

Efeito do Pré-aquecimento e de Único e Múltiplos Passes no Grau de Porosidade, Oxidação e Microdureza de um Revestimento de Aço Inoxidável Duplex Depositado por Aspersão Térmica Chama Arame

Valdir Celestino da Silva¹, Ramón Sigifredo Cortés Paredes²

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Pato Branco, PR, Brasil.

² Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

Recebido: 09 Jun., 2016

Aceito: 03 Fev., 2017

E-mails: valdir@utfpr.edu.br (VCS),
ramon@ufpr.br (RSCP)

Resumo: Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do pré-aquecimento e de único e múltiplos passes no grau de porosidade, oxidação e microdureza no processo de revestimento obtido por aspersão térmica chama arame. A oxidação ao ar de partículas aspergidas após ancoragem afeta o desempenho para o aço inoxidável duplex AF2209 depositado por aspersão térmica chama arame em substrato de aço estrutural pré-aquecido com maçarico à diferentes temperaturas. O percentual de óxidos e poros foram medidos e quantificados por microscopia óptica com auxílio de software de análise de imagem. Imagens por MEV e a dureza Vickers dos óxidos e panquecas indicam que a oxidação aumenta com o pré-aquecimento e com a deposição de múltiplos passes. Os resultados indicam que maiores pré-aquecimentos e a deposição de múltiplos passes reduzem a fragmentação das partículas, mas aumenta a quantidade de óxidos. Observa-se também que o reaquecimento da camada reduz a microdureza Vickers média dos óxidos e panquecas da condição de único passe para a condição de múltiplos passes.

Palavras-chave: Oxidação; Aço inoxidável duplex; Aspersão térmica; Pré-aquecimento.

Preheating Effect and Single or Multiple Passes on Degree of Porosity, Oxidation and Microhardness of a Duplex Stainless Steel Coating Deposited by Wire Flame Thermal Spraying

Abstract: This work aims to study the effect of preheating and single and multiple passes on the degree of porosity, oxidation and microhardness in the coating process obtained by wire flame thermal spraying. The air oxidation of sprayed particles after splat affects the performance for duplex stainless steel AF2209 deposited by wire flame thermal spraying on structural steel substrate preheated with torch at different temperatures. The oxide and pore percentage were measured and quantified by optical microscopy with the aid of image analysis software. Images by SEM and the Vickers hardness of oxides and pancakes indicate that oxidation increases with preheating and with the deposition of multiple passes. The results indicate that higher preheaters and the deposition of multiple passes reduce the fragmentation of the particles, but increases the amount of oxides. It is also noted that coating reheating reduces the Vickers mean microhardness of the oxides and pancakes from the single pass condition to the multiple pass condition.

Key-words: Oxidation; Duplex stainless steel; Thermal spray; Preheating.

1. Introdução

O processo de aspersão térmica chama arame envolve a combustão contínua entre os gases $C_2H_2 + O_2$, liberados através do bocal da tocha e acelerados pelo fluxo de ar comprimido. O arame é alimentado de forma axial ao centro da chama e continuamente fundido pela ponta na forma de partículas líquidas arrancadas e aceleradas pelo fluxo de ar comprimido. Para os processos de aspersão, a proteção atmosférica tem uma importância significativa, pois durante a deposição de revestimentos um elevado grau de oxidação significa a remoção dos elementos em solução sólida da liga metálica [1,2].

No processo de aspersão térmica chama arame a oxidação pode ocorrer no bico da pistola, durante o trajeto e após a deposição, afetando a morfologia no empilhamento das panquecas e o contato entre estas. Os óxidos formados podem influenciar a composição



química final das panquecas, onde a composição da camada depositada difere da composição inicial do material, modificando o desempenho desejado para o revestimento [2-4].

A Figura 1 apresenta uma ilustração esquemática da fusão de um arame sólido no processo de aspersão térmica por chama – *Flame Spray*, mostrando como o ar comprimido participa do desprendimento das partículas do arame aquecido pela chama oxí-acetilênica no bico da tocha. O arame aquecido sob 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 de formatos e geometrias diferentes, as quais são arrancadas e transferidas. No transporte desde o bico até o substrato, o ar comprimido ($O_2 + N_2$) entra em contato com o arame aquecido a elevada temperatura, transportando na sequência as partículas até a colisão com o substrato, onde ficam aderidas [5,6].

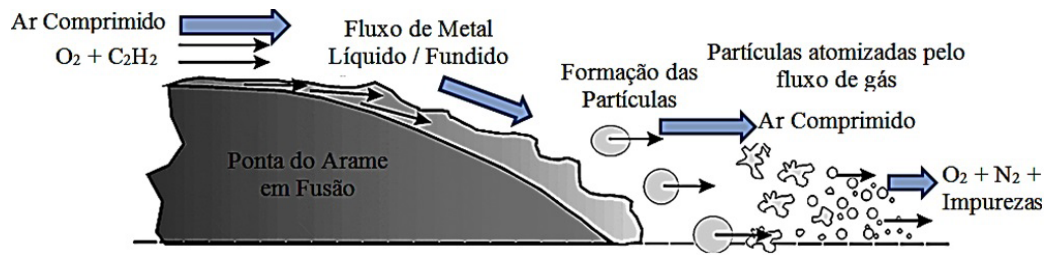


Figura 1. Ilustração esquemática na formação da partícula “arrancada” do arame em fusão pelo ar comprimido. Adaptado de [5].

As principais fontes de oxidação foram identificadas e apresentadas na Figura 2.

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

Mecanismo 2: O gás de transporte, geralmente ar comprimido. Ocorre 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.

No mecanismo 1 os óxidos são formados desde a fusão do arame no bico da pistola devido a combustão ou mistura incompleta dos gases $O_2 + C_2H_2$, dos produtos da combustão ou pela presença de impurezas. Durante o trajeto de voo as partículas também reagem com a atmosfera ao seu redor, mecanismos 2 e 3 na Figura 2 [1,4,7].

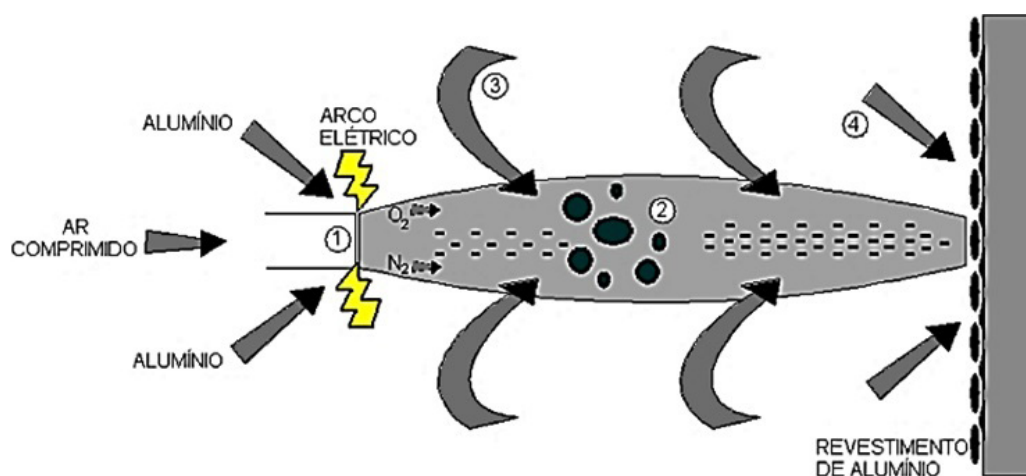


Figura 2. Esquema das fontes de oxidação na aspersão térmica indicando a fonte dos mecanismos de oxidação tipo 1, 2, 3 ou 4 [4].

