

Avaliação da relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ para o revestimento AF2209 depositado por aspersão térmica com e sem pré-aquecimento.

Valdir Celestino da Silva¹, Ramón Sigifredo Cortés Paredes²

¹ Laboratório de Materiais, UTFPR, Via do Conhecimento, Km 01, CEP: 85.503-390 – Campus Pato Branco – PR
e-mail: valdir@utfpr.edu.br

² Lab. de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais, LABATS, UFPR – CP: 19011 – CEP: 81531-990 – Curitiba – PR
e-mail: ramon@ufpr.br

RESUMO

A oxidação de parte dos elementos químicos que compõem o aço inoxidável duplex durante a aplicação como revestimento pelo processo de aspersão térmica chama arame altera a relação entre os equivalentes de cromo e níquel, de modo que se torna dificultada a previsão da microestrutura final do revestimento utilizando-se de diagramas constitucionais existentes como Schaeffler. O pré-aquecimento do substrato favorece o processo de deposição da camada para as partículas aspergidas, mas também pode contribuir para a alteração da relação $Cr_{eq.}/Ni_{eq.}$. Este trabalho objetiva avaliar como a relação $Cr_{eq.}/Ni_{eq.}$ é modificada devido a oxidação promovida pelo processo de aspersão, avaliando pelo diagrama de Schaeffler para o aço inoxidável duplex AF2209 sobre substrato com e sem pré-aquecimento e sua influência na quantidade final das fases ferrita e austenita solidificadas. Análises por metalografia ótica, E.D.S. – M.E.V., D.R.X. e M.F.M. foram utilizadas na caracterização da composição química e das fases presentes no revestimento. Como resultado observou-se a diferença de microestrutura e composição entre as panquecas aspergidas e a quantidade final das fases solidificadas em função do pré-aquecimento do substrato.

Palavras Chave: aço duplex, relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, taxa de resfriamento, aspersão térmica.

1. INTRODUÇÃO

O processo de aspersão térmica chama arame envolve a combustão contínua do gás combustível num bocal refrigerado por ar. Os produtos da combustão dos gases $C_2H_2 + O_2$, são liberados através do bocal e acelerados pelo fluxo de ar comprimido seco. O arame é alimentado de forma axial ao centro da chama e continuamente fundido pela ponta onde as partículas são aceleradas pelo fluxo de ar, Figura 1, [1].

Ocorre oxidação de parte dos elementos alfa-gênios e gama-gênios durante o trajeto e deposição das partículas fundidas pela utilização de atmosfera “ativa” ($O_2 + N_2 +$ impurezas) do gás de arraste, atmosfera e/ou combustão incompleta dos gases $C_2H_2 + O_2$, o que modifica a relação dos equivalentes de cromo e níquel para a camada depositada. A elevada taxa de resfriamento do processo chama arame é considerada utilizando o diagrama de Schaeffler, sugerido por VITEK, [2, 3].

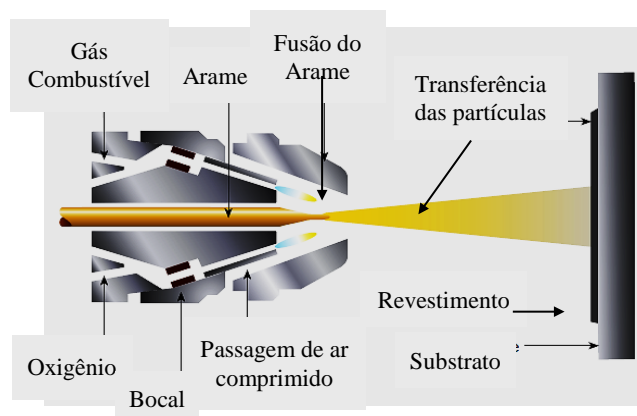


Figura 1: Ilustração esquemática do processo chama arame, adaptado de OERLIKON, [4].

A oxidação das partículas em voo ocorre da superfície para o centro durante o tempo de exposição à elevada temperatura no meio oxidante. Pequenas partículas possuem óxidos distribuídos ao longo de toda partícula, enquanto partículas maiores desenvolvem uma “concha” de óxido revestindo a partícula. Os processos de aspersão que fundem a partícula formam camadas com uma quantidade de óxidos entre as lamelas, crescimento na superfície da panqueca de óxidos antes da colisão da próxima partícula, e a presença de poros entre os “pedaços” de óxidos solidificados e lançados da borda da panqueca, interferindo no espalhamento da partícula seguinte, além de “vazios entre panquecas”, [5, 6].

O pré-aquecimento do substrato é utilizado devido à capacidade em reduzir a fragmentação da panqueca para temperaturas elevadas do substrato, independente da superfície rugosa. Este permite o desenvolvimento de uma microestrutura lamelar com melhor contato e transferência de calor, melhor recobrimento da superfície e menor perda de massa. Para a aspersão térmica, o tempo de solidificação das partículas fundidas que se chocam contra a superfície do substrato ou sobre outras partículas depositadas é extremamente curto, devido a enorme diferença de massa e temperatura entre as partículas e o substrato, e um rápido resfriamento é realizado, [7, 8, 9].

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos das taxas de resfriamento da partícula para diferentes processos de aspersão comparados a processos de soldagem de elevada energia. 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, [10, 11].

Tabela 1: Taxas de resfriamento obtidas em estudos de solidificação rápida.

Referência	Processo de Aspersão	Material Aplicado	Substrato	Taxa de Resfriamento
[12]	Plasma	Mo	Vidro 25°C	$4,7 \times 10^7$ K/s
[12]	Plasma	Mo	Vidro 400°C	$2,2 \times 10^8$ K/s
[13]	Chama pó	Fe-C-Si	AISI 1020 ≤ 25 °C	$10^6 - 10^9$ K/s
[13]	L.P.P.S.	Fe-C-Si	AISI 1020 ≤ 25 °C	$10^6 - 10^9$ K/s
[2]	Solda laser	Aços inox	---	$1,0 \times 10^6$ °C / s
[14, 15]	Solda feixe elétrons	Aços inox	---	$1,0 \times 10^6$ °C / s

L.P.P.S. = *Low Pressure Plasm Spraying*.

