

## **COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO E EROSÃO-OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS HVOF A BASE DE NiCr**

C.T. Kunioshi, O.V. Correa e L.V. Ramanathan  
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária  
05508-000 – São Paulo – SP

### **RESUMO**

O desgaste de ligas devido a efeitos combinados de erosão e oxidação é um problema muito sério, observado em muitos processos industriais. Nos Laboratórios de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN, foi construído um aparato para realizar estudos de erosão-oxidação em temperaturas elevadas, onde as condições da erosão-oxidação são simuladas por meio de um sistema onde os corpos de prova entram e saem de um leito fluidizado de partículas abrasivas. Este aparato permite realizar estudos de erosão-oxidação até a temperatura de 850°C, com velocidades de impacto das partículas abrasivas variando até 14,8 m/s. Foram caracterizados revestimentos da liga Ni20Cr e de compósitos WC 20Cr7Ni e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), obtidos via processo HVOF e aplicados sobre chapas de aço AISI 310L, quanto às suas propriedades de oxidação, erosão e erosão-oxidação, utilizando partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como abrasivo e ângulo de impacto de 90°. O comportamento de erosão-oxidação foi utilizado para comparar a resistência ao desgaste a quente dos revestimentos, indicando um melhor comportamento do compósito contendo Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, nas condições de ensaio utilizadas. Foi possível, também, identificar os diversos regimes de erosão-oxidação, para os revestimentos obtidos via processo HVOF.

### **INTRODUÇÃO**

Em diversas indústrias ocorrem problemas relacionados com a degradação de materiais devido a efeitos combinados de erosão e oxidação, principalmente em temperaturas elevadas. Uma das formas utilizadas para evitar e/ou minimizar este efeito, é a aplicação de revestimentos resistentes à erosão-oxidação. Neste contexto, a caracterização de revestimentos NiCr com e sem partículas cerâmicas (WC e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) torna-se relevante no sentido de ajudar a esclarecer alguns pontos sobre as diversas interações envolvidas no processo de desgaste por erosão-oxidação e a definir as condições sob as quais estes materiais podem ser utilizados na indústria.

Com estes objetivos, foi construído um aparato, nos Laboratórios de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN, para realizar estudos de erosão-oxidação em temperaturas elevadas. As condições da erosão-oxidação são simuladas por meio de um sistema onde os corpos de prova (material a ser testado) entram e saem de um leito fluidizado de partículas abrasivas (FIG. 1). O gás oxidante (ar ou oxigênio) ajudará a criar o leito fluidizado das partículas. Todo o sistema encontra-se dentro de um forno e a variação da velocidade de impacto das partículas

é obtida através da variação da velocidade rotacional do eixo que controla a passagem dos corpos de prova pelo leito fluidizado. Neste aparato é possível realizar estudos de erosão-oxidação em temperaturas até 850°C, com velocidade de impacto das partículas abrasivas variando até 14,8 m/s. Outros parâmetros que podem ser controlados neste aparato são: composição, tamanho e forma e ângulo de impacto das partículas, bem como a composição do gás oxidante.

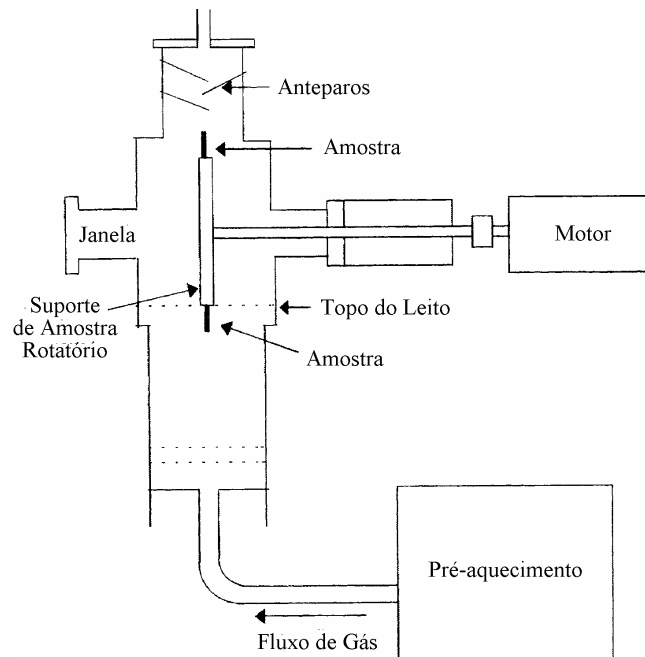


FIGURA 1: Diagrama esquemático do aparato de erosão por leito fluidizado construído para a realização de ensaios de erosão-oxidação.

Apesar do fenômeno de erosão de materiais e, em particular, de metais ser constatado há muito tempo em muitos sistemas tecnológicos e de engenharia, somente nas últimas poucas décadas tem se tornado alvo de intensas pesquisas na área de materiais de engenharia. Este interesse pelo fenômeno de erosão foi impulsionado pelo surgimento e evolução de muitas técnicas de observação do comportamento de materiais, entre elas a microscopia eletrônica de varredura, que permite examinar as superfícies após o processo de erosão. Dessa forma, uma melhor análise da estrutura das superfícies dos materiais sujeitos à erosão, tem permitido a proposta de muitos modelos e mecanismos de perda de material no processo de erosão, tentando relacionar a taxa de erosão com as propriedades físicas e mecânicas dos metais <sup>[1]</sup>.

Para caracterizar o processo de erosão por partícula sólida, é preciso observar as condições do processo, como velocidade e ângulo de impacto, tamanho, forma e dureza da partícula, propriedades mecânicas e físicas do alvo e temperatura. Os estudos dos mecanismos de erosão por partícula sólida foram inicialmente desenvolvidos, e são mais amplamente discutidos, em temperatura ambiente, sendo que em temperaturas elevadas, as pesquisas são bem mais recentes.

As ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas devem apresentar, além de adequadas propriedades mecânicas, como resistências à fluência e à fratura, boas propriedades físicas e químicas quando em contato com o meio. Não é difícil deduzir que nem sempre todos esses requisitos são encontrados em um mesmo material. Muitas dessas ligas são à base de Fe, Ni ou Co,

uma vez que possuem temperaturas de fusão relativamente elevadas. Infelizmente, os óxidos desses metais não são suficientemente protetores em meios oxidantes e em temperaturas acima de 550°C. Dessa forma, a maioria das ligas comerciais de alta temperatura contém outros elementos de liga, em quantidades suficientes, que permitam a formação de camadas de óxido mais protetores, como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> [2,3].

Ligas de alta temperatura à base de níquel geralmente possuem teores de cromo que permitam a formação de uma camada externa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que é razoavelmente protetora em meios de O<sub>2</sub> ou ar, em temperaturas em torno de 900°C. Em temperaturas mais elevadas, esse óxido reage com O<sub>2</sub>, formando CrO<sub>3</sub>, que é um produto volátil [4].

Uma importante desvantagem de óxidos protetores, como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é a sua susceptibilidade à descamação, especialmente sob ciclagem térmica. Esta baixa adesão do óxido à liga se deve à elevadas tensões desenvolvidas durante o processo de oxidação e às tensões devido às diferenças de coeficientes de expansão térmica entre o óxido e o substrato metálico, durante o resfriamento.