A oxidação pelos mecanismos 2 e 3 ocorrem durante 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 durante a aspersão. Concluída a deposição, a camada aspergida fica exposta por prolongado tempo ao ar ambiente, resfriando até a temperatura ambiente [8,9].

O processo de aspersão térmica chama arame forma em alguns materiais camadas com elevada presença de óxidos que permanecem entre as panquecas, “vazios entre panquecas” e poros entre os “pedaços” de óxidos solidificados e lançados da borda da panqueca que interferem no espalhamento da partícula seguinte. Também ocorre o crescimento de óxidos na superfície da panqueca antes da colisão da próxima partícula ou mecanismo 4 [1,2].

É necessária uma preparação da superfície do substrato para obtenção de uma superfície rugosa e livre de impurezas, o que auxilia na remoção da camada de óxido pré-existente. A temperatura da superfície do substrato possui um efeito pronunciado na morfologia da panqueca, melhora a molhabilidade com o substrato e entre as partículas, reduz a formação dos “vazios entre panquecas” e a quantidade total de poros e óxidos formados [2,10-12].

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do pré-aquecimento e de único e múltiplos passes no grau de porosidade, oxidação e microdureza no processo de revestimento obtido por aspersão térmica chama arame sob atmosfera ativa do ar ambiente após a passagem da tocha de aspersão na formação do revestimento por passe automatizado contínuo e comparado com a deposição manual com múltiplos passes. A aspersão ocorre com o substrato a diferentes temperaturas para as duas condições utilizadas (único e múltiplos passes).

2. Materiais e Métodos

Na preparação do substrato em aço estrutural de baixo carbono (Tabela 1), foi utilizado jateamento com abrasivo de Al_2O_3 —reutilizado à distância média de 100 mm conforme norma ISO8501-1 e NACE-3 [13,14] até o padrão de limpeza total dos óxidos—Sa3, por 3 a 4 segundos à pressão de 6 bar, obtendo rugosidade média do substrato $R_a = 4,95 \pm 0,54 \mu\text{m}$ e máxima $R_v = 30,29 \pm 2,76 \mu\text{m}$, medida conforme norma ABNT NBR ISO 4287:2002 [15].

Tabela 1. Composição química do substrato ABNT NBR 5921, 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

Para o controle da umidade ambiente foi utilizado um termo higrômetro Minipa – MT241 antes do processo de limpeza superficial do substrato e da aplicação do revestimento, aplicando-se como critério umidade relativa não superior a 70% e temperatura ambiente mínima de 10 °C, conforme norma PETROBRÁS N-2568 [16].

A Tabela 2 apresenta a composição química para o arame de aço inoxidável duplex de baixo carbono AF2209, que possui refinada microestrutura austeno-ferrítica onde os elementos de liga foram oxidados pelo processo de aspersão chama arame.

Tabela 2. 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	Cr _{eq.} /Ni _{eq.}	PRE30	% δ
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

A pressão e o fluxo para os gases acetileno, oxigênio e ar comprimido são mantidos constantes para pistola chama arame modelo 14E Sulzer-Metco, Tabela 3. A temperatura, velocidade e diâmetro médio das partículas foram medidas por meio do equipamento DPV eVOLUTION, o qual utiliza um pirômetro infravermelho ao longo de uma fenda dupla padrão com objetivo de avaliar de forma individual as partículas em voo, medido a 12 cm de distância de saída da tocha de aspersão.

Para a deposição em único passe, um gradiente de temperatura foi obtido pelo aquecimento de uma placa de substrato com 300 x 300 x 3 mm. O ponto de aquecimento ocorre no lado oposto da superfície rugosa e a 8 cm da borda. O ponto de início da deposição ocorre na lateral oposta ao ponto de aquecimento, Figura 3. Para o pré-aquecimento foi utilizado um maçarico GLP com uma distância equivalente a 50% do comprimento da chama ($\cong 20$ cm) do substrato na obtenção do gradiente de temperatura.

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

Material	Arame – AF 2209 Ø 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 exclusiva do fabricante do fluxômetro e indicada no equipamento;
SLPM = Standard liter per minute – Litro padrão por minuto; [1 FRM Oxigênio] = 6,3 SLPM.

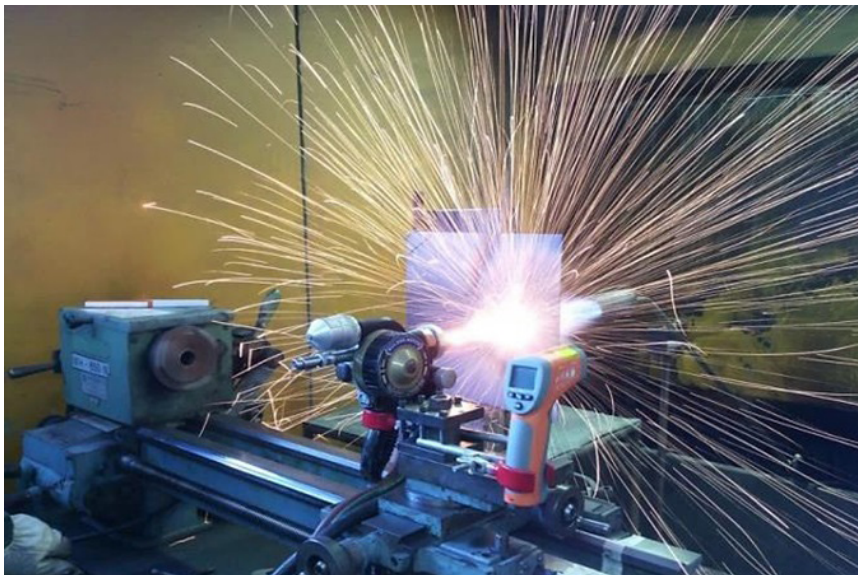


Figura 3. Configuração usada para a deposição em único passe do arame AF 2209 pela tocha 14E sobre substrato com pré-aquecimento variável entre 50 °C e 750 °C.

A placa foi fixada após o trilho de guia do torno para manutenção de posição e distância fixa de 12 cm à saída da tocha de aspersão. No castelo do torno (parte móvel) foi fixada a tocha chama arame e o pirômetro infravermelho com resposta espectral de 8 a 14 μm , faixa de temperatura entre – 50 °C e 1.050 °C, exatidão de $\pm 2\%$ e emissividade ajustada em 0,7. As temperaturas foram medidas conforme o avanço do pirômetro preso no castelo do torno e memorização de 20 pontos pelo centro da placa ao longo do percurso do passe único.