VITEK et. al., 1987, realizaram estudos sobre o efeito da rápida solidificação sobre a microestrutura dos aços inoxidáveis o qual estreita e reduz a área de formação da ferrita no diagrama de Schaeffler, utilizando os processos feixe de elétrons e laser, também estudado por ELMER et. al., 1989, propondo que as linhas de formação da microestrutura austeno-ferrítica estreitam-se sobre efeito de elevadas taxas de resfriamento. Seus resultados demonstram que durante um rápido resfriamento, o modo de solidificação pode ser alterado, onde os componentes da microestrutura são muito finos, e a segregação padrão de soluto pode ser amplamente modificada, [3, 16].

VITEK et. al., 1987 e BROOKS et. al., 1991, comentaram sobre efeito do rápido resfriamento ao utilizar o processo laser ou feixe de elétrons, o líquido pode ser super resfriado abaixo da linha líquidus estendida da austenita. ($C_{L\gamma}$), Figura 2, e tornar-se termodinamicamente possível para o líquido solidificar de forma primária como austenita. Quanto mais próximo a composição de uma liga C_0 na Figura 2 estiver do ápice do triângulo com três fases, menor é o super resfriamento necessário para ocorrer a alteração no modo de solidificação de ferrita primária para a austenita primária, [3, 14].

Entretanto, VITEK et. al., 1987, demonstram que mesmo numa estrutura completamente austenítica observada por microscopia ótica, esta pode apresentar pequenos grãos de ferrita δ . Para maior valor da relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ ou menor taxa de resfriamento, pequenos grãos de ferrita δ estão dispersos na matriz de austenita. A estrutura de solidificação depende da taxa de resfriamento e 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 $Cr_{eq.}$, Equação 1, e $Ni_{eq.}$, Equação 2, [2, 3, 11, 17].

$$Cr_{eq.} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb \quad (1)$$

$$Ni_{eq.} = \%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn \quad (2)$$

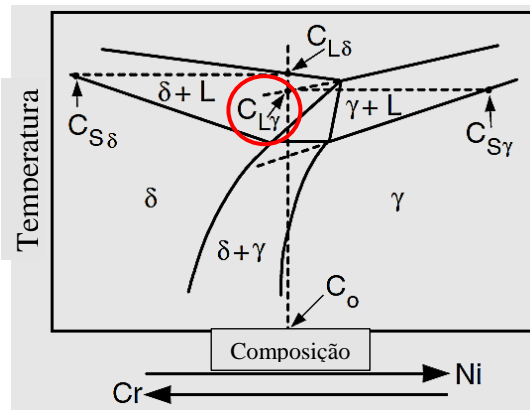


Figura 2: Seção vertical do diagrama de fase Fe-Cr-Ni. A mudança no modo de solidificação da ferrita para austenita se deve ao super-resfriamento térmico, adaptado de ELMER, [15].

A relação entre os equivalentes de Cromo e Níquel $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, proposta por SCHAEFFLER na década de 40 determina que a solidificação com austenita primária ocorre para uma relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, inferior a 1,48, e a solidificação com ferrita primária ocorre para relação $1,48 < \delta < 1,95$. Acima de 1,95 o material solidifica-se totalmente como ferrita, [3].

Entretanto, SCHAEFFLER, determinou esta relação pela união de aços dissimilares utilizando-se de eletrodos revestidos (\varnothing 4,76 mm) de aços inoxidáveis austeníticos, não sendo considerada a influência de diferentes taxas de resfriamento durante a soldagem na elaboração de seu diagrama constitucional para a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$, o que foi considerado posteriormente por VITEK, para diversos aços inoxidáveis, [2, 3].

Este trabalho avalia como a temperatura do substrato com e sem pré-aquecimento pode influenciar as quantidades solidificadas das fases austenita e ferrita para o aço inoxidável duplex AF2209 depositado por aspersione térmica chama arame, pois para os aços inoxidáveis duplex as proporções das fases presentes influenciam diretamente sua resistência mecânica e à corrosão, sendo considerado como ideal uma proporção de 50:50, e como valor limite 30:70 tanto para ferrita quanto para austenita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do material de revestimento em arame AWS A5.9/ER2209 e seus respectivos equivalentes de cromo e níquel conforme Schaeffler é observada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição do material de revestimento A.W.S. A5.9/ER2209. [% peso].

A.W.S. ER(E)	E.N.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	A	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 = Relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$: $Cr_{eq.} = 27,08$; $Ni_{eq.} = 10,22$;

P.R.E. = *Pitting Resistance Equivalent* = $\%Cr + 3,3 \times \%Mo + 30 \times \%N$, conforme [18, 19].

$\% \delta = 3 \times (Cr_{eq.} - 0,93 \times Ni_{eq.} - 6,7) = \% \text{ ferrita delta}$ conforme SÉFÉRIAN, [17].

A Tabela 3 mostra a composição química do substrato SAC-300 em aço micro ligado conhecido como aço “patinável” devido a formação de uma camada de passivação sobre sua superfície, removida antes da aplicação do revestimento.

Tabela 3: Composição química 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

Utilizou-se o processo de revestimento por aspersione térmica chama arame, tocha Sulzer Metco modelo 14E. A avaliação do revestimento é realizada em condições constantes da pistola chama arame, Tabela 4, variando-se o pré-aquecimento do substrato para temperaturas desde a temperatura ambiente (T.A.) com degraus de 150 °C, 300 °C, 450 °C e máximo de 650 °C, [20].

Como substrato, foram utilizadas chapas de aço SAC-300, com dimensões de 100 x 50 x 3 mm. Antes da aspersão foi efetuada a limpeza do substrato em cabine de jateamento modelo CVM-65. Utilizou-se óxido de alumínio reutilizado com objetivo de se obter o padrão Sa3 conforme norma SIS 055900/88, e rugosidade média $Ra \cong 5,0 \pm 0,5\mu\text{m}$, conforme ABNT NBR ISO 4287:2002, medida pelo rugosímetro Mitutoyo SJ-201. Para a limpeza do substrato foi utilizado um tempo de aplicação de 3 a 6 segundos à pressão de 6 bar conforme norma ISO 8501-1, distância média de 100 mm, realizado de duas a três vezes e após aplicado um jato de ar comprimido seco sobre a superfície para remoção de detritos e ou poeiras, [21, 22].

