

ANÁLISE DE REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA SOBRE AÇO CARBONO UTILIZANDO-SE DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Rafael Hideo Enomoto¹

Ana Carolina Tedeschi Gomes²

Haroldo de Araújo Ponte³

Maria José Jerônimo de Santana Ponte⁴

Resumo

Os revestimentos a base de carbeto de tungstênio conferem elevada resistência ao desgaste e à corrosão aos componentes mecânicos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a resposta eletroquímica de revestimentos de carbeto de tungstênio cimentados depositados por aspersão térmica sobre aço carbono. Foram confeccionadas barras de aço carbono como corpos de prova, de dimensões de 5cm de largura, de 15cm de comprimento e de 1cm de espessura, revestidas de carbeto de tungstênio pelo processo HVOF de aspersão térmica. Foram aplicadas técnicas eletroquímicas como a Voltametria Cíclica e o Potencial de Circuito Aberto. Utilizou-se uma célula eletroquímica plana de três eletrodos. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo um eletrodo de platina. O revestimento de WC-CrNi demonstrou ser mais estável eletroquimicamente que o de WC-Co e que o de WC-CoCr. A partir disto, avaliou-se o WC-CrNi em meios e condições superficiais diferentes. A condição superficial foi primeiramente superfície rugosa e posteriormente superfície polida. O meio utilizado foi solução de KOH 1M e solução de NaCl 5%. Após o polimento, a superfície apresentou maior atividade devido à remoção dos óxidos anteriormente presentes, provenientes do processo de deposição do revestimento.

Palavras-chave: Carbeto de tungstênio; Corrosão; HVOF.

60º Congresso Anual da ABM – Internacional, 25 a 28 de julho de 2005, MINAS CENTRO – Centro de Convenções e Feiras - Belo Horizonte - MG - Brasil

¹ Mestrando em Engenharia Mecânica. PG-Mec/UFPR

² Mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais. PIPE/UFPR

³ Professor do Departamento de Engenharia Química. UFPR

⁴ Professora do Departamento de Engenharia Mecânica. UFPR

1 INTRODUÇÃO

Atualmente os revestimentos de carbetos, compostos químicos binários de carbono com metais, estão sendo aplicados em componentes mecânicos para melhorar a sua resistência ao desgaste e à corrosão. Dentre os carbetos mais utilizados está o carbeto de tungstênio, mais comumente depositado pelo processo D-Gun ou HVOF de aspersão térmica.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a resposta eletroquímica de revestimentos a base de carbeto de tungstênio cimentados depositados pelo processo HVOF de aspersão térmica sobre aço carbono.

2 ESTADO DA ARTE

Os carbetos de tungstênio vêm sendo utilizados como revestimentos em diversos segmentos industriais, tais como na indústria aeroespacial, na automotiva, na petroquímica, na de transporte, nos sistemas de geração de energia, etc, conferindo uma elevada resistência ao desgaste aos componentes mecânicos. Os carbetos em geral, apresentam dureza, ponto de fusão, módulo de elasticidade e condutividade térmica elevadas. Também são resistentes a altas temperaturas e à corrosão (Harry *et al.*, 1999; Zambrano *et al.*, 1998).

Os revestimentos de carbeto estão sendo considerados como substitutos viáveis do cromo duro nas aplicações sujeitas à abrasão, ao deslizamento e à erosão (Murthy *et al.*, 2001). Entre os diversos carbetos, os de tungstênio e de cromo são os mais preferidos. O primeiro é usado para temperaturas de até 500°C e o segundo para temperaturas mais elevadas, até 800°C (Murthy *et al.*, 2001). A dureza das ligas de carbeto varia de 8.5 a 9.5 na escala Mohs, sendo que o diamante possui dureza de 10 Mohs.

Os carbetos de tungstênio são aplicados em componentes como os selos mecânicos de equipamentos e as gavetas de válvulas de bloqueio do tipo gaveta que são utilizadas em tubulações na exploração de petróleo *offshore*. Várias composições e microestruturas de cimentados 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 carbeto, de acordo com Karimi *et al.* (1993), abaixo das condições de erosão, grandes tamanhos de grão fornecem maior proteção.

Os revestimentos de carbeto de tungstênio são geralmente depositados sobre a superfície de componentes através de processos de aspersão térmica, como o processo por detonação (D-Gun) e o processo de chama de alta velocidade (HVOF) (Karimi *et al.*, 1993). 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 (Perry *et al.*, 2001).

A aspersão por HVOF 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 permanece alta, enquanto

que a formação de compostos mistos, os quais são desfavoráveis a muitas aplicações, pode ser atenuada (Karimi *et al.*, 1993).