O avanço do castelo do torno foi acionado com $\cong 0,6$ cm / s quando a temperatura da borda oposta ao aquecimento pelo maçarico atingiu 50 °C e o ponto de aquecimento em aproximadamente 750 °C utilizando parâmetros constantes de deposição para o processo chama arame.

Foram retiradas 10 amostras metalográficas ao longo do centro do passe único em espaçamentos de 2 cm até o ponto de aquecimento. O percentual de porosidade e óxidos formados foram analisados pelo microscópio óptico Olympus BX-51M e auxílio do *software* AnaliSys™, conforme ASTM E1920-03 e ASTM E2109-01 [17,18] pelo método de microscopia quantitativa (percentual determinada pela tonalidade da imagem sem ataque químico).

Após a análise metalográfica do passe único, foram definidas as temperaturas de pré-aquecimento homogêneo com maçarico em temperatura ambiente – T.A., 150 °C, 300 °C, 450 °C e 650 °C e utilizadas para os revestimentos obtidos com deposição em múltiplos passes sobre substrato com 100 × 50 × 3 mm intercalados no sentido horizontal e vertical. A distância de aspersão é aproximada em 12 cm, com aplicação primeira na direção horizontal seguido de nova camada na direção vertical de forma alternada até a espessura obtida ser de 300 a 500 μm sobre o substrato seguido de resfriamento por convecção natural.

Foi utilizado um intervalo mínimo de 150 °C entre amostras devido a pequena variação da quantidade de óxidos formados obtida na deposição por passe único em função do pré-aquecimento, não justificando um intervalo menor de temperatura para as amostras em substrato reduzido e com pré-aquecimento homogêneo.

Determinou-se a curva de resfriamento da superfície do revestimento em passe múltiplo imediatamente após o término da aspersão (zero segundos) até 190 segundos para cada temperatura de pré-aquecimento e intervalo de 10 segundos, sendo as leituras obtidas sempre ao centro geométrico do substrato a uma distância média de 15 cm. O tempo de aplicação do revestimento em passes múltiplos é de 20 ± 3 segundos na área do substrato.

Para as condições de deposição em passe único e múltiplos, foram determinadas cinco medidas de micro dureza Vickers com escala Vickers de $HV_{0,05}$ e carga de 490,3 mN ($\cong 50$ gf) para as panquecas e escala Vickers de $HV_{0,01}$ com carga de 98,07 mN ($\cong 10$ gf) nos óxidos. A diferença das cargas utilizadas entre óxidos e panquecas se deve à área disponível para que as indentações não atinjam regiões de contorno entre óxido/panqueca e/ou panqueca/panqueca, sendo também observadas as indicações da norma ASTM E0384-99E01 [19] e demais autores [1,20-23].

3. Discussão e Resultados

3.1. Formação de óxidos e poros para deposição em passe único

A Figura 4 apresenta a variação da temperatura em função da leitura ao longo do percurso de deposição por passe único, medidas pelo pirômetro infravermelho. A temperatura aumenta a partir dos pontos de medição 8 e 9 para valores acima de 100 °C até 714 °C no ponto 20.

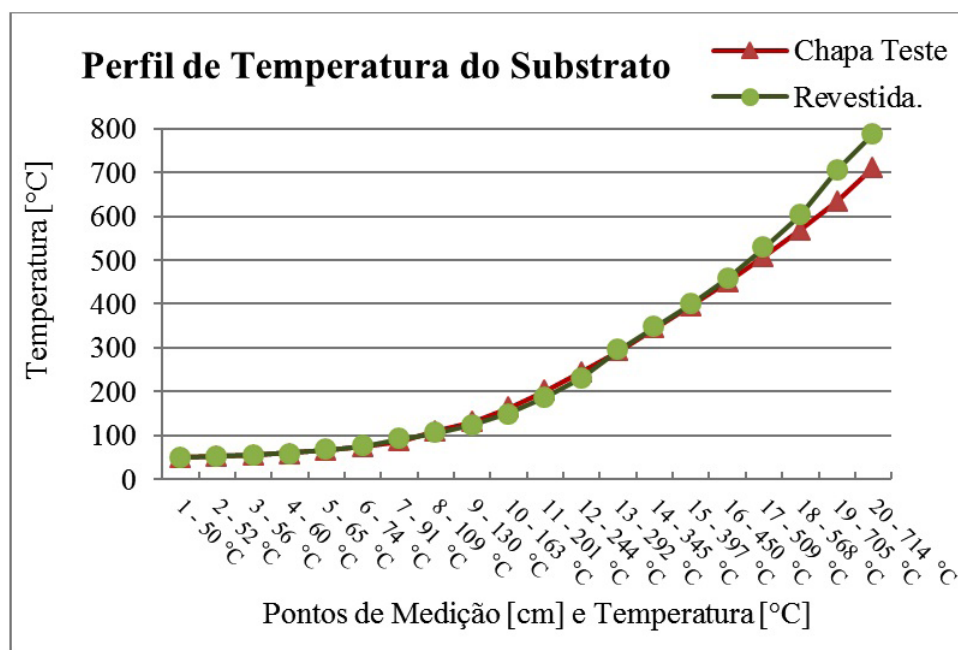


Figura 4. Perfil de pré-aquecimento do substrato para deposição em passe único.

As partículas aspergidas são formadas com diferentes tamanhos, velocidades e temperaturas durante a fusão da ponta do arame pela chama oxi-acetilênica, conforme resultados medidos pelo DPV eVOLUTION, Figura 5 e ilustração esquemática na Figura 1, apresentando valores médios de 2.286 °C, 59 m/s e 30 μ m respectivamente.

A Figura 6 mostra a variação na quantidade de óxidos formados em função da temperatura do substrato na deposição do revestimento em passe único, ou seja, sem a sobreposição de passes. Observa-se uma tendência na redução da quantidade total de óxidos formados no revestimento, de 19% para 13% em função da temperatura do substrato melhorar o efeito de molhamento das partículas no momento do impacto, permitindo que as partículas não fragmentem, permanecendo como panquecas mais homogêneas o que diminui a área efetiva para formação dos óxidos, conforme resultados obtidos por, [2,24].