Tabela 4: Parâmetros de deposição utilizados no processo chama arame.

Material de aporte	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	4,8 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;

O pré-aquecimento foi obtido com maçarico GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), marca CarboGrafite, modelo CG1340 o qual possui chama piloto, gatilho de disparo da chama, bocal de saída com 60 mm de diâmetro e máxima temperatura de 1.200 °C conforme fabricante. Mediu-se a temperatura do substrato por meio do termômetro infravermelho marca Icel, modelo TD980 e fator de emissividade ajustado em 0,7. Quando atingida a temperatura de pré-aquecimento, acionava-se a tocha chama arame, sendo estes procedimentos realizados por no mínimo dois operadores, e o pré-aquecimento mantido até o início da deposição do revestimento, podendo ultrapassar a temperatura mínima determinada em até 50 °C.

A Tabela 5 indica o pré-aquecimento realizado no substrato antes da aplicação do revestimento em aço inoxidável duplex pelo processo chama arame, obtendo-se uma espessura de camada de $300 \pm 50 \mu\text{m}$.

Tabela 5: Pré-aquecimentos aplicados no substrato.

Pré-Aquecimento [°C]
Temperatura Ambiente – T.A.
150 °C
300 °C
450 °C
650 °C

Após deposição as amostras resfriaram naturalmente por convecção ao ar e foram cortadas em cut-off marca Arotec, modelo COR-40 com líquido refrigerante para análise metalográfica conforme ASTM E1920-03, sendo realizada avaliação da microestrutura formada em função do pré-aquecimento por ataque metalográfico eletrolítico com ácido nítrico 30%, tensão de 5V e tempo variável de 15 a 30 segundos, [23].

As imagens metalográficas foram obtidas com auxílio do microscópio ótico marca Olympus, modelo BX-51M, determinando-se a quantidade das fases ferrita e austenita presentes no arame de AF2209 através do *software* de análise de imagem Analisis™, conforme ASTM E2109, [24].

As análises por E.D.S. foram obtidas com equipamento Oxford acoplado ao M.E.V. modelo EVO-MA15, sendo obtidos um mínimo de três análises por panqueca para quatro panquecas por camada com ataque metalográfico.

As análises por D.R.X. foram realizadas no equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando-se o *software* PCXRD™ para busca e comparação dos resultados com o banco de dados PDF2™ (marca registrada da I.C.D.D. – *The International Centre for Diffraction Data*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 a. mostra a microestrutura do arame em aço inoxidável AF2209 com ataque metalográfico revelando as fases ferrita δ e austenita γ . Com o uso do software de análise de imagens determinou-se a quantidade aproximada de 33 % de ferrita e 67 % de austenita presentes no arame, Figura 3 b.

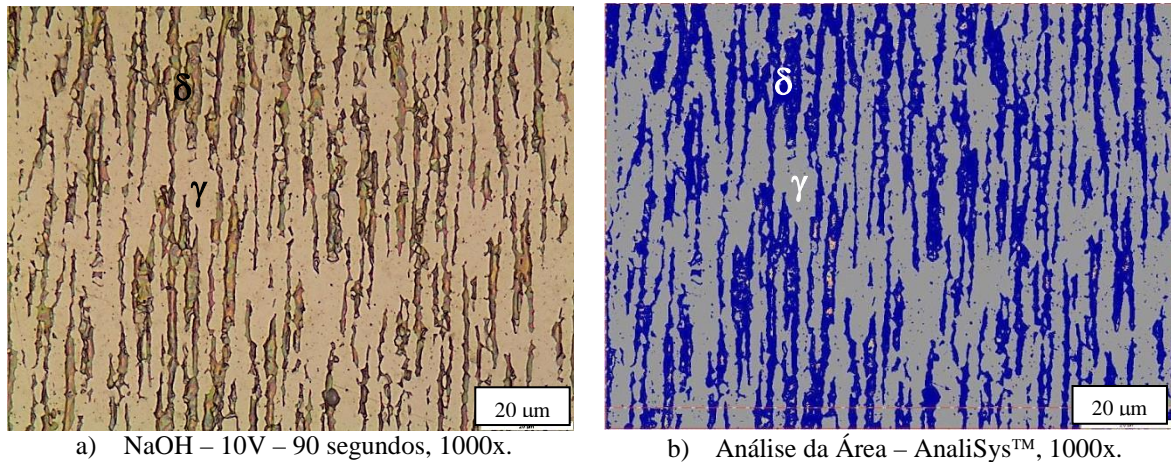


Figura 3: a) Microestrutura do AF2209 (seção longitudinal), com ataque eletrolítico e identificação das fases ferrita e austenita; b) Determinação da quantidade de fases por análise de área da imagem.

A Figura 4 a. mostra a análise pontual por E.D.S. (Energy Dispersive Spectroscopy) para o arame de referência AF2209 na seção transversal. As fases ferrita e austenita estão bem identificadas pelo ataque metalográfico, sendo realizada a análise em nove pontos distintos de cada fase e suas médias de composição química apresentadas na Tabela 6 como Ferrita ou Austenita.

Materiais depositados por aspersão térmica apresentam dificuldade na realização do ataque metalográfico e revelação das microestruturas das panquecas, Figuras 4 b. Nesta condição, as lamelas sofrem ataque em diferentes intensidades. Enquanto algumas não sofrem ataque, outras são sobre atacadas, e algumas lamelas sofrem ataque parcial, Figura 5 a. A utilização de ataque com ácido nítrico eletrolítico não diferencia a formação de fases ferrita e austenita, sendo observadas duas formações existentes, panquecas com formação em “blocos”, Figura 5 a., ou com formação “celular”, Figura 5 b, [25].

