

DESGASTE EROSIVO A FRIO E A QUENTE EM REVESTIMENTOS DE NiCr ASPERGIDOS TERMICAMENTE: INFLUÊNCIA DA POROSIDADE E DA OXIDAÇÃO

J. Vicenzi, C. M. Marques e C. P. Bergmann

Av. Osvaldo Aranha, 99/705. 90035-190, Porto Alegre, RS. jvicenzi@ufrgs.br

Laboratório de Materiais Cerâmicos, DEMAT, Escola de Engenharia, UFRGS

RESUMO

Este trabalho avalia os mecanismos de desgaste erosivo a frio e a quente de revestimentos de NiCr, aspergidos termicamente por HVOF e plasma spray. Os ensaios de erosão foram realizados em equipamento desenvolvido para tal, onde foi possível variar a temperatura e o ângulo de ataque. Foram considerados os efeitos da incrustação do erodente (mapeamento por microsonda EDS/MEV) e oxidação do revestimento metálico (ganho de massa). Os resultados obtidos foram associados às características microestruturais dos revestimentos (porosidade, tamanho de lamelas) e a propriedades mecânicas, como microdureza e módulo de elasticidade. Os resultados mostraram que os revestimentos NiCr comportaram-se de forma dúctil, semelhante aos materiais metálicos monolíticos. A presença da porosidade influenciou na quantidade de partículas de alumina incrustada, bem como na oxidação. O acréscimo de temperatura provocou o aumento da oxidação e incrustação de erodentes.

Palavras-chave: Revestimentos aspergidos termicamente, NiCr, desgaste erosivo, oxidação, incrustação.

INTRODUÇÃO

O desgaste por erosão caracteriza-se pela perda sucessiva de material, a partir da superfície, devido ao impacto contínuo de partículas sólidas. A taxa com que um material é erodido depende de fatores como tamanho, forma, dureza, ângulo e

velocidade de impacto das partículas erodentes, assim como temperatura e propriedades da superfície erodida. Em temperaturas elevadas, o desgaste erosivo pode vir acompanhado de oxidação, e podem ocorrer diferentes estágios desde uma erosão dominante, erosão-oxidação, ou oxidação dominante⁽¹⁾.

Na erosão em materiais frágeis a fratura direta é dominante, enquanto que em materiais dúcteis prevalece o mecanismo de micro-corte e/ou formação de *platelets*. Neste sentido Finnie⁽²⁾ salienta que os materiais frágeis são mais resistentes a erosão em baixos ângulos de impacto (30°), enquanto que os dúcteis, resistem melhor em altos ângulos de ataque (90°). Em temperaturas elevadas, pode-se ter presente também a degradação através da oxidação⁽³⁾.

Para minimizar os danos causados pelo desgaste erosivo, muitos autores sugerem a utilização de revestimentos superficiais, notoriamente os aplicados por aspersão térmica, como a técnica hipersônica (*HVOF*) e plasma *spray*^(4,5). A utilização de revestimentos pode aumentar a vida útil de um componente ou ainda permitir a operação em condições mais severas ao proteger a superfície de um material estrutural contra a erosão/oxidação por partículas sólidas^(6, 7). Em situações onde ocorre o desgaste em temperaturas elevadas pode-se usar revestimentos ricos em Cr e Ni devido à resistência à oxidação e corrosão.

Neste contexto, insere-se este trabalho, que tem por objetivo avaliar os mecanismos de desgaste erosivo a frio e a quente de revestimentos de NiCr aspergidos termicamente, analisando a influência da porosidade e oxidação do revestimento metálico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram investigados 2 revestimentos à base NiCr (Ni20Cr), aplicados por *HVOF* e plasma *spray* sobre um substrato de aço inoxidável 310, denominados respectivamente de NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%}. Caracterizou-se os pós de aspersão quanto a distribuição granulométrica (Cilas 1800), composição cristalográfica, pós e revestimentos (Phillips modelo X'Pert – MPD) e morfologia (MEV - JEOL JSM-5800). A principal diferença entre os pós de aspersão utilizados é a distribuição de tamanho de suas partículas. O pó de plasma *spray* ($D_{\text{médio}}=76\mu\text{m}$) apresenta tamanho de partículas superiores ao *HVOF* ($D_{\text{médio}}=42\mu\text{m}$). A composição cristalográfica dos pós indicou a presença apenas do Ni antes da aspersão, após a obtenção do revestimento observou-se também a presença do NiO, no revestimento NiCr_{9%}.

Utilizou-se uma alumina eletrofundida como erodente no processo de desgaste. Esta foi caracterizada segundo a distribuição granulométrica e morfologia. O tamanho médio de partículas é de aproximadamente $184\mu\text{m}$ e este erodente é constituído de partículas irregulares, angulares e com variação no tamanho.