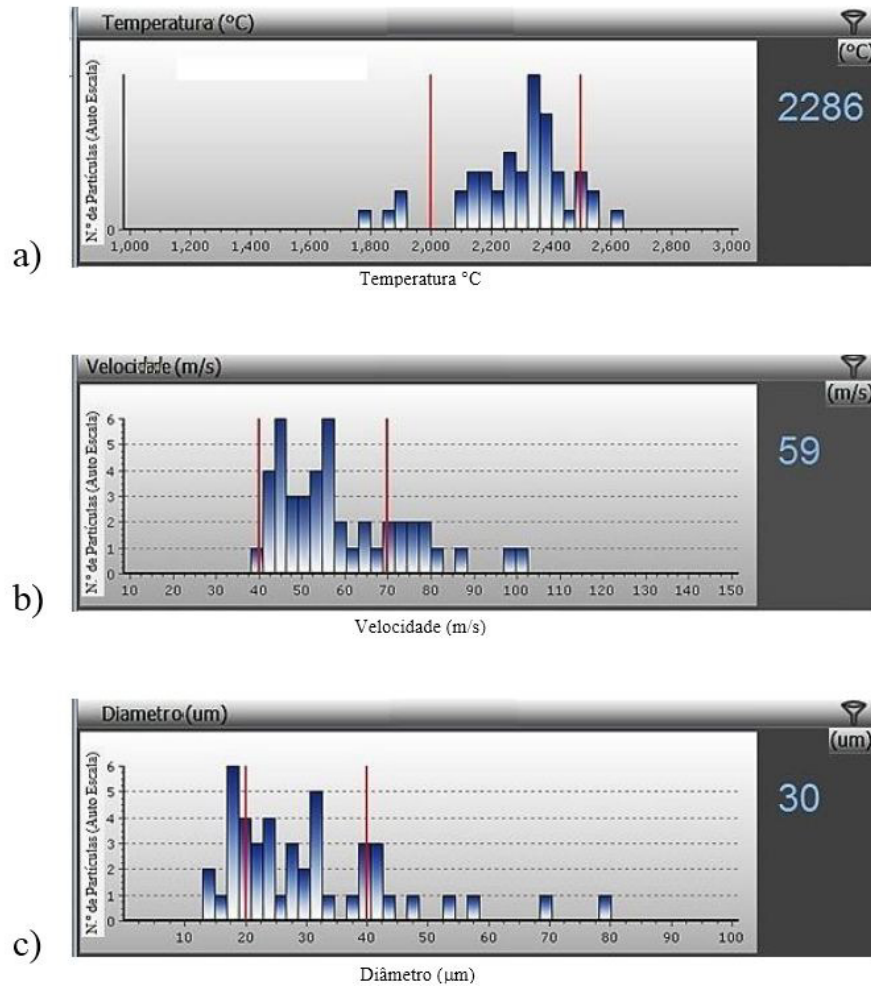


Figura 5. Histograma e resultados médios obtidos: a) Temperatura [°C]; b) Velocidade [m/s]; c) Diâmetro [µm].

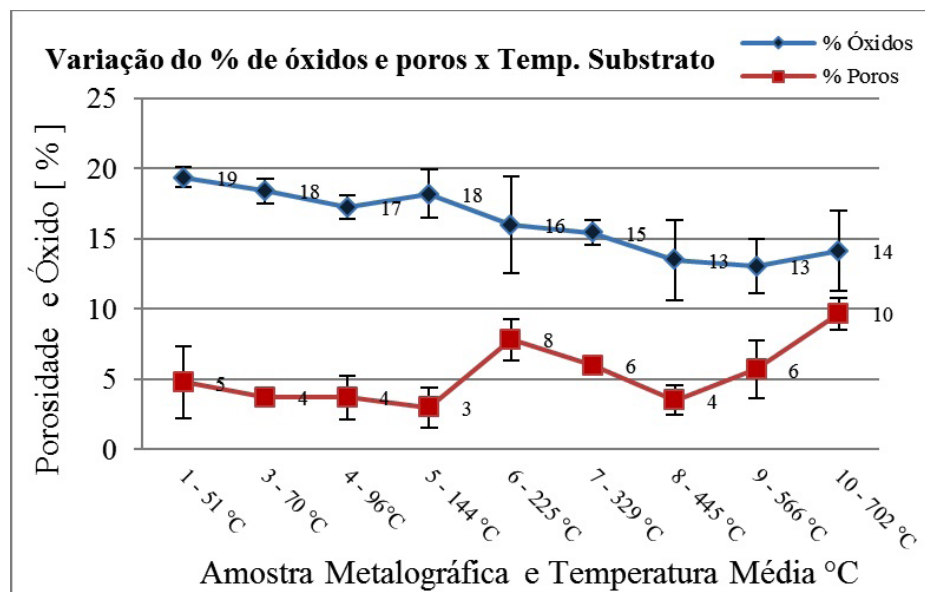


Figura 6. Percentual de óxidos e poros x temperatura do substrato para deposição em passe único. A amostra 2 foi suprimida por ter temperatura muito próxima à amostra 1.

A liga em aço inoxidável duplex aspergida como revestimento contém 23,3% p. Cr, o qual irá oxidar (passivar) em qualquer condição de temperatura do substrato e conforme resultados anteriores obtidos [25] a quantidade média total de cromo presente nos óxidos formados na aspersão térmica pelo processo chama arame diminui em função da temperatura do substrato com aumento da participação do ferro nos óxidos formados.

Observa-se uma redução de até 31% na quantidade média de óxidos formados para a temperatura do substrato a 566 °C (amostra 9) durante a deposição em passe único. Sugere-se que o mecanismo 4 de oxidação apresente menor intensidade nesta condição no qual as partículas são empilhadas em sequência única até atingir a espessura final desejada para o revestimento, assim, o melhor espalhamento das panquecas em função da temperatura ocorre com menor formação de óxidos na superfície da panqueca recém espalhada pela colisão com o substrato, sendo imediatamente recoberta por outra partícula, exclui-se obviamente as últimas panquecas depositadas, que terão amplo contato com o ar ambiente durante o resfriamento.

Com relação à porosidade, conforme a Figura 6, entre as condições 1 a 5 a porosidade é constante, aumentando nas amostras 6 e 7 e voltando ao nível inicial na amostra 8, voltando a aumentar até 10% na temperatura mais elevada para amostra 10.

Pode-se observar na Figura 7 a metalografia obtida para as amostras 6 e 8 com porosidades aproximadas em 8% e 4%, respectivamente. A formação dos “vazios entre panquecas” na amostra 6 (substrato a 225 °C) contribuiu no aumento da porosidade total medida pelo *software* de análise nas imagens metalográficas da amostra 6, o que não ocorre para a amostra 8 (substrato a 445 °C).

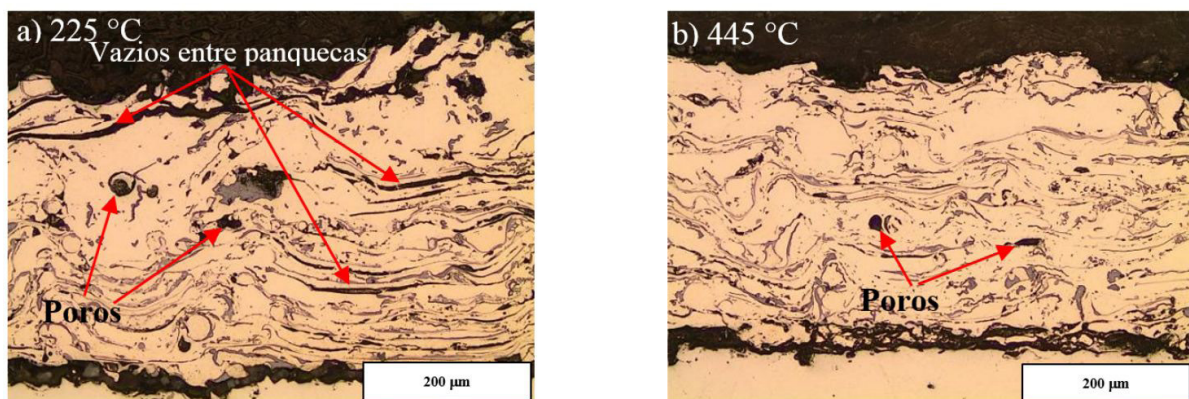


Figura 7. Microscopia do revestimento em passe único: a) Amostra 6 – (225 °C); b) Amostra 8 – (445 °C).