Já os compósitos à base de WC, como WC-Co, encontram ampla aplicação como ferramentas de corte, devido às suas elevadas propriedades mecânicas. Em algumas aplicações, os compósitos de WC contendo Ni têm sido utilizados, em substituição aos compósitos WC-Co, por apresentarem melhores resistências à corrosão e oxidação [5,6]. Entretanto, estudos de oxidação de WC, nas formas de pó e sinterizado [7,8], mostram que o WC começa a oxidar à partir de 500°C. Neste estágio inicial, o processo de oxidação do WC segue a lei parabólica, passando ao comportamento linear [5], em temperaturas acima de 700°C. O óxido formado à 600°C é poroso e, em temperaturas acima de 800°C, observa-se a fratura e descamação da camada de óxido, composta basicamente de WO<sub>3</sub> [9]. Acima de 1.000°C, o WC e seus compósitos são oxidados de forma intensa, devido à evaporação do WO<sub>3</sub>.

## **EROSÃO-OXIDAÇÃO EM METAIS**

Segundo Roy et al. [10], a erosão por partícula sólida em metais e ligas sob temperaturas elevadas é resultado de diferentes mecanismos de interação entre erosão e oxidação, dependendo da natureza, espessura, adesão e morfologia do óxido formado. De acordo com outros pesquisadores [11], os mecanismos de erosão-oxidação, como todo processo de desgaste de materiais, dependem de muitos parâmetros como as propriedades das partículas erosivas (tamanho, dureza, forma, velocidade, ângulo de impacto), do alvo (dureza, ductilidade, resistência à corrosão/oxidação) e do ambiente (temperatura, pressão parcial dos gases presentes).

O desgaste de ligas devido a efeitos combinados de erosão e oxidação é um problema muito sério, observado em muitos processos industriais, como sistemas de quebra catalítica na separação de óleo e gás, sistemas de conversão de carvão, como combustão sob pressão em leito fluidizado, e em lâminas de turbinas de motores à jato, onde o desgaste erosivo pode ser causado pela ingestão de material particulado, ou pelo acúmulo de material resultante do processo de corrosão/oxidação [12].

Até o momento, estão disponíveis muitos dados sobre oxidação de metais e ligas em temperaturas elevadas. Da mesma forma, muita pesquisa tem sido feita, e existe uma boa

compreensão sobre o comportamento de erosão em temperatura ambiente <sup>[1]</sup>. Entretanto, existem poucos estudos sobre processos combinados de erosão-oxidação, sendo que em alguns deles <sup>[13,14-17]</sup> os resultados mostram que, quando processos de erosão e oxidação ocorrem juntos, existe uma grande interação, ou seja, uma sinergia é observada entre erosão e oxidação. Isto significa que a degradação causada pela erosão-oxidação pode ser maior que quando os dois processos operam separadamente. Tem sido citado também que, em alguns casos, a formação de produtos de oxidação pode inibir a erosão <sup>[11]</sup>. Estas observações contraditórias significam que os modelos desenvolvidos para o processo de erosão por partículas sólidas e a oxidação na ausência de erosão não descrevem adequadamente muitos processos de erosão-oxidação.

As interações que ocorrem durante erosão-oxidação foram descritos, primeiramente, em termos de diversos regimes por Hogmark et al. <sup>[18]</sup> em 1983. Kang et al. <sup>[19]</sup> argumentaram que existem quatro regimes, baseados em estudos de erosão-oxidação de metais puros (FIG. 2), denominados:

1. Erosão do metal.
2. Erosão afetada pela oxidação.
3. Oxidação aumentada pela erosão.
4. Erosão do óxido.

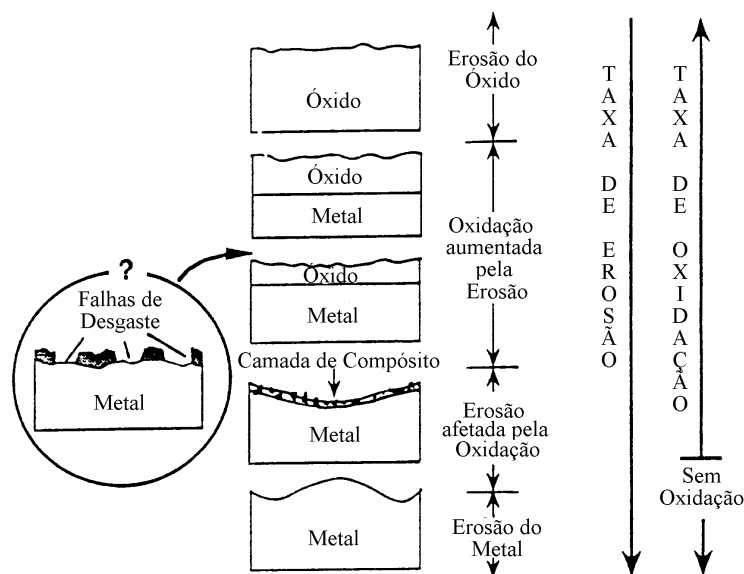


FIGURA 2. Classificação do processo de erosão-oxidação, segundo Kang et al. <sup>[19]</sup>.

Desenvolvimentos posteriores, realizados por diversos pesquisadores <sup>[18-25]</sup> (TAB. 1), subdividiram ou agruparam esses regimes baseados em resultados de análise por microscopia nas superfícies submetidas à erosão em vários ambientes corrosivos, outras considerações como o raio de contato entre a partícula e a superfície e a espessura do óxido formado durante a corrosão, e resultados cinéticos do processo afetados pela temperatura e pela velocidade.

A transição para o comportamento dominado pela corrosão, proposta por Sethi e Wright <sup>[23]</sup>, foi atribuída à formação de uma espessura crítica de óxido. Acima da temperatura em que esta situação ocorre, o óxido formado em um determinado intervalo de tempo não é removido pela erosão. Abaixo desta temperatura, o óxido, dentro do mesmo número de eventos, é removido durante o

impacto. Esta classificação foi modificada [24,25], posteriormente, com base em uma análise da dependência dos vários regimes com a velocidade. Uma vez que os expoentes da velocidade, dentro do regime dominado pela corrosão, variavam de valores relativamente elevados para baixos valores, sugeriu-se que o regime poderia ser subdividido em comportamento dominado pela corrosão 1 e corrosão 2.

TABELA 1. Cronologia das proposições de regimes do processo de erosão-oxidação/corrosão.

Hogmark [18]	dominado pela erosão	erosão do produto de oxidação e substrato	descamação do produto de oxidação	erosão do produto de oxidação sem descamação	oxidação afetada pela erosão	oxidação
Rishel, Kang, Birks [20]	erosão	erosão afetada pela oxidação	oxidação acelerada pela erosão			erosão do óxido
			Tipo III	Tipo I	Tipo II	
Stephenson e Nicholls [21]	dominado pelo substrato	modificado pelo óxido	dominado pelo óxido			
Sethi [23]	dominado pela erosão	dominado pela erosão-corrosão	dominado pela corrosão			
Sundararajan [22]	erosão do metal	erosão afetada pela oxidação	erosão controlada pela oxidação			
Stack [24,25]	dominado pela erosão	dominado pela erosão-corrosão	dominado pela corrosão 1		dominado pela corrosão 2	

Em experimentos onde a variação de massa foi utilizada para determinar o desgaste, essa sub-transição foi definida como sendo a temperatura em que a variação de massa é nula, e possibilitou observar uma região de mínimo desgaste entre esses dois sub-regimes [26] (FIG. 3).