O tipo de equipamento utilizado para simular o desgaste erosivo é de grande importância^{(8) (9) (10)}, pois influi diretamente nos resultados obtidos. O equipamento desenvolvido para simular a erosão em materiais está baseado na norma ASTM G-76. A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático deste⁽¹¹⁾.

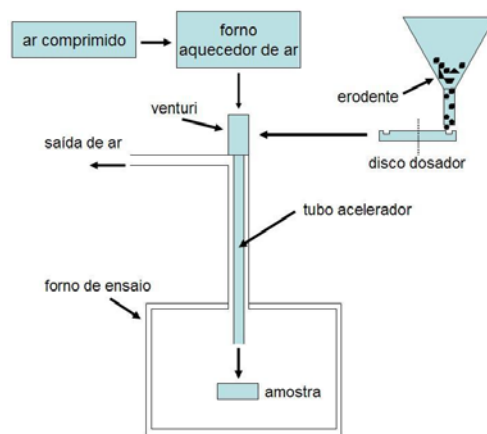


Figura 1: Diagrama do equipamento de desgaste erosivo, segundo Marques⁽¹¹⁾.

Para o ensaio de erosão a superfície revestida foi lixada. A taxa de erosão foi determinada pela perda de volume, considerando a densidade aparente dos revestimentos. Os parâmetros utilizados na erosão foram: velocidade de $50\pm 1,3\text{m/s}$, temperaturas de 25°C , 200°C , 400°C , 600°C e 800°C e ângulos de ataque de 30° , 45° , 60° e 90° . Os revestimentos foram caracterizados quanto à porosidade total (análise de imagem⁽¹²⁾), área superficial específica (BET), microdureza de topo (Vickers) módulo de elasticidade (nanoidentação Vickers - Fischerscope HCU), análise microestrutural por microscopia ótica (Olympus - BXS1M) e MEV com microsonda EDS (JEOLL - JSM-5800) e a oxidação dos revestimentos (através de termogravimetria: Mettler) e no equipamento de desgaste erosivo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta a variação da taxa de erosão, em perda de volume por massa de erodente impactada sobre os revestimentos $\text{NiCr}_{0,5\%}$ (porosidade medida de 0,48%) e $\text{NiCr}_{9\%}$ (porosidade medida 8,6%), em função do ângulo de incidência

do erodente, da porosidade e da temperatura dos revestimentos estudados.

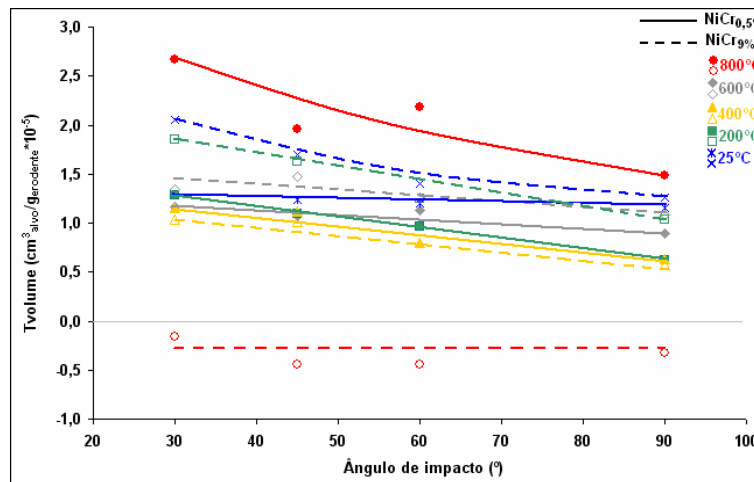


Figura 2 – Taxa de erosão em função do ângulo de ataque do erodente, da temperatura de ensaio, e da porosidade dos revestimentos.

Pela Figura 2, observa-se que uma maior porosidade atua no sentido de aumentar o desgaste dos revestimentos para as temperaturas de 25°C e 200°C. A partir de 400°C, 600°C e 800°C, constata-se que ocorre uma inversão na taxa de erosão em função da porosidade, ou seja, uma maior porosidade dos revestimentos correspondeu a um menor desgaste. Os valores medidos indicaram inclusive ganho de massa para o revestimento NiCr_{9%} em 800°C. Já o NiCr_{0,5%} segue a tendência de aumento da taxa de erosão com a temperatura, a partir de 400°C.

Em 25°C o NiCr_{0,5%} sofreu menor influência do ângulo de ataque das partículas erodentes que o NiCr_{9%} e ambos apresentaram comportamento de material dúctil. A taxa de desgaste mais acentuada para o revestimento poroso pode estar associada a modificação das propriedades mecânicas deste, por exemplo, diminuindo o módulo de elasticidade, o que acarretaria em uma maior absorção de energia por deformação elástica no impacto das partículas. Além disso, a porosidade pode ter sido responsável em proporcionar maior plasticidade, por isso, a diferença acentuada entre a taxa de erosão a 30° e 90°, típica de materiais dúcteis.