A distribuição no tamanho, temperatura e velocidade na formação das partículas durante a fusão da ponta do arame, Figura 5 podem promover uma dispersão da quantidade de partículas formadas em função do tempo, contribuindo na formação dos “vazios entre panquecas” observadas para as amostras 6 e 10 durante a deposição “automatizada” em passe único.

O valor médio da porosidade das 9 condições experimentadas é de 5,5%, para o qual os valores de porosidade obtidos são baixos quando comparados com os valores médios normalmente obtidos para o processo chama arame conforme as referências [2,5,26-28].

3.2. Formação de óxidos e poros para deposição em passes múltiplos

A Figura 8 apresenta a variação do resfriamento da superfície final do revestimento de passes múltiplos em função do tempo a partir do término da aspersão e conforme o pré-aquecimento do substrato (100 x 50 x 3 mm).

Observa-se que as curvas de resfriamento são semelhantes para os substratos com aplicação de pré-aquecimento e possui menor pico de temperatura medida em zero segundo quando o revestimento é depositado diretamente no substrato à T.A. devido à menor temperatura final da camada obtida nesta condição.

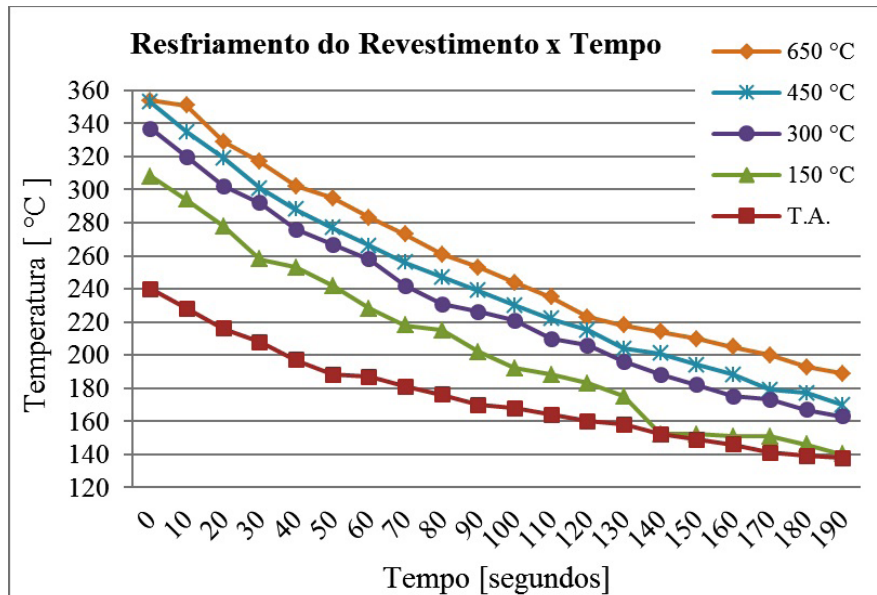


Figura 8. Resfriamento na superfície do revestimento em função do pré-aquecimento do substrato.

Deve-se distinguir que a Figura 8 apresenta o resfriamento da superfície final do revestimento obtida na região central do substrato, o qual perde temperatura para o ambiente onde 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.

Para todas as condições de pré-aquecimento, 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. Quanto maior for o pré-aquecimento do substrato, maior a redução da temperatura pelo ar comprimido da tocha no substrato. Porém se observa na Figura 8 que o pré-aquecimento no substrato ainda promove um diferencial no resfriamento 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 mais tempo a uma maior temperatura para oxidar para cada temperatura de pré-aquecimento superior à condição anterior. 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 Figura 9 apresenta as microestruturas em corte transversal do revestimento. Se observa a modificação nas morfologias das panquecas em função da temperatura do substrato e a maior presença de detritos nos revestimentos aplicados em múltiplos passes com substrato à T.A. O efeito da temperatura do substrato (T_s) na morfologia da panqueca demonstra uma temperatura de transição (T_{tr}) no qual o formato da panqueca é fragmentada para baixas temperaturas do substrato ($T_s < T_{tr}$) e em “disco” para temperaturas do substrato elevadas já sugerido por [29-31].

Para o pré-aquecimento a 650 °C, (Figura 9e) mais panquecas espalham-se pela superfície do substrato ao longo de toda a sequência de empilhamento das partículas, desde o substrato até a espessura final do revestimento, e menos fragmentos são observados ao se comparar com o revestimento aspergido para substrato a T.A. (Figura 9a), ou seja, a maior formação de panquecas em disco reduz a quantidade total de fragmentos. Para as Figuras 9b, c, d ocorre a transição gradual entre as condições observadas entre a Figura 9a, e, onde a quantidade de óxidos e poros formados é identificada através do *software* de análise de área das imagens metalográficas obtidas.

A Figura 10 apresenta a variação dos percentuais de óxidos e poros em função do pré-aquecimento homogêneo do substrato na deposição em múltiplos passes e comparado com os resultados da Figura 6 na condição de deposição em passe único. A quantidade de óxidos formada desde a fusão no bico da tocha e ao longo do percurso