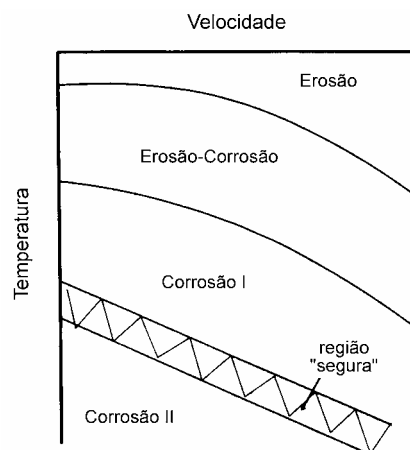


FIGURA 3. Mapa de erosão-corrosão, mostrando a região denominada 'segura' [26].

No momento, mesmo para ligas metálicas, as interações entre velocidade de impacto de partículas erosivas, temperatura e resistência à corrosão não estão bem entendidas. Em particular, não tem sido caracterizada a dependência da velocidade de degradação de materiais com a velocidade das partículas erosivas nos diversos regimes de erosão-corrosão.

## Processo HVOF

Recentemente, o processo hipersônico 'high velocity oxygen fuel' (HVOF) tem despertado considerável interesse comercial devido à sua capacidade de produzir revestimentos de excelente qualidade com relação à porosidade, dureza, resistência, densidade, rugosidade e aderência ao substrato. Em particular, a principal aplicação tem sido revestimentos compósitos de matriz metálica (Ni, Cr, Co ou ligas desses elementos) contendo partículas de carbonetos ( $WC$ ,  $Cr_3C_2$ ), que conferem melhor resistência ao desgaste, especialmente erosão em temperaturas elevadas. Comparativamente ao processo de aspersão por plasma, o processo HVOF mantém a integridade das partículas de carboneto. Durante a aplicação e subsequente resfriamento desses revestimentos, podem ocorrer complexas transformações químicas, como a decomposição térmica do  $WC$  ou  $Cr_3C_2$ , e reações desses carbonetos com a matriz metálica <sup>[27-30]</sup>. O processo HVOF promove menor porcentagem de transformação de fase e revestimentos mais densos com menor porosidade, devido à menor temperatura de chama ( $3.000^{\circ}C$ ) e maior velocidade de partícula ( $\sim 1.700$  m/s).

## Materiais e Métodos

### Equipamento

A caracterização de propriedades de erosão-oxidação de materiais seria possível somente com um aparato experimental que simulasse as condições de erosão e oxidação, simultaneamente, em meio gasoso. Não existindo nenhum aparato deste tipo na América Latina, a primeira etapa deste trabalho envolveu a construção de um equipamento adequado. Assim, foi elaborado e executado o projeto do aparato experimental (FIG. 1 e 4), baseado em um existente no Departamento de Corrosão da Universidade de Manchester, na Inglaterra.

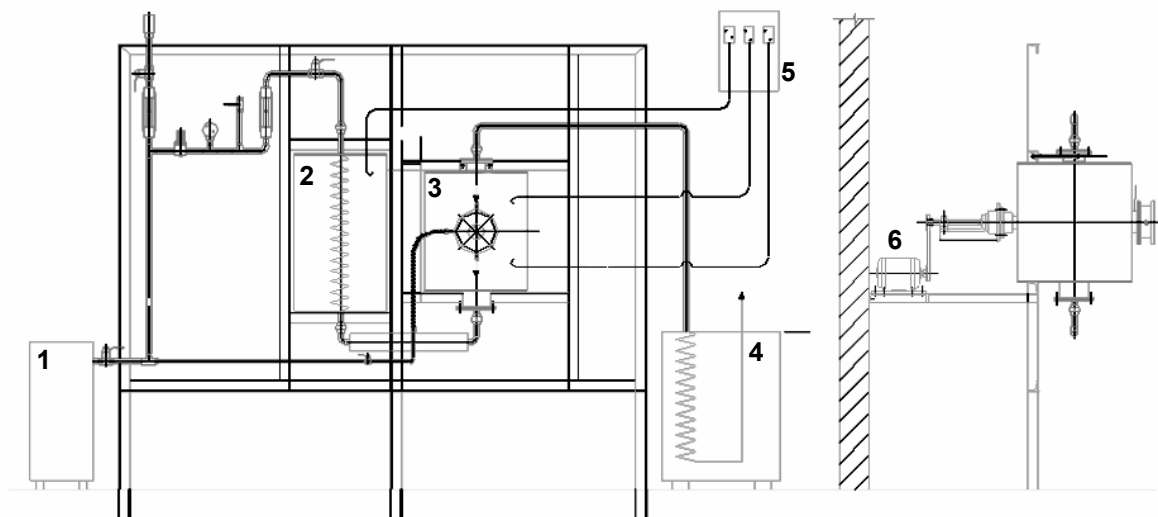


FIGURA 4. Esquema do aparato experimental projetado e construído para a realização de ensaios de erosão-oxidação, onde 1 é o compressor, 2 é o forno de pré-aquecimento, 3 é o forno de ensaios de erosão-oxidação, 4 é o sistema de resfriamento e retenção e partículas, 5 é o painel de controle do motor e das zonas de aquecimento dos fornos e 6 é o motor que gira as amostras dentro do forno de ensaios de erosão-oxidação.

Esse aparato envolve, basicamente, componentes que possibilitam a simulação de um ambiente, no qual partículas cerâmicas ficam suspensas, formando um leito fluidizado, e os corpos de prova entram em contato com as mesmas, em diferentes condições de impacto, variando-se parâmetros como velocidade e ângulo de impacto de partículas, e temperatura. A FIG. 5 apresenta o aspecto geral do equipamento.



FIGURA 5. Vista geral do aparato experimental para ensaios de erosão-oxidação montado nos Laboratórios de Corrosão do IPEN/CNEN-SP, onde 1 são os compressores, 2 é o forno de pré-aquecimento, 3 é o forno de ensaios de erosão-oxidação e 4 é o painel de controle do motor e das zonas de aquecimento dos fornos.

Foram utilizadas duas velocidades de rotação do eixo do porta-amostras (3,5 e 14,8 m/s), que puderam ser obtidas pela transmissão de rotação do eixo do motor, através de uma correia e roldanas com diâmetros diferentes. Conforme mostra o esquema da FIG. 1, ao final do eixo, no interior do forno de ensaios de erosão-oxidação, foram fixadas duas hastes cruzadas, com comprimento de 135 mm, sendo presas ao meio. Os corpos de prova foram fixados nestas hastes com parafusos de aço AISI 310, à 10 mm de suas extremidades, e consistiam de chapas de aço AISI 310 com os revestimentos obtidos via processo HVOF, com comprimento de 50 mm e largura de 20 mm. Considerando-se que as partículas erosivas no leito fluidizado encontram-se com velocidade nula na direção horizontal, que é a direção de impacto com a superfície das placas, as velocidades de rotação correspondem às velocidades de impacto das partículas. Os valores de desgaste por erosão-oxidação, dados em  $\text{mg}/\text{mm}^2$ , referem-se à perda de massa por unidade de área.