De acordo com Murthy *et al.* (2001), 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 à matriz. Desse modo, a resistência à erosão também é aumentada.

Os revestimentos obtidos por aspersão térmica resultam geralmente em alta rugosidade superficial. Especialmente em revestimentos de carbeto, a rugosidade superficial na forma em que foi aspergido é maior do que os limites aceitáveis para muitas aplicações. Assim, a superfícies destes revestimentos sofre um acabamento de forma a fornecer uma rugosidade superficial adequada. O acabamento, porém, pode alterar as características dos revestimentos (Murthy *et al.*, 2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram confeccionadas 3 barras de aço carbono de dimensões de 5cm de largura, de 15cm de comprimento e de 1cm de espessura, revestidas de carbeto de tungstênio por HVOF. Cada barra foi revestida com carbeto de tungstênio de composição diferenciada conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos revestimentos de WC analisados.

Barra	Composição nominal do revestimento (% em massa)				
	W	Co	C	Cr	Ni
1	85	10	5		
2	81	10	5	4	
3	67		6	20	7

A espessura dos revestimentos obtidos variou entre 150 e 220 μm .

Foram aplicadas técnicas eletroquímicas como a Voltametria Cíclica e o Potencial de Circuito Aberto para avaliar o comportamento eletroquímico dos revestimentos em questão. Para isso, utilizou-se como solução de análise, solução de KOH 1M preparada com água destilada e reagente grau analítico, à temperatura ambiente ($T=25^{\circ}\text{C}$), uma vez que nesta solução obtiveram-se curvas bem definidas, podendo-se comprovar a aplicabilidade das técnicas. Utilizou-se uma célula eletroquímica plana de três eletrodos, cuja área exposta do eletrodo de trabalho é de 1cm^2 . Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo um eletrodo de platina. O potenciostato usado foi um Voltalab 40 (modelo PGZ 301), controlado pelo software VoltaMater4.

Para a barra 3, as técnicas eletroquímicas foram aplicadas em duas condições superficiais do revestimento. A primeira com o revestimento rugoso, ou seja, sem nenhum tratamento superficial após a sua deposição por aspersão térmica. Nesta condição foi utilizada apenas a solução de KOH 1M como eletrólito. Na segunda condição, a superfície desta mesma amostra foi polida, e foi utilizada solução de KOH 1M e posteriormente de NaCl 5% como meio de análise, preparada com água destilada e reagente grau analítico, à temperatura

ambiente ($T=25^{\circ}\text{C}$), aproximando-se das condições da água do mar, meio no qual alguns dos componentes revestidos de carbeto de tungstênio estão imersos.

Na Tabela 2 estão as diferentes condições de análise da barra 3, mencionadas anteriormente.

Tabela 2. Diferentes condições de análise da barra 3.

Condição	Condição da superfície da amostra	Solução
1	sem tratamento	KOH 1M
2	polida	KOH 1M
3	polida	NaCl 5%

Para a barra 1 e para a barra 2 as técnicas foram aplicadas somente na condição de revestimento rugoso em solução de KOH 1M.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 estão plotadas as voltametrias obtidas para as barras constantes na Tabela 1.

