	0,17	21,61	1,12	64,44	8,81	3,84	25,69	10,03	2,56	38,8	29,0	1,77
D.P.	0,29	0,81	0,19	0,77	0,45	0,35						
650 °C	0,52	20,71	1,37	65,27	8,79	3,35	24,83	10,13	2,45	36,3	26,1	1,70
D.P.	0,06	0,64	0,24	1,27	0,2	0,34						
AF2209	0,48	23,3	1,64	62,55	8,74	3,06	27,08	10,22	2,65	37,9	32,6	1,84

Composição Química das Lamelas com Microestrutura “Celular”												
% peso	%Si	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Mo	Cr_{eq}	Ni_{eq}	A	PRE30	% F.δ	B
γ - arame	0,54	22,49	1,72	62,69	9,66	2,91	26,21	11,18	2,34	36,6	27,3	1,67
D.P.	0,07	0,31	0,19	0,69	0,51	0,16						
T.A.	0,00	16,81	0,40	68,43	10,02	4,35	21,16	10,88	1,94	35,7	13,0	1,38
D.P.	0	0,98	0,68	0,72	0,21	0,14						
150 °C	0,00	17,85	0,32	68,25	9,62	3,96	21,81	10,44	2,09	35,4	16,2	1,46
D.P.	0	0,33	0,56	0,8	0,41	0,16						
300 °C	0,00	19,03	0,30	66,64	9,79	4,24	23,27	10,60	2,20	37,5	20,1	1,54
D.P.	0	0,37	0,52	0,75	0,46	0,48						
450 °C	0,00	19,71	0,32	66,24	9,31	4,41	24,12	10,13	2,38	38,8	24,0	1,65
D.P.	0	0,4	0,56	0,64	0,43	0,44						
650 °C	0,00	17,31	0,67	68,17	9,07	4,16	21,46	10,06	2,13	35,5	16,2	1,47
D.P.	0	0,9	0,58	0,19	0,46	0,22						

FONTE: O Autor.

D.P. = Desvio Padrão.

 P.R.E. = *Pitting Resistance Equivalent* = $\%Cr + 3,3 \times \%Mo + 30 \times \%N$, (IMOA, 2012; LONDOÑO, 1997).

 $\% \delta = 3 \times (Cr_{eq} - 0,93 \times Ni_{eq} - 6,7) = \%$ ferrita delta conforme SÉFÉRIAN, (MODENESI, 2001).

 Relação Cr_{eq} / Ni_{eq} : A = Schaeffler; B = DeLong.

Também foi inserida na Tabela 4-2 a composição química e valores calculados obtidos na Tabela 3-1 para o material de adição AF2209 para rápida comparação com os resultados dos revestimentos.

Era esperado que a composição química das panquecas possuísse correlação com a composição química dos óxidos, pois os elementos que foram “queimados” ou oxidados durante o trajeto de aspersão, solidificação e resfriamento na superfície do substrato, devem ter seu percentual em peso diminuído na composição química das panquecas, e para os elementos que tiveram pouca oxidação, de modo inverso, seu percentual em peso será aumentado. Não existe “adição” do elemento de liga, e sim a redução dos outros elementos metálicos da partícula que foram combinados com oxigênio para formar óxido.

As panquecas apresentam diferentes intensidades na redução do percentual em peso para o manganês e para o silício, sendo esta mais intensa para as panquecas com microestrutura celular, de modo que como existem panquecas com diferentes composições no revestimento, os óxidos formados por estas panquecas também tendem a possuir diferença na composição química e micro dureza, conforme observado nos Itens 4.4 e 4.7.

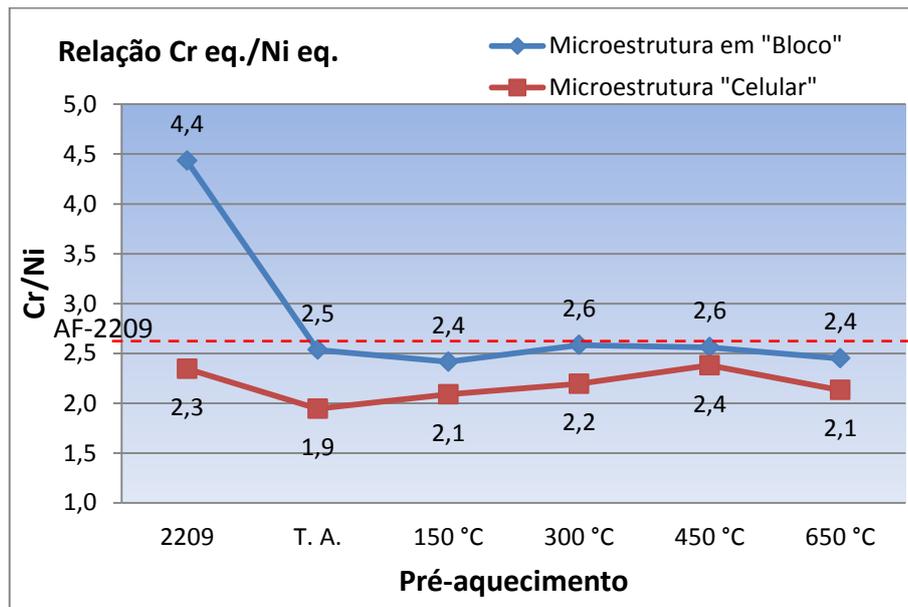
Esta diferença de intensidade na oxidação do silício e do manganês sendo maior para as panquecas com microestrutura celular sugere que a quantidade disponível de cromo na partícula interfere na intensidade da oxidação para o silício e o manganês, pois para as panquecas com microestrutura em “blocos” estes elementos apresentam menor oxidação, possivelmente pela maior disponibilidade de cromo, diferença de 4,6 % entre as fases δ e γ para o AF 2209, que se mantém proporcional após as partículas depositadas.

Também se observa que o molibdênio foi pouco oxidado em ambos os tipos de panquecas, e tem seu percentual em peso aumentado nas panquecas pelo efeito da maior oxidação do cromo, manganês e silício para todos os pré-aquecimentos do substrato utilizados, conforme Figuras 4-12 e 4-13, o mesmo ocorrendo para o níquel.

Obviamente estas modificações na composição química da panqueca alteram a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, devido à oxidação decorrida da aspersão e ao pré-aquecimento do substrato que influencia na composição e quantidade final de óxidos formados, Figura 4-8.

A Figura 4-35 apresenta nas linhas identificadas como “blocos” ou “celular” o resultado médio para relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, Tabela 4-3 conforme Schaeffler, e para linha vermelha tracejada o valor da relação para o material de adição AF 2209.

Panquecas com microestrutura “colunar ou blocos” apresentam uma relação dos equivalentes com média próxima a 2,5 e pouca alteração em função do pré-aquecimento utilizado, enquanto as panquecas com microestrutura celular sofrem alteração.

Figura 4-35: Variação da relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, considerando Schaeffler.


FONTE: O Autor.

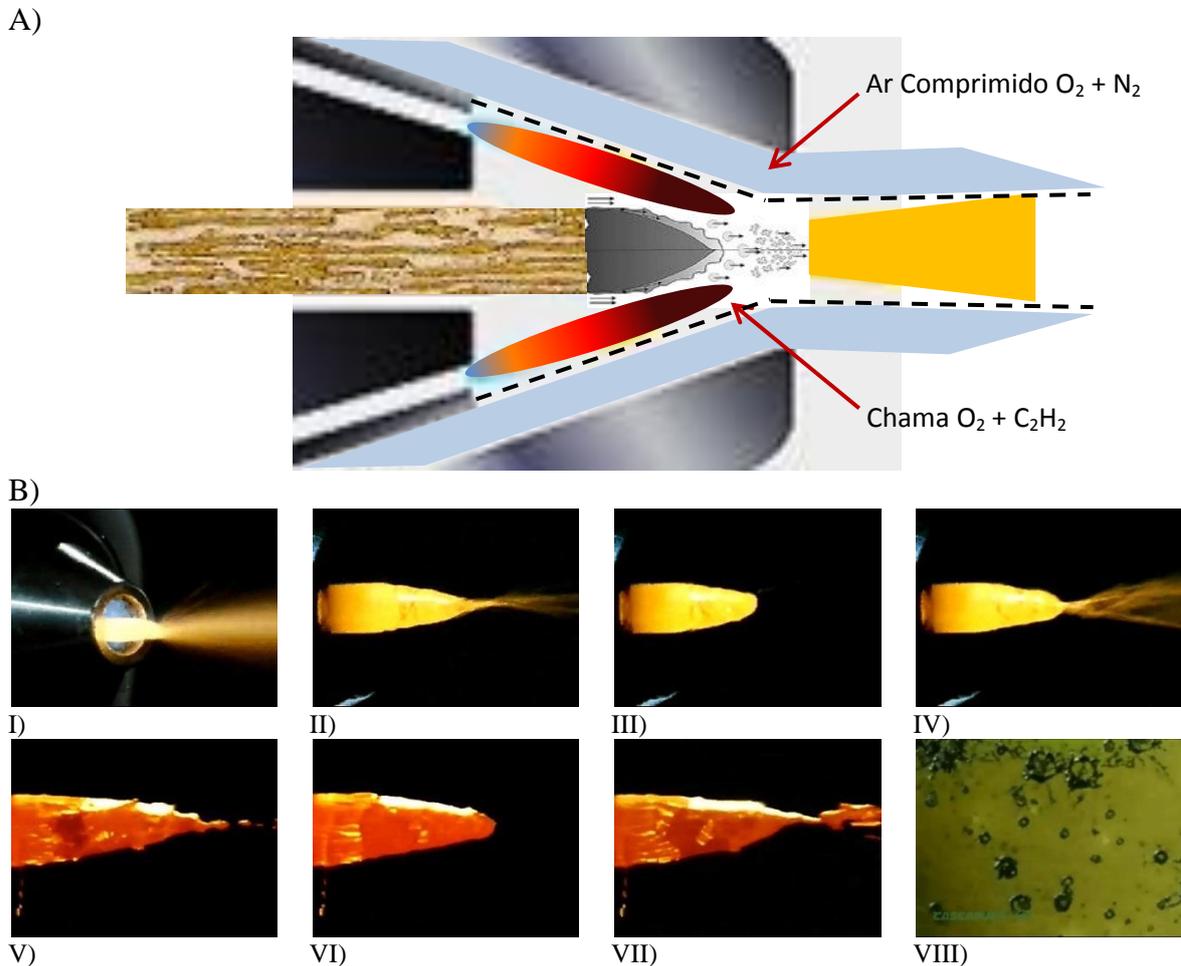
Conforme aumenta o pré-aquecimento, a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ para as panquecas com microestrutura celular aumenta continuamente devido à fraca oxidação do molibdênio (ferritizante com índice 1,0 – Equação 2) e a forte oxidação do manganês (austenizante com índice 0,5 – Equação 3), até o pré-aquecimento em 450 °C onde a diferença entre as panquecas da relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ é mínima, apenas 0,18, e próximas ao valor do AF2209.

Foi observado que a largura das fases ferrita e austenita para o arame do aço inoxidável duplex AF2209 encontra-se entre aproximadamente 5 e 10 μm , conforme as Figuras 4-14 e 4-34 a. Sugere-se que conforme o arame é fundido pelo processo de aspersão térmica chama arame, a fusão possa ocorrer de forma “intercalada” entre as fases ferrita (temperatura de fusão 1.480 – 1.530 °C), e austenita (temperatura de fusão 1.400 – 1.450 °C), Figura 4-36 a., formando partículas com composições predominantes das fases, conforme Item 2.4 também sugerido por Deshpande; Sampath; Zhang, (2006), Murakami e Okamoto, (1989), e Zhao et al., (2001).

A Figura 4-36 b., apresenta imagens da fusão de um arame sólido no processo de aspersão térmica por chama – Flame Spray. As imagens desde (I) até (VIII) mostram como o ar comprimido participa do desprendimento das partículas do arame aquecido pela chama oxi-acetilênica no bico da tocha, Figura 4-36 b.– I.

A partir da Figura 4-36 b.– II, o arame aquecido a elevada temperatura (entre 1.000 a 1.200 °C) encontra-se em estado plástico e facilita que o ar comprimido arraste o material na forma de partículas, as quais ficam aderidas no substrato, Figura 4-36 b.– VIII., no qual se observa que são de formatos e geometrias diferentes. No transporte desde o bico até o substrato, o ar comprimido ($O_2 + N_2$) entra em contato a elevada temperatura com o arame aquecido, transportando na sequência as partículas até a colisão com o substrato. (GARTNER et al., 2006; LIMA; TREVISAN, 2007).

Figura 4-36: A) Representação (fora de escala) mostrando a fusão e aspersão na ponta do arame e possível formação de partículas com composição alternadas entre as fases ferrita e austenita. B) Fusão do arame à saída da tocha – I); Formação das partículas obtidas em câmera lenta: II); III); IV) em 20 x; V); VI); VII) em 400 x; VIII) partículas após colisão com substrato.



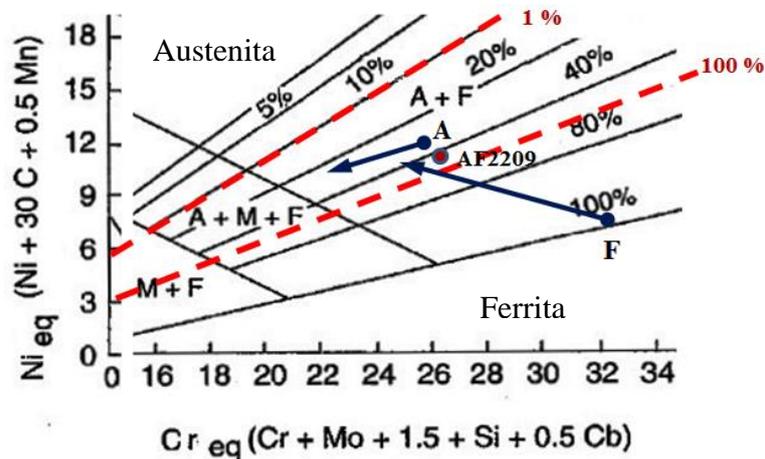
FONTE: Adaptado de: A) <http://www.oerlikon.com>; B) <http://www.cascadura.com.br/processos>.