Quanto às partículas que seriam utilizadas nos ensaios de erosão-oxidação dos corpos de prova, optou-se por alumina eletrofundida. A alumina é um material quimicamente inerte, estável abaixo de sua temperatura de fusão ( $2.050^\circ\text{C}$ ) e possui elevadas propriedades mecânicas. A faixa granulométrica utilizada foi de 212-150  $\mu\text{m}$ .

Como mencionado anteriormente, entre as técnicas de aplicação de revestimentos, optou-se pelo processo HVOF ('high velocity oxyfuel'), por ser utilizado com sucesso na aplicação de

revestimentos resistentes ao desgaste, com maior densidade, melhor aderência ao substrato e maior resistência. Foi possível utilizar o equipamento existente na empresa Cascadura S/A (Sorocaba), e os três pós adquiridos (TAFAs), com as composições: Ni20Cr, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), WC 20Cr7Ni, foram aplicados sobre chapas de aço AISI 310L (somente uma das faces).

Para a caracterização quanto à oxidação, as placas recobertas com esses revestimentos foram cortadas em uma cortadeira metalográfica Isomet de baixa velocidade, em amostras de aproximadamente 5x5 mm, limpas e desengorduradas ultrassonicamente em acetona. Os ensaios de oxidação foram realizados em balanças termogravimétricas Shimadzu 50 e 50H, em temperaturas entre 700 e 900°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, 5 horas de patamar na temperatura e atmosfera de ar sintético (vazão de 15 mL/min).

Para os ensaios de erosão-oxidação as placas recobertas com os revestimentos, com dimensões de 50 mm de comprimento por 20 mm de largura, foram limpas e desengraxadas com acetona em ultra-som e diretamente fixadas nas hastes suporte (FIG. 1). Os ensaios foram conduzidos no aparato experimental construído, utilizando-se os seguintes parâmetros: temperatura entre 500 e 850°C, velocidades médias de impacto de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2,5 a 19,5 m/s, e ângulo de impacto de 90°.

Foram conduzidos também ensaios de erosão à temperatura ambiente com o objetivo de analisar o comportamento de erosão na ausência de oxidação. Os valores de desgaste foram determinados por medidas de perda de massa por unidade de área exposta ao impacto de partículas. As massas foram medidas em balança eletrônica Shimadzu, com precisão de 10<sup>-5</sup> g, e as dimensões dos corpos de prova foram medidas com micrômetro digital Mitutoyo, com precisão de 1 µm.

Para caracterizar os revestimentos ensaiados foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, para análises de morfologia superficial e da seção transversal e espectroscopia de energia dispersiva de raios X para análise semi-quantitativa de composição química.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Caracterização quanto à Oxidação**

O gráfico comparativo entre os comportamentos de oxidação dos revestimentos, após 5 horas de ensaios nas diversas temperaturas, é apresentado na FIG. 6. Observa-se claramente a maior resistência à oxidação dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) e Ni20Cr em relação ao de WC 20Cr7Ni, principalmente em temperaturas acima de 800°C. Isto se deve à oxidação acelerada de WC no revestimento WC 20Cr7Ni nessas temperaturas.

Em temperaturas entre 700 e 800°C, ocorre a formação de NiO e NiWO<sub>4</sub>, em pequena escala, e a quantidade de WO<sub>3</sub> aumenta<sup>[9]</sup>. Análises de difração de raios X mostram que a partir de 750°C, a taxa de oxidação aumenta razoavelmente, observando-se o aparecimento de defeitos devido à expansão da camada de óxido. Em nossos experimentos foi verificada a formação de óxidos com cores variando de verde amarelado a marrom claro nas amostras ensaiadas à 800 e 900°C, indicando um elevado teor de WO<sub>3</sub>.



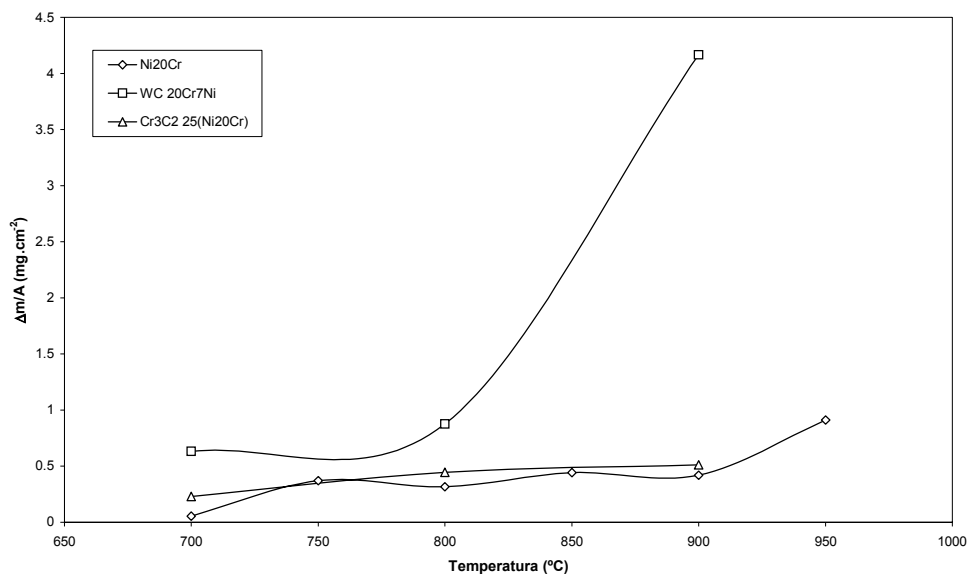


FIGURA 6. Resultados de ganho de massa por unidade de área com a temperatura em ensaios de oxidação dos revestimentos obtidos via processo HVOF.

Os aspectos morfológicos dos revestimentos oxidados nas diversas temperaturas são apresentados nas FIG. 7 a 9 com aumento de 15.000X. Comparativamente, é nítido o crescimento dos cristais de óxidos de cromo com o aumento da temperatura. Em nenhum dos revestimentos oxidados houve descamação visível de óxidos. Entretanto, no revestimento de WC 20Cr7Ni observou-se o início de mudança estrutural do revestimento, devido à presença de grande quantidade de  $WO_3$  na superfície.