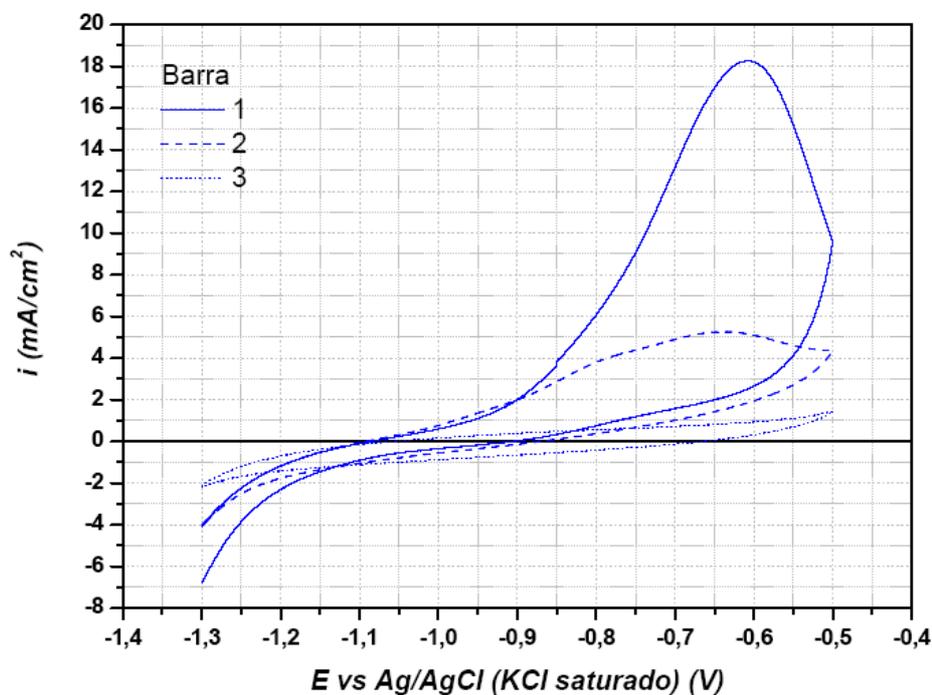


Figura 1. Voltametrias das 3 barras, delay = 20s e vv = 20mV/s.

Através da Figura 1 percebemos nitidamente que a barra 1, revestida de WC-Co, é a mais instável dentre as 3, já que apresentou um maior pico de densidade de corrente ($\sim 18\text{mA}/\text{cm}^2$). O revestimento de WC-CrNi, barra 3, é o que apresentou um comportamento mais estável, e o pico de densidade de

corrente foi de aproximadamente $1,5\text{mA/cm}^2$ (12 vezes menor em relação ao pico correspondente à barra 1). A presença de apenas 4% de Cr na composição (barra 2) possibilitou a queda de $13,5\text{mA/cm}^2$ no pico de densidade de corrente. Os potenciais de equilíbrio (E_0) dos três revestimentos foram aproximadamente iguais ($\sim -1060\text{mV}$).

Os valores de potencial de circuito aberto obtidos para as três barras que constam na Tabela 3, confirmam os resultados obtidos pela voltametria cíclica, uma vez que a barra 3 apresentou um potencial mais positivo dentre elas e a barra 1 apresentou um potencial mais negativo.

Tabela 3. Potencial de circuito aberto das barras 1, 2 e 3 em solução de KOH 1M.

Barra	E vs Ag/AgCl (KCl saturado) (mV)
1	-736
2	-594
3	-456

Após esta constatação de que o revestimento da barra 3 (WC-CrNi) é o mais estável, o revestimento de WC-CrNi foi analisado variando-se as condições de ensaio conforme a Tabela 2.

Na Figura 2 estão plotadas as curvas obtidas em cada condição descrita na Tabela 2, sendo que a curva da condição 1 na Figura 2, é a mesma curva da barra 3 na Figura 1.

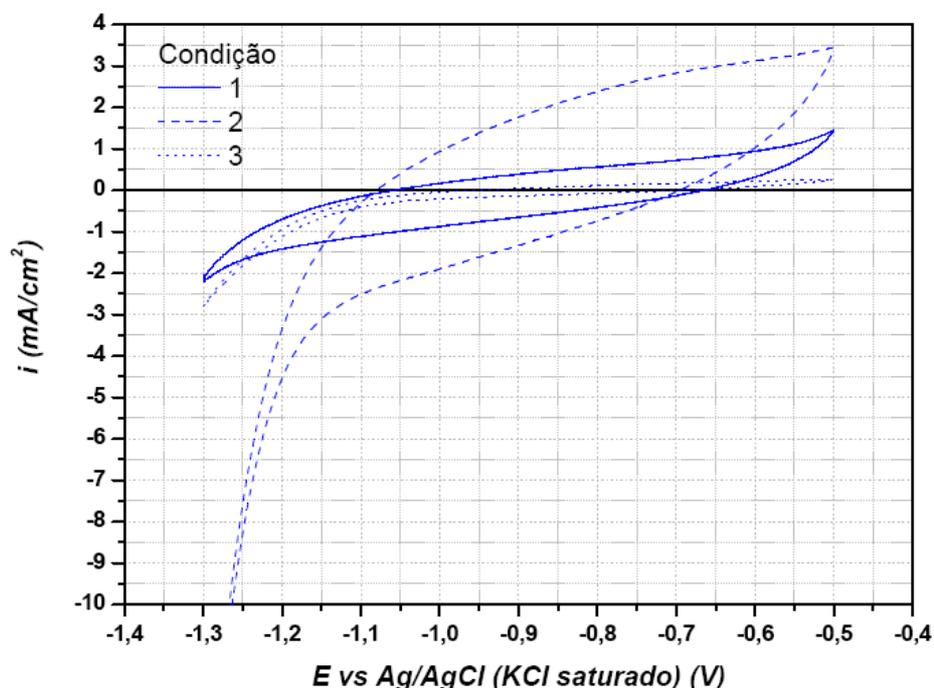


Figura 2. Voltametrias da barra 3 em diferentes condições, delay = 20s e vv = 20mV/s.

