

## ESTUDO ELETROQUÍMICO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO APLICADOS POR D-GUN

Lígia F.Kaefer<sup>1</sup>, Ana C.T.Gomes<sup>2</sup>, Haroldo de Araújo Ponte<sup>3</sup>

*Copyright 2003, 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, realizada no período de 09 a 12 de Setembro de 2003, em Florianópolis - SC. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelos patrocinadores do 7 COTEQ. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões das Associações envolvidas, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

### Abstract

The carbides are chemical composites frequently used as compounds coating in petrochemical industries and refineries. They are best applied with equipments to thermal spray and detonation. In many uses, the components are subjected to wear processes in chemically aggressive environments. Thus, the coating resistance to corrosion is very important. In many tungsten carbide alloys, cobalt has been used as the tough metal binder phase, due to adhesion characteristics and adequate mechanical properties. However, cobalt has low corrosion resistance. Chromium and nickel are alloying elements used to improve corrosion resistance of carbide coatings. The proposed work presents the utilization of an electrochemical technique (Cyclic Voltammetry) for determination of some electrochemical parameters used in the qualitative study of the coatings corrosion resistance. The coatings analyzed were made with alloys of different compositions and different processes parameters and were obtained by Detonation Gun (D-gun) technique. The electrochemical study showed the positive influence of the chromium and nickel addition in the tungsten carbide alloys with regard to corrosion resistance. Besides this, the influence of the processes parameters can be related to corrosion behavior of the coating.

### Resumo

Carbetos são compostos químicos encontrados com frequência revestindo componentes em indústrias petroquímicas e refinarias. São melhores aplicados por processos de aspersão térmica e detonação. Na maioria dos usos, os componentes estão submetidos a processos de desgaste em ambientes quimicamente agressivos. Desta forma, a resistência do revestimento à corrosão é importante. Na maioria das ligas de carbeto de tungstênio, o cobalto tem sido usado como fase metálica devido às suas características de adesão e propriedades mecânicas adequadas. Cobalto, entretanto, tem baixa resistência à corrosão. O cromo e o níquel são elementos normalmente

<sup>1</sup> Mestranda, Engenheira Química – Universidade Federal do Paraná

<sup>2</sup> Mestranda, Engenheira Química – Universidade Federal do Paraná

<sup>3</sup> Doutor, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal do Paraná

adicionados a estas ligas para melhorar a resistência à corrosão. O presente trabalho apresenta a técnica eletroquímica de voltametria cíclica utilizada para determinação de alguns parâmetros eletroquímicos utilizados no estudo qualitativo da resistência à corrosão dos revestimentos. Foram estudados revestimentos de diferentes composições e diferentes parâmetros de processo, todos aplicados pela técnica de detonação (D-Gun). O estudo eletroquímico mostrou a influência positiva da adição de cromo e níquel às ligas de carbetos de tungstênio com relação à corrosão. Além disso, a influência dos parâmetros de processo pôde ser relacionada ao comportamento corrosivo do revestimento.

**Palavras-chave:** técnicas eletroquímicas, D-gun, revestimentos, carbetos de tungstênio, corrosão

## 1. Introdução

---

O trabalho proposto apresenta a utilização de uma técnica eletroquímica bastante simples, a voltametria cíclica, para o estudo da estabilidade eletroquímica de revestimentos de carbetos de tungstênio sobre substrato de aço carbono 1020 em solução aquosa de KOH. Inicialmente, foram estudados revestimentos de diferentes composições (WC-Co, WC-Co-Cr e WC-Cr-Ni). Depois, foram estudados revestimentos de mesma composição, mas obtidos com diferentes distâncias entre a pistola e o substrato (“stand-off”). Todos os revestimentos analisados neste trabalho foram obtidos pela técnica de D-Gun. Desta forma, o objetivo deste trabalho é o de correlacionar a composição nominal do pó de carbetos de tungstênio e a variação do “stand-off” às características finais dos revestimentos.

## 2. Estado da arte

---

### 2.1 Métodos de Aplicação dos Revestimentos

---

A aplicação de revestimentos protetores através da aspersão térmica ou de outros processos tem o objetivo de diminuir as taxas de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais, peças e componentes estruturais<sup>(1)</sup>.

O desenvolvimento da tecnologia de aspersão térmica e detonação baseia-se na necessidade de elevar o desempenho dos sistemas mecânicos em uso, onde se tem aumentado as pressões e temperaturas de trabalho, e na necessidade de aumentar a vida útil de partes e peças ante o elevado custo dos componentes de reposição<sup>(1)</sup>.