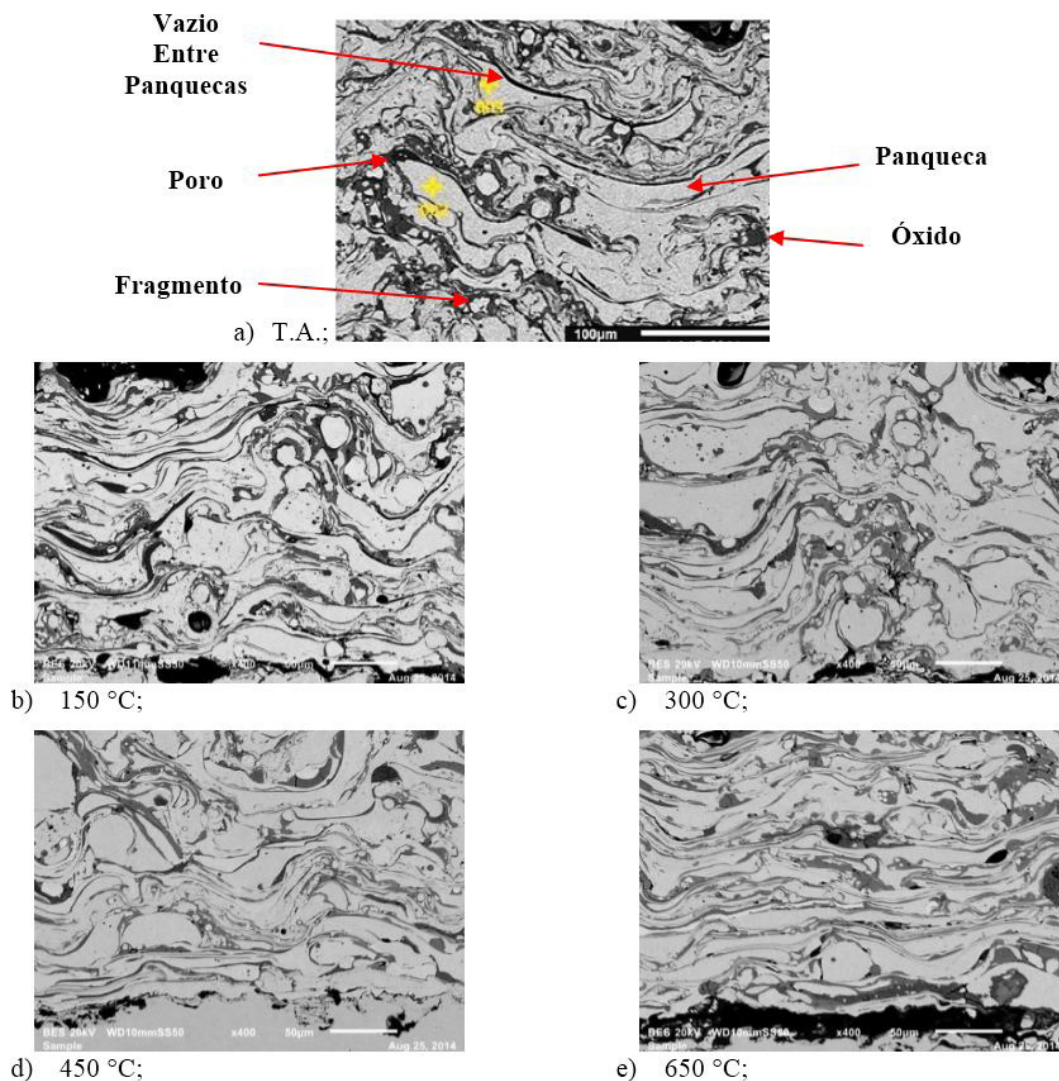


Figura 9. Microestrutura na seção transversal dos revestimentos conforme pré-aquecimento do substrato: a) T.A.; b) 150 °C; c) 300 °C; d) 450 °C; e) 650 °C. Imagem: MEV.

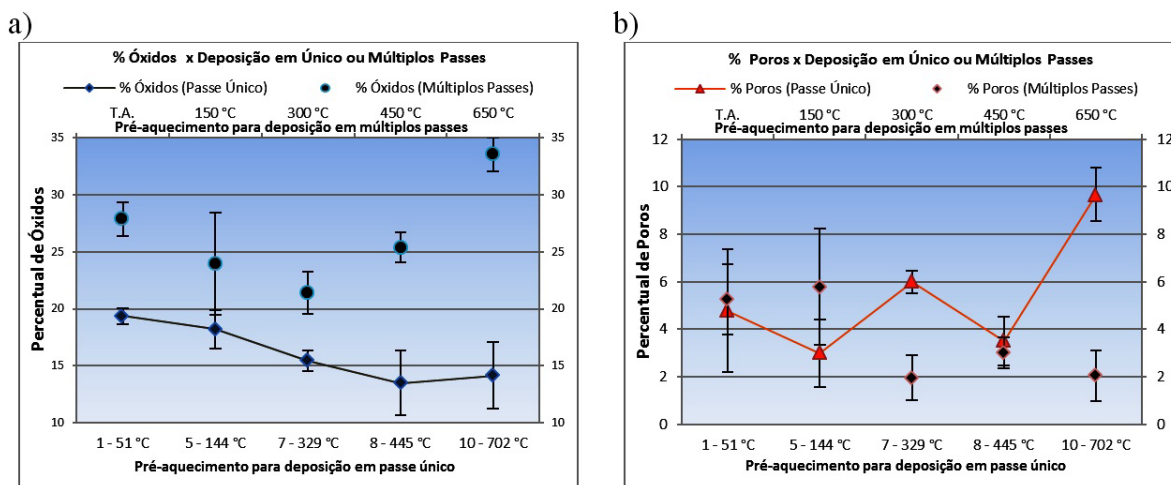


Figura 10. Comparação entre deposição em único ou múltiplos passes no percentual de: a) óxidos; b) poros.

de aspersão não sofre influência direta pela temperatura do substrato tanto para a deposição em passe único como para a deposição em múltiplos passes.

A quantidade de óxidos formados apresenta uma tendência inicial de redução desde a condição T.A. ($\cong 28\%$) até o substrato pré-aquecido a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\cong 21\%$), semelhante ao ocorrido na deposição em passe único, entretanto com um percentual médio de óxidos formados entre 9 a 6% maior para a deposição em múltiplos passes. Sugere-se que o pré-aquecimento promoveu o incremento na molhabilidade da partícula o que reduz a ocorrência na formação de partículas “fragmentadas” e também reduz a quantidade média de óxidos formado devido o aumento de área superficial disponível caso ocorresse a fragmentação das panquecas.

Entretanto para as temperaturas de pré-aquecimento do substrato entre $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, a maior deformação da partícula seguida de menor formação de fragmentos das panquecas intensificou a oxidação produzida pelo mecanismo 4, favorecido pelo maior tempo disponível à maior temperatura da superfície exposta das panquecas recém ancoradas entre os vários passes aplicados para a deposição em múltiplos passes, (observar Figura 8).

Isto elevou a quantidade média de óxidos formados para 25% a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 34% a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ de pré-aquecimento, onde se sugere que para o pré-aquecimento a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ a temperatura do substrato esteja próxima à temperatura de transição do substrato (T_{tr}), onde a morfologia da panqueca altera-se de “fragmentada” para “disco. Comparado a deposição em passe único o efeito da (T_{tr}) na formação dos óxidos é reduzido, nesta condição de deposição ocorre o empilhamento único e contínuo das panquecas e o mecanismo 4 de oxidação tem menor intensidade.

A diferença observada na quantidade de óxidos formados entre as duas condições de deposição (passe único ou múltiplo) para temperaturas acima de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ varia entre 12% a 20% maior na deposição de múltiplos passes, indicando que nesta condição, o mecanismo 4 de oxidação apresenta maior intensidade de atuação. A Figura 10 ilustra bem a diferença entre as duas condições de aspersão na quantidade de óxidos formados, além da influência que a temperatura do substrato exerce na atuação do mecanismo 4 em ambas as condições.

O percentual de porosidade na deposição em múltiplos passes indica uma tendência de redução em função do pré-aquecimento, o que é esperada devido a melhor molhabilidade das partículas (morfologia em “disco”) obtida durante a colisão com o substrato, apresentando pequena variação entre as diferentes temperaturas de pré-aquecimento.

3.3. Variação na dureza Vickers das panquecas e óxidos

A Figura 11a apresenta uma indentação realizada na panqueca depositada e a Figura 11b uma indentação realizada no óxido entre as panquecas. Foram utilizadas apenas medidas com identações perfeitas dentro da área da panqueca ou do óxido e distância mínima de 3 diagonais Vickers entre panquecas e óxidos medidos.

Para a Figura 12, as deposições em passe único e múltiplos apresentaram redução na dureza média dos óxidos formados com substrato pré-aquecido em relação à condição T.A., e um aumento da micro dureza com substrato pré-aquecido a $650 - 702\text{ }^{\circ}\text{C}$, com diferença de $368\text{ HV}_{0,01}$ entre as duas condições.