Conforme o Item 4.2 e Figura 4.5, o tamanho médio das partículas é de 30 μm , onde para uma fusão “intercalada” das fases seria de estranhar-se que estas com uma largura média de 5 a 10 μm possam formar partículas com predominância da fase e tamanho de 30 μm . Entretanto, deve-se observar que a formação das partículas ocorre de modo quase paralelo ao comprimento do arame, Figuras 2-1, 2-2 e 4-36, para o qual o comprimento das fases ao longo do arame é superior a 50 μm .

Localizando-se os equivalentes de cromo e níquel para as fases δ e γ do AF2209 no diagrama de Schaeffler, Figura 4-37, ambas as fases apresentam forte redução no equivalente de cromo, redução do equivalente de níquel na fase γ e aumento no equivalente de níquel na fase δ , tendendo para um valor de equilíbrio em $\cong 10,0$, conforme Tabela 4-2.

A diferença dos equivalentes de cromo entre fases δ e γ do AF2209 é reduzida de 6,3 para 3,0 (valor médio) entre as panquecas com microestrutura em “bloco” e celular, devido à oxidação preferencial dos elementos alfafênos cromo e silício.

Figura 4-37: Variação da relação $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ para as fases ferrita e austenita do AF 2209 para o diagrama de Schaeffler ou sugerido por Vitek, Figura 2-19 a., (linhas tracejadas = $1,2 \times 10^6$ °C/s).



FONTE: O Autor.

4.9 Efeitos no Potencial de Corrosão E*.

A Figura 4-38 apresenta os resultados obtidos na determinação do potencial de corrosão dos revestimentos em função do pré-aquecimento do substrato. Foram realizados três corridas ou mais, inclusive para os potenciais do arame AF2209 e para o substrato em aço micro ligado (USI300).

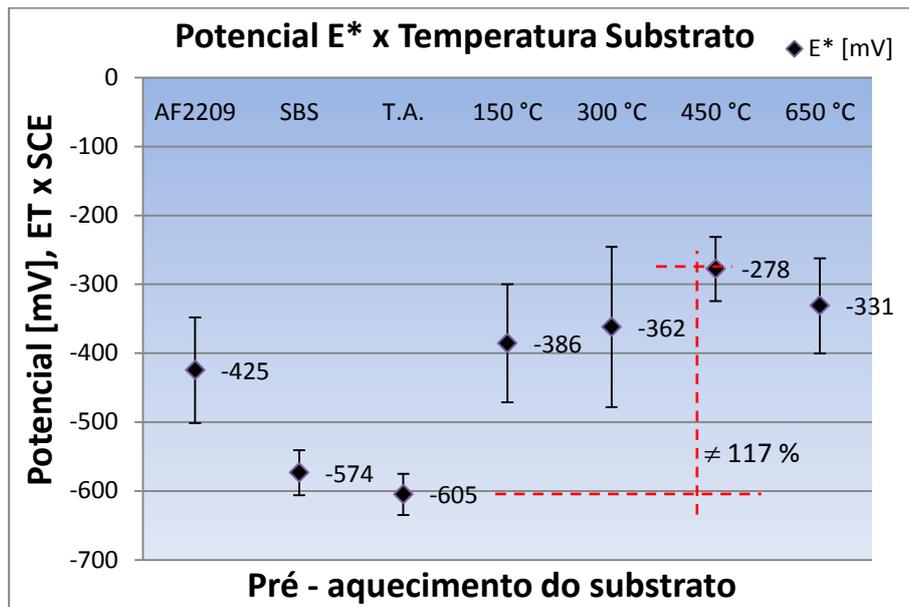
O potencial de corrosão do material de referência AF2209 ($-427,67$ mV) é superior ao potencial do substrato em aço micro ligado ($-573,67$ mV). O material de referência possui uma microestrutura duplex bem definida (Item 4.5.1 – Figura 4-14), para o qual a resistência a corrosão dos aços duplex é identificada como a resistência da fase ferrítica e posteriormente da fase austenítica, (IMOA, 2012; LONDOÑO, 1997; STOCCO, 2011).

Inicialmente a amostra com substrato a T.A. diminui o potencial de corrosão do material de revestimento devido a maior formação de “vazios entre lamelas”, que são acessos favoráveis a infiltração do eletrólito de NaCl 3,5%, juntamente com a porosidade formada durante o processo de aspersão. O pré-aquecimento do substrato a 450 °C apresenta o maior valor médio obtido para o potencial de corrosão, 53 % superior ao arame de AF2209 e 117 % superior à condição de aspersão com o substrato na condição T.A.

Após análise da composição química dos óxidos e das panquecas formadas, conforme Itens 4.4 e 4.8, observa-se que o efeito promovido pelo pré-aquecimento do substrato na molhabilidade, formação e quantidade de óxidos pelo mecanismo 4, além de modificar a relação dos equivalentes de cromo e níquel, também influenciou os valores do equivalente de resistência por *pitting* – PRE30 nas panquecas em relação ao valor do arame de AF2209, Tabela 4-2.

Conforme Lodoño, (1997), e Item 2.9.5, para os aços inoxidáveis duplex, a fase que apresenta menor resistência à corrosão determinará o comportamento final do material. Observando-se a Tabela 4-2, verifica-se que os valores do PRE30 para as panquecas com microestrutura em “blocos” e celular são iguais somente para o pré-aquecimento a 450 °C, com valor de 38,8 sendo um pouco superior ao do AF2209 com valor de 37,9 e muito próximo ao PRE30 para ligas super duplex como S32205 ou S32750, Tabela 2-3.

Para a aspersão com a condição em T.A., os valores do PRE30 para as panquecas com microestrutura em “blocos” e celular são 38,4 e 35,7 – respectivamente. Conforme a Figura 4-24, Item 4.6.2, as condições de aspersão com substrato a T.A. e 450 °C possuem quantidades de ferrita δ praticamente iguais (39,3 % δ e 40,8 % δ – respectivamente).

Figura 4-38: Comparativo do potencial de corrosão [E^*] x pré-aquecimento.


FONTE: O Autor.

Isto significa que ter a mesma proporção de fases ferrita e austenita para as condições T.A. e a 450 °C não implica em possuir o mesmo potencial de corrosão, sendo esta diferença de resultado atribuído inicialmente a dois fatores principais:

- a) a redução na porosidade e “vazios entre panquecas” atribuída a maior molhabilidade da partícula na construção do empilhamento das panquecas, elemento base para formação do revestimento, Item 2.9.5 e Item 4.3;
- b) a alteração na composição química dos óxidos em função do pré-aquecimento, e por consequência das panquecas e do PRE30, conforme Itens 2.4, 4.4 e 4.8.

Desde o pré-aquecimento de 150 °C até 650 °C observa-se um aumento no potencial de corrosão em relação à aspersão realizada com substrato a T.A., superando ao valor médio do AF 2209 ou ao aço inoxidável austenítico AISI 316L depositado pelos processos HVCW ou HVOF (- 446 mV e - 489 mV respectivamente), Figura 2-4, Item 2.1 e Item 2.9.4, não sendo possível comparar com o potencial de corrosão para o aço duplex, pois até onde consta, não existe avaliação do potencial de corrosão para qualquer processo de aspersão térmica para aços duplex.

A Tabela 4-3 apresenta a densidade média da corrente de corrosão entre o eletrodo auxiliar (platina) e o eletrodo de trabalho (revestimento) e seu desvio padrão em função do pré-aquecimento do substrato.

Tabela 4-3: Densidade média de corrente [A/mm^2] em função do pré-aquecimento do substrato.

	AF2209	USI-300	T.A.	150 °C	300 °C	450 °C	650 °C
Densidade Média de Corrente	$0,62 \times 10^{-9}$	$5,4 \times 10^{-10}$	$7,1 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-9}$	$2,9 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-9}$
Desvio Padrão	$\pm 0,2 \times 10^{-9}$	$\pm 3,8 \times 10^{-10}$	$\pm 4,2 \times 10^{-9}$	$\pm 1,3 \times 10^{-9}$	$\pm 2,0 \times 10^{-9}$	$\pm 0,75 \times 10^{-9}$	$\pm 1,0 \times 10^{-9}$

FONTE: O Autor.

Os revestimentos obtidos apresentam potenciais de corrosão superiores ao arame AF 2209, entretanto com densidade de corrente maiores. A densidade média de corrente para os revestimentos a 450 °C e 650 °C são 77% superiores ao arame AF 2209, entretanto mais próximos que os obtidos nas condições T.A., 150 °C e 300 °C.

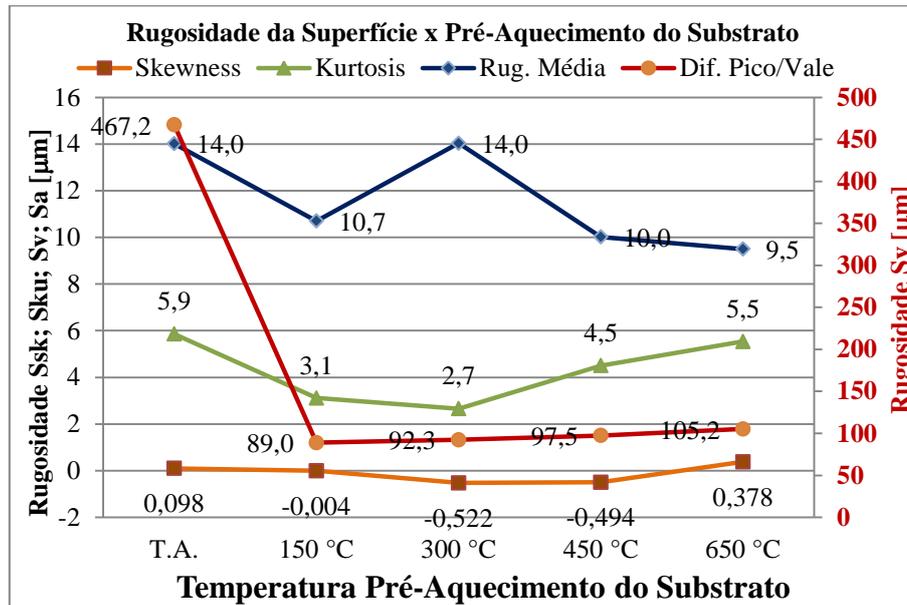
4.10 Efeitos na Adesão do Revestimento.

Foi realizado um estudo da interface substrato/revestimento em função das temperaturas de pré-aquecimento, avaliando a aderência dos óxidos formados na superfície do substrato sem a deposição do revestimento e sua influência posterior na aderência do revestimento depositado. A Figura 4-39 apresenta a variação da rugosidade superficial com alumina virgem e após a formação dos óxidos na superfície em função da temperatura do substrato. Nos Apêndices F e G é possível observar a seção transversal e a área superficial do substrato oxidado para cada pré-aquecimento, medido por microscopia confocal.

Para a condição sem pré-aquecimento o substrato apresenta uma rugosidade R_y muito superior às condições com pré-aquecimento. O parâmetro *Skewness* é um indicativo da simetria da superfície, variando de -1 a +1, onde 0 indica simetria, -1 indica existência preferencial de picos e +1 indica existência preferencial de vales. Assim, as Figura 4-39 e os Apêndice F e G indicam que a formação dos óxidos ocorre principalmente pelos vales, os quais não são medidos através de um rugosímetro de contato, mas são plenamente medidos pela utilização do microscópio confocal *laser*, (Figura 3-2, página 49).

Conforme ocorre a nucleação e crescimento dos óxidos na superfície, o parâmetro *Skewness* torna-se negativa (-0,522 e -0,494 a 300 °C e 450 °C, respectivamente), indicando a manutenção dos picos da rugosidade e o preenchimento dos vales pelos óxidos formados, o que favorece a molhabilidade das partículas aspergidas, conforme observado por (BROSSARD, 2010; CEDELLE; VARDELLE; FAUCHAIS, 2006).

Figura 4-39: Variação da rugosidade superficial do substrato para ensaio de adesão em função do pré-aquecimento obtido por microscópio confocal.



FONTE: O Autor.

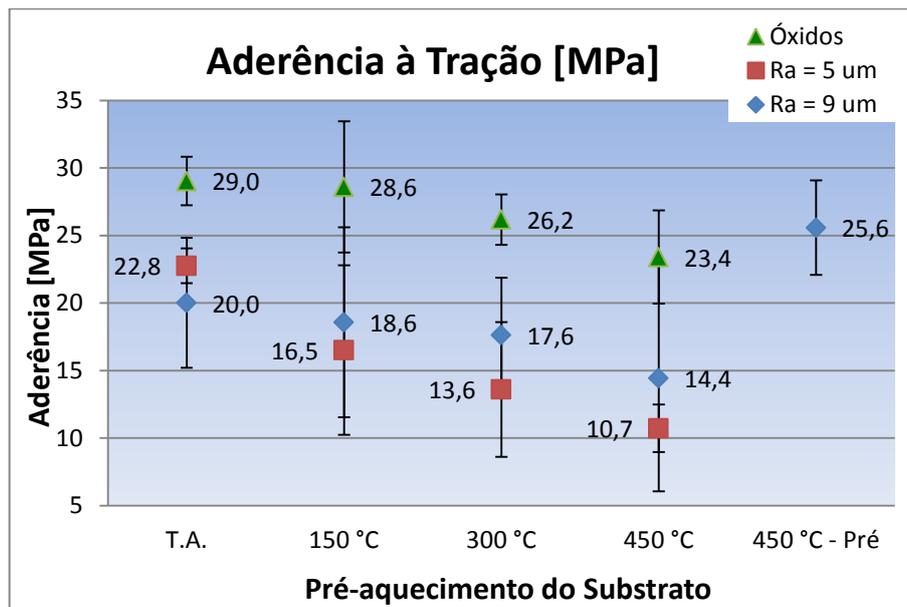
No Apêndice H é possível observar a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos substratos em função do pré-aquecimento nos modos SE e BSD (segunda coluna). Para as imagens obtidas em BSD identifica-se que algumas partículas de óxido de alumínio utilizadas durante o processo de limpeza por jateamento são ancoradas na superfície do substrato pela ruptura de suas bordas afiladas.