A Tabela 6 apresenta a composição química para as camadas de revestimento em função da temperatura de pré-aquecimento do substrato e conforme os tipos de microestrutura identificados nas panquecas depositadas após ataque metalográfico como “blocos” e/ou “celular”.

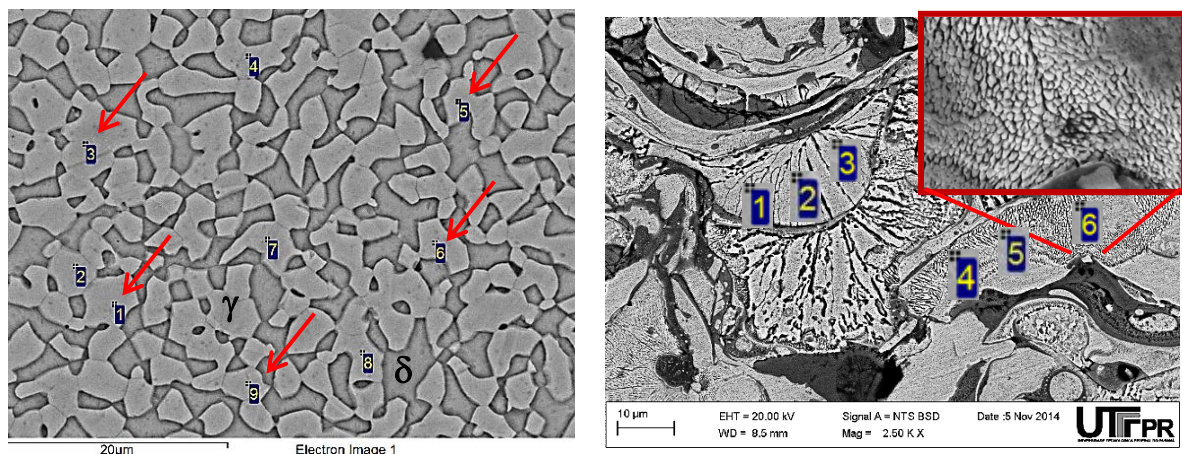


Figura 4: Análise da composição por E.D.S. para: a) AF2209 – pontos de 1 a 9 na austenita, ampliação 5.000x; b) Pontos na amostra a 450° C (2.500x) e acima inserto com ampliação de 20.000x.

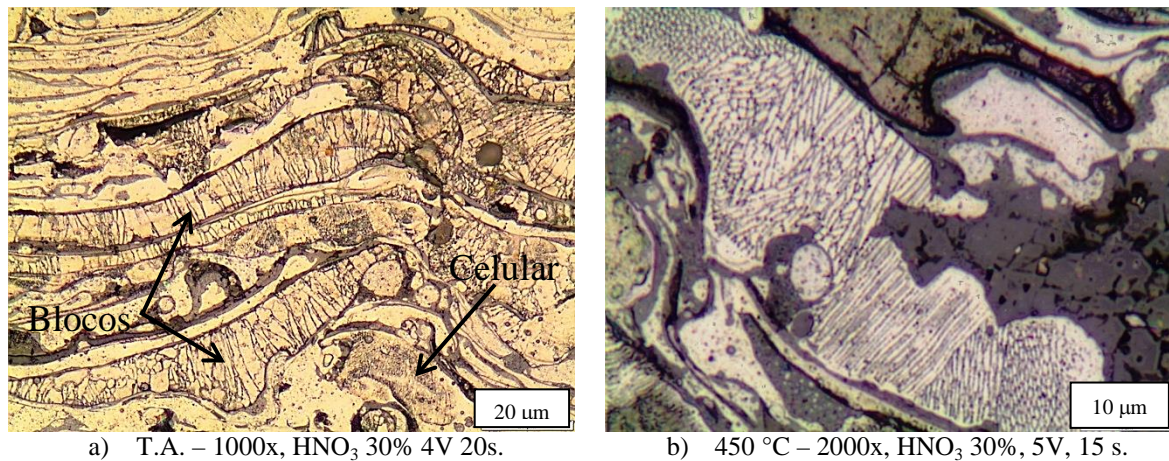


Figura 5: a) Variação do ataque para diferentes panquecas; b) Destaque de microestrutura celular.

Para o processo de aspersão chama arame, diferenças locais de composição nos arames podem ser replicadas na camada depositada. Assim, sugere-se que conforme o arame é fundido pelo processo de aspersão térmica chama arame, a fusão ocorre 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), representado de forma esquemática na Figura 6, [9, 17].

Não é possível identificar de forma individual as fases ferrita e austenita nas panquecas depositadas por microscopia ótica, onde se acreditam que ambos estejam presentes nas panquecas identificadas nas Figuras 4 b. e 5 a. como “blocos” ou “celular, mas com diferença em suas proporções e tamanhos das fases, confirmado posteriormente por microscopia de força magnética – M.F.M.

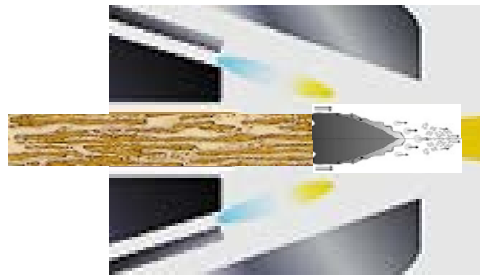


Figura 6: Representação (fora de escala) mostrando a fusão e aspersão na ponta do arame formando partículas com composição alternadas entre as fases ferrita e austenita, adaptado de [4].

A Tabela 6 apresenta os resultados determinados por E.D.S. nas diferentes formações identificadas pelo ataque metalográfico, Figura 4 b., “bloco” e/ou “celular” ao qual se observa que as panquecas com formação em “bloco” possuem uma relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ maior que as panquecas com formação “celular”. Isto indica que a diferença de composição inicial das fases ferrita e austenita no arame possa ter sido replicada nas panquecas depositadas, conforme sugerido por Murakami, 1989, [9].