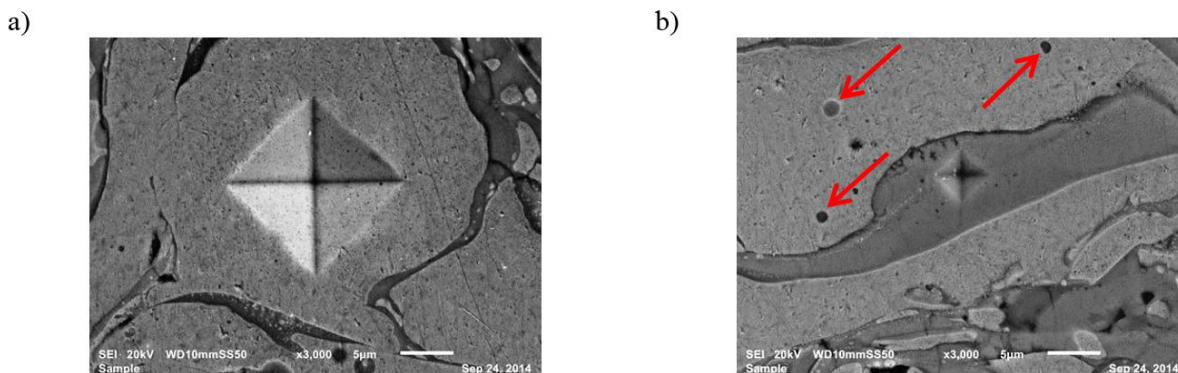


Figura 11. Exemplo das identações realizadas. a) panqueca; b) óxido. Substrato a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

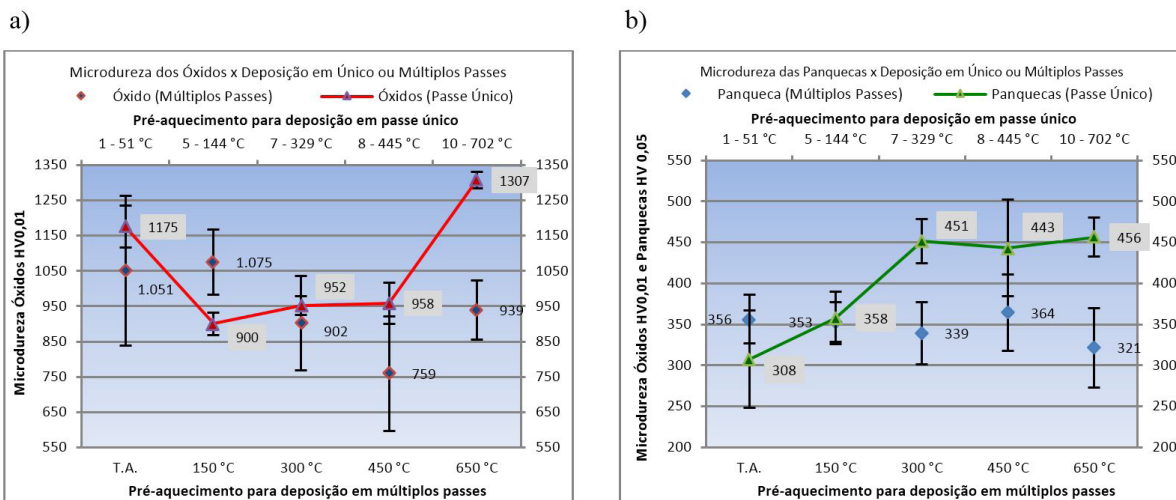


Figura 12. Deposição em único ou múltiplos passes e comparação na Dureza Vickers: a) óxidos; b) panquecas.

Para o processo de aspersão chama arame, diferenças locais de composição nos arames, seja em seu comprimento linear ou radial podem ser replicadas na camada depositada por formar partículas aspergidas com diferenças de composições químicas, refletido nas panquecas que formam a camada. Deve-se considerar que diferenças de tamanho, velocidade, percurso ao longo da chama, composição inicial das partículas formadas e oxidadas durante o trajeto de aspersão pode modificar a composição final dos óxidos formados, tendo sido referenciado por alguns autores [1,2,7], implicando na redução inicial da micro dureza.

Pode ocorrer variação na composição das partículas durante a aspersão, resultado das múltiplas trajetórias das partículas no jato aspergido, diferenças de tamanho e no histórico de aquecimento e resfriamento das partículas formadas o que contribui para maior ou menor intensidade na oxidação dos elementos de liga nas partículas aspergidas, conforme indicam os histogramas da Figura 5. Assim, o desvio padrão na determinação da dureza dos óxidos pode ser atribuído à variação da composição química durante sua deposição, apresentado pelos autores em trabalho anterior [25].

A atuação do mecanismo 4 de oxidação das partículas ancoradas durante a passagem da tocha na formação do revestimento, contribui na oxidação dos elementos de liga presentes na superfície das panquecas em cada camada em maior ou menor intensidade conforme a condição de deposição (único / múltiplos passes, Figura 10). Isto modifica a dureza média dos óxidos no revestimento em função da temperatura do substrato permitir maior tempo à elevada temperatura. Como ocorre alteração na composição química dos óxidos formados desde a fusão, aspersão, deposição e resfriamento das partículas, as panquecas formadas também apresentam variação de composição química, modificando sua dureza Vickers média final.

Para a condição de deposição em múltiplos passes, o reaquecimento da camada promovido pelas várias passagens da tocha chama arame promove uma dureza Vickers média final menor dos óxidos no revestimento quando comparados à condição de passe único, com exceção à temperatura do substrato em 150 °C, sendo o mesmo fenômeno observado para a média final da dureza Vickers nas panquecas.

A diferença entre as durezas médias nas panquecas obtidas por deposição em passe único ou múltiplos pode ser atribuída ao efeito de reaquecimento da camada proposta por [23]. O reaquecimento da camada promovido pela passagem da tocha chama arame não ocorre para a deposição em passe único o que promove maior dureza Vickers em relação ao revestimento depositado em passes múltiplos. A micro dureza média obtida pelas panquecas depositadas na condição em múltiplos passes é aproximadamente 110 HV_{0,01} menor em relação à condição em passe único, para temperaturas de substrato acima de 300 °C devido o reaquecimento da camada, sugerindo-se que esta diferença de dureza ocorra mais pela variação no resfriamento do que por uma diferença de composição nas panquecas para as duas condições de revestimento.

Observa-se que os óxidos formados em função do pré-aquecimento possuem dureza variando entre 2 a 3 vezes a dureza média determinada nas panquecas, Figura 12. O desvio padrão na micro dureza Vickers das panquecas

nas condições de deposição em único ou múltiplos passes em função da temperatura do substrato também pode ser associado aos óxidos formados ou incorporados nas panquecas, o que pode ser observado nas setas indicadas na Figura 11b, e sugerido por [2].