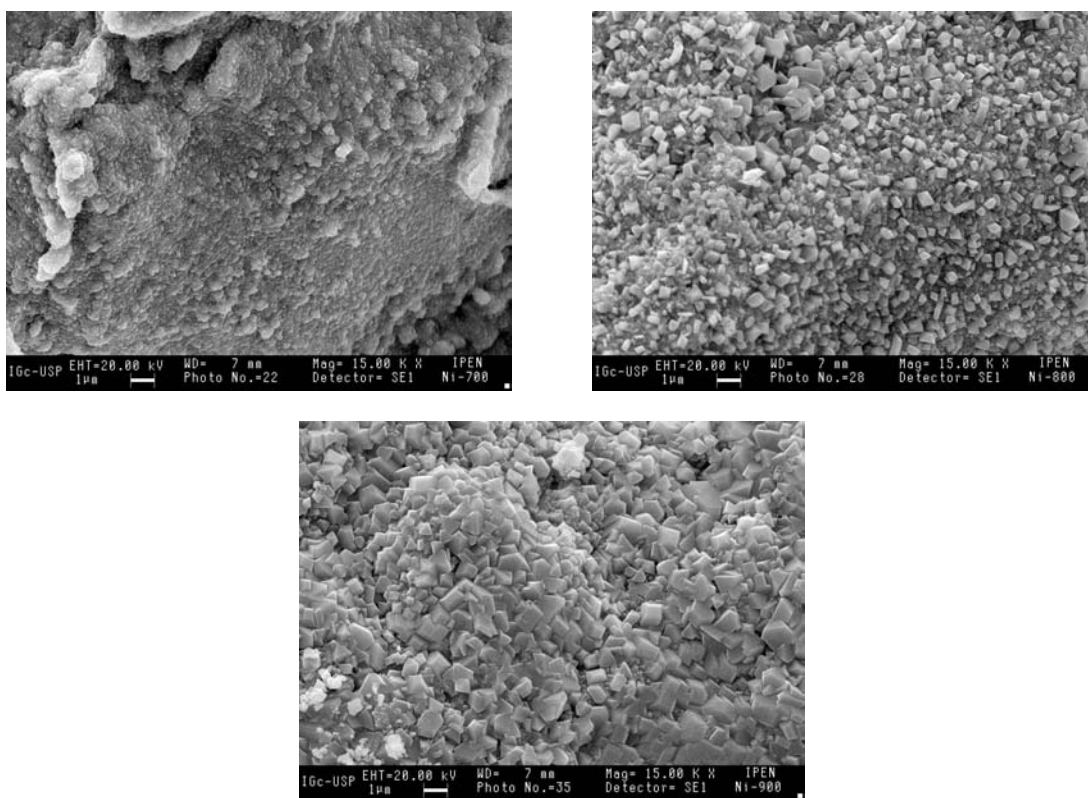


FIGURA 7. Revestimento de Ni20Cr (HVOF) oxidado à 700, 800 e 900°C (15.000x).

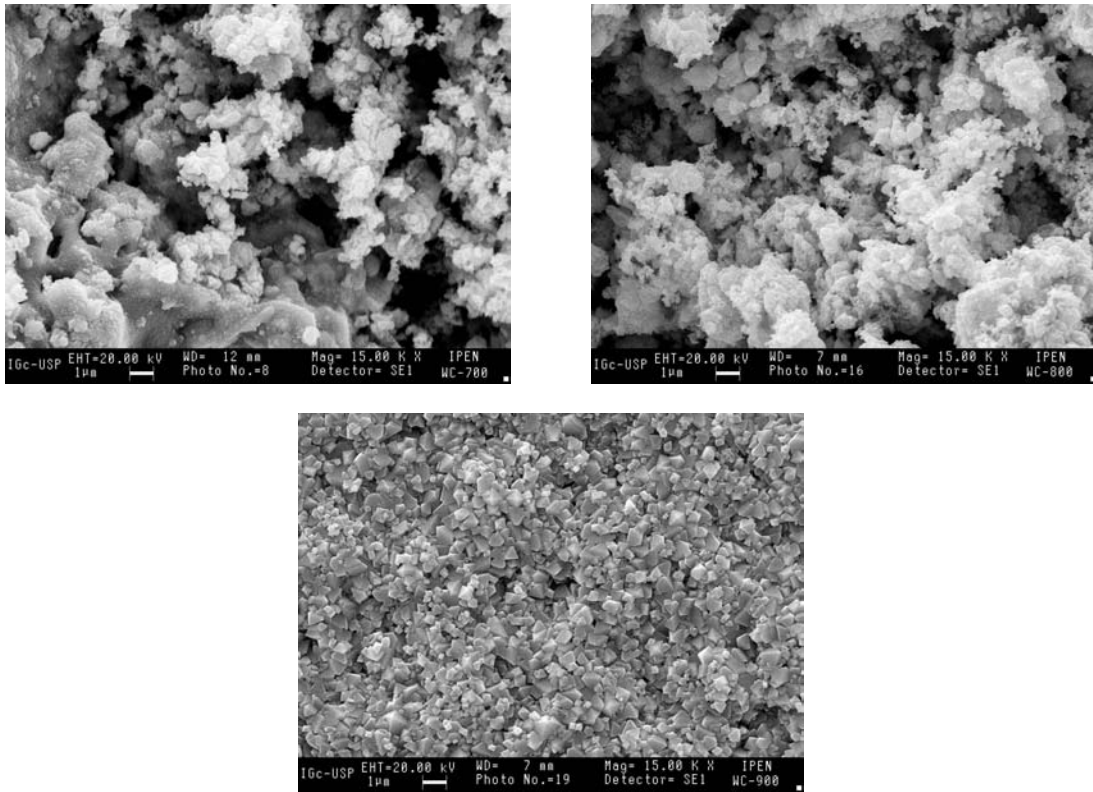


FIGURA 8. Revestimento de WC 20Cr7Ni (HVOF) oxidado à 700, 800 e 900°C (15.000x).

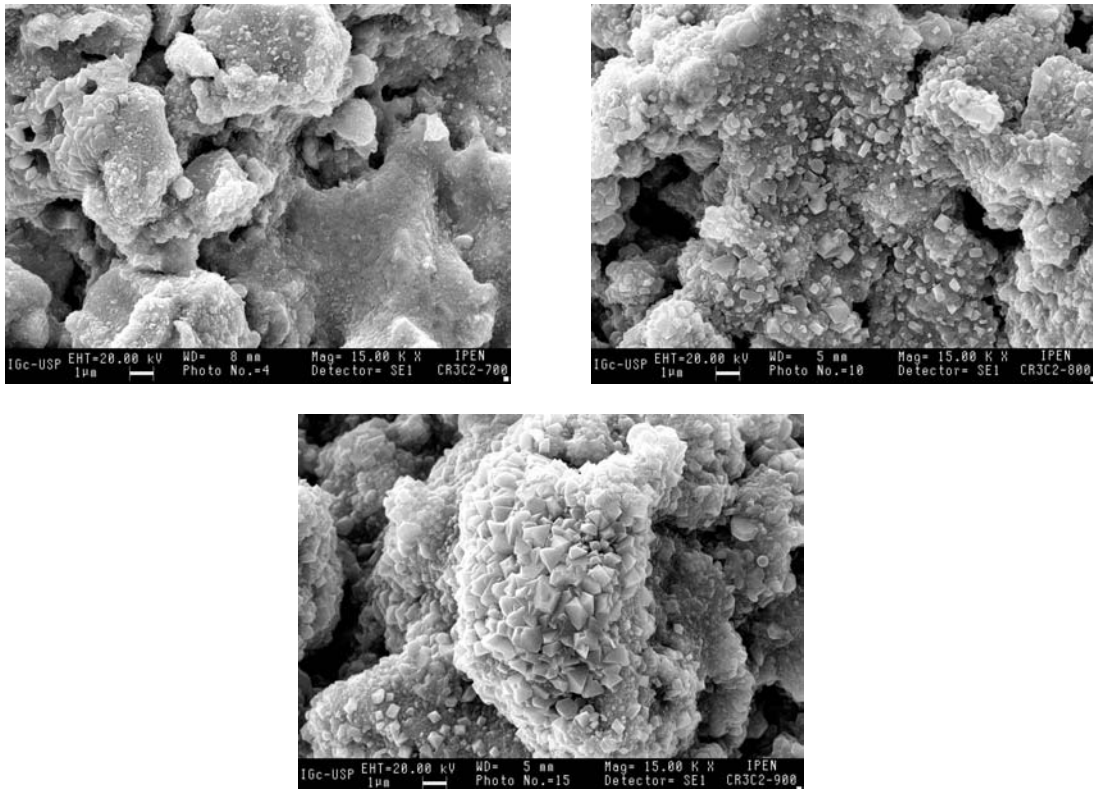


FIGURA 9. Revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) (HVOF) oxidado à 700, 800 e 900°C (15.000x).