Esta diferença média de temperatura de fusão entre as fases ($\cong 80$ °C), associado ao baixo ângulo de fusão da tocha quase paralelo ao comprimento do arame, Figura 6, ou seja, na direção alongada das fases intercaladas de ferrita e austenita, Figura 3 a., pode favorecer que partículas com composição química predominante da fase ferrita e partículas com composição química predominante da fase austenita sejam fundidas de maneira intercalada, [5, 9].

A Figura 7 mostra o resultado médio das análises por E.D.S. nas panquecas, onde as linhas identificadas como “Blocos” ou “Celular” representam o resultado para $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ nas panquecas que possuam microestrutura em “bloco” e/ou celular, Figura 4 b., e Tabela 6.

Observa-se que a relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ para o arame AF2209 medida nas fases ferrita e austenita (Figura 4 a.), apresentam os valores respectivos de 4,4 e 2,3. A relação $Cr_{eq.} / Ni_{eq.}$ na fase ferrita do arame AF2209 diminui para um valor médio de 2,50 nas panquecas analisadas que apresentaram microestrutura em “blocos”, considerando que a composição do arame foi replicada na camada.

Tabela 6: Composição química, relação Cr_{eq.} / Ni_{eq.}, PRE30 e estimativa do % Ferrita δ.

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

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

P.R.E. = *Pitting Resistance Equivalent* = %Cr + 3,3 x %Mo + 30 x %N, conforme [18, 19].

%δ = 3x(Cr_{eq.} - 0,93xNi_{eq.} - 6,7) = % ferrita delta conforme SÉFÉRIAN, [17].

A fase austenita do arame AF 2209 possui uma relação Cr_{eq.} / Ni_{eq.} de 2,34, Figura 7 a., valor que deveria ser considerado elevado pois a fase formada para aços inoxidáveis com uma relação Cr_{eq.} / Ni_{eq.} superior a 1,94 em condições de resfriamento lento ou moderado seria ferrítica, [2, 3, 11, 17, 26].

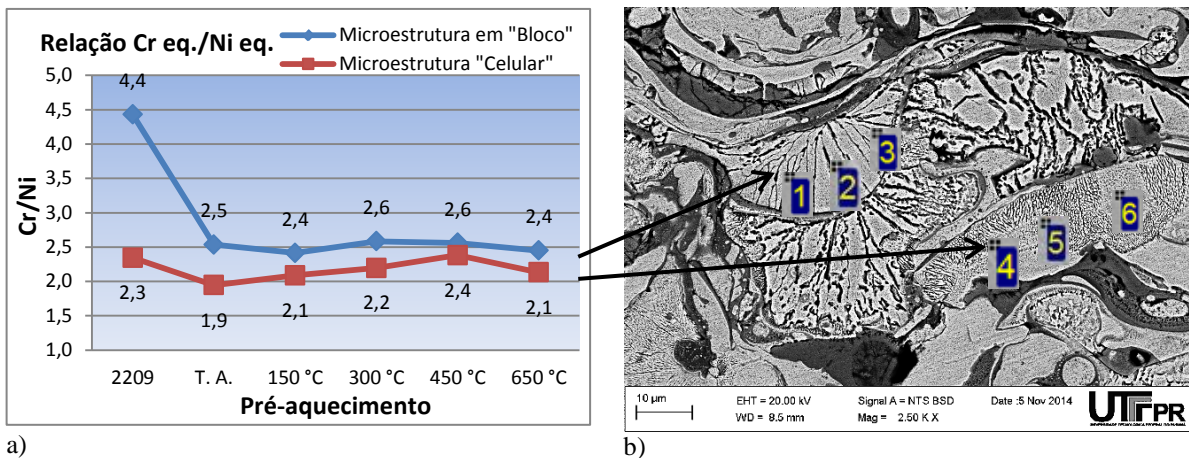


Figura 7: a) Variação da relação Cr_{eq.} / Ni_{eq.} x temperatura de pré-aquecimento do substrato; b) Análise por E.D.S. de pontos conforme microestrutura da panqueca após ataque, substrato a 450 °C.

Nas panquecas que apresentaram microestrutura “celular” a relação Cr_{eq.} / Ni_{eq.} mantém um valor entre 1,9 e 2,4 considerando as diferentes temperaturas de pré-aquecimento do substrato, tendo uma relação média de Cr_{eq.} / Ni_{eq.}, aproximadamente 0,35 abaixo da média obtida para as panquecas com microestrutura em “bloco”. A análise por E.D.S. acaba medindo um valor médio das fases sub micrométricas ferrita e austenita presentes dentro de cada panqueca. O resultado final indica a tendência de cada panqueca possuir maior ou menor quantidade de uma fase em relação à outra.

Na Figura 8 observa-se que ambas as fases do arame de AF 2209 (ferrita – F; austenita - A) sofreram redução no equivalente de cromo, desde o equivalente para o arame, $\cong 27$, finalizando entre $\cong 22$ a 25, não ocorrendo alteração significativa para o equivalente de níquel $\cong 10$, conforme Tabela 6.

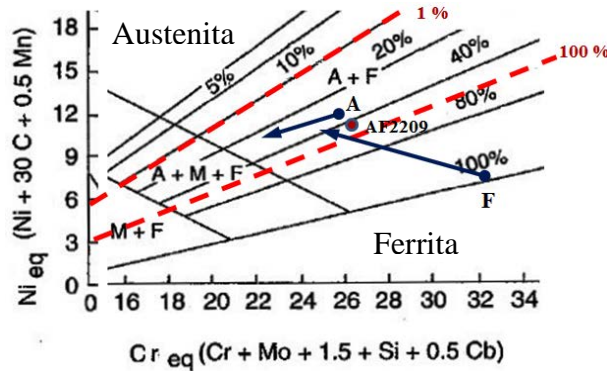


Figura 8: Variação da relação Cr_{eq} / Ni_{eq} para as fases ferrita e austenita do AF2209 para o diagrama de Schaeffler sugerido por Vitek (linhas tracejadas).