A Figura 4-40 apresenta o efeito obtido pelo pré-aquecimento do substrato na adesão do revestimento para $Ra \cong 4,95 \pm 0,54 \mu\text{m}$ e $Ry \cong 30,29 \pm 2,76 \mu\text{m}$ (óxido de alumínio reutilizado) e $Ra \cong 9,6 \pm 0,94 \mu\text{m}$ e $Ry \cong 51,0 \pm 11,2 \mu\text{m}$ (óxido de alumínio virgem), medidas obtidas por rugosímetro de contato, como também para a influência do pré-aquecimento da superfície na adesão do óxido formado, (FeO ; Fe_2O_3 e/ou Fe_3O_4).

Conforme a temperatura de pré-aquecimento é aumentada, a espessura da camada de óxidos aumenta e a aderência à tração da superfície é reduzida de 29 MPa até 23,4 MPa à temperatura de 450 °C.

Observar que para a aplicação da resina epóxi diretamente sobre a superfície oxidada (sem revestimento aspergido), a resina pode ter contato com regiões menos oxidadas (como os picos do substrato) e por isto apresenta maior aderência à tração em relação aos ensaios com substrato revestidos. Entretanto, torna-se evidente que a maior formação de óxidos em função da temperatura do substrato tende a diminuir a aderência à tração da camada oxidada.

Figura 4-40: Variação da aderência à tração em MPa x pré-aquecimento.



FONTE: O Autor.

Para a aderência dos revestimentos depositados não ocorre infiltração do adesivo, impedindo seu contato direto com o substrato. Observa-se que a aderência à tração apresenta redução contínua em função do pré-aquecimento, independente da rugosidade inicial do substrato, onde as médias interceptam os desvios padrões entre as rugosidades utilizadas, e o desvio padrão é maior à temperatura de pré-aquecimento de 450 °C.

Para a condição T.A., a aderência em tração é comparável aos valores do AISI 316L depositado pelos processos arco elétrico, HVCW ou HVOF (26, 25 e 20 MPa, respectivamente), Figura 2-4. A 450 °C os valores médios da aderência à tração são de 10,7 MPa (Ra = 5) e 14,4 MPa (Ra = 9), onde ambos atendem o valor mínimo indicado pela norma Petrobrás N-2568/2011, que especifica um valor médio mínimo de 10 MPa para revestimentos em aço inoxidável aspergidos pelo processo chama arame.

Para o pré-aquecimento a 650 °C não foi possível obter uma condição mínima satisfatória para execução do ensaio de adesão, pois a camada depositada apresentava fissuras na interface revestimento/substrato devidas a elevada tensão de contração entre a camada e o substrato. Estas fissuras poderiam atuar como concentrador de tensão.

O maior efeito promovido pelos óxidos é na redução da aderência à tração do revestimento ao substrato, o qual pode ser analisado pelas imagens da seção de ruptura da superfície do substrato e do revestimento extraído, interface ou “costas” do revestimento.

O óxido formado na superfície da partícula durante o trajeto com dureza 2 a 3 vezes superior à panqueca, também exerce influência na aderência da camada, pois é quem primeiro realiza o contato da partícula com a superfície do substrato, sendo “aprisionado” entre a panqueca e o substrato, espalhando-se e isolando o contato metalúrgico entre a superfície do substrato e o revestimento, visível na Figura 4-17 e., pág. 74, e Figura 4-18.

Na Figura 4-18 e., pág. 76, pode-se observar um desprendimento da camada ao substrato devido a tensões residuais do revestimento (ou tensões de contração), e o caminho percorrido da fratura na interface revestimento/substrato ao longo do óxido “aprisionado” na interface.

Observam-se na Figura 4-41 as superfícies das amostras após o ensaio de aderência à tração. A Tabela 4-4 apresenta os mecanismos de ruptura identificados entre revestimento e substrato. Conforme a norma ASTM – C633/01, Item 3.3.6 e Figura 3-3, os resultados são classificados como adesivo ou coesivo. Para as amostras com pré-aquecimento identificou-se um resultado adesivo, entretanto ocorre fratura na perpendicular ao substrato (cisalhamento), permanecendo parte do revestimento na resina epóxi e parte no substrato, não caracterizando uma ruptura por coesão do revestimento.

Figura 4-41: Superfície das amostras do ensaio de aderência em tração.

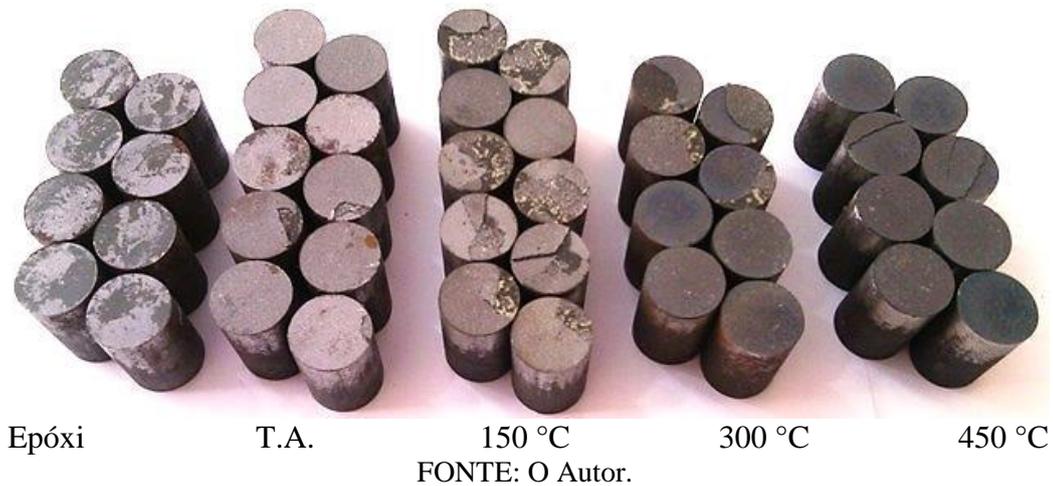


Tabela 4-4: Condição de separação entre revestimento e substrato.

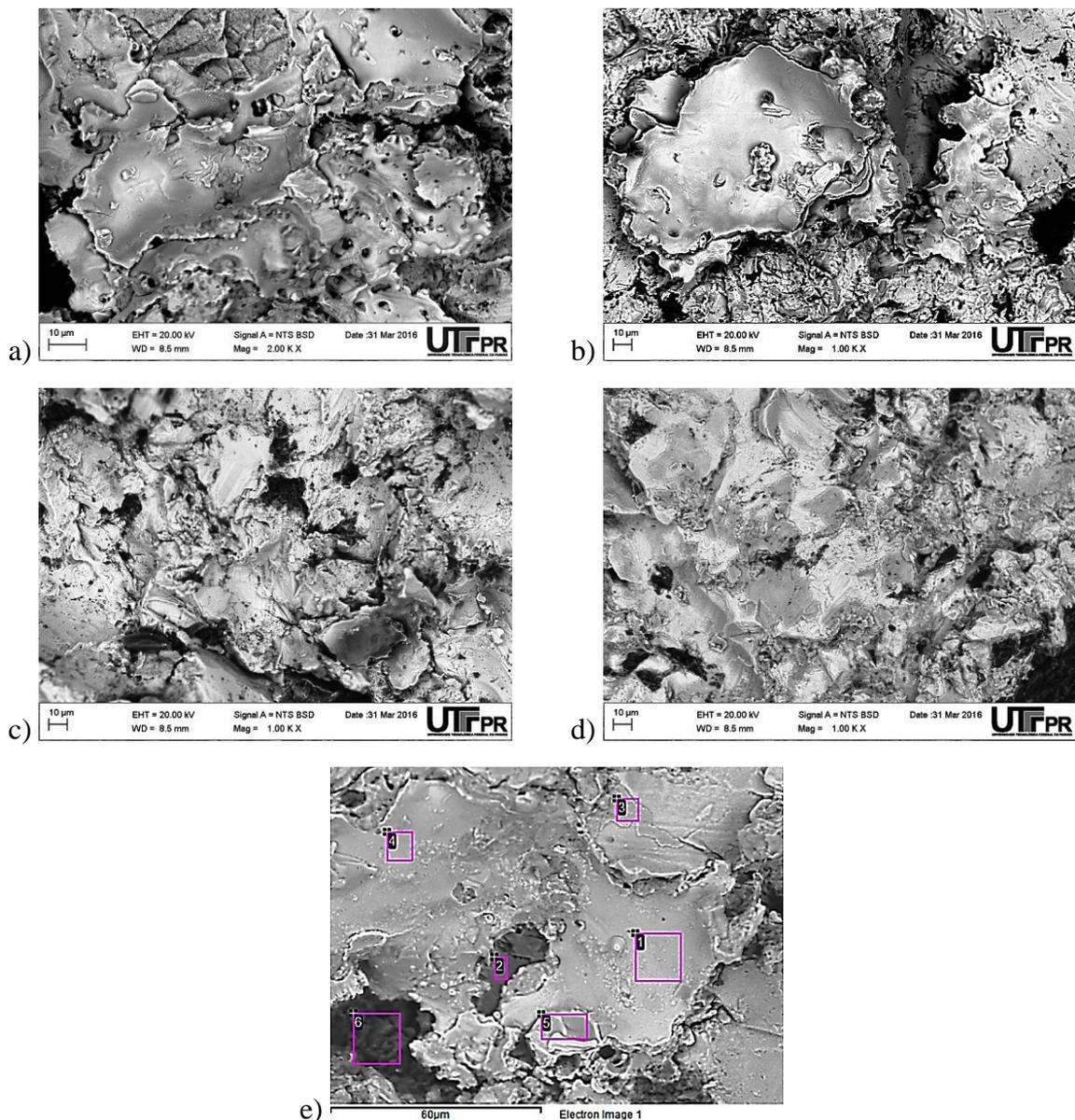
	EPX	T.A.	150 °C	300 °C	450 °C
Condição	adesão/ coesão	adesão	adesão/ cisalhamento	adesão/ cisalhamento	adesão/ cisalhamento

FONTE: O Autor.

A Figura 4-42 mostra as panquecas que permaneceram aderidas ao substrato após a extração do revestimento. A ruptura ocorre na interface das primeiras panquecas depositadas e as depositadas posteriormente que arrancam e contém os óxidos formados durante o trajeto da aspersão (extraído junto do revestimento).

Pode-se observar a existência de interação entre os óxidos formados pelo substrato, e os óxidos formados pelas partículas que primeiro colidem com a superfície com 450 °C de pré-aquecimento, Figura 4-42 d., e. A Tabela 4-5 sugere que ao menos para esta temperatura, os óxidos iniciam um processo de “mesclagem” com ocorrência de difusão localizada na interface dos óxidos provenientes do substrato e das partículas primárias.

Figura 4-42: Superfície do substrato após remoção do revestimento pelo ensaio de adesão: a) T.A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d), e) 450 °C.



Também se observa a presença de óxido de alumínio, utilizado na limpeza e aderido à superfície, os quais não são simplesmente arrancados substrato, Figura 4-42 e. (área 02 do EDS, Tabela 4-5), sofrendo fratura na interface. Espera-se na análise do revestimento (“costas”) a existência de óxidos de alumínio “arrancados” por fratura.

Tabela 4-5: Composição química obtida por EDS para as áreas na Figura 4-42 e).

EDS	% C	% O	% Al	% Si	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni	% Mo	Material
1	4,88	11,84		0,35	18,78	1,07	52,50	6,85	3,73	Panqueca
2		39,30	40,77		8,14		10,95	0,85		Al ₂ O ₃
3	1,94	25,92	0,49	0,25	1,06	0,64	69,21	0,49		Óxido de Fe.
4	3,75	11,46	0,37	0,39	19,30	1,22	53,52	6,81	3,18	Panqueca
5	3,79	32,88	0,55		18,03	0,69	37,65	4,29	2,12	Panqueca
6	3,77	52,47	36,01		1,03		6,45	0,27		Al ₂ O ₃

A análise por EDS da área do substrato com ampliação de apenas 100x foi realizada com objetivo de determinar a variação na quantidade de panquecas mantidas após o ensaio de adesão, para o qual a maior ou menor quantidade panquecas implica na variação da composição química da superfície, principalmente para o cromo.