Os principais processos de aspersão térmica são: Flame Spray (aspersão térmica a chama oxiacetilênica), Arc Spray Process (aspersão térmica por arco elétrico), High Velocity Oxi-Fuel – HVOF (processo a chama de alta velocidade) e Plasma.

O processo de detonação normalmente está classificado em separado, mas poderia ser colocado junto aos processos à chama de gás, pois também emprega a combustão de mistura de gases, porém de uma forma explosiva<sup>(1)</sup>.

Atualmente, o método de detonação é um dos sistemas mais utilizados para a aplicação de revestimentos. Neste processo, utiliza-se a energia de explosão de uma mistura oxiacetilênica que aquece e impele o material, sempre sob a forma de pó, de encontro à superfície do substrato a ser revestido<sup>(1)</sup>. A pistola de detonação assemelha-se a um pequeno canhão (figura 1).

Oxigênio, gás combustível e material em pó são injetados no tambor e a ignição é feita por uma faísca. Uma onda controlada de detonações aquece e acelera as partículas do pó. A câmara de combustão é, então, purgada com nitrogênio e um novo ciclo começa. A frequência de operação varia entre 4 e 8 ciclos por segundo, dando uma taxa de pulverização relativamente baixa (0,3 a 0,9 kg/h). A pistola gera ruído na ordem de 150 dB<sup>(2)</sup>.

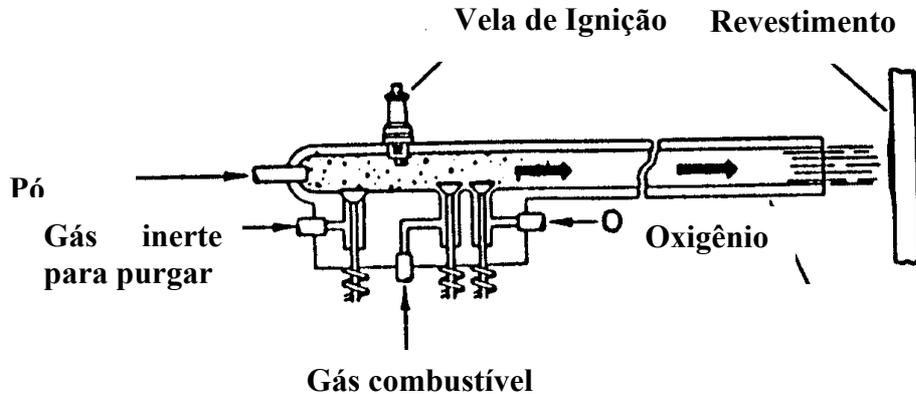


Figura 1. Corte esquemático de uma pistola de detonação<sup>(2)</sup>.

O segredo deste método é a velocidade de saída das partículas, estimada em 760 m/s, mais que o dobro da velocidade do som. Estas partículas que emergem da pistola não precisam estar completamente fundidas. A altíssima velocidade imprimida às partículas produz elevada energia cinética que se libera no instante do choque com o substrato, resultando em excelente grau de adesão da camada ao material base, fornecendo um revestimento de alta qualidade e com baixíssima porosidade (menos 2%).

As camadas resultantes deste processo são extremamente duras, densas e firmemente aderidas ao material de base. As espessuras de camada possíveis de serem aplicadas situam-se entre 50 e 500  $\mu\text{m}$ <sup>(1)</sup>.

As forças residuais são compressivas para revestimentos de carbetos de tungstênio com cobalto, o que aumenta a resistência à fadiga e ao uso. Bernecki observou que a mistura de WC com 9% de cobalto aplicado por *D-Gun* apresenta a melhor resistência ao uso de todos os revestimentos térmicos pulverizados abaixo de 500°C<sup>(2)</sup>.

As ligas de carbetos complexos são conhecidas por sua elevada dureza (8.5 a 9.5 na escala Mohs). Os carbetos mais empregados são os de tungstênio e de cromo. Uma adição de 7 a 20% de cobalto ao pó de carbetos de tungstênio melhora a resistência ao impacto<sup>(2)</sup>.