A fase ferrita para o arame AF2209 encontra-se praticamente sobre a linha de 100 % Ferrita, enquanto a fase austenita deveria apresentar ainda $\cong 40$ % de ferrita, conforme os equivalentes de cromo e níquel, Tabela 6. Considerando o efeito da taxa de resfriamento em $1,2 \times 10^6$ °C/s informado por VITEK et. al. 1989, [2], para as linhas tracejadas em vermelho na Figura 8, estas indicam o início e término de formação da fase ferrita. Assim, para a relação de Cr_{eq} / Ni_{eq} da camada revestida, estas também devem apresentar em ambos os tipos identificados de panquecas “bloco” ou “celular”, uma microestrutura austeno-ferrítica.

A Figura 8 indica que ambas as fases presentes no arame antes da aspersão devem estar presentes na camada revestida, inclusive para taxas de resfriamento na ordem sugerida por [2] de $1,2 \times 10^6$ °C/s. Como nas imagens por metalografia ótica ou pela microscopia eletrônica das panquecas no revestimento não é possível identificar a formação das fases austenita ou ferrita, realizou-se a análise por microscopia de força magnética para identificar a presença das fases na panqueca, Figura 9.

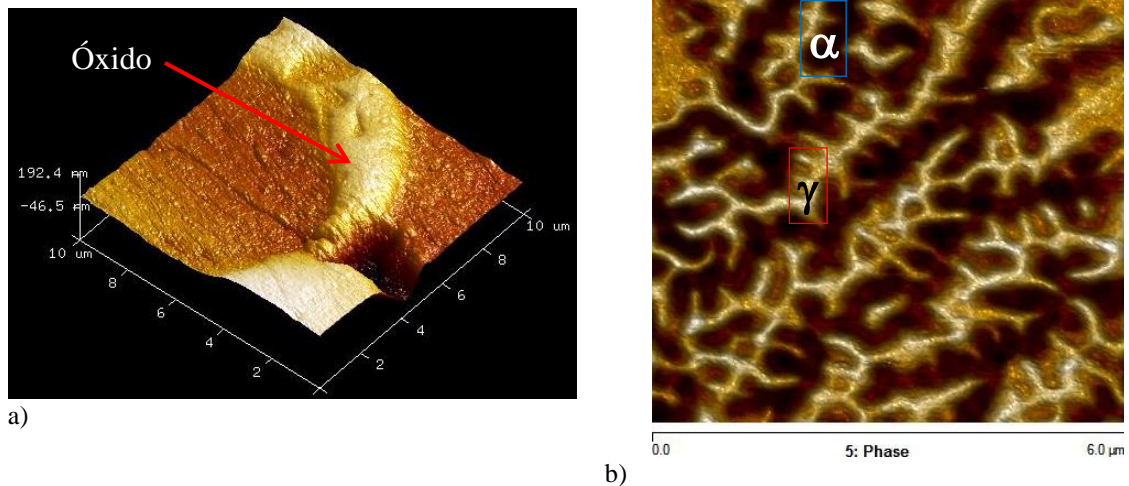


Figura 9: a) MFA 3D superfície da panqueca, T. A., modo de contato; b) MFM substrato a 300 °C.

O óxido da Figura 9 a. não demonstrou interação com a sonda magnética, o que sugere ser uma fase paramagnética assim como a fase austenita. Na Figura 9 b., a fase austenita apresenta uma microestrutura com crescimento sub micrométrico, definida pela fase clara. Esta é uma fase paramagnética e não apresenta interação com a sonda magnética. A fase ferrita por ser ferrimagnética apresenta interação com a sonda magnética do microscópio, que sofre atração devido ao campo magnético residual na camada que é aplicado antes da varredura, apresentando a fase escura na Figura 9 b.

Como ambas as fases estão presentes dentro das panquecas, sugere-se que a análise por E.D.S. determinou uma média da composição presente na área sobre cada um dos pontos medidos em cada panqueca, Figura 4b. Ambas as panquecas possuem as fases ferrita e austenita com refinada alternância das fases de $\cong 1\mu\text{m}$, variando-se somente a quantidade presente destas fases para cada panqueca, umas com maior percentual da fase ferrita, e outras com maior percentual de austenita, o que influenciou o resultado final da relação $C_{\text{req.}} / Ni_{\text{eq.}}$.

A presença de ambas as fases nas camadas revestidas é também confirmada de forma analítica pela realização da difração de raios-X, Figura 10 a. Com o aparecimento dos picos de difração para o ângulo 2θ em $44,5^\circ$ e plano de difração em (110), utilizou-se a equação de GONZALEZ et. al., 1992, [27], equações 3 e 4, para determinar a quantidade das fases austenita e ferrita, conforme a intensidade relativa obtida nos difratogramas, Figura 10 b.

$$C_\alpha = \left(1 + 1,25 \frac{I_{(111)\gamma}}{I_{(110)\alpha}} \right)^{-1} \tag{3}$$

$$C_\gamma = 1 - C_\alpha \tag{4}$$

A quantidade final das fases ferrita e austenita determinadas na difração de raios-X é uma média de todas as panquecas presentes no revestimento, onde se pode observar a influência do pré-aquecimento do substrato, Figura 10. Ao observar os resultados dos difratogramas de raios-X e da microscopia de força magnética, podemos deduzir que inicialmente a aspersão reduz a quantidade da fase austenita para o substrato sem pré-aquecimento, onde o uso do pré-aquecimento aumenta a quantidade de austenita formada.

A temperatura de pré-aquecimento do substrato a 450°C apresentou uma redução para a quantidade de austenita presente na camada, proporcional a condição sem pré-aquecimento. Sugere-se que esta inversão em relação às outras temperaturas de pré-aquecimento ocorra pela mudança de morfologia da panqueca de “fragmentada” para “disco”, elevando a taxa de resfriamento, [28]–[31].