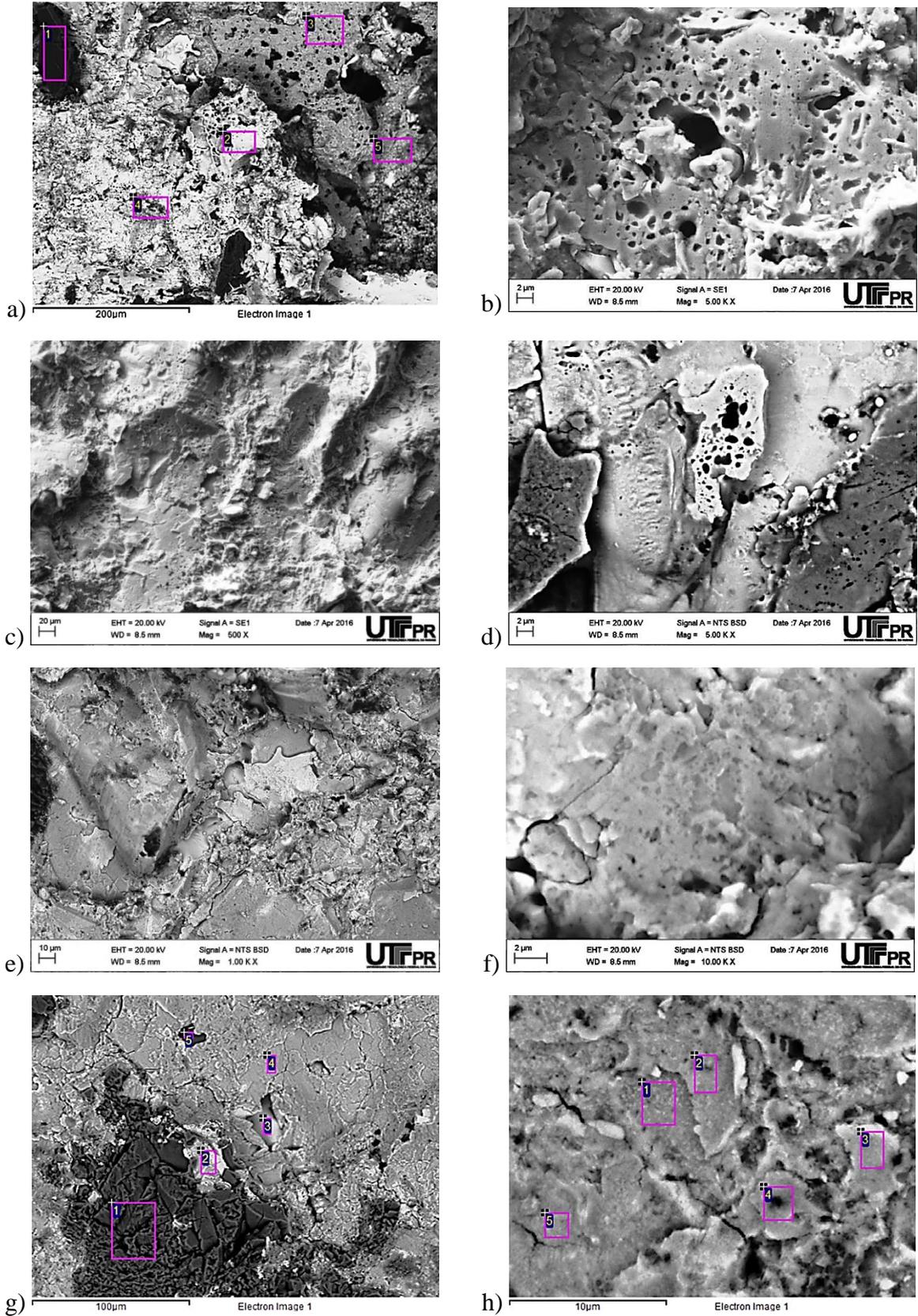
O Apêndice I-a., apresenta a variação da quantidade de cromo para a superfície do substrato. Este indica que uma menor quantidade de panquecas consegue permanecer aderida à superfície em função do pré-aquecimento (redução da presença de cromo), indicando o efeito “isolante” da nucleação e crescimento dos óxidos no substrato.

O Apêndice I-b., mostra a mesma análise superficial de área por EDS com mesma ampliação na parte posterior do revestimento extraído, o qual também indica uma redução da presença de cromo, entretanto, não pela “redução” na quantidade de panquecas, mas sim pela ampla presença do óxido formado no substrato o qual é arrancado da superfície, e observado na Figura 4-43 g., h.

A Figura 4-43 apresenta a superfície de fratura na parte posterior do revestimento (interface ou “costas”). Observa-se nos revestimentos depositados com substrato à temperatura ambiente ou mesmo à temperatura de 150 °C a presença de “buracos” os quais foram formados do contato das primeiras partículas com os picos existentes na superfície do substrato, que “perfuram” a partícula durante sua deformação e espalhamento, favorecendo o ancoramento mecânico das primeiras panquecas depositadas.

Este efeito diminui, conforme ocorre o crescimento da camada de óxidos nos “vales” da superfície, ao ponto da camada de óxidos quase encobrir as partículas ancoradas de óxido de alumínio na superfície do substrato, Apêndice H – i., j.

Figura 4-43: Superfície oposta do revestimento “costas” após extração pelo ensaio de adesão:
a), b): T.A.; c), d): 150 °C; e), f): 300 °C; g), h): 450 °C.



Observa-se na Figura 4-43 g., h., a presença da camada de óxido formado durante o pré-aquecimento, que é arrancado junto do revestimento durante o ensaio de aderência à tração. A composição química das superfícies indicadas na Tabela 4-6 para as áreas em destaque da Figura 4-43 h. sugere esta condição.

Tabela 4-6: Composição química obtida por EDS para as áreas na Figura 4-42 h.

EDS	% C	% O	% Al	% Si	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni	% Mo	Total
1		17.78	0.43		6.25	1.05	73.75	0.75		(Fe,Cr).Fe ₂ O ₄
2		17.54	0.50	0.25	5.83	1.18	73.72	0.98		(Fe,Cr).Fe ₂ O ₄
3	1.27	29.49	1.29	0.35	4.34	0.75	62.13	0.37		(Fe,Cr).Fe ₂ O ₄
4	1.65	32.87	4.41	0.28	3.28	0.55	56.96			(Fe,Cr).Fe ₂ O ₄
5	1.59	29.06	0.31		5.21	0.78	63.05			(Fe,Cr).Fe ₂ O ₄

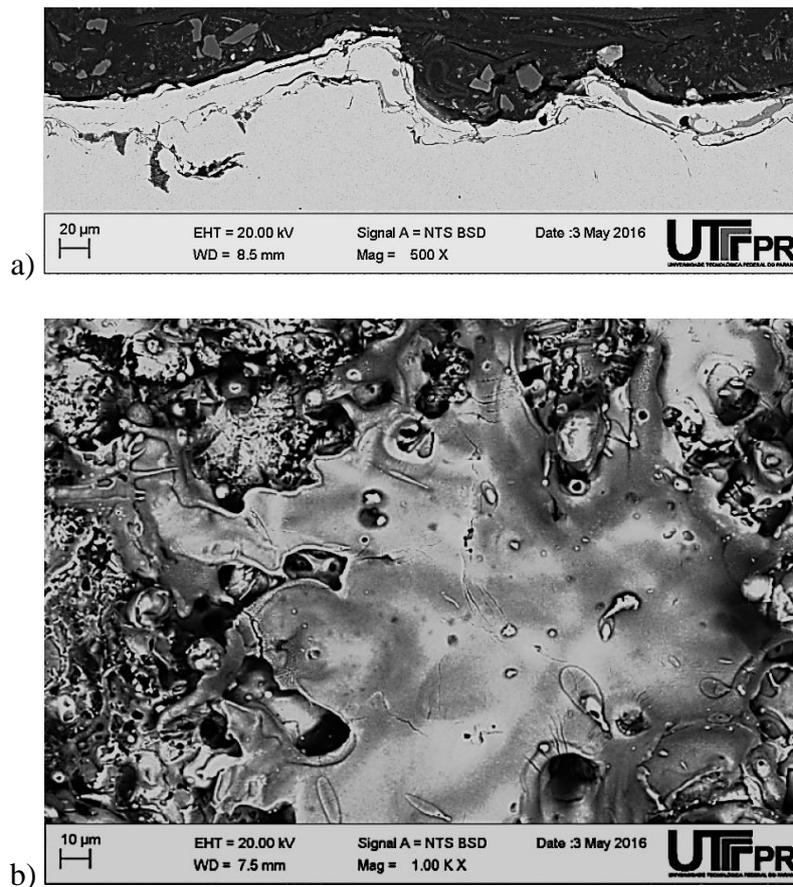
Isto significa que ao serem realizadas as análises de área por EDS com ampliação de 100x para a aderência à tração com pré-aquecimento de 450 °C nos corpos de prova que apresentaram os valores de mínimo e máximo para a aderência à tração, é identificado que o corpo de prova com aderência máxima possui o dobro da quantidade de cromo na superfície do substrato após ruptura em relação ao corpo de prova com menor aderência, indicando uma maior presença de panquecas no substrato, conforme Apêndice I-a.

Isto indica que a aderência final do revestimento depende fortemente da aderência das primeiras panquecas que colidem com o substrato. Assim, optou-se por realizar um novo lote de revestimento com uma fina camada do aço inoxidável AF2209 pré-aspergida sobre o substrato à temperatura ambiente, “inibindo” a formação da camada de óxido durante o pré-aquecimento do substrato até 450 °C seguido da aspersão do revestimento até espessura final (380 a 500 µm).

O resultado é apresentado na Figura 4-40 como “450 °C – Pré”, obtendo o valor médio de 25,6 MPa em aderência à tração. A Figura 4-44 a., apresenta a espessura da pré-camada aspergida, em torno de apenas 20 µm e formada por apenas poucas panquecas.

A Figura 4-44 b. mostra a vista de superfície da camada pré-aspergida, na qual se observa uma panqueca com espalhamento em “flor” (Figura 2-5, página 10) e a presença de respingos. A rugosidade foi novamente medida após a pré-aspersão, não apresentando variação significativa na média devido ao efeito de “cópia” da rugosidade obtida pelo revestimento aspergido, observado na Figura 4-44 a.

Figura 4-44: Camada pré-aspergida: a) Espessura; b) Panquecas e fragmentos na superfície.



Após o ensaio de aderência da condição “450 °C Pré”, as superfícies do substrato e da parte posterior do revestimento foram analisadas por EDS em área com ampliação de 100x, onde a quantidade de cromo medida foi de 5,5 %p. Cr para o substrato e 10,2 %p. Cr para o revestimento (“costas”), muito superior à condição “450 °C”, que apresentou apenas 0,63 % p. Cr na superfície do substrato e 6,5 % p. Cr nas “costas” do revestimento (ver Apêndice I-a. e I-b.).

Isto indica que uma maior quantidade de panquecas permaneceu aderida ao substrato após a ruptura e a resistência medida é mista entre a adesão das panquecas da pré-aspersão ao substrato e a adesão ou coesão das panquecas pós-aspergidas à superfície das panquecas pré-aspergidas.

5 Conclusões: Objetivos Específicos.

Em relação aos objetivos específicos, são apresentadas as seguintes conclusões:

a) a influência do pré-aquecimento na morfologia das lamelas formadas;

Devido a baixa velocidade de partícula do processo (59 m/s), a temperatura do substrato apresenta influência significativa a partir de 300 °C pela menor formação de respingos (observado pela menor quantidade de óxidos formados). Considera-se que a temperatura de transição do substrato é obtida a 450 °C.

b) a quantidade de poros e óxidos formados;

O pré-aquecimento do substrato reduz a quantidade de óxidos formados até a temperatura de 300 °C devido a diminuição dos respingos para a deposição em malha. A partir de 450 °C a quantidade de óxidos aumenta pela atuação do quarto mecanismo de oxidação. Na deposição em filete contínuo este mecanismo possui menor intensidade. Tanto a porosidade como os “vazios entre panquecas” diminuem com o pré-aquecimento do substrato.

c) a composição química dos óxidos e panquecas;

Um aumento na temperatura do substrato favorece maior oxidação dos elementos de liga cromo, silício e manganês e de modo contrário, menor oxidação dos elementos ferro, molibdênio e níquel. A oxidação dos elementos de liga modifica a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} nas panquecas. Existe diferença de microestrutura e composição entre as panquecas aspergidas que apresentam diferentes respostas ao ataque metalográfico, com microestruturas em “blocos” para maiores relações Cr_{eq}/Ni_{eq} , e microestrutura celular refinada para menor relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .

d) a alteração no potencial de corrosão do revestimento;

A composição química final das panquecas é modificada em função da temperatura do substrato, onde à temperatura de 450 °C as panquecas depositadas atingem um “equilíbrio” na relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e o PRE30 é superior ao arame AF2209 aproximando-se dos aços inoxidáveis super duplex. O potencial de corrosão e a densidade de corrente são otimizados à temperatura de transição do substrato em relação ao arame AF 2209, e apresentam resultados inferiores para revestimentos com substrato à temperatura ambiente.

e) a adesão do revestimento ao substrato;

A aderência à tração do revestimento ao substrato é reduzida devido à formação da camada de óxido na superfície do substrato que ocorre durante o pré-aquecimento. Entretanto a aderência mínima de 10 MPa é obtida para o pré-aquecimento de 450 °C, atendendo o estipulado pela norma Petrobrás N-2568/2011, podendo ser ampliado pela aplicação de uma fina camada pré-aspergida do próprio aço AF-2209 com substrato a temperatura ambiente, o que eleva a aderência média à tração para 25,6 MPa.

f) a micro dureza dos óxidos e panquecas;

A micro dureza média das panquecas refletiu a variação da fração de fases ferrita e austenita em função da temperatura de pré-aquecimento do substrato. A micro dureza média dos óxidos é aproximadamente 3 vezes superior às panquecas, e 2 vezes superior para o pré-aquecimento a 450 °C. A menor dureza dos óxidos contribui na resistência à corrosão por reduzir a formação de trincas e “vazios entre panquecas” que são caminhos de contato do meio corrosivo ao substrato.

g) a fração das fases ferrita e austenita após a deposição;

Os resultados obtidos por difração de raios-X é confiável na determinação qualitativa e quantitativa das fases presentes em revestimentos de aços inoxidáveis por aspersão térmica, sendo a visualização da microestrutura final de solidificação identificada somente pela análise de microscopia de força magnética. Os óxidos formados não apresentam picos definidos, sendo possivelmente óxidos mistos amorfos.

h) a formação e tamanho das microestruturas formadas nas lamelas;

Não foi possível definir o início da solidificação a partir da partícula. É sugerido que esta ocorre pela fase ferrita com transição para fase austenita já na interface S/L ou durante o estado sólido $\delta \rightarrow \gamma$. Uma reação peritética com supressão da fase sólida primária devido ao super resfriamento e início de solidificação pela austenita também pode ocorrer.