A fase carbetos fica em contato com uma matriz metálica e, por isso, estes revestimentos são conhecidos como carbetos cimentados. Estes revestimentos cimentados são usados com sucesso para proteção de vários componentes à corrosão e oxidação em alta temperatura<sup>(3)</sup>. O carbetos de tungstênio, por exemplo, devido à sua excelente característica de resistência ao desgaste é bastante utilizado nas indústrias para proteção de componentes de bombas. Estes materiais são geralmente usados em temperaturas inferiores a 540°C, com exceção do carbetos de cromo que é especialmente resistente a altas temperaturas<sup>(2)</sup>. Nestas aplicações, a presença de discontinuidades nos revestimentos é extremamente prejudicial ao tempo de vida, especialmente quando usados para proteção contra corrosão em meios líquidos agressivos. Neste caso, mesmo a presença de micro-porosidade pode substancialmente, reduzir as propriedades protetoras dos

revestimentos. Desta forma, é muito importante estimar ou medir a porosidade ou descontinuidade dos revestimentos<sup>(4)</sup>.

### 2.1. Técnica de Voltametria Cíclica

---

Existem diversos métodos para estudar os processos de eletrodo, entretanto, os métodos de varredura de potencial são os mais utilizados. Estes métodos consistem na aplicação ao eletrodo de trabalho de um potencial que varia continuamente com o tempo. Isto conduz à ocorrência de reações de oxidação e de redução das espécies eletroativas existentes na solução<sup>(5)</sup>.

A técnica de voltametria cíclica origina os voltamogramas, curvas de corrente em função do potencial que varia a uma velocidade determinada<sup>(6)</sup>. O comportamento da curva indica o potencial onde a reação anódica tem início, a partir deste ponto a corrente de dissolução começa a subir até alcançar um valor máximo denominado *corrente de pico*. Quando o fornecimento de espécies eletroativas começa a diminuir devido à formação de um filme protetivo, a corrente passa a cair, dando origem a um pico<sup>(5)</sup>. Pela área sob o pico anódico voltamétrico é possível calcular a densidade de carga (q) envolvida no processo de dissolução/passivação<sup>(6)</sup>.

O valor de potencial para uma corrente igual a zero é denominado *Potencial de Equilíbrio*. Quando a corrente passa a ter valores positivos, tem-se o processo de oxidação. Valores de corrente negativos indicam um processo de redução<sup>(5)</sup>.

### 2.2. Condições de Análise

---

Uma boa solução eletrolítica para o estudo do comportamento eletroquímico do sistema aço carbono / carbetto de tungstênio é a solução aquosa de KOH 1M. A faixa de potencial adequada para este estudo tem como limite anódico o potencial de -1300 mV e como limite catódico o potencial de -500 mV *versus* eletrodo de referência de prata-cloreto de prata. Uma velocidade considerada ótima para a varredura voltamétrica foi de 20 m/s<sup>(7)(8)</sup>.

Para o início do experimento foi utilizado um tempo de espera de três minutos, em um potencial de redução de -1300 mV antes de cada voltametria a fim de reduzir possíveis óxidos presentes na superfície do eletrodo<sup>(7)</sup>.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

No desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados corpos-de-prova retangulares medindo 150 mm de comprimento, 50 mm de largura e 10 mm de espessura, em aço carbono 1020. A espessura foi escolhida de tal maneira que o corpo-de-prova suportasse as condições de processamento dos revestimentos.

Para o estudo da influência da composição do pó nas propriedades protetoras dos revestimentos de carbetto de tungstênio sobre substrato de aço carbono, procedeu-se da seguinte maneira. Um corpo-de-prova foi revestido com uma liga contendo apenas cobalto como fase metálica. Um segundo corpo-de-prova foi revestido com uma liga contendo aproximadamente a mesma quantidade de cobalto da anterior e cromo na fase metálica. Um terceiro corpo-de-prova foi revestido com uma liga cuja fase metálica continha uma grande quantidade de cromo e níquel. Todos estes revestimentos foram obtidos a um “stand-off” de 3 in e tinham espessura entre 100 e 150  $\mu\text{m}$ .

Para o estudo da influência do “stand-off” nas propriedades finais dos revestimentos, procedeu-se da seguinte maneira. A liga utilizada no terceiro corpo-de-prova (WC-Cr-Ni) foi também utilizada no quarto e no quinto. Entretanto, no quarto corpo-de-prova, a distância utilizada foi de 2,5 in e no quinto, de 3,5 in. Assim como nos anteriores, os revestimentos obtidos também têm espessura entre 100 e 150  $\mu\text{m}$ . Todos os revestimentos foram feitos por processo de detonação (D-gun).