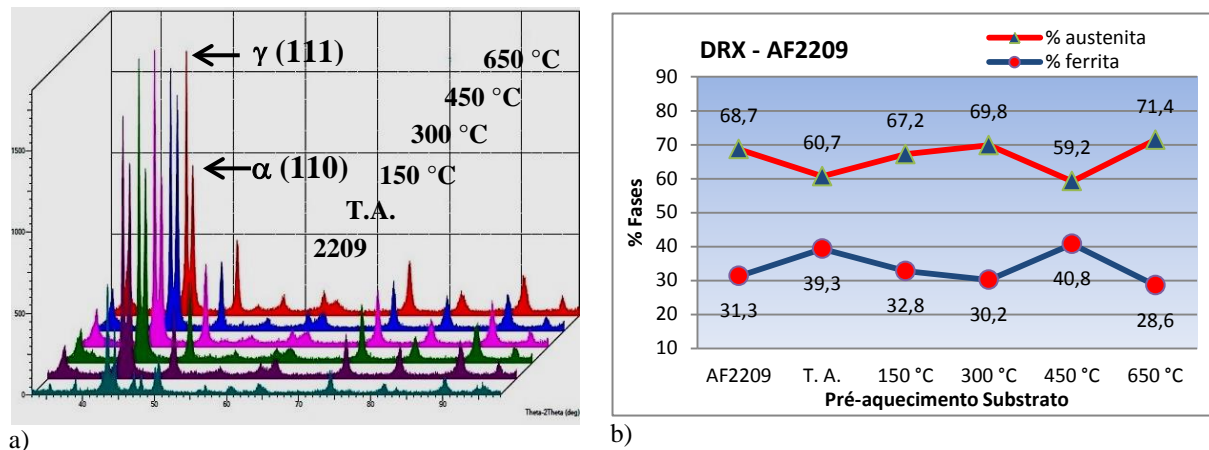


Figura10: a) Difratogramas; b) Variação da quantidade de fases ferrita e austenita para as camadas revestidas de AF2209 em função do pré-aquecimento do substrato.

A Figura 11 apresenta o efeito do tratamento térmico para a quantidade das fases nas condições como aspergida e após um tratamento à temperatura de 475°C por 12 horas. A única observação obtida nos difratogramas de raios-X é uma pequena alteração nas intensidades relativas dos picos das fases ferrita e austenita. Ocorre um pequeno aumento na quantidade de austenita, não sendo observados picos de difração para fases deletérias como a fase sigma, por exemplo.

Destaca-se ainda que a quantidade da fase ferrita para o arame AF2209 estimado pela equação de SÉFÉRIAN, determinadas pela análise da área metalográfica, e pela equação de GONZALEZ, são respectivamente 32,6 %; 33,0 % e 31,3 %, [17, 27].

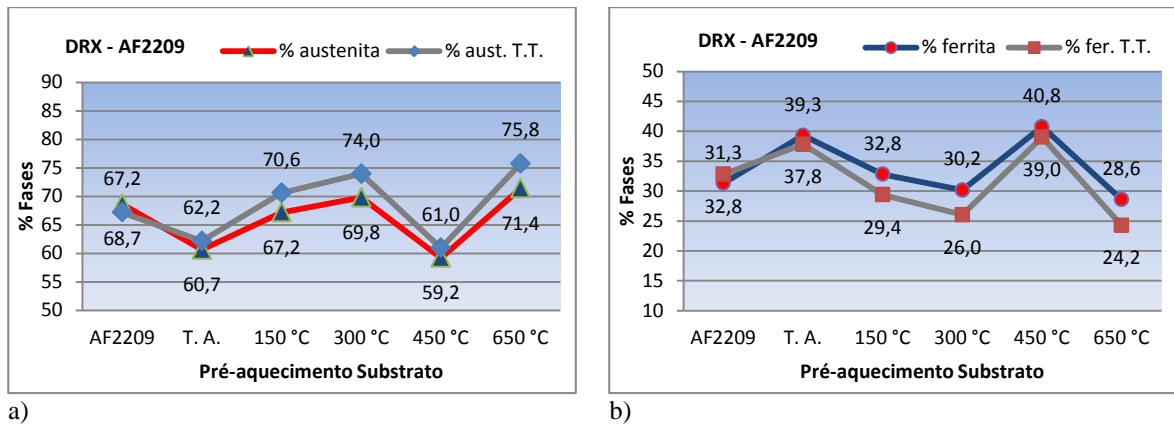


Figura 11: Comparativo da quantidade de fases: a) austenita; b) ferrita; para as camadas revestidas de AF2209 como depositadas e após tratamento térmico.

4. CONCLUSÕES

- Existe diferença de microestrutura e composição entre as panquecas aspergidas, em função das temperaturas utilizadas de pré-aquecimento do substrato.
- A partição dos elementos para formação das fases ferrita e austenita ocorre mesmo sob o efeito do super resfriamento térmico, pois durante a solidificação a microestrutura formada é muito refinada.
- A microestrutura das panquecas é constituída de “dendritas” muito finas de austenita com crescimento desordenado, nem colunar, nem equiaxial, com a fase ferrita presente entre as “dendritas” de austenita, indicando a ocorrência de um super resfriamento térmico, sugere-se que o início da solidificação ocorra pela fase austenita.
- A oxidação de elementos alfacênicos ao longo do trajeto de aspersão, preferencialmente aos elementos gamagênicos reduz a relação Cr_{eq} / Ni_{eq} da fase ferrita do arame, o que favorece a formação da fase austenita.
- As panquecas apresentam diferentes respostas ao ataque metalográfico, apresentando microestruturas com forma em “blocos” para maiores relações Cr_{eq} / Ni_{eq} , e uma refinada microestrutura celular para menor valor da relação Cr_{eq} / Ni_{eq} .
- A utilização do pré-aquecimento do substrato apresenta-se benéfico na obtenção de uma refinada microestrutura duplex austeno-ferrítica dentro do limite de proporção para 30:70, mesmo sob o efeito da oxidação de parte dos elementos pelo processo de aspersão, o que poderá manter ou aumentar a resistência à corrosão da camada revestida em relação ao material de adição.
- O diagrama sugerido por Vitek indica que ambas as fases ferrita e austenita, presentes no arame antes da aspersão também devem estar presentes na camada revestida, inclusive para taxas de resfriamento na ordem de $1,2 \times 10^6$ °C/s.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LABATS – Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais – UFPR, na obtenção das amostras aspergidas pelo processo chama arame.