### Caracterização quanto à Erosão-Oxidação

Conforme mencionado anteriormente, foi possível realizar os ensaios de erosão-oxidação utilizando-se os seguintes parâmetros de processo: velocidades de impacto das partículas de 3,5 e

14,8 m/s, temperaturas de 100 e 500 a 850°C, alumina como partícula erosiva, ângulo de impacto de partícula de 90° e atmosfera de ar comprimido.

## Influência da Temperatura

Para a menor velocidade de rotação – 3,5 m/s, foram realizadas medidas de perda de massa por unidade de área exposta ao impacto de partículas abrasivas, e os resultados são apresentados na FIG. 10, que mostra o comportamento de erosão-oxidação, como perda de massa ( $\text{mg}/\text{mm}^2$ ), em função da temperatura, para os três revestimentos. Como pode ser observado, todos os revestimentos não apresentaram mudança de comportamento em baixas temperaturas (500 a 600°C) quando comparado à temperatura de 100°C. Entretanto, em temperaturas maiores ocorre um aumento nos valores de desgaste até um máximo à 700°C, observando-se uma queda na temperatura de 800°C. Acima dessa temperatura, os valores de desgaste voltam a aumentar.

Esse comportamento se deve à formação de uma camada de óxidos mistos de Ni e Cr, tipo espinélio  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  <sup>[31]</sup>, que ocorre em temperaturas acima de 400°C, que promove um aumento da ductilidade da matriz (NiCr) e, conseqüentemente, da resistência à erosão-oxidação. Em temperaturas até 600°C e nessa velocidade (3,5 m/s), o desgaste dos revestimentos não apresenta diferença significativa com o comportamento de erosão em baixas temperaturas, mostrando um mecanismo de erosão-oxidação bastante similar, onde a presença do óxido superficial muito fino não afeta o comportamento de desgaste do material. Este mecanismo de erosão-oxidação seria correspondente ao regime designado por Stephenson e Nicholls <sup>[21]</sup> como ‘dominado pelo substrato’. No nosso caso, mesmo que ocorra a quebra do óxido superficial formado, e a subsequente incorporação dos fragmentos com o substrato, dando origem a um compósito no caso da liga Ni20Cr, e compósitos mistos nos demais revestimentos, os resultados obtidos não diferem dos comportamentos dos mesmos em regime de erosão pura. Entre 600 e 700°C observa-se um desgaste maior, devido à erosão do óxido, que corresponderia ao regime de erosão-oxidação ‘modificado pelo óxido’ <sup>[21]</sup> ou ‘erosão afetada pela oxidação’ <sup>[22]</sup>. Nessas temperaturas, a velocidade de oxidação é maior, comparativamente à temperaturas até 600°C, conseqüentemente a espessura do óxido formado também é maior, porém as tensões internas da camada de óxido aumentam e ajudam na sua remoção da superfície dos revestimentos com o impacto das partículas erosivas. A partir de 700°C, observa-se um aumento da resistência à erosão-oxidação, onde a velocidade de oxidação é maior que a remoção do óxido pelo processo de erosão. Os ensaios de oxidação nesses revestimentos mostram que as taxas de oxidação são crescentes a partir da temperatura de 700°C e apresentam comportamentos similares de oxidação até 800°C. Este fato significa que a camada de óxido superficial tem a sua cinética de crescimento acelerada com o aumento da temperatura, tornando-se mais espessa. Este comportamento seria correspondente ao que Sundararajan <sup>[22]</sup> classificou como ‘erosão controlada pela oxidação’, ou que Stephenson e Nicholls <sup>[21]</sup> denominaram como ‘comportamento dominado pelo óxido’. Entretanto, acima de 800°C, verifica-se um aumento nas taxas de desgaste. Este fenômeno, ainda dentro do regime de erosão controlada pela oxidação, não foi mencionado nos primeiros estudos de erosão em temperaturas elevadas. Uma possível explicação para este comportamento seria que a velocidade de crescimento do óxido sendo maior, atingiria uma

condição crítica, onde as tensões internas são grandes o suficiente para promover a quebra e destacamento da camada superficial com o impacto das partículas erosivas. Além desse fator, inicia-se, também, em temperaturas acima de 850°C, a formação de produtos voláteis que contribuem para a perda de massa dos revestimentos.

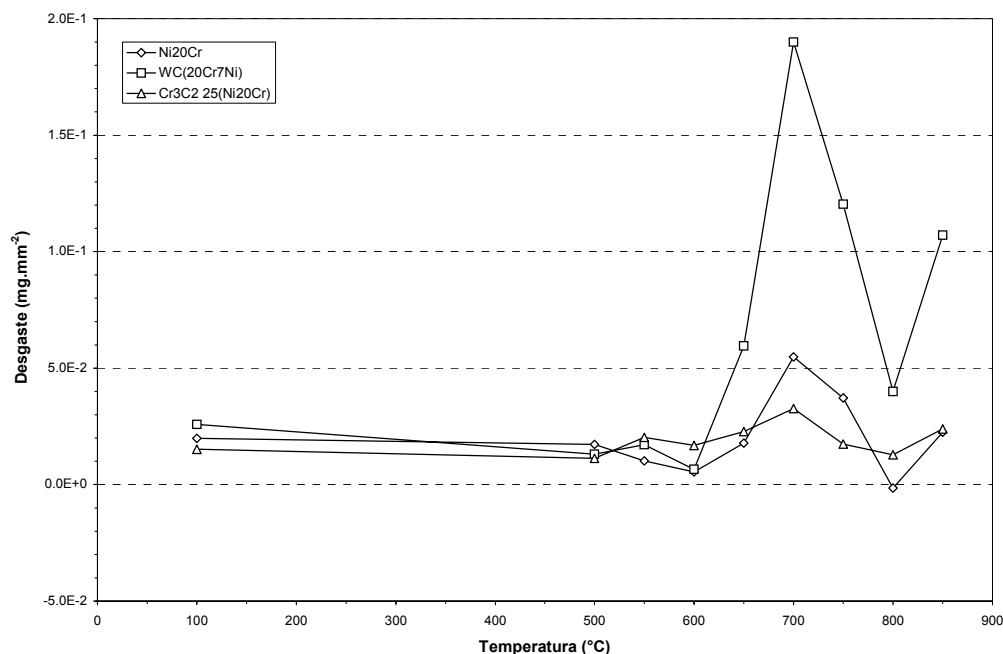


FIGURA 10. Resultados de desgaste por erosão-oxidação dos revestimentos Ni20Cr, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) e WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF, para a velocidade de impacto de 3,5 m/s.

Uma análise comparativa entre os comportamentos dos três revestimentos indica uma melhor resistência à erosão-oxidação do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr). Resultados de difração de raios X obtidos por Toma et al. [31] no revestimento 75Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25NiCr, mostraram a presença de óxido NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formado durante o processo de aplicação (HVOF), e sugerem, também, a diminuição do tamanho de grão e a formação de uma estrutura nanocristalina. Todos esses fatores parecem favorecer o comportamento de erosão-oxidação desse revestimento.