A tabela abaixo mostra as características de cada corpo-de-prova estudado:

	Composição Nominal do Pó	Stand-Off
A	85% W – 11% Co – 4% C	3 in
B	81% W – 10% Co – 5% C – 4% Cr	3 in
C	70,5% W – 5,5% C – 19% Cr – 5% Ni	3 in
D	70,5% W – 5,5% C – 19% Cr – 5% Ni	2.5 in
E	70,5% W – 5,5% C – 19% Cr – 5% Ni	3.5 in

A solução eletrolítica utilizada neste trabalho foi a solução de KOH 1M preparada com água destilada e reagente grau analítico, à temperatura ambiente.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica para eletrodo plano. A platina foi utilizada como contra eletrodo e o Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência. As chapas de aço revestidas foram utilizadas como eletrodo de trabalho e a área estudada era de 1  $\text{cm}^2$ . Utilizou-se um potenciostato Voltalab 40 (modelo PGZ 301), controlado pelo software VoltMaster4.

#### 4. Resultados e Discussão

Para cada corpo-de-prova foram realizadas três voltametrias de 10 ciclos em pontos distintos da amostra. Antes de cada voltametria, foi feita uma cronoamperometria com o potencial fixo de – 1300 mV durante três minutos, como discutido anteriormente. Todos os resultados apresentados a seguir são curvas médias, obtidas a partir das curvas voltamétricas obtidas.

A figura 2 é um gráfico comparativo do comportamento eletroquímico das amostras A, B e C, amostras que apresentam composições diferentes. Nesta figura, apresenta-se o primeiro ciclo dos voltamogramas médios destas amostras.

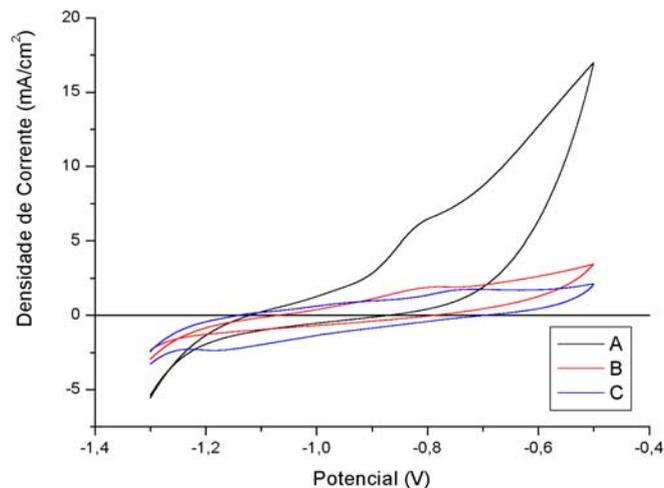


Figura 2 – Primeiro ciclo das voltametrias médias do aço carbono 1020 revestido com as ligas A, B e C em KOH 1M e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$

Como pode ser visualizado no gráfico acima, o revestimento A apresenta uma menor resistência à corrosão facilmente observada pela maior carga consumida durante o processo de dissolução/passivação e pela corrente de dissolução maior. Isto já era esperado uma vez que o cobalto apresenta baixa resistência à corrosão<sup>(9)</sup>. Os revestimentos B e C apresentam correntes de dissolução bem menor indicando uma maior resistência à corrosão. Isto ocorre devido à adição de cromo que forma um filme protetor<sup>(10)</sup>. Analisando-se este gráfico, percebe-se ainda que o início da reação anódica do revestimento C está deslocado para a esquerda em relação ao B em cerca de 50 mV, indicando que o revestimento C é um pouco mais susceptível à corrosão. Entretanto, sua carga de dissolução é menor do que do revestimento B. Desta forma, temos que o revestimento C é mais protetor devido à presença do níquel que é mais resistente que o cobalto<sup>(10)</sup>.

Já a figura 3 é um gráfico comparativo do comportamento eletroquímico das amostras C, D e E, revestimentos de mesma composição, mas que possuem diferentes valores de “stand-off”. A figura mostra o primeiro ciclo dos voltamogramas médios destas amostras.

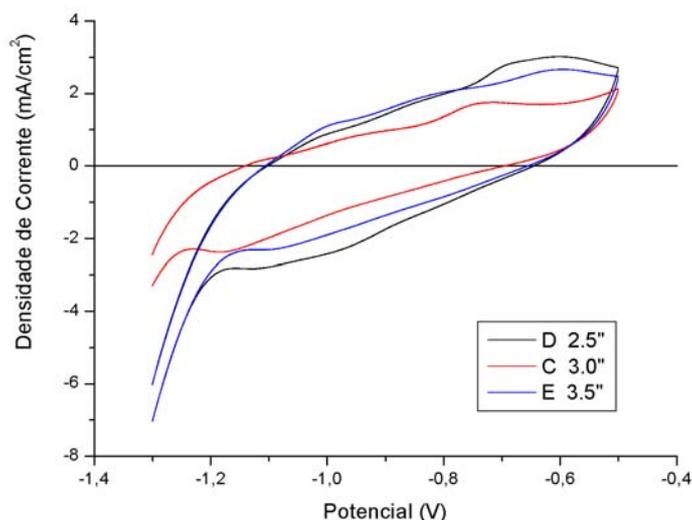


Figura 3 – Primeiro ciclo das voltametrias médias do aço carbono 1020 revestido com as ligas C, D e E em KOH 1M e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$

