

ANÁLISE ELETROQUÍMICA DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO POR HVOF EM REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO.

Ana Carolina Tedeschi Gomes¹, Lígia Fernanda Kaefer², Haroldo de Araújo Ponte³

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

In order to study coatings that have good wear and corrosion resistances, deposition processes and materials are analyzed to detect the better conditions for each application. In the case of petroleum industry, the tungsten carbide is one of the main coatings used. Other metals are usually added to it to improve its corrosion resistance. This kind of material is generally applied by thermal aspersión processes, as HVOF (high velocity oxy-fuel), for example. Metals and alloys deposited by this process produce coatings presenting high density with a low oxide content, high corrosion resistance and good wear resistance. In this paper, the influences of process parameters and of compositions of tungsten carbide alloys were evaluated by electrochemical analysis. Regarding the process parameters, the stand-off distance was evaluated. It was verified that the standard distance (14") provides a coating with better corrosion stability. In the case of the composition, the presence of chromium is fundamental for this property, since its absence causes an increase in the material corrosion.

Resumo

Com o interesse de se estudar revestimentos que possuem tanto resistência ao desgaste quanto à corrosão, processos e materiais de deposição são analisados de forma a se obter melhores condições para cada aplicação. No caso da indústria de petróleo, um dos principais revestimentos utilizados é o carbetto de tungstênio. Normalmente adicionam-se outros metais a este material de forma a melhorar sua resistência à corrosão. Este tipo do material é geralmente aplicado por processos de aspersão térmica, como HVOF (high velocity oxy-fuel), por exemplo. Os metais e as ligas depositados por este processo formam revestimentos com densidade elevada e com baixo índice de óxido, além de elevada resistência à corrosão e boa resistência ao desgaste. Neste trabalho avaliou-se as influências de parâmetros de processo e da composição das ligas de carbetto de tungstênio através de análise eletroquímica destes revestimentos obtidos

¹ Mestranda, Engenharia Química, UFPR

² Mestranda, Engenharia Química, UFPR

³ Doutor, Engenheiro Mecânico, UFPR

por HVOF. Em relação aos parâmetros de processo, avaliou-se a distância entre o substrato e o equipamento, constatando-se que a distância padrão (14") fornece um revestimento mais estável a corrosão. No caso da composição, a presença do cromo é fundamental para que este fato seja observado, uma vez que sua ausência provoca um aumento na corrosão do material.

Palavra-chave: técnicas eletroquímicas, HVOF, revestimentos, carbetos de tungstênio, corrosão.

1. Introdução

Revestimentos de carbetos são utilizados em diversos segmentos industriais como um material resistente ao desgaste e à corrosão. Os carbeto mais utilizados são o de tungstênio e o de cromo, os quais são depositados por processos de aspersão térmica, como D-Gun e HVOF. Sabe-se que os materiais obtidos via HVOF possuem alta densidade e baixos níveis de óxido, o que aumenta a qualidade dos revestimentos, tanto em relação à resistência mecânica, quanto à química.

O objetivo deste trabalho é a análise da estabilidade química de diferentes ligas de carbetos de tungstênio depositados por HVOF e de revestimentos obtidos por distintas distâncias entre o substrato e o equipamento.

2. Estado da Arte

Revestimentos de carbetos de tungstênio são largamente utilizados na indústria como materiais resistentes ao desgaste, em particular na aeroespacial, na automotiva, na de transporte e nos sistemas de geração de energia. Várias composições e microestruturas de cimentos (cerâmico-metálicos) de WC-Co têm sido testadas com sucesso em situações sujeitas ao deslizamento de peças, à abrasão e à erosão. Em geral, a resistência ao desgaste do WC-Co é governada pelo tamanho do grão de carbetos: abaixo das condições de erosão, grandes tamanhos de grão fornecem maior proteção ^[1].

Os revestimentos cimentados são normalmente aplicados por aspersão de material em pó em altas temperaturas ^[2]. Revestimentos obtidos por aspersão térmica, em particular os aplicados por HVOF, estão sendo usados em diversas aplicações de engenharia de forma a estender o tempo de vida dos componentes pelo retardo da degradação pelo desgaste ^[3].

Os revestimentos de carbetos podem ser obtidos por processos de aspersão por plasma (APS – Air Plasma Spray) ou por processos de alta velocidade. Embora os revestimentos obtidos por APS sejam considerados mais baratos, neste processo ocorre uma considerável decarburização do monocarbeto de tungstênio (WC) a carbetos de ditungstênio (W_2C), bem como a tungstênio metálico. A presença de oxigênio no APS favorece estas transformações e promove a nucleação dos oxi-carbetos em considerável quantidade, a qual é indesejável para resistência ao desgaste. Assim, a alta porosidade e a baixa dureza são as principais desvantagens nos revestimentos obtidos por APS para algumas aplicações ^[4].