Ocorre a partição dos elementos para formação das fases ferrita e austenita, pois durante a solidificação a microestrutura formada é muito refinada, formando fases ferrita e austenita com dimensão nanométrica, constituída de finas “dendritas” com crescimento desordenado, nem colunar, nem equiaxial.

i) a formação (ou não) de fases deletérias;

Não são observadas fases deletérias que promovam a concentração localizada dos elementos para Cromo (fase sigma) ou Molibdênio (fase χ - chi) por MEV-EDS ou mesmo pelos espectros obtidos na difração de raios-X.

j) a variação da relação Cr_{eq} / Ni_{eq} .

A oxidação dos elementos cromo e silício (ferritizante) ao longo do trajeto de aspersão e ampliado pelo pré-aquecimento do substrato, associado à reduzida oxidação do níquel (austenitizante), diminui a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , o que favorece a formação da fase austenita. Entretanto existe um balanço devido à reduzida oxidação do molibdênio (ferritizante) e a forte oxidação do manganês (austenitizante), o que mantém o revestimento metálico como aço inoxidável duplex.

A determinação da composição química para camadas revestidas em aço inoxidável por EDS deve ser realizada com critério, pois as microestruturas formadas são extremamente refinadas, dificultando a correta caracterização das fases presentes por esta técnica, Apêndice E.

Sugere-se que o calor fornecido pelo processo chama arame ($\cong 3.100^\circ C$) possa ter fundido o arame de aço inoxidável AF 2209 de maneira radial e intercalada para as fases ferrita e austenita no bocal de aspersão, promovendo a formação de partículas aspergidas com composição química predominante às fases ferrita e austenita.

6 Conclusões: Objetivo Geral.

A temperatura do substrato apresenta influência na microestrutura e composição final na aspersão térmica do aço inoxidável duplex AF2209, em atmosfera ativa, com regime constante da tocha, podendo reduzir ou ampliar o mecanismo de oxidação pós aspersão (mecanismo 4) conforme o método de aplicação (filete ou malha) e a temperatura utilizada (superior ou inferior a T_{tr}), de modo a influenciar a quantidade e composição final dos óxidos formados e conseqüentemente a composição e microestrutura das panquecas ancoradas.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros.

- Aplicar revestimento para três aços inoxidáveis, AISI 308L-Si, AF 2209 e AISI 312, com substrato sem pré-aquecimento, pré-aquecido a 450 °C e realizar tratamento térmico a 475 °C e a 800 °C por 12 horas. Avaliar os resultados obtidos por curva de polarização e ensaio de névoa salina.
- Deposição de aços inoxidáveis ferríticos com diferentes relações para Cr / Ni equivalentes com objetivo de determinar a quantidade necessária de Cr na partícula, suficiente para que após oxidação de parte do Cr a lamela depositada possa apresentar somente microestrutura ferrítica ou austenítica.
- Deposição de aço inoxidável duplex obtido por atomização e aplicar a liga pelo processo chama-pó, a qual será fundida com composição química homogênea, podendo-se analisar a formação de óxidos e lamelas e a influência do mecanismo 4 pelo pré-aquecimento do substrato sem a variação de composição das partículas ocorrida no processo chama arame.
- Variação da rugosidade do substrato para identificar possível ampliação na adesão do revestimento em conjunto do pré-aquecimento utilizado. Para rugosidade superior, analisar como esta interfere no espalhamento das panquecas, modificando sua microestrutura e porosidade obtida no revestimento.
- Determinar a variação do potencial de corrosão em função do pré-aquecimento para solução de KOH 5% em relação ao material de referência AF 2209, devido a resistência à corrosão no material de referência estar limitada pela fase ferrítica.
- Obter a formação in-loco de aço inoxidável duplex pela utilização de duplo arame no processo ASP, sendo um arame austenítico e outro ferrítico, e avaliar a resistência à corrosão sob tensão do revestimento e/ou em névoa salina para longos períodos.

8 Referências.

- ABEDINI, A. et al. Effect of substrate temperature on the properties of coatings and splats deposited by wire arc spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3350–3358, 2006.
- ASM. **ASM volume 9, Metallography and Microstructures**. USA: ASM - International, 1992.
- ASM VOLUME 3. **Alloy Phase Diagrams**. [s.l.] ASM International, 2004.
- BAO, Y. et al. Thermal-spray deposition of enamel on aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, n. 2013, p. 150–158, 2013.
- BAO, Y.; ZHANG, T.; GAWNE, D. T. Non-steady state heating of substrate and coating during thermal-spray deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 194, n. 1, p. 82–90, 2005.
- BOBZIN, K. et al. Simulation of PYSZ particle impact and solidification in atmospheric plasma spraying coating process. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 8, p. 1211–1215, 2010.
- BROOKS, J. A. .; THOMPSON, A. W. . *Int. Mater. Rev.* 1991.
- BROSSARD, S. et al. Study of the splat formation for plasma sprayed NiCr on aluminum substrate as a function of substrate condition. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2647–2656, 2010.
- BROSSARD, S. ET AL. Study of the effects of surface chemistry on splat formation for plasma sprayed NiCr onto stainless steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9-10, p. 1599–1607, 2010.
- CASTELETTI, L. C. et al. INOX : Corrosão Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 depositado por processos variados de aspersão térmica. **Revista Escola de Minas - REM**, 2010.
- CEDELLE, J.; VARDELLE, M.; FAUCHAIS, P. Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3-4, p. 1373–1382, 2006.
- CHEN, T. .; WENG, K. .; YANG, J. . The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 338, n. 1-2, p. 259–270, 2002.
- CHRISTOULIS, D. K. et al. Effect of substrate temperature and roughness on the solidification of copper plasma sprayed droplets. **Materials Science and Engineering: A**, v. 485, n. 1-2, p. 119–129, 2008.
- 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 and Coatings Technology**, v. 200, n. 18-19, p. 5395–5406, 2006.
- DOBZANÓSKI, L. A. et al. Corrosion resistance of sintered duplex stainless steels in the salt fog spray test. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192-193, p. 443–448, 2007.
- DONG, C. F. et al. Erosion accelerated corrosion of a carbon steel–stainless steel galvanic couple in a chloride solution. **Wear**, v. 270, n. 1-2, p. 39–45, 2010.
- DORFMAN, M. R. **Thermal Spray Coatings** Willian Andrew, , 2005. (Nota técnica).

- ELMER, J. W. .; ALLEN, S. M. .; EAGAR, T. W. . **Metall. Trans.** [s.l: s.n.].
- ELMER, J. W. .; EAGAR, T. W. .; ALLEN, S. M. . **Weldability of Materials**. Materials Park, OH: ASM - International, 1990.
- FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. New York: Springer-Verlag, 1984.
- GARTNER, F. et al. **New Challenges For Wire and Rod Flame Spraying**. Disponível em: <http://www.hsu-hh.de/werkstoffkunde/index.php?brick_id=SUqR9AD1xiOQp0pD&action=setlanguage&language=en#_top>. Acesso em: 29 mar. 2015.
- GUILEMANY, J. M. et al. Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3064–3072, 2006.
- HARVEY, M. D. F.; SHRESTHA, S.; STURGEON, A. **Coatings for Offshore Applications by High Velocity Wire Flame Spraying**. Disponível em: <<http://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers/coatings-for-offshore-applications-by-high-velocity-wire-flame-spraying-april-2005/>>. Acesso em: 29 mar. 2015.
- HERRERA, C. et al. Microstructure and texture of duplex stainless steel after melt-spinning processing. **Materials Characterization**, v. 59, n. 1, p. 79–83, 2008.
- HUANG, C.-S.; SHIH, C.-C. Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 402, n. 1-2, p. 66–75, 2005.
- IMOA. **Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis Duplex**. Disponível em: <<http://www.imoa.info/molybdenum-media-centre/downloads/molybdenum-use-by-material/duplex-stainless-steel/duplex-stainless-steel.php>>. Acesso em: 20 abr. 2015.
- JIANG, X.; MATEJICEK, J.; SAMPATH, S. Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings: Part II: case study for molybdenum. **Materials Science and Engineering: A**, v. 272, n. 1, p. 189–198, 1999.
- KOU, S. **Welding metallurgy**. 2nd. ed. Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- KUJANPÄÄ, W. et al. Correlation Between Solidification Cracking and Microstructure in Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds. **Weld World**, v. 9, p. 55–75, 1979.
- LIMA, C. R. C.; TREVISAN, R. DA E. **Aspersão Térmica**. 2^a. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007.
- LIPPOLD, J.; KOTECKI, D. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. 1 ed. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- LONDOÑO, A. J. R. **Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**. [s.l.] Universidade de São Paulo - USP, 1997.
- MAUER, G. et al. Process diagnostics in suspension plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 4, p. 961–966, 2010.

- MCDONALD, A.; MOREAU, C.; CHANDRA, S. Effect of substrate oxidation on spreading of plasma-sprayed nickel on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 1, p. 23–33, 2007.
- METCO, S. An Introduction to Thermal Spray. n. October 2014, p. 1–24, 2012.
- MODENESI, P. J. **Soldabilidade Dos Aços Inoxidáveis**. 1^a. ed. Osasco, SP: ACESITA - SENAI, 2001.
- MURAKAMI, K. et al. Effect of temperature rise of sprayed deposits of an Fe-2 . 19wt .% C-0 . 68wt .% Si alloy during thermal spraying on the structures and the mechanical properties. **Materials Science and Engineering: A**, v. 174, p. 85–94, 1994.
- MURAKAMI, K.; KUJIME, T.; OKAMOTO, T. Production of rapidly solidified thick deposited layers of Fe-C-Cr alloys by flame spraying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 111, p. 155–161, 1989.
- MURAKAMI, K.; OKAMOTO, T. Characterization of flame-sprayed coating layers of high carbon and high silicon irons. **Materials Science and Engineering: A**, v. 112, p. 185–191, 1989.
- MURAKAMI, K.; OKAMOTO, T.; MIYAMOTO, Y. Rapid Solidification and Self-annealing of Fe-C-Si Alloys by Low Pressure Plasma Spraying. **Materials Science and Engineering A**, v. 117, n. 1989, p. 207–214, 1989.
- MUTHUPANDI, V. et al. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering: A**, v. 358, n. 1-2, p. 9–16, 2003.
- NUNES, E.; BATISTA, H.; BARRETO, A. Influência da Energia de Soldagem na Microestrutura e na Microdureza de Revestimentos de Aço Inoxidável Duplex. **SciELO Brasil**, 2012.
- PADILHA, A. F. .; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e Propriedades**. London: 88 Kingsway: Butterworth & Co. Ltd., 2004.
- PAREDES, R. S. C.; AMICO, S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3049–3055, 2006.
- PORTER, D. A. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Second Edi ed. London: Chapman & Hall, 1992.
- RODRIGUEZ, R. M. H. P. FORMAÇÃO DE ÓXIDOS NOS REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA. **Programa Interdisciplinar de Pós- Graduação em Engenharia, na Área de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná - UFPR.**, 2003.
- SAMPATH, S. et al. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. **Materials Science and Engineering: A**, v. 272, n. 1, p. 181–188, 1999.
- SARIKAYA, O. Effect of the substrate temperature on properties of plasma sprayed Al₂O₃ coatings. **Materials & Design**, v. 26, n. 1, p. 53–57, 2005a.
- SARIKAYA, O. Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process. **Surface and Coatings Technology**, v. 190, n. 2-3, p. 388–393, 2005b.

- SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.
- STOCCO, P. R. **Correlação de Propriedades Eletroquímicas da Fase Sigma com Propriedades Mecânicas e Metalográficas em Aços Inoxidáveis Duplex SAF2205**. [s.l.] UFPR, 2011.
- SUEGAMA, P. H. et al. Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 47, n. 3, p. 605–620, 2005.
- TORRES, B. et al. Oxy-acetylene flame thermal sprayed coatings of aluminium matrix composites reinforced with MoSi₂ intermetallic particles. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, n. 2013, p. 274–283, 2013.
- VITEK, J. M.; HEBBLE, T. L. Effect of Rapid Solidification on Stainless Steel Weld Metal Microstructures and Its Implications on the Schaeffler Diagram. **AWS - Welding Research**, n. October 1987, p. 289–300, 1987.
- WANG, X. Y. et al. Effect of a localized thermal treatment process on the electrochemical behaviour of thermally sprayed nickel-based alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 166, n. 2-3, p. 167–175, 2003.
- WEAVER, D.; AKEN, D. VAN; SMITH, J. The role of bulk nucleation in the formation of crystalline cordierite coatings produced by air plasma spraying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 339, p. 96–102, 2003.
- WENG, K. .; CHEN, H. .; YANG, J. . The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 379, n. 1-2, p. 119–132, 2004.
- YANG, D.; TIAN, B.; GAO, Y. The lamellar–equiaxed microstructural transition of 316L coatings by low pressure plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. 2013, p. S72–S76, 2013.
- YIN, S. et al. Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle. **Applied Surface Science**, v. 259, n. 2012, p. 294–300, 2012.
- YOUSEFIEH, M.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, A. Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. 782–788, 2011.
- ZHAN, Q. et al. Quantitative evaluation of the decarburization and microstructure evolution of WC–Co during plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19-20, p. 4068–4074, 2012.
- ZHAO, L. et al. Thermal spraying of a high nitrogen duplex austenitic–ferritic steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, n. 2–3, p. 208–215, 2001.
- ZIMMERMANN, S.; KREYE, H. **Testes e Corrosão em Camadas Térmicamente Aspergidas. Curso de Especialização “Proteção Contra a Corrosão por Revestimentos Depositados por Aspersão Térmica”**. FlorianópolisUFSC/EMC/LABSOLDA, , 1997.

9 Anexos:

A: Certificado de Qualidade e Composição Química para o AF 2209.