Pela Figura 2, constatamos que para a mesma solução de KOH 1M, as condições 1 e 2, a superfície tratada, ou seja, polida, apresentou um maior pico de densidade de corrente ($\sim 3,5\text{mA/cm}^2$) e um potencial de equilíbrio E_0 mais negativo ($\sim -1070\text{mV}$) em relação à superfície não tratada. O pico de densidade

de corrente mais elevado é resultante da retirada através do polimento da camada de óxidos resultantes do processo de aspersão térmica.

Analisando a superfície polida em soluções diferente, condições 2 e 3, em solução de NaCl apresentou um menor pico de densidade de corrente ($\sim 0,3\text{mA/cm}^2$) e um potencial de equilíbrio E_0 mais positivo ($\sim -940\text{mV}$). Logo conclui-se que o revestimento em questão é menos estável em meios de pH elevado, próximo de 14 como a solução de KOH 1M.

Na Tabela 4 estão os valores de potencial de circuito aberto obtidos para as 3 condições e estas medidas estão de acordo com as voltametrias da Figura 2. O potencial para a condição 1 é cerca de 80mV mais positivo (mais estável) que para a condição 2. Para a condição 3, o potencial é cerca de 285mV mais positivo (mais estável) que para a condição 2.

Tabela 4. Potencial de circuito aberto da barra 3 em diferentes condições.

Condição	E vs Ag/AgCl (KCl saturado) (mV)
1	-456
2	-536
3	-251

5 CONCLUSÕES

O cromo é um elemento fundamental para aumentar a resistência à corrosão, uma vez que nas voltametrias cíclicas ele promoveu a queda do pico de densidade de corrente e deslocou para valores mais positivos os potenciais de circuito aberto. Esses resultados confirmam os resultados que eram esperados conforme a literatura, uma baixa resistência à corrosão do WC-Co, média resistência à corrosão do WC-CoCr e elevada resistência à corrosão do WC-CrNi.

O polimento promove a retirada da camada de óxidos provenientes do processo de deposição do revestimento, aumentando a susceptibilidade à corrosão.

A solução de KOH 1M de pH próximo de 14 (solução extremamente alcalina) é um meio altamente agressivo se comparado à solução de NaCl 5% de pH próximo de 7 (solução praticamente neutra).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos da ANP na UFPR (PRH-24) pelo suporte financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- 1 HARRY, E.; ROUZAUD, A.; JULIET, P.; PAULEAU, Y. Adhesion and failure mechanisms of tungsten-carbon containing multilayered and graded coatings subjected to scratch tests, Thin Solid Films, n. 342, p. 201-213. 1999.

- 2 KARIMI, A.; VERDON, C.; 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.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 ZAMBRANO, G.; PRIETO, P.; PEREZ, F.; RINCON, C.; GALINDO, H.; COTARAIZA, L.; ESTEVE, J.; MARTINEZ, E. Hardness and morphological characterization of tungsten carbide thin films, *Surface and Coatings Technology*, n. 108-109, p. 323-327. 1998.

ANALYSIS OF COATINGS OF TUNGSTEN CARBIDE DEPOSITED BY THERMAL SPRAY ON CARBON STEEL USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

*Rafael Hideo Enomoto¹
Ana Carolina Tedeschi Gomes²
Haroldo de Araújo Ponte³
Maria José Jerônimo de Santana Ponte⁴*

Abstract

The coatings based on tungsten carbide confer high wear and corrosion resistance to the mechanical components. This work had as objective to evaluate the electrochemical reply of the cermeted coatings of the tungsten carbide deposited by thermal spray on carbon steel. Had been confectioned bars of the carbon steel as test bodies, of dimensions of 5cm of width, of 15cm of length and 1cm of thickness, coated of tungsten carbide by HVOF process of the thermal spray. Electrochemical techniques as the Cyclic Voltammetry and Open Circuit Potential had been applied. A plain electrochemical cell of three electrodes was used. As reference electrode an electrode of Ag/AgCl (KCl saturated) was used and as against-electrode a platinum electrode. The coating of WC-CrNi demonstrated to be more electrochemical steady than the of WC-Co and than the of WC-CoCr. After this result, the WC-CrNi was evaluated in different ways and superficial conditions. The first superficial condition was rough surface and polishing surface was the second. The way used was KOH 1M solution and NaCl 5% solution. After the burnishing, the surface was more active because the oxides existing, proceeding from the deposition process of the coating, had been removed.

Key-words: Tungsten carbide; Corrosion; HVOF.