Especificamente com relação ao revestimento contendo WC, o desgaste acentuado observado a partir de 650°C se deve, também, à formação de NiO e NiWO<sub>4</sub>. Entretanto, a reação de oxidação do WC com a formação de WO<sub>3</sub>, que deveria ter lugar a partir dessa temperatura, parece ser afetada pelo processo de erosão. Esse fato é confirmado pela ausência de descamação do revestimento, fenômeno que foi, em pequena escala, verificado nos ensaios de oxidação, onde houve a formação de camadas superficiais de WO<sub>3</sub>. Entre 700 e 800°C, observa-se um aumento da resistência à erosão-oxidação, devido à maior velocidade de oxidação relativamente à remoção dos óxidos superficiais pelo processo de erosão. Acima de 800°C inicia-se, novamente, um acentuado desgaste do revestimento, fato que se deve à um regime de erosão do óxido que, por ter a sua cinética de crescimento acelerada pelo aumento da temperatura, torna frágil e não protetora qualquer camada de óxido de cromo ou NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que possa ser formada a partir da liga NiCr existente no revestimento. Além disso, ocorre, também, um aumento na velocidade de oxidação do WC e

formação de  $WO_3$ , que pode promover a formação de trincas e subsequente destacamento da camada de óxido de cromo.

Em todas as condições de ensaio não foram verificadas fraturas nos revestimentos, ou perda de parte dos mesmos pelo surgimento de falhas na interface revestimento-substrato. Ou seja, o substrato de aço AISI 310L não ficou exposto após os ensaios de desgaste a quente.

Ensaio realizado com a velocidade de impacto de 14,8 m/s indicam um aumento significativo do desgaste por erosão-oxidação nesses revestimentos, como mostra a FIG. 11, onde são plotados, também, os resultados obtidos com a velocidade menor (FIG. 10), para fins de comparação.

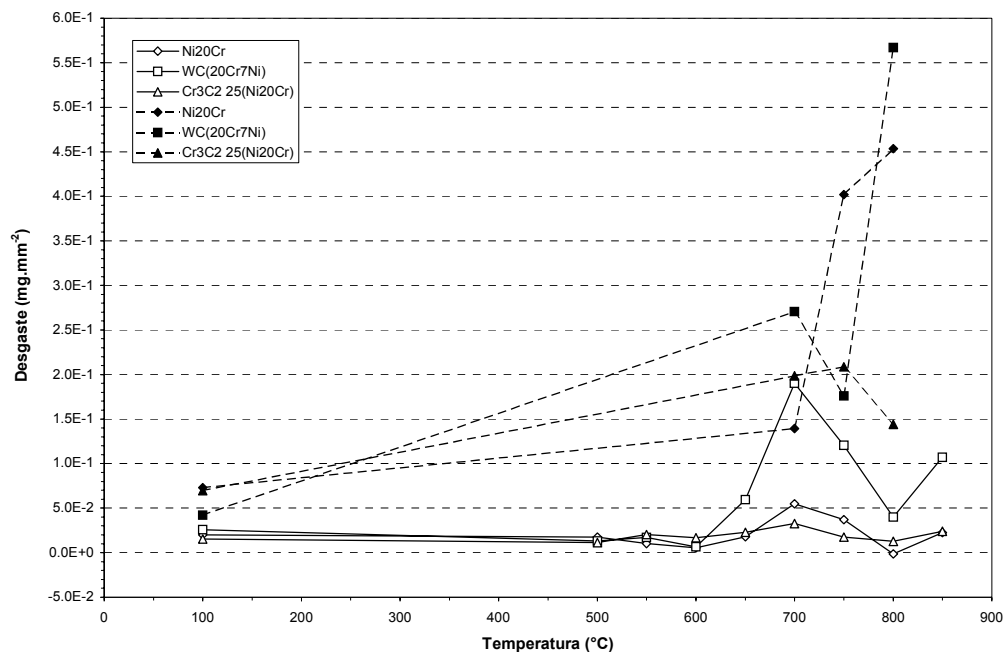


FIGURA 11. Resultados de desgaste por erosão-oxidação dos revestimentos Ni20Cr,  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr) e WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF, para as velocidades de impacto de 3,5 m/s (linhas cheias) e 14,8 m/s (linhas tracejadas).

Com essa velocidade de impacto maior, ou seja, maior energia cinética das partículas erosivas, os níveis de desgaste aumentam, verificando-se uma mudança nos regimes de desgaste. Para o revestimento de Ni20Cr, ocorre um aumento contínuo no nível de desgaste, não sendo observado o regime de 'erosão controlada pela oxidação', indicando que a camada de óxido formada em qualquer temperatura não é suficiente para diminuir o desgaste a quente nessas condições. O revestimento contendo WC mostra uma melhor resistência à erosão-oxidação à 750°C comparativamente à 700°C, indicando que a camada de óxido formada nessa temperatura ainda representa uma barreira ao desgaste. Entretanto, o nível de desgaste médio, representado pela perda de massa, é elevado. Para o revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr), os níveis de desgaste nas temperaturas entre 700 e 800°C são próximos, sendo que à 800°C a resistência a erosão-oxidação é um pouco melhor, indicando que a camada de óxido, tendo a sua velocidade de crescimento acelerada, dificulta a sua remoção pelo impacto das partículas erosivas.

## CONCLUSÕES

1. Comparações entre os comportamentos de oxidação de revestimentos obtidos via processo HVOF, em temperaturas entre 700 e 1000 °C, mostram claramente a maior resistência à oxidação dos revestimentos de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  25(Ni20Cr) e Ni20Cr em relação ao de WC 20Cr7Ni, principalmente em temperaturas acima de 800 °C. Isto se deve à oxidação acelerada de WC no revestimento WC 20Cr7Ni nessas temperaturas. Resultados de ensaios de erosão-oxidação realizados no aparato experimental construído, com esses revestimentos, possibilitaram análise comparativa, indicando um melhor comportamento do revestimento de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  25(Ni20Cr), em relação aos revestimentos de WC 20Cr7Ni e Ni20Cr, nas condições de ensaio utilizadas. As regiões onde esse revestimento sofre baixo desgaste é maior, provavelmente devido à maior resistência do óxido de cromo formado sobre a sua superfície.
3. O revestimento de WC 20Cr7Ni apresentou uma melhor resistência à erosão-oxidação, em temperaturas entre 750 e 850 °C e velocidades de impacto até  $3,5 \text{ m.s}^{-1}$ , quando comparada à sua resistência a oxidação, indicando que o mecanismo de erosão-oxidação nesse revestimento é afetado pelo processo de erosão. Provavelmente a remoção de qualquer óxido de W que possa estar se formando na superfície, pelo impacto das partículas erosivas, diminui e até mesmo impede a oxidação de WC mais internos no revestimento, e a sua subsequente expansão.
4. Foi possível identificar os regimes de erosão-oxidação dos revestimentos obtidos via processo HVOF, utilizando velocidades de impacto de  $3,5 \text{ m.s}^{-1}$ , ângulo de impacto de 90° e temperaturas entre 100 a 850 °C. Em temperaturas até 600 °C, observa-se o regime de desgaste 'dominado pelo substrato'. Entre 600 e 700 °C observa-se um desgaste que corresponderia ao regime de erosão-oxidação 'modificado pelo óxido' ou 'erosão afetada pela oxidação'. A partir de 700 °C, observa-se um comportamento que seria correspondente a 'erosão controlada pela oxidação' ou 'comportamento dominado pelo óxido'.
5. Ensaios de erosão-oxidação realizados com a velocidade maior,  $14,8 \text{ m.s}^{-1}$ , mostram um aumento significativo nos níveis de desgaste por erosão-oxidação nesses revestimentos, indicando que as camadas de óxidos formadas em qualquer temperatura não são suficientes para impedir o desgaste à quente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shewmon, P.; Sundararajan, G. The erosion of metals, **Ann. Rev. Mater. Sci.**, 13 (1983), 301.
2. Wood, G.C., **Oxid. Met.**, 2, 11, 1970.
3. Wallwork, G.R. Oxidation of alloys, **Rep. Prog. Phys.**, 39, 401, 1976.
4. Moulin, P.; Armanet, F.; Beranger, G.; Lacombe, P. Relationship between structure of Ni-Cr 80-20 alloys and their behavior in oxidation at elevated-temperatures, **Mem. Etud. Sci. Rev. Met.** 74 (3), 143, 1977.
5. Ekemar, S.; Lindholm, I.; Hartzel, T., **Int. J. Refr. Metals & Hard Mater.**, 1, 37, 1982.
6. Suzuki, H.; Hayashi, K.; Terada, O. Room-temperature transverse rupture strength of WC-10 percent Ni cemented carbide, **J. Jap. Inst. Metals**, 41, 559, 1977