Os processos de alta velocidade como o HVOF (High Velocity Oxy-fuel) e o por detonação (D-Gun – Detonation Gun Spray) minimizam a decomposição da fase carbetos devido ao calor entálpico mais baixo e ao menor tempo de duração do processo. Além disso, a maior

velocidade das partículas durante a deposição proporciona algumas vantagens, como baixa porosidade e dureza ^[4].

A aspersão por HVOF (high velocity oxy-fuel) utiliza temperaturas relativamente baixas se comparada com processos que utilizam plasmas, o que possibilita a aspersão de ligas e cimentados de baixos pontos de fusão. Além disso, estudos revelam que boas propriedades mecânicas e resistência ao desgaste podem ser obtidas quando revestimentos de WC-Co são depositados pelos métodos de HVOF, plasma e combustão de baixa velocidade. A quantidade de monocarbeto de tungstênio retido nos revestimentos obtidos por HVOF remanesce alta, enquanto que a formação de compostos mistos, os quais são desfavoráveis a muitas aplicações, pode ser atenuada ^[1].

A adição de cromo ao WC-Co inibe a decomposição de WC e previne a formação de tungstênio metálico. Este componente melhora, também, a ligação dos carbeto a matriz. Desse modo, a resistência a erosão também é aumentada ^[4].

Entretanto, a porosidade inerente aos revestimentos cimentados (a qual depende principalmente dos parâmetros de aspersão), bem como a presença de contaminantes e óxidos, pode limitar a performance de proteção esperada como revestimentos resistentes à corrosão. A presença de defeitos e poros nos revestimentos permite que o eletrólito alcance o substrato metálico ^[2].

Os revestimentos obtidos por aspersão térmica resultam geralmente em alta rugosidade superficial. Especialmente em revestimentos de carbeto, a rugosidade superficial na forma que foi aspergido é maior do que os limites aceitáveis para muitas aplicações. Assim, a superfície destes revestimentos sofre um acabamento de forma a fornecer uma rugosidade superficial adequada. O acabamento, porém, pode alterar as características dos revestimentos ^[4].

Em geral, uma menor porosidade indica uma menor taxa de corrosão do substrato ^[5], portanto pode-se afirmar que a resistência à corrosão de revestimentos nobres é definida principalmente pelo grau de descontinuidades dos revestimentos ^[6].

Técnicas para definir a porosidade de revestimentos são baseadas principalmente na capacidade do substrato de se dissolver sob condições específicas. Em alguns casos, isto leva à formação de compostos coloridos com reagentes específicos. Como resultado, o número de pontos coloridos é analisado microscopicamente e a porosidade é estimada como a densidade destes pontos por unidade de área de revestimentos ^[7].

Uma técnica para determinação do grau de porosidade de revestimentos que vem sendo aplicada nos últimos anos e que tem alcançado bons resultados é a Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV). Nesta técnica, o material em estudo constitui o eletrodo de trabalho.

A DAV consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. Para aplicação desta técnica é necessário que o substrato não sofra ataque químico na solução utilizada e que passe quando polarizado anodicamente, e que o revestimento permaneça inerte ou apresente uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que o substrato passiva ^[8].

A técnica eletroquímica utilizada na análise é a voltamétrica que origina os voltamogramas, curvas de corrente em função do potencial que varia a uma velocidade

determinada. Pelas áreas sob os picos voltamétricos é possível calcular as densidades de carga (q) envolvidas nos processos de dissolução/passivação.

Estudos realizados por Ponte *et al.*^[9] indicam que as condições ótimas para os ensaios eletroquímicos de aço revestido com carbetto de tungstênio, pelo processo D-Gun, são a utilização de uma solução de KOH 1M e de uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , para voltamogramas obtidos entre $-1,3$ e $-0,5 \text{ V}$. A técnica voltamétrica apresentou uma boa sensibilidade na detecção de diferenças na concentração dos materiais que compõem os revestimentos de carbetto de tungstênio.

3. Materiais e Métodos

Com o objetivo de analisar os revestimentos de carbetto de tungstênio em relação à variação da composição das ligas e da distância do substrato ao equipamento utilizado para deposição pelo processo HVOF, confeccionou-se placas de aço carbono 1020 com 5 cm de altura, 15 cm de comprimento e 1 cm de largura, as quais foram revestidas com 3 ligas diferentes e 3 distâncias distintas (para uma determinada liga), conforme a tabela abaixo:

Placa (amostra)	Revestimento	Composição nominal %					Distância
		W	Co	C	Cr	Ni	
1	A	86	12	5			14"
2	B	81	10	5	4		14"
3	C	67		6	20	7	14"
4	C	67		6	20	7	13"
5	C	67		6	20	7	15"

Tabela-1: Descrição dos revestimentos de WC analisados.