		CERTIFICADO DE QUALIDADE QUALITY CERTIFICATE							
Certificado No. Report No. 11051		Nota Fiscal No. Invoice. 0048588							
Cliente / Customer VALDIR CELESTINO DA SILVA 018.758.389-70 PR		Codigo / Customer Code 11394		Pedido do Cliente / Customer Order 63864					
Material / Material VARETA WI T 2209 - 3,25mm - CAIXA PAPELÃO 5 KG		Diametro / Size 3,25mm		Codigo do material / Material Code T2209325100005					
				Corrida / Heat No. 5011/2014					
Especificacao / Specification AWS A5.9/A5.9M-ER2209 ASME II P.C SFA5.9/A5.9M ER2209		Revisão Norma ED2013		Quantidade / Weight 5,0000					
				Unidade / Unit Kg					
				Data Fabricacao / Manufac Date 04/02/2014					
ANALISE QUIMICA (%) / CHEMICAL ANALYSIS (%)									
C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	N	Cu
0,022	23,300	8,740	3,060	1,640	0,480	0,024	0,002	0,150	0,060
PROPRIEDADES MECANICAS / MECHANICAL PROPERTIES									
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa)	ALONGAMENTO (%)								
Tensile Strength(MPa)	Elongation(%)								
520,000	20,000								
OUTRAS PROPRIEDADES FISICAS / OTHER PHYSICAL PROPERTIES									
Observações / Observations									
Certificamos que o material foi produzido de acordo com suas normas satisfazendo o requerido. We hereby certify that the material described has been produced accordingly with the specification above, satisfying the requirements. O material foi produzido cconforme norma ISO 9001:2008. The material has been produced in accordance with ISO 9001:2008. Este certificado é emitido eletronicamente e é válido sem assinatura. This certificate is issued electronically and it is valid without signature. Reclamações Técnicas serão aceitas no máximo até 90 dias após a data do fornecimento. Devoluções somente serão aceitas após consulta e autorização do departamento técnico. Technical complaints will be accpeted until 90 days after the date of delivery. Sales returns will be accepted only after approval from technical department. Diadema, 28 de Marco de 2014									
									
Rua Teyupã - Jd. Inamar - Diadema - SP - Brasil - CEP 09970-340 - PABX (11) 4059-9944 - Fax: (11) 4059-9933 Internet: www.weldinox.com.br - E-mail: weldinox@weldinox.com.br									

B: Certificado de Qualidade e Composição Química para o USI-300.

<p>USIMINAS USINAS SIDERÚRGICAS DE MINAS GERAIS S.A. USINA INTEGRANTE CAMAQUÁ - PAVÃO LANGRABASIL R. PROF. JOSÉ MARIA DE MENDONÇA, 3911 CAMPUS UNIVERSITÁRIO - PAVÃO - BRASÍLIA - DF CNPJ Nº 04.740.002/0001-27 INSCRIÇÃO ESTADUAL 313.002922-8120</p>	<p>CERTIFICADO DE INSPEÇÃO INSPECTION CERTIFICATE BOBINA A QUENTE HOT ROLLED STEEL COIL</p>	<p>Cliente-Customer: BENAFER S.A. COMERCIO E INDUSTRIA</p> <p>Tolerâncias - Tolerances Espessura-Thickness Largura-Width</p>	<p>Moça Fiscal Comercial Invoice 6.00015/088 1</p> <p>Ordem de Venda Sale Order</p> <p>Nº 00293247</p> <p>Item 41</p> <p>Data de Emissão Date of Issue 31/08/2013</p> <p>Nº Certificado Certificate N° 317629</p>													
<p>USI-SAC-300</p> <p>Placa Volume 271 817642492 1</p> <p>Pecas por Pacote 15750</p> <p>Peso Líquido 15754</p> <p>Peso Bruto 15754</p> <p>Corrida Amostra Heat 485760 42-98951</p> <p>Peso Líquido Real Total-Actual Net Weight = 15,750 Toneladas Métricas-Metric Ton</p> <p>Peso Bruto Real Total-Total Actual Gross Weight = 15,754 Toneladas Métricas-Metric Ton</p> <p>Ensaio de Tensão - Tensile Test</p> <p>Amostra Pos Dir 42-98951 T4 C</p> <p>LE/LR (%) YS/TS EI</p> <p>26,0</p> <p>Unidade-Unit - N/mm²</p> <p>Método de Ensaio LE-Test Method YS - 0,2%</p> <p>EM - 90 mm Larga - 12,5 mm S - Retangular</p> <p>Composição Química (% Peso) - Chemical Composition (% Weight)</p> <p>Corrida Análise Heat 485760 P</p> <p>Condição de Fornecimento - Supply Condition</p>		<p>Folha - Sheet - 1</p> <p>Aparência Superfície - Surface Appearance SUPERFICIE 2 (NBR-11889/ANTU)</p> <p>SURFACE 2 (NBR-11889/ANTU)</p> <p>Borda - Edge / Oleamento - Oiled NAO APARADA E NAO OLEADA</p> <p>MILL EDGE AND DRY</p> <p>Recas-Pieces = 1</p> <p>Volumes = 1</p> <p>Ensaio de Dobramento - Bend Test</p> <p>Amostra Pos Dir 42-98951 T4 C</p> <p>Obtido EOK</p> <p>Amo-Annulo - 180°</p> <p>Tipo-Type - Normal</p> <p>Diâmetro do Pino-Diameter of Mandril - 1,5 mm</p> <p>Ensaio de Dobramento - Bend Test</p> <p>Amostra Pos Dir 42-98951 T4 C</p> <p>Obtido EOK</p> <p>Amo-Annulo - 180°</p> <p>Tipo-Type - Normal</p> <p>Diâmetro do Pino-Diameter of Mandril - 1,5 mm</p>	<p>Ensaio de Dobramento - Bend Test</p> <table border="1"> <tr> <th>Amostra</th> <th>Pos Dir</th> <th>Obtido</th> <th>Amo-Annulo</th> <th>Tipo-Type</th> <th>Diâmetro do Pino-Diameter of Mandril</th> </tr> <tr> <td>42-98951</td> <td>T4 C</td> <td>EOK</td> <td>180°</td> <td>Normal</td> <td>1,5 mm</td> </tr> </table> <p>Ensaio de Dobramento - Bend Test</p> <p>Amostra Pos Dir 42-98951 T4 C</p> <p>Obtido EOK</p> <p>Amo-Annulo - 180°</p> <p>Tipo-Type - Normal</p> <p>Diâmetro do Pino-Diameter of Mandril - 1,5 mm</p>	Amostra	Pos Dir	Obtido	Amo-Annulo	Tipo-Type	Diâmetro do Pino-Diameter of Mandril	42-98951	T4 C	EOK	180°	Normal	1,5 mm	<p>COMO LAMINADO - AS ROLLED</p> <p>Abreviaturas - Abbreviations</p> <p>Esp - Espessura-Thickness</p> <p>LR - Limite de Resistência</p> <p>Dir - Direção-Direction</p> <p>Pos - Posição-Position</p> <p>S - Seção Transversal-Cross Transverse</p> <p>Al - Alumínio Solúvel em Ácido-Aluminum Soluble in Acid</p> <p>LE - Limite de Escoamento - YS - Yield Strength</p> <p>Al - Alcomento - EI - Elongation</p> <p>C - Transversal-Transverse</p> <p>T4 - Todo um quarto da largura 200 at a quarter width</p> <p>180 - 180 graus - 180°</p> <p>P - Parede-Ladle</p> <p>Abreviaturas - Abbreviations</p> <p>LE - Limite de Escoamento - YS - Yield Strength</p> <p>Al - Alcomento - EI - Elongation</p> <p>C - Transversal-Transverse</p> <p>T4 - Todo um quarto da largura 200 at a quarter width</p> <p>180 - 180 graus - 180°</p> <p>P - Parede-Ladle</p>
Amostra	Pos Dir	Obtido	Amo-Annulo	Tipo-Type	Diâmetro do Pino-Diameter of Mandril											
42-98951	T4 C	EOK	180°	Normal	1,5 mm											
<p>Certificamos que este material foi inspecionado e possui nível de radiação abaixo de 0,5µSv/h. We certify that this material has been inspected and the radiation level is less than 0.5µSv/h.</p> <p>OBSERVAÇÕES - REMARKS PEDIDO PR. 08/13</p> <p>FDS - Fichas de Dados de Segurança do Produto número 09, disponível na Extramet das Usiminas</p> <p>MSDS - Material Safety Data Sheet Nº 09 available at Usiminas Extramet</p> <p>Heiler Laik Oliveira Ribeiro SUPERVISOR DE GARANTIA DE QUALIDADE QUALITY ASSURANCE MANAGEMENT SUPERVISOR</p>																

C: Certificado de Qualidade e Composição Química para o ER312.

CERTIFICADO de QUALIDADE

Numero 86677
Data 4/03/2015

1 CAVSTEEL WELDING LTDA

R.BOM JESUS DE IGUAPE, 4987TER

BRA 81730020 BOQUEIRÃO - CURITIBA
- Endereço de EXPEDIÇÃO -



ARAMES DE AÇO INOX E ALUMINIO - Tels.: (12) 3644-4500 / Fax: (12) 3644-4501 - Av. Alexandreia das Chagas Moreira, 695
Pindamonhangaba - SP - Brasil - CEP : 12445 - 360

2635
CAVSTEEL WELDING LTDA

R.BOM JESUS DE IGUAPE, 4987TER

BRA 81730020 BOQUEIRÃO - CURITIBA

DESCRÇÃO		ARTIGO		DIÁMETRO - COMPR.		QUANTIDADE VS.PEDIDO		DATA						
1	72341 /001	312	9	L	ER 312	1.4337	MM	3,20	1'000	KG	10,0	7685		
											AWS-A5.9		SFA-5.9	

ANÁLISE QUÍMICA																					
N. LOTE CORRIDA		C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb [™]	Ti	N	Co	Al	B	V	W	Sn	Wrc%	
1		235413 - 56076	0,1000	1,8200	0,4000	0,0010	0,0180	9,0500	30,3800	0,1100	0,0100	0,0000	0,0550	0,0590	0,0070	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Ferrite segundo WRC-1992. O valor e' indicativo.

Nota: Reclamações serão aceitas no máximo até 90 dias da data de fornecimento. Devoluções poderão ser efetuadas após consulta e autorização do Departamento da Qualidade

Note: Complaints only accepted up 90 days after B.L. date. Material return only will be after consulting and authorization of our quality department

Control de Qualidade

D: Normas ASTM e outras:

A seguinte lista de normas ASTM entre outras abaixo tem por objetivo servir de guia rápido para utilização conforme as análises realizadas nos procedimentos experimentais propostos para este trabalho. Estas referências apresentam-se como informativas ou sugestões de análises possíveis de serem realizados em trabalhos futuros.

- A0242_A0242M-04 Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel.
- A0588_A0588M-04 Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel with 50 ksi [345 MPa] Minimum Yield Point to 4\Nin. [100\Nmm] Thick.
- A0923-03 Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels;
- C0633-01 Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings.
- E0003-01 Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
- E0007-03 Terminology Relating to Metallography.
- E0045-97R02 Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.
- E0112-96R04 Test Methods for Determining Average Grain Size.
- E0340-00E01 Test Method for Macroetching Metals and Alloys.
- E0384-99E01 Test Method for Microindentation Hardness of Materials.
- E0407-99 Practice for Microetching Metals and Alloys.
- E1181-02 Test Methods for Characterizing Duplex Grain Sizes.
- E1382-97R04 Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis.
- E1558-99R04 Guide for Electrolytic Polishing of Metallographic Specimens.
- E1920-03 Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings.
- E2109-01 Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings.
- E2142-01 Test Methods for Rating and Classifying Inclusions in Steel Using the Scanning Electron Microscope.
- E2283-03 Practice for Extreme Value Analysis of Nonmetallic Inclusions in Steel and Other Microstructural Features.
- G0001-03 Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

- G0005-94R04 Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- G0015-04 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing.
- G0044-99R05 Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution.
- G0046-94R05 Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.
- G0059-97R03 Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- G0078-01 Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments.
- G0082-98R03 Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance.
- D6677-01 Test Method for Evaluating Adhesion by Knife.

Outras Normas:

- ABNT/NBR11003 – Tintas, Determinação da Aderência, ISBN 978-85-07-01766-0.
- ABNT/NBR6405 – Rugosidade das Superfícies (cancelada em 30/09/2002), substituída por ABNT NBR ISO 4287:2002.
- ABNT NBR 5921:2009 – Bobinas e chapas finas a laminadas a quente de aço de baixa liga, resistentes à corrosão atmosférica, para uso estrutural – Requisitos.
- ABNT NBR ISO 4287:2002 – Especificações geométricas do produto (GPS) – Rugosidade: Método do perfil – Termos, definições e parâmetros da rugosidade.
- ISO 8501-1: 2007 – Preparation of steel substrates before application of paints and related products – Visual assessment of surface cleanliness. Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings.
- MIL-STD-2138A – Military Standard, USA. Metal Sprayed Coatings for Corrosion Protection Aboard Naval Ships (Metric). 13/05/1992.
- PETROBRÁS – N-2568: Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica, Revisão B, 05/2011.
- SIS 055900/88 – Surface Preparation, Swedish St.

10 Apêndices:

Apêndice A: Composição química (% peso) dos aços inoxidáveis duplex (IMOA, 2012).