4. Conclusões

- O pré-aquecimento do substrato reduz continuamente a quantidade total de óxidos formados pela aplicação em passe único. A deposição do revestimento em múltiplos passes aumenta a quantidade total de óxidos no revestimento em todas as temperaturas de pré-aquecimento quando comparado ao revestimento contínuo e intensifica a oxidação pelo mecanismo 4 para temperaturas acima de 450 °C.
- A porosidade média total do revestimento tende a diminuir em função da temperatura do substrato, onde com o substrato a 450 °C ambas as condições de deposição (passe único ou múltiplos), apresentam menor porosidade.
- A combinação de fatores como a deposição em passe único ou múltiplos, associado à temperatura do substrato podem modificar a quantidade média total de óxidos formados na aspersão térmica chama arame apresentando uma diferença quantitativa de 6% a 20% entre as duas condições de aplicação do revestimento.
- A dureza média dos óxidos é afetada pelo pré-aquecimento do substrato e pela condição de aplicação do tipo passe único ou múltiplos. Sugere-se que a composição química média dos óxidos seja influenciada pela temperatura do substrato e pelo efeito de reaquecimento da camada na aspersão manual, o que influencia a micro dureza Vickers dos óxidos formados.
- As panquecas formadas em passe único apresentam dureza superior às obtidas na deposição em passes múltiplos por não ocorrer o contínuo reaquecimento das camadas.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais – LABATS – UFPR.

Ao Laboratório Integrado de Materiais – LIM – UTFPR – Campus Curitiba.

Alexandre José Gonçalves pelas imagens em MEV – UTFPR – Campus Curitiba.

Referências

- [1] Zhao L, Lugscheider E, Fischer A, Reimann A. Thermal spraying of a high nitrogen duplex austenitic-ferritic steel. *Surface and Coatings Technology*. 2001;141(2-3):208-215. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01233-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01233-6).
- [2] 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*. 2006;200(18-19):5395-5406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.072>.
- [3] Yin S, Wang X, Li W, Liao H, Jie H. Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle. *Applied Surface Science*. 2012;259:294-300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.036>.
- [4] Rodriguez R. Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica [tese doutorado]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2003.
- [5] Gartner F, Voyer J, Qi X, Kreye H. New Challenges for wire and rod flame spraying. Hamburg: Helmut Schimdt Universität; 2006 [acesso em 29 mar. 2015]. Disponível em: http://www.hsu-hh.de/werkstoffkunde/index.php?brick_id=SUqR9AD1xiOQp0pD&action=setlanguage&language=en#_top
- [6] Lima C, Trevisan R. Aspersão térmica. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda; 2007.
- [7] Murakami K, Okamoto T, Matsumoto H, Irisawa T. Characterization of flame-sprayed coating layers of high carbon and high silicon irons. *Materials Science and Engineering A*. 1989;112:185-191. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90357-2](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(89)90357-2).
- [8] Zimmermann S, Kreye H. Testes e corrosão em camadas térmicamente aspergidas. [Curso de Especialização “Proteção Contra a Corrosão por Revestimentos Depositados por Aspersão Térmica”]. Florianópolis: UFSC/EMC/Labsolda; 1997.
- [9] Bobzin K, Bagcivan N, Parkot D, Petković I. Simulation of PYSZ particle impact and solidification in atmospheric plasma spraying coating process. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(8):1211-1215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.028>.
- [10] Brossard S, Munroe PR, Tran ATT, Hyland MM. Study of the effects of surface chemistry on splat formation for plasma sprayed NiCr onto stainless steel substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(9-10):1599-1607. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.008>.
- [11] Sarikaya O. Effect of the substrate temperature on properties of plasma sprayed Al₂O₃ coatings. *Materials & Design*. 2005;26(1):53-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2004.04.005>.
- [12] Paredes RSC, Amico SC, D’Oliveira ASCM. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. *Surface*

- and Coatings Technology. 2006;200(9):3049-3055. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.200>.
- [13] International Organization for Standardization. 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. Geneva: ISO; 2007.
- [14] Nace International Institute. Nace 3: certified coating inspector: level 3. Houston: Nace International Institute; 2015 [acesso em: 06 set. 2015]. Disponível em: <https://www.naceinstitute.org/>.
- [15] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 4287:2002: especificações geométricas do produto (GPS). Rugosidade: método do perfil: termos, definições e parâmetros da rugosidade. São Paulo: ABNT; 2002.
- [16] Petrobrás. N-2568: revestimentos metálicos por aspersão térmica: revisão B. Rio de Janeiro: CONTEC; 2011.
- [17] American Society for Testing and Materials. ASTM E1920-03: guide for metallographic preparation of thermal sprayed coatings. West Conshohocken: ASTM; 2014.
- [18] American Society for Testing and Materials. ASTM E2109-01: test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings. West Conshohocken: ASTM; 2014.
- [19] American Society for Testing and Materials. ASTM E0384-99E01: test method for microindentation hardness of materials. West Conshohocken: ASTM; 1999.
- [20] 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*. 1989;111:155-161. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90207-4](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(89)90207-4).
- [21] Nunes E, Batista H, Barreto A, Marques JS, Motta MF. Influência da energia de soldagem na microestrutura e na microdureza de revestimentos de aço inoxidável duplex. *Soldag Insp*. 2012;17(2):114-122. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-92242012000200005>.
- [22] Herrera C, Lima NB, Kliauga AM, Padilha AF. Microstructure and texture of duplex stainless steel after melt-spinning processing. *Materials Characterization*. 2008;59(1):79-83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.10.022>.
- [23] Murakami K, Okamoto T, Miyamoto Y, Nakazono S. Rapid solidification and self-annealing of Fe-C-Si alloys by low pressure plasma spraying. *Materials Science and Engineering A*. 1989;117:207-214. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90102-0](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(89)90102-0).
- [24] 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*. 2006;201(3-4):1373-1382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.003>.
- [25] Celestino V, Paredes R. Avaliação da relação Creq/Nieq para o revestimento AF2209 depositado por aspersão térmica com e sem pré-aquecimento. *Revista Matéria - UFRJ*. 2016;21:470-481.
- [26] Metco. An introduction to thermal spray. Switzerland; 2012 [acesso em: 18 jun. 2016]. Disponível em: <https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/processes/>
- [27] Celestino V. Análise do revestimento em aço inoxidável duplex AF 2209 depositado via aspersão térmica chama arame com e sem substrato pré-aquecido [tese doutorado]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2016.
- [28] Dorfman MR. Thermal spray coatings. In: Andrew W. Handbook environmental degradation material. Amsterdam: Elsevier; 2005. chap. 20, p. 405-422.
- [29] Sampath S, Jiang XY, Matejicek J, Leger AC, Vardelle A. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings: part I : case study for partially stabilized zircônia. *Materials Science and Engineering A*. 1999;272(1):181-188. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00459-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00459-1).
- [30] Abedini A, Pourmousa A, Chandra S, Mostaghimi J. Effect of substrate temperature on the properties of coatings and splats deposited by wire arc spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(6):3350-3358. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.184>.
- [31] Christoulis DK, Pantelis DI, Dave-Fabré N, Borit F, Guipont V, Jeandin M. Effect of substrate temperature and roughness on the solidification of copper plasma sprayed droplets. *Materials Science and Engineering A*. 2008;485(1-2):119-129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.059>.