A espessura dos revestimentos obtidos variou entre 100 e 150 μm .

A técnica utilizada para análise da estabilidade eletroquímica destes revestimentos foi a voltamétrica. Para isso, utilizou-se como solução de análise uma solução de KOH 1M preparada com água destilada e reagente grau analítico, à temperatura ambiente. O intervalo de potencial utilizado foi de $-1,3$ a $0,5 \text{ V}$ e a velocidade de varredura aplicada foi igual a 20 mV s^{-1} .

Visando a redução de óxido na superfície do revestimento, as amostras foram expostas a um potencial de $-1,3 \text{ V}$ por 3 minutos anteriormente a obtenção dos voltamogramas.

Todos os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica plana de três eletrodos, cuja área exposta do eletrodo de trabalho é de 1 cm^2 . Como contra-eletrodo utilizou-se um eletrodo de platina e como eletrodo de referência o Ag/AgCl (KCl saturado).

O potenciostato usado foi um Voltalab 40 (modelo PGZ 301), controlado pelo software VoltaMater4.

4. Resultados e Discussão

Para cada amostra analisada foram obtidos três voltamogramas de 10 ciclos, porém somente o 1º foi avaliado. Das três medidas obtidas, fez-se a média dos pontos, obtendo-se, assim, somente uma curva representativa para cada revestimento. Os voltamogramas que não corresponderam ao comportamento das demais (para o mesmo revestimento) não foram utilizados para a obtenção da curva média.

A análise da composição das ligas utilizadas foi feita comparando-se as amostras 1, 2 e 3. O comportamento eletroquímico destas amostras está representado na figura-1.

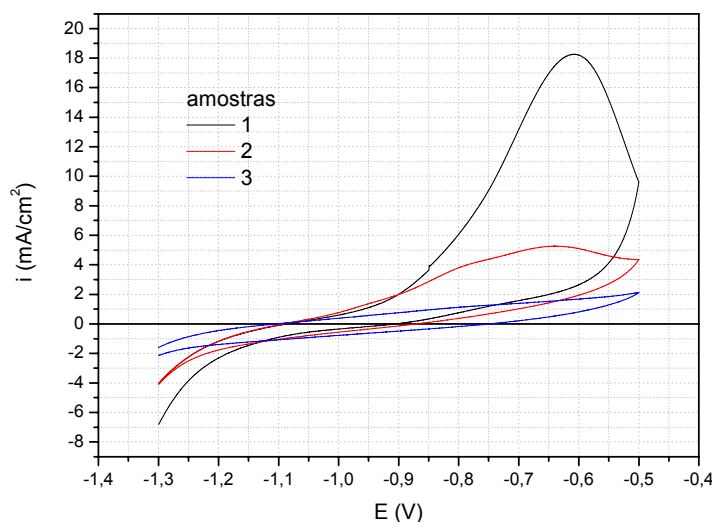


Figura-1: Voltamogramas das amostras 1, 2 e 3, obtidas em KOH 1M e 20 mv/s – 1º ciclo.

Na figura-1 fez-se a comparação entre os 1ºs ciclos das amostras. Nesta figura tem-se nítida a diferença em relação à estabilidade eletroquímica destes revestimentos através da análise qualitativa da densidade de carga de passivação envolvida em cada caso. A amostra 1 demonstrou ser a menos estável, uma vez que a densidade de corrente máxima envolvida na sua passivação foi superior a 18 mA/cm². Este valor é cerca de 6 vezes maior do que a densidade de corrente máxima envolvida na passivação da amostra 3, a qual é, portanto, qualificada como a mais estável em relação a estabilidade do filme formado, por possuir a curva menos acentuada.

Este fato é justificado pelo teor de cromo existente nas amostras. Sabe-se que o óxido de cromo formado atua como um filme impermeabilizante, o que protege o revestimento contra a corrosão. Dessa forma, a amostra 1, que não possui cromo, sofreu uma maior dissolução em relação as outras duas amostras, que possuem cromo. Foi possível também observar, pelas curvas das amostras 2 (4%Cr) e 3 (20%Cr), que o aumento do teor de cromo diminui a carga envolvida na passivação, mostrando o aumento da resistência química da liga.

Para a análise da influência da distância do substrato ao equipamento de deposição, comparou-se os 1ºs ciclos das amostras 3, 4 e 5, que possuem a mesma composição C. A figura-2 resultante desta comparação demonstra que a distância usualmente utilizada (14") é a mais estável eletroquimicamente, tanto pela menor densidade de carga envolvida na passivação quanto pelo E₀ mais positivo. Uma diminuição na distância de 1" diminuiu a estabilidade da liga, porém esse aumento não é significativo. Em contrapartida, não se pode dizer o mesmo quando

aumenta-se 1” na distância. Com um maior percurso a ser percorrido, a liga sofre mudança na sua composição, principalmente pelo aumento da formação de óxidos, o que fragiliza a sua resistência a corrosão. Isso é observado pelo notável aumento da carga consumida na passivação e pela significativa diminuição do E_0 , em aproximadamente 75 mV.