Tipo	UNS No.	EN No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Aços inoxidáveis duplex conformados										
Tipos de duplex da primeira geração										
329	S32900	1.4460	0.08	23.0–28.0	2.5–5.0	1.0–2.0	–	1.00	–	–
**	S31500	1.4424	0.03	18.0–19.0	4.3–5.2	2.5–3.0	0.05–0.1	–	–	–
	S32404		0.04	20.5–22.5	5.5–8.5	2.0–3.0	0.20	2.00	1.0–2.0	–
Tipos de duplex da segunda geração										
Lean										
	S32001	1.4482	0.03	19.5–21.5	1.0–3.0	0.6	0.05–0.17	4.0–6.0	1.0	–
	S32101	1.4162	0.04	21.0–22.0	1.35–1.7	0.1–0.8	0.20–0.25	4.0–6.0	0.1–0.8	–
	S32202	1.4062	0.03	21.5–24.0	1.0–2.8	0.45	0.18–0.26	2.00	–	–
	S82011		0.03	20.5–23.5	1.0–2.0	0.1–1.0	0.15–0.27	2.0–3.0	0.5	–
2304	S32304	1.4362	0.03	21.5–24.5	3.0–5.5	0.05–0.6	0.05–0.20	2.50	0.05–0.60	–
		1.4655	0.03	22.0–24.0	3.5–5.5	0.1–0.6	0.05–0.20	2.00	1.0–3.0	–
Padrão										
	S32003		0.03	19.5–22.5	3.0–4.0	1.5–2.0	0.14–0.20	2.00	–	–
2205	S31803	1.4462	0.03	21.0–23.0	4.5–6.5	2.5–3.5	0.08–0.20	2.00	–	–
2205	S32205	1.4462	0.03	22.0–23.0	4.5–6.5	3.0–3.5	0.14–0.20	2.00	–	–

A faixa de composição inicialmente definida para o 2205 (UNS S31803) era muito ampla, e a experiência demonstrou que para uma resistência à corrosão ideal e para evitar a formação das fases intermetálicas, os níveis de Cr, Mo e Nitrogênio deveriam ser mantidos na faixa superior do S31803, dando origem ao S32205, (IMOA, 2012)

Apêndice B: Ângulos principais de difração 2θ e intensidade relativa para: a) Ferrita; b) Austenita.

a) Ferrita - 00-006-0696.

2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	l
44,6732	2,026800	100	1	1	0
65,0211	1,433200	20	2	0	0
82,3325	1,170200	30	2	1	1
98,9451	1,013400	10	2	2	0
116,3850	0,906400	12	3	1	0
137,1360	0,827500	6	2	2	2

b) Austenita 00-031-0619.

2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	l
43,4716	2,08000	100	1	1	1
50,6730	1,80000	80	2	0	0
74,6766	1,27000	50	2	2	0
90,6729	1,08300	80	3	1	1
95,9404	1,03700	50	2	2	2
117,7112	0,90000	30	4	0	0

Apêndice C: Ângulos de difração, distância interplanar (hkl) e intensidade relativa para: a) Ferrita δ - calculado a 1.662 K; b) Austenita (Cr-Ni-Fe-C); c) 410-L (10,2%Cr-89,8%Fe); d) 304 (18,6%Cr-11,6%Ni-0,89%C); e) Camada por Chama-Pó; f) Camada por ASP.

 a) Ferrita δ - ICDD 01-089-4186

2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	l
43,6285	2,07288	999	1	1	0
63,4064	1,46575	119	2	0	0
80,1256	1,19678	182	2	1	1
96,0091	1,03644	47	2	2	0
112,3865	0,92702	62	3	1	0
131,0733	0,84625	17	2	2	2

b) Austenita 00-031-0619

2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	L
43,4716	2,08000	100	1	1	1
50,6730	1,80000	80	2	0	0
74,6766	1,27000	50	2	2	0
90,6729	1,08300	80	3	1	1
95,9404	1,03700	50	2	2	2
117,7112	0,90000	30	4	0	0

c) 410-L - ICDD 00-054-0331

2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	l
44,6222	2,02900	100	1	1	0
64,9193	1,43520	20	2	0	0
82,1788	1,17200	50	2	1	1
98,7340	1,01500	20	2	2	0
116,0803	0,90790	35	3	1	0
136,7501	0,82860	14	2	2	2

d) 304-L - ICDD 00-033-0397

2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	L
43,5817	2,0750	100	1	1	1
50,7908	1,7961	45	2	0	0
74,6972	1,2697	26	2	2	0
90,6943	1,0828	30	3	1	1
95,9649	1,0368	12	2	2	2
118,1562	0,89790	3	4	0	0

e) 18%Cr-13%Ni-2,3%Mo-1,3%Si

2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	l
43,9154	2,06000	100	1	1	1
50,9763	1,79000	62	2	0	0
75,3719	1,26000	30	2	2	0
90,9954	1,08000	8	3	1	1
96,8080	1,03000	30	2	2	2
119,8758	0,89000	12	4	0	0
139,8907	0,82000	10	3	3	1
148,6671	0,80000	9	4	2	0

f) 17,6%Cr-13%Ni-2%Mo-1,2%Si

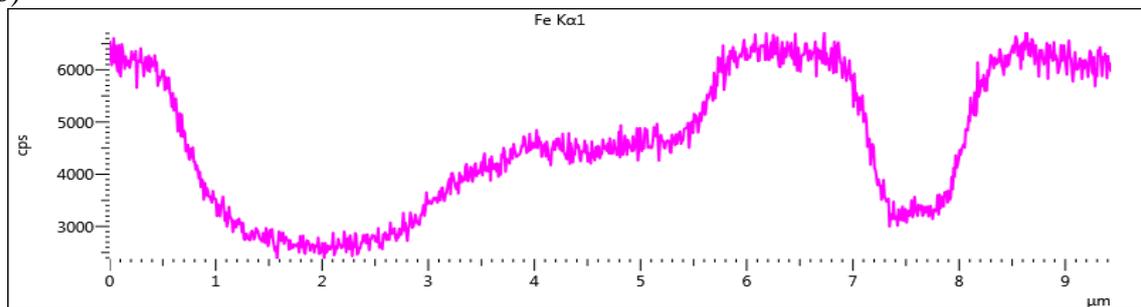
2θ	d(Å)	Intensidade	h	k	l
43,4716	2,080000	100	1	1	1
50,6730	1,800000	50	2	0	0
74,6766	1,270000	33	2	2	0
89,9307	1,090000	11	3	1	1
95,5743	1,040000	27	2	2	2
117,7112	0,900000	13	4	0	0
136,2652	0,830000	10	3	3	1
148,6671	0,800000	10	4	2	0

Apêndice D: a) EDS em linha cruzando panquecas e óxidos para amostra a 300 °C: a) Imagem MEV; Variação para: b) Fe; c) Cr; d) Ni; e) Mo.

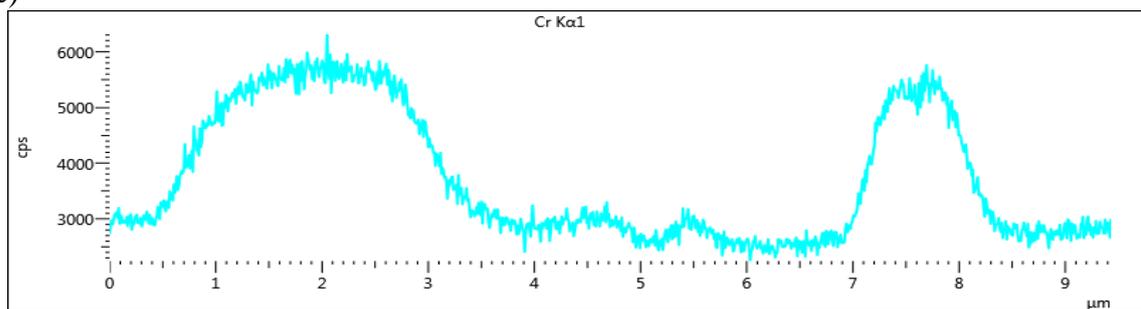
a)



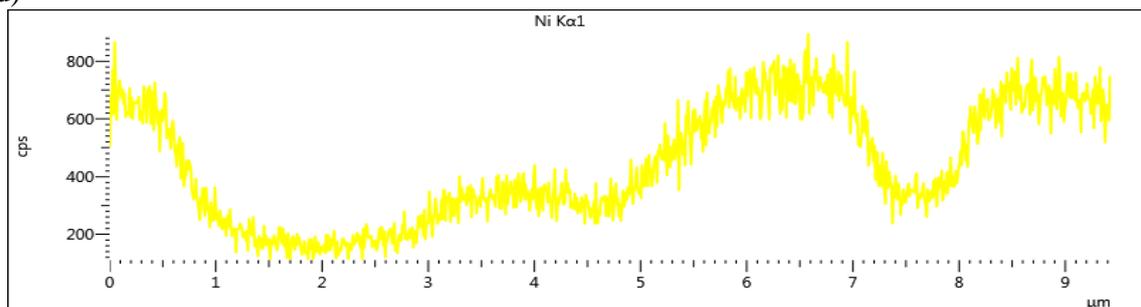
b)



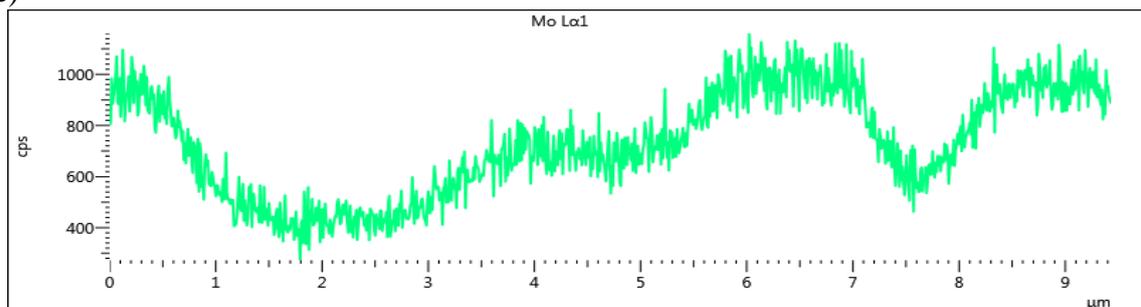
c)



d)



e)

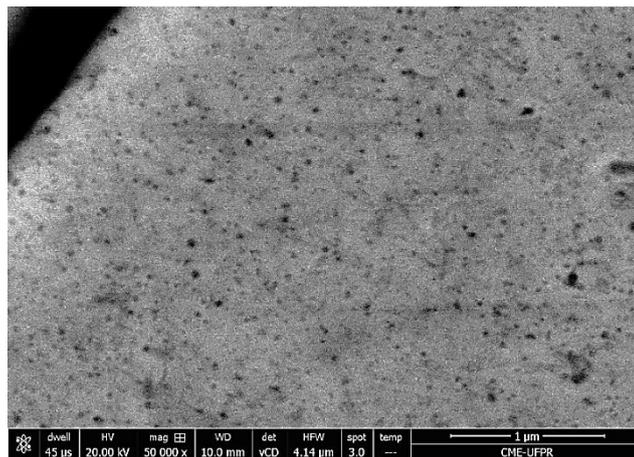


Apêndice E: Imagem em MEV com elétrons retro espalhados para a amostra com pré-aquecimento a 300 °C e ampliação de 50.000 x. Mesmo para uma maior ampliação não é possível identificar por MEV o domínio das fases ferrita e austenita presentes como o obtido por MFM, Figura 4-20 d. A análise por EDS em linha na amostra com pré-aquecimento a 300 °C indica a variação das quantidades presentes dos elementos químicos para uma distância analisada menor que 0,5 µm em b.

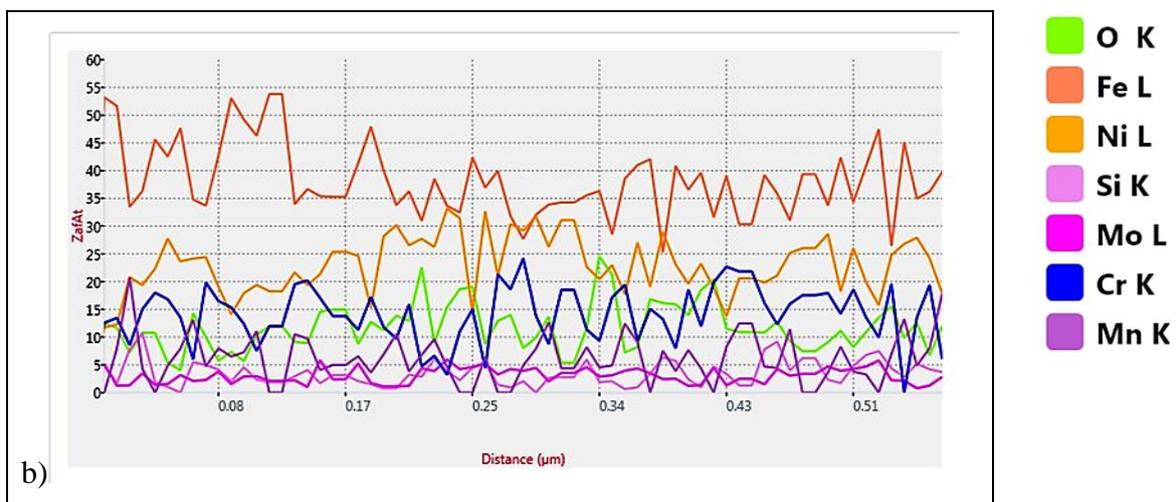
Deve-se considerar a forte influência das fases extremamente finas e entrelaçadas nos planos abaixo da superfície que também geram sinais durante a detecção por EDS, o que dificulta por esta técnica um resultado analítico preciso nesta dimensão de análise. O resultado em b. apenas assemelha-se ao obtido na Figura 4-31 na determinação das fases presentes em uma escala de aproximadamente 10³ vezes menor.

a) Imagem BSE pré-aquecimento a 300 °C; b) EDS em linha da imagem em a).

a)



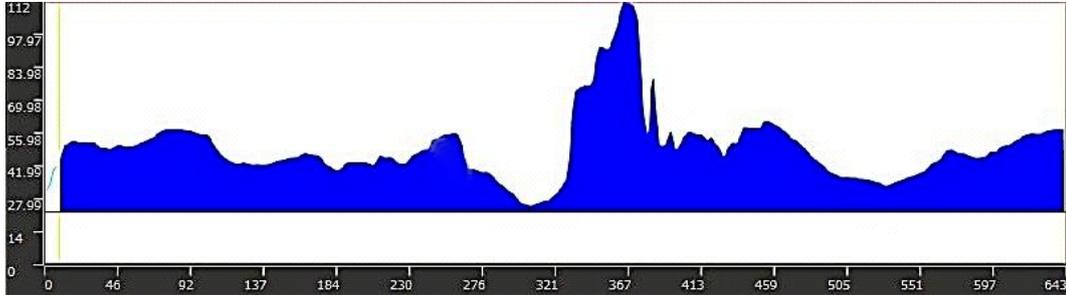
b)



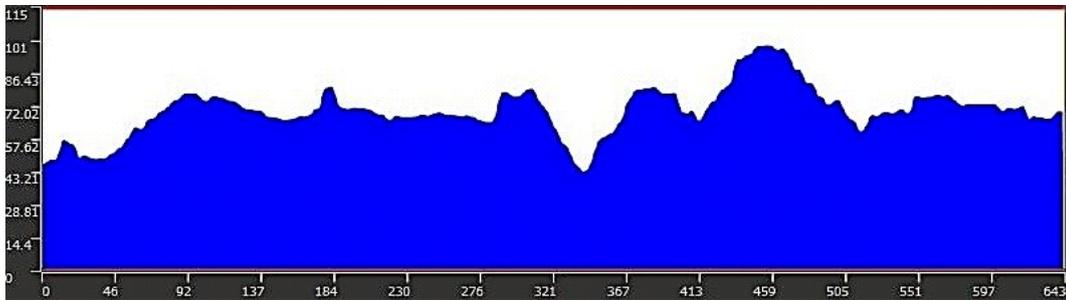
FONTE: O Autor.