Pela análise do gráfico acima, percebe-se que o revestimento C é o que apresenta o potencial de início da reação de dissolução mais deslocado para a esquerda e, portanto, é o mais susceptível à corrosão. No entanto, este mesmo revestimento apresenta uma menor taxa de dissolução indicando que durante o processo de dissolução forma-se um filme mais protetor. Os outros dois revestimentos apresentam praticamente o mesmo comportamento.

## 5. Conclusões

---

A técnica voltamétrica utilizada apresentou uma boa sensibilidade na detecção das diferenças na composição das ligas dos revestimentos analisados, através de variações no potencial de início das reações e diferenças nas densidades de correntes e carga de dissolução (carga de dissolução / passivação), conforme pode ser visto nas figuras 2.

Apresentou também sensibilidade na detecção das diferenças nas características protetoras dos revestimentos quando mudados os parâmetros de processamento (“stand-off”) das ligas de mesma composição, conforme figura 4.

Pode-se concluir que dentre os revestimentos analisados o A (apenas Co na fase metálica) apresenta a menor resistência à corrosão. Já o revestimento C, por ter uma quantidade maior de cromo em sua composição e níquel, apresenta a maior resistência à corrosão.

Não se pode concluir entre os revestimentos C, D e E qual é o mais protetor, pois as diferenças nos parâmetros de processo, assim com as observadas nas voltametrias são muito pequenas. Entretanto, há fortes indícios de que o revestimento C seja o mais resistente à corrosão devido à pequena carga de dissolução envolvida no processo.

## 6. Agradecimentos

---

Este trabalho conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do PRH-24, pela concessão de bolsa de mestrado e de recursos financeiros para a compra de materiais. Maiores informações no site [www.engquim.ufpr.br/~gea](http://www.engquim.ufpr.br/~gea)

## 7. Referências

---

- (1) PAREDES, R.S.C. Aspersão térmica, Apostila. 2001.
- (2) KREPSKI, R.P. Thermal Spray Coating Applications in the chemical Process industries, MTI Publication No. 42, p.41-42 e 72-74. 1993.
- (3) ERTURK, E., HEUVEL, H. J. e DEDERICHS, H.G. Ind. Anz, p.11. 1989
- (4) KONYASHIN, I.Y. e CHUKALOVSKAYA, T.V. A technique for measurement of porosity in protective coatings, Surface and Coating Technology, vol. 88, p. 5-11. 1997.
- (5) BRETT, A.M.O. e BRETT, C.M.A. Electroquímica: princípios, métodos e aplicações, Livraria Almedina, p. 191-205. 1996.
- (6) MAUL, A.M. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas, Dissertação, PIPE, UFPR. 2001.
- (7) KAEFER, L.F., GOMES, A.C.T. e PONTE, H.A. Análise de revestimentos de Carbetto sobre Aço, Anais do COBEF II – Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. 2003.

- 
- (8) KAEFER, L.F., GOMES, A.C.T. e PONTE, H.A. Análise de Descontinuidades em Revestimentos de Carbetos sobre Aço, Anais da 7ª. COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. 2002.
  - (9) WENTZEL, E.J. Erosion-corrosion resistance of tungsten carbide hard metals with different binder compositions, *Wear*, vol. 181-183, p.63-69. 1995.
  - (10) TOMLINSON, W.J. e LINZELL, C.R. Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders, *J. Mater. Sci.*, vol. 23, n. 3, p. 914-918.1988.
  - (11) SARASOLA, C., FERNANDEZ, T. e JIMENEZ, Y. Potentiodynamic passivation of iron in KOH solution. Application of the layer-pore resistance model, *Electrochimica Acta*, vol. 33, nº. 10, p. 1295-1301. 1988.
  - (12) HUMAN, A.M. e EXNER, H.E. Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals, *Materials Science and Engineering*, vol. A209, p. 180-191. 1996.