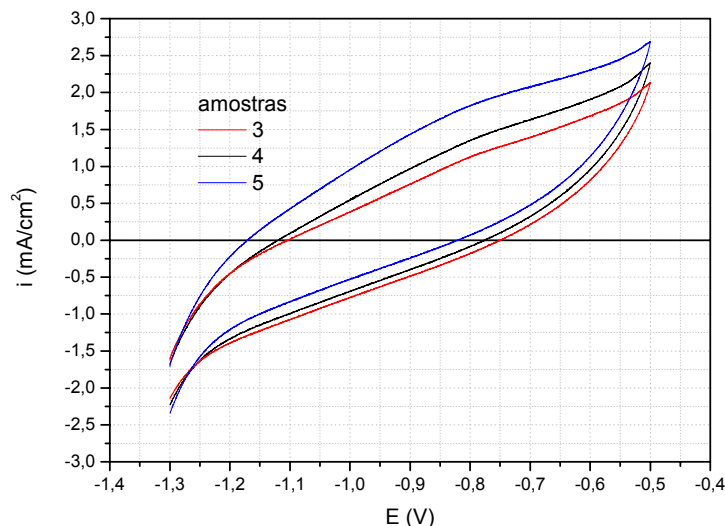


Figura-2: Voltamogramas das amostras 3, 4 e 5, obtidas em KOH 1M e 20 mv/s –1º ciclo.

5. Conclusões

A técnica utilizada nos ensaios (voltamétrica) demonstrou ser sensível tanto à variação de composição da liga de carbetto de tungstênio quanto à mudança na distância entre o substrato e o equipamento durante a deposição.

De acordo com os ensaios realizados, a amostra 1 foi classificada como a menos resistente a corrosão. O fator que leva a esta conclusão é a maior densidade de carga envolvida na sua passivação, o que indica instabilidade química do filme formado pela falta de cromo na liga.

A amostra 3 revelou possuir a composição de maior resistência à corrosão, uma vez que a densidade de corrente envolvida no processo de passivação é a menor de todas as amostras. Como esta amostra é a que possui mais cromo na liga, deduz-se que este fato é proveniente da estabilidade do óxido formado pelo cromo.

Em relação à distância entre o substrato e o equipamento, comprovou-se a maior eficiência do valor normalmente utilizado (14”), pois este forneceu um revestimento mais resistente eletroquimicamente, envolvendo menor densidade de carga na sua passivação e maior estabilidade termodinâmica devido ao valor de E_0 mais positivo. A variação da distância influenciou significativamente quando esta foi aumentada, uma vez que houve um notável aumento da densidade de carga de passivação envolvida e um deslocamento no E_0 para valores mais negativos.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos da ANP na UFPR (PRH-24).

7. Referências

- [1] KARIMI, A.; VERDON, Ch.; BARBEZAT, G.. Microstructure and hydroabrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co(Cr) coatings. *Surface and Coatings Technology*, n. 57, p. 81-89, 1993.
- [2] COLLAZO, A.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C.. Corrosion behaviour of cermet coatings in artificial seawater. *Electrochimica Acta*, n. 44, p. 4289-4296, 1999.
- [3] PERRY, J. M.; NEVILLE, A.; WILSON, V.A.; HODGKIESS, T.. Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments. *Surface and Coatings Technology*, n. 137, p. 43-51, 2001.
- [4] MURTHY, J. K. N.; RAO, D. S.; VENKATARAMAN, B.. Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC-Co-Cr coating deposited by HVOF and detonation gun spray processes. *Wear*, n. 249, p. 592-600, 2001.
- [5] WENG, D., JOKIEL, P., UEBLEIS, A. e BOHEMI, H., 1996, “Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese coatings”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 88, pp. 147-156.
- [6] VASANTHA, V. S., PUSHPAVANAM, M. e MURALIDHARAN, V. S., 1999, “Corrosion resistant of thin electrodeposit”, *Bulletin of Electrochemistry*, Vol. 15, Nº. 5-6, pp. 215-218.
- [7] KONYASHIN, I.Y. e CHUKALOVSKAYA, T. V., 1997, “A technique for measurement of porosity in protective coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 88, pp. 5-11.
- [8] MAUL, A. M., 2001, “Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas”, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, Brasil.
- [9] PONTE, H. A., GOMES, A. C. T., KAEFER, L. F. “Análise de Revestimentos de Carbetos sobre Aço”. 15º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal/RN.