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

Ao LAMIR-UFPR, Laboratório de Análise de Minerais, pelas análises de MEV e EDS.

Ao LFF – Laboratório de Filmes Finos – UNESP.

1 BIBLIOGRAFIA

- [1] GARTNER, F., VOYER, J., X. Qi, KREYE, H., “New Challenges For Wire and Rod Flame Spraying,” Institute Of Materials Technology, 2006.
- [2] FOLKHARD, E., *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [3] VITEK, J. M., HEBBLE, T. L., “Effect of Rapid Solidification on Stainless Steel Weld Metal Microstructures and Its Implications on the Schaeffler Diagram”, *AWS - Weld. Res.*, no. October 1987, pp. 289–300, 1987.

- [4] OERLIKON. [Online]. Available: <http://www.oerlikon.com>. Acessado: Maio-2015.
- [5] 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”, *Surf. Coatings Technol.*, v. 200, n. 18–19, pp. 5395–5406, 2006.
- [6] MARCHIS, L., “Correlação dos mecanismos de oxidação com parâmetros de aspersão térmica a arco elétrico na deposição de alumínio”. Tese de D.Sc., UFPR, Curitiba - PR, Brasil 2008.
- [7] 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” ,v. 272, pp. 189–198, 1999.
- [8] BOBZIN, K., BAGCIVAN, N., PARKOT, D., PETKOVIĆ, I. “Simulation of PYSZ particle impact and solidification in atmospheric plasma spraying coating process” , *Surf. Coatings Technol.*, v. 204, n. 8, pp. 1211–1215, Jan. 2010.
- [9] MURAKAMI, K., OKAMOTO, T., “Characterization of flame-sprayed coating layers of high carbon and high silicon irons”, *Mater. Sci. Eng. A*, v. 112, pp. 185–191, 1989.
- [10] HERRERA, C., LIMA, N. B., KLIAUGA, A. M., *et al*, “Microstructure and texture of duplex stainless steel after melt-spinning processing”, *Mater. Charact.*, v. 59, n. 1, pp. 79–83, 2008.
- [11] PADILHA, A. F., GUEDES, L. C. *Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e Propriedades*. London, 88 Kingsway, Butterworth & Co. Ltd., 2004.
- [12] MCDONALD, A. G., “Proceedings of the 2005 International Thermal Spray Conference” , In: ASM - International, 2005.
- [13] MURAKAMI, K., OKAMOTO, T., MIYAMOTO, Y., “Rapid Solidification and Self-annealing of Fe-C-Si Alloys by Low Pressure Plasma Spraying” , v. 117, n. 1989, pp. 207–214, 1989.
- [14] BROOKS, J. A., THOMPSON, A. W., “Int. Mater. Rev.,” 1991, *apud*, KOU, S., *Welding Metallurgy*, 2nd. ed. Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [15] ELMER, J. W., EAGAR, T. W., ALLEN, S. M., *Weldability of Materials*. Materials Park, OH: ASM - International, 1990, *apud*, KOU, S., *Welding Metallurgy*, 2nd. ed. Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [16] ELMER, J. W., EAGAR, T. W., ALLEN, S. M., *Metallurgical Transitions*. 1989, *apud*, KOU, S., *Welding Metallurgy*, 2nd. ed. Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [17] MODENESI, P. J., *Soldabilidade Dos Aços Inoxidáveis*, 1a ed. Osasco, SP, ACESITA - SENAI, 2001.
- [18] 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.”, Tese de D. Sc., Universidade de São Paulo - USP, SP, Brasil, 1997.
- [19] IMO, International Molybdenum Association, “Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis Duplex.” 2012, http://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Duplex_Stainless_Steel_Portuguese.pdf, acessado em março de 2015.
- [20] S. METCO, “Wire Combustion, Product Manual MAN41606 EN06” , p. 60, 2005,
- [21] SWEDISH NORM SIS 055900/88 , “Pictorial Surface Preparation Standard for Paint Steel Surfaces.” Switzerland.
- [22] ABNT-NBR 4287:2002, “Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade” , 2002.
- [23] ASTM E1920-03, “Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings” , v. 03, pp. 1–5, 2014.
- [24] ASTM E2109-01, “Standard Test Methods for determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings” , v.1, 2007.
- [25] MURAKAMI, K., KUJIME, T., OKAMOTO, T., “Production of rapidly solidified thick deposited layers of Fe-C-Cr alloys by flame spraying” , *Mater. Sci. Eng. A*, v. 111, pp. 155–161, 1989.
- [26] KOU, S., *Welding Metallurgy*, 2ed, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [27] GONZALEZ, J. L., ARANDA, L., JONAPA, M., Application of Stainless Steel '92. 1992., *apud*, GERALDO, A., “Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à cavitação depositadas por aspersão ASP”, Tesis D.Sc, UFPR, Curitiba - PR, Brasil, 2008.

- [28] ABEDINI, A., POURMOUSA A., CHANDRA, S., *et al.*, “Effect of substrate temperature on the properties of coatings and splats deposited by wire arc spraying”, *Surf. Coatings Technol.*, v. 201, n. 6, pp. 3350–3358, 2006.
- [29] CHRISTOULIS, D. K., PANTELIS, D. I., FABRÈGUE, N. D., *et al.*, “Effect of substrate temperature and roughness on the solidification of copper plasma sprayed droplets” , *Mater. Sci. Eng. A*, v. 485, o. 1–2, pp. 119–129, 2008.
- [30] CEDELLE, J., VARDELLE, M., FAUCHAIS, P., “Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation”, *Surf. Coatings Technol.*, v. 201, n. 3–4, pp. 1373–1382, 2006.
- [31] BROSSARD, S., *et al.*, “Study of the effects of surface chemistry on splat formation for plasma sprayed NiCr onto stainless steel substrates”, *Surf. Coatings Technol.*, v. 204, n. 9–10, pp. 1599–1607, 2010.