7. Webb, W.W.; Norton, J.T.; Wagner, C. Oxidation studies in metal-carbon systems, **J. Electrochem. Soc.**, **103**, 112, 1956.
8. Newkirk, A.E. The oxidation of tungsten carbide, **J. Amer. Chem. Soc.**, **77** (1955), 4521-2.
9. Voitovich, V.B.; Sverdel, V.V.; Voitovich, R.F.; Golovko, E.I. Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in the temperature range 500-800 degrees C, **Int. J. Refract. Met. H.**, **14(4)**, 289, 1996.
10. Roy, M.; Ray, K.K.; Sundararajan, G. An analysis of the transition from metal erosion to oxide erosion, **Wear**, **217**, 312, 1998.
11. Stack, M.M.; Lekatos, S.; Stott, F.H. Erosion-corrosion regimes: number, nomenclature and justification?, **Tribol. Int.**, **28**, 445, 1995.
12. Stack, M.M.; Stott, F.H.; Wood, G.C., Review of mechanisms of erosion corrosion of alloys at elevated temperatures, **Wear**, **162-164**, 706, 1993.
13. Ives, L.K. Erosion of 310 stainless steel at 975 degrees C in combustion gas atmospheres, **J. Eng. Mater. Tech., Trans. ASME**, **99**, 126, 1977.
14. Bhattacharya, S.; Hales, C.; HILL, V., Tech. Report 'Corrosion-Erosion Behavior of Materials', K. Natesan, ed., Oct.1978, Conf. Proc. Fall Meeting, St. Louis, MO, 244.
15. Wright, I.G.; Nagarajan, V.; Herchenroeder, R.B. Some factors affecting solid particle erosion/corrosion of metals and alloys, Tech. Report 'Corrosion-Erosion Behavior of Materials', K. Natesan, ed., Oct.1978, Conf Proc. Fall Meeting, St. Louis, MO.
16. Levy, A.V.; Zambelli, G. Particulate erosion of NiO scales, **Wear**, **68**, 305, 1981.
17. Tabakoff, W. Experimental-study on the effects of specimen sizes on erosion, **Wear**, **86**, 65, 1983.
18. Hogmark, S.; Hammarsten, A.; Söderberg, S., Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. Erosion by Solid and Liquid Impact, Univ. Cambridge, UK. Paper 37, 1983.
19. Kang, C.T.; Pettit, F.S.; Birks, N. Mechanisms in the simultaneous erosion-oxidation attack of nickel and cobalt at high temperature, **Met. Trans.**, **18A**, 1785, 1987.
20. Rishel, D.M.; Pettit, F.S.; Birks, N., Proc. Conf. Corrosion-Erosion Wear of Materials at Elevated Temperatures, NACE, Houston, USA, paper 16, 1990. Some principal mechanisms in the simultaneous erosion and corrosion attack of metals at high temperatures, **Mat. Sci. Eng. A – Struct. (Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties, Microstructure and Processing)** 143 (1-2), sep. 15, 197, 1991.
21. Stephenson, D.J.; Nicholls, J.R. Modeling erosive wear, **Corros. Sci.**, **35**, 1015, 1993.
22. Sundararajan, G., Proc. Conf. Corrosion-Erosion-Wear of Materials at Elevated Temperatures, NACE, Houston, paper 11, 1, 1990.
23. Sethi, V.K.; Wright, I.G., Proc. Symposium Corrosion and Particle Erosion at High Temperatures, **Mineral Metals and Materials Society**, 245, 1989.
24. Stack, M.M.; Stott, F.H.; Wood, G.C. The significance of velocity exponents in identifying erosion-corrosion mechanisms, **J. Phys. IV**, **C9**, 687, 1993.
25. Stack, M.M.; Chacon-Nava, J.G.; Stott, F.H. Relationship between the effects of velocity and alloy corrosion resistance in erosion-corrosion environments at elevated temperatures, **Wear**, **180**, 91, 1995.

26. Stack, M.M., Proc. First International Symposium on Process Industry Piping, 37, NACE, 1, 1993.
27. Ramnath, V.; Jayaraman, N. Characterization and wear performance of plasma sprayed WC-Co coatings, **Mater. Sci. Tech.**, **5**, 382, 1989.
28. Karimi, A.; Verdon, C.; Barbezat, G. Microstructure and hydro abrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co(Cr) coatings, 57, 81, 1993.
29. Mohanty, M.; Smith, R.W.; De Bonde, M.; Celis, J.P.; Lugscheider, E. Sliding wear behavior of thermally sprayed 75/25 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NiCr wear resistant coatings, **Wear** **198**, 251, 1996.
30. Verdon, C.; Karimi, A.; Martin, J.-L. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures, **Mater. Sci. Eng. A** **246**, 11, 1998.
31. Toma, D.; Brandl, W.; Marginean, G. Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings, **Surf. Coat. Tech.** **138**, 149, 2001.

### **ABSTRACT**

Wastage of metallic materials due to the combined effects of particle erosion and oxidation is a serious problem in many processes. An apparatus to conduct high temperature erosion-oxidation tests was constructed in the Corrosion Laboratories of the Materials Science and Technology Center of IPEN. In this apparatus, rotating specimens through a fluidized bed of erodent particles simulates the erosion-oxidation conditions. The erosion and the erosion-oxidation behavior of high velocity oxy-fuel (HVOF) coatings of Ni<sub>20</sub>Cr alloy and the composites, WC 20Cr<sub>7</sub>Ni and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni<sub>20</sub>Cr), were studied with alumina particles impacting at 90°. The erosion-oxidation measurements were carried out at temperatures up to 850°C and with erodent particle impact velocities of up to 14.8 m/s. The erosion-oxidation behaviour of the coatings at high temperature were compared. The results indicated that Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> containing composite coatings were significantly more erosion resistant. Data obtained from the wastage measurements were also used to identify the various erosion-oxidation regimes of the HVOF coatings.

Key words: Oxidation, Erosion-oxidation, NiCr composites, HVOF coatings.