Apêndice F: Observa-se a existência de picos e vales bem definidos ao longo da seção e uma variação quase senoidal do relevo da superfície ao longo da seção.

a) Rugosidade da seção transversal da superfície do substrato para ensaio de adesão dos óxidos na superfície em função do pré-aquecimento obtido por microscópio confocal.



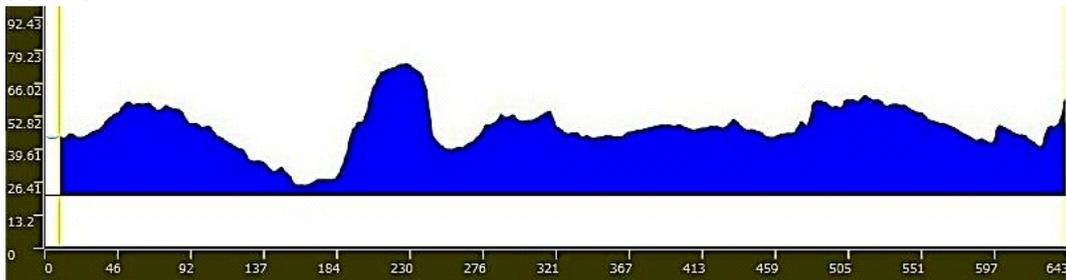
e) 650 °C



d) 450 °C



c) 300 °C

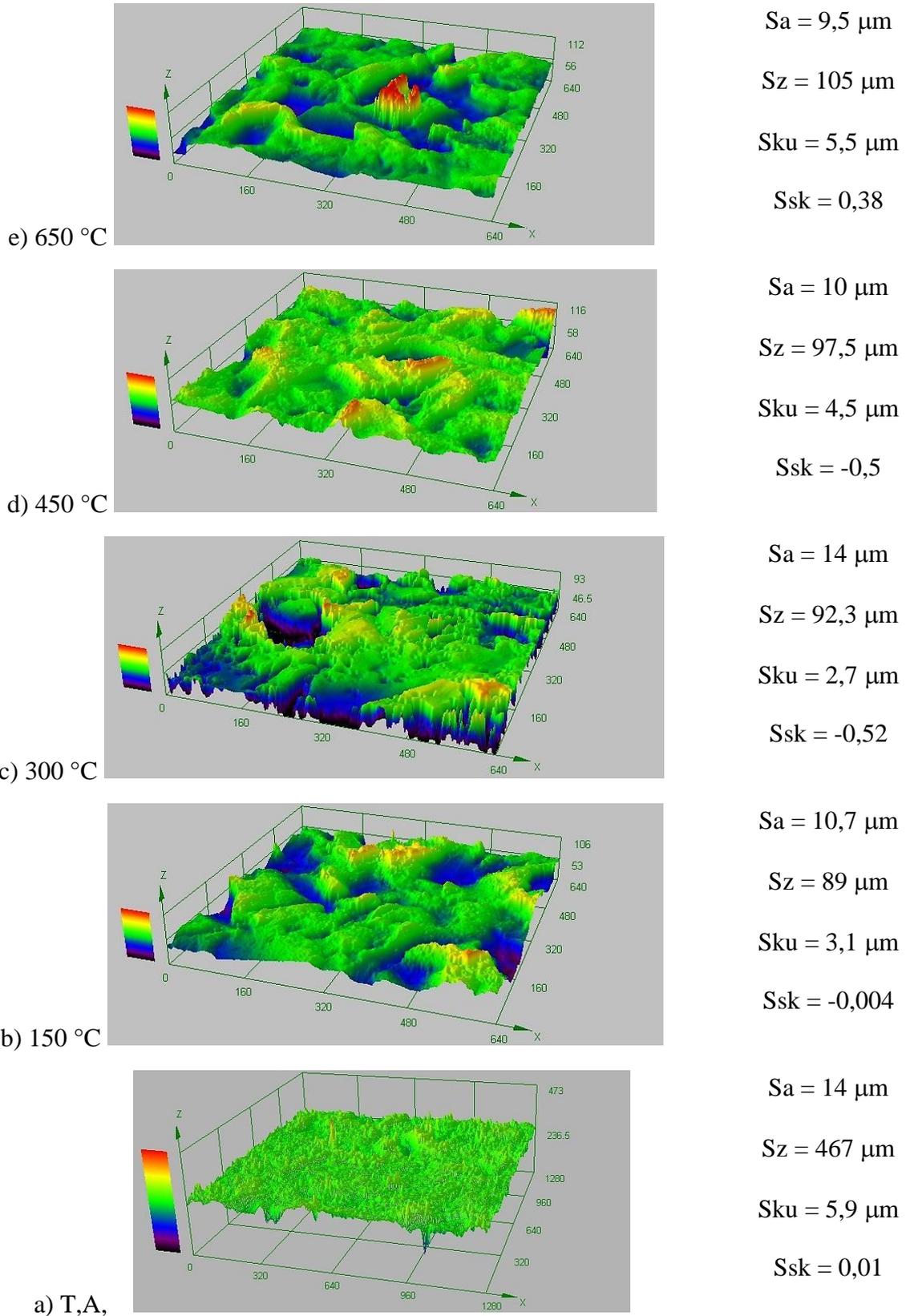


b) 150 °C

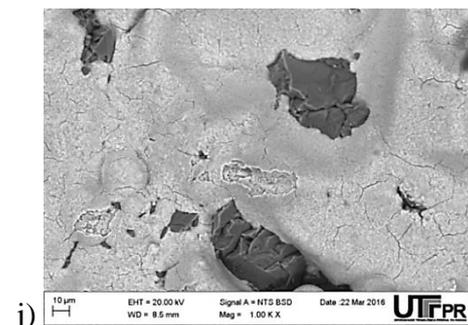
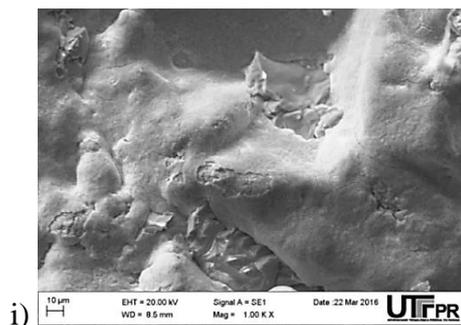
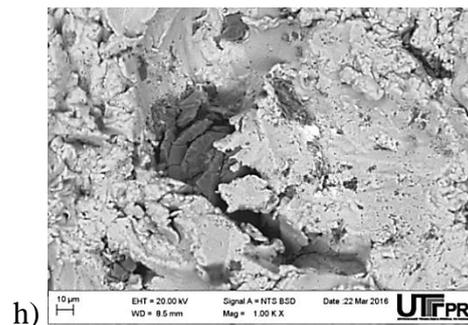
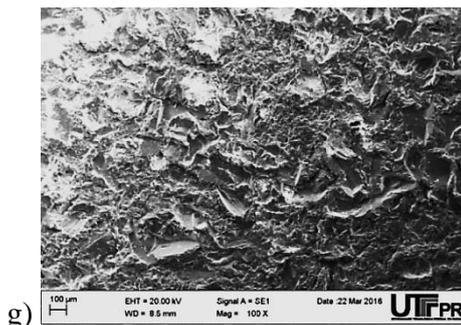
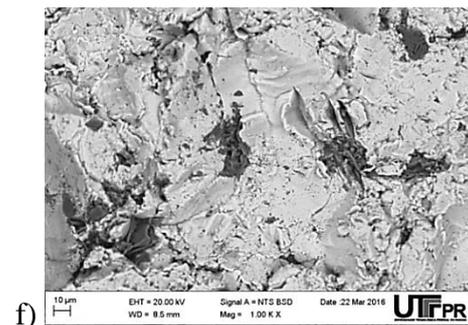
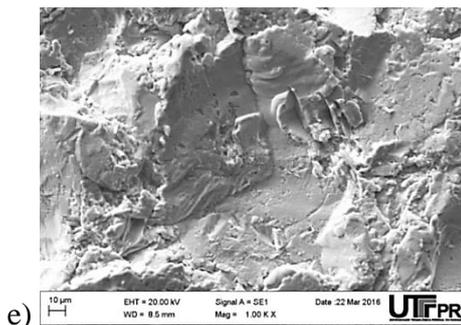
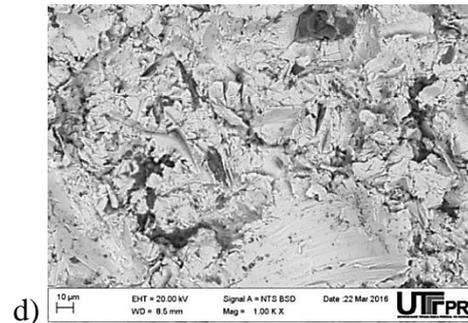
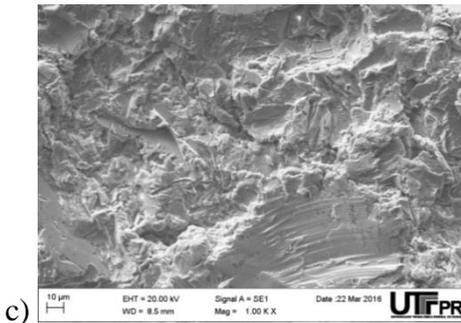
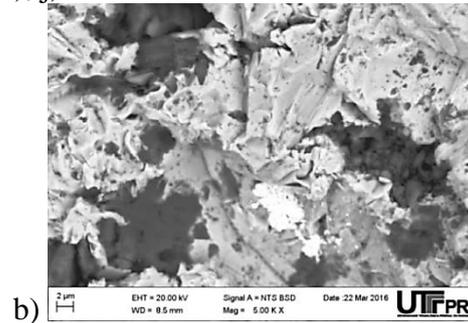
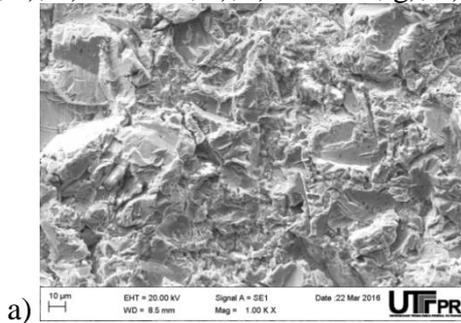


a) T,A,

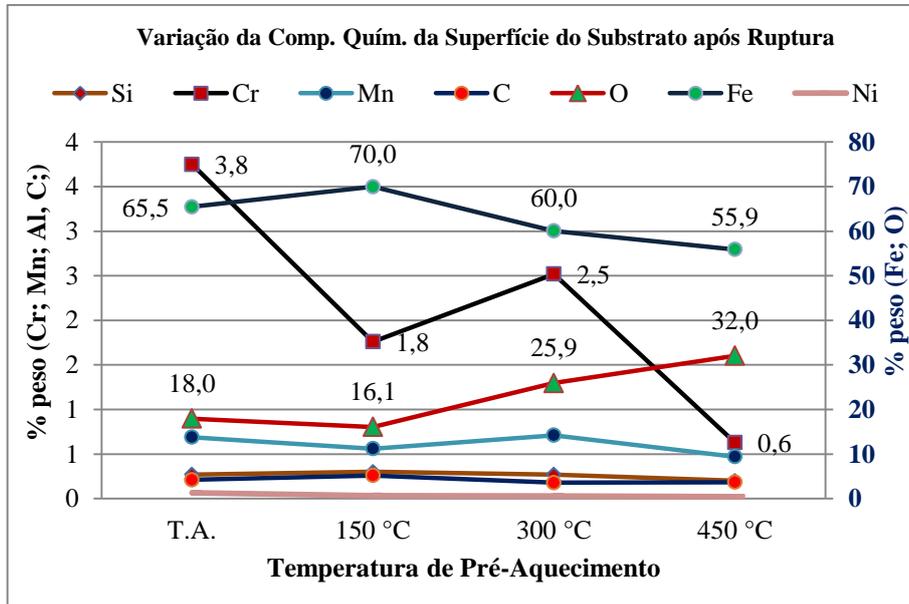
Apêndice G: Mostra os valores obtidos para R_a , R_y , R_k e R_{sk} , em função do pré-aquecimento, que por serem medidos pelo microscópio confocal em uma área definida recebem a denominação S (Surface), ou seja, rugosidade superficial média, máxima, Kurtosis e Skewness, respectivamente.



Apêndice H: Crescimento dos óxidos na superfície do substrato observada à temperatura de 650 °C em J, o qual circunda as partículas de Al_2O_3 . a) M.E.V. em SE ou BSD: a), b); T.A.; c), d); 150 °C; e), f); 300 °C; g), h) 450 °C; i), j); 650 °C.



Apêndice I: a) Variação da composição química superficial do substrato após remoção do revestimento pelo ensaio de adesão.



b) Variação da composição química superficial da panqueca (interface) após remoção do revestimento pelo ensaio de adesão.