No balanço energético proposto por Hutchings⁽⁹⁾ para materiais metálicos, por exemplo, a deformação elástica do revestimento é um fator de consumo da energia cinética da partícula erodente no momento do choque. A partir da Tabela 1 pode-se observar que o módulo de elasticidade do NiCr_{0,5%} é cerca de 50% superior ao NiCr_{9%}. Além disso, constata-se um aumento da microdureza, provavelmente devido ao encruamento dos revestimentos durante a erosão. Este encruamento concorreria

para uma fragilização da superfície sob erosão, provocando então uma mudança de mecanismos durante o processo de erosão, de mais dúctil a menos dúctil (ou mesmo frágil). Por outro lado, a maior porosidade do NiCr_{9%} pode proporcionar menor área de contato entre as lamelas, como observado na microestrutura em corte e em topo (Figura 3) o que conduziria a um maior desgaste erosivo.

Tabela 1 – Propriedades dos revestimentos NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%}

Revestimento	Módulo de Elasticidade (GPa)	Área Superficial específica (m ² /g)	Como aspergido	Microdureza de topo (HV)		
				Após erosão 25°C	Após erosão 800°C	Após alívio 800°C
NiCr _{0,5%}	199,1±7,6	483,8±20,8	386,6±24,8	439,0±14,8	315,4±14,5	316,8±21,3
NiCr _{9%}	135,9±18,3	312,9±15,3	257,7±17,9	369,2±24,6	296,6±31,5	284,5±38,0

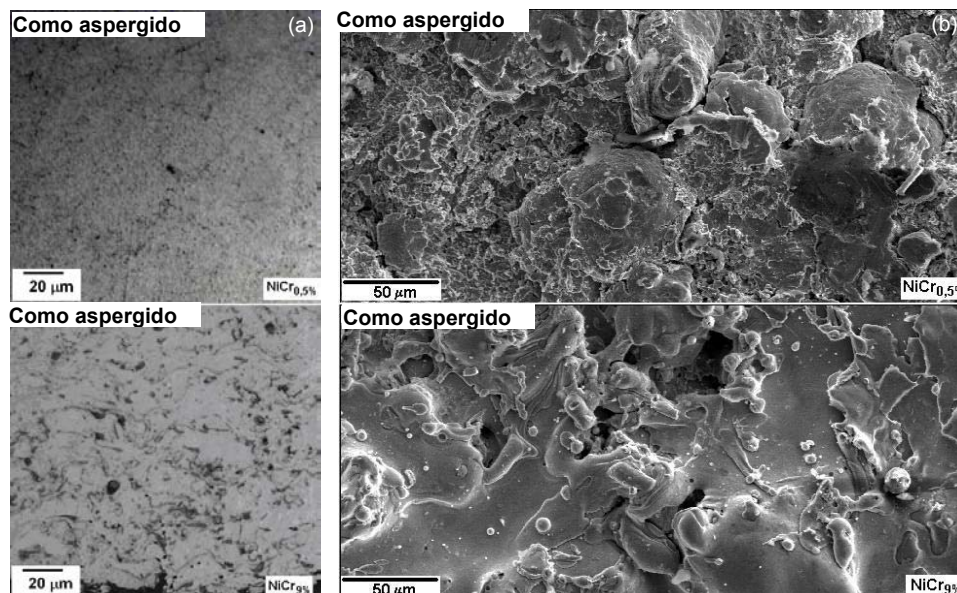


Figura 3 – Micrografias dos revestimentos NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%} como aspergidos (a) em corte, por microscopia ótica – 500 vezes e (b) de topo, por MEV – 400 vezes.

Em 200°C, similar a 25°C, a maior porosidade implicou em uma maior taxa de erosão, aumentando a diferença entre a taxa de erosão do revestimento mais poroso em relação ao menos poroso. Na temperatura de 400°C, os valores de taxa de erosão dos revestimentos ficam mais próximos. Em 600°C, a maior diferença entre as taxas de erosão em função da porosidade, foi verificada para o ângulo de ataque de 45°. Nesta temperatura, constata-se que a maior taxa de erosão ocorre na menor porosidade, em qualquer ângulo de ataque. O aumento de massa verificado em 800°C para o NiCr_{9%} é anômalo ao princípio de degradação por erosão (a curva do NiCr_{9%} a 800°C está abaixo de zero). No entanto, diversos autores⁽³⁾⁽¹³⁾ reportam que dois fenômenos são possíveis durante a erosão a quente de materiais

metálicos: oxidação e incrustação de partículas erodentes.

A Figura 4 apresenta o aumento de massa devido à oxidação no NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%} em 400, 600 e 800°C. Comparando-se os revestimentos, observa-se que o ganho de massa no NiCr_{9%} é maior que no NiCr_{0,5%}, e cresce com a temperatura. Logo, a maior porosidade leva à maior oxidação, em todas as temperaturas investigadas. De fato, uma maior porosidade representa maior área superficial (Tabela 1), aumentando a reatividade entre o oxigênio e o metal do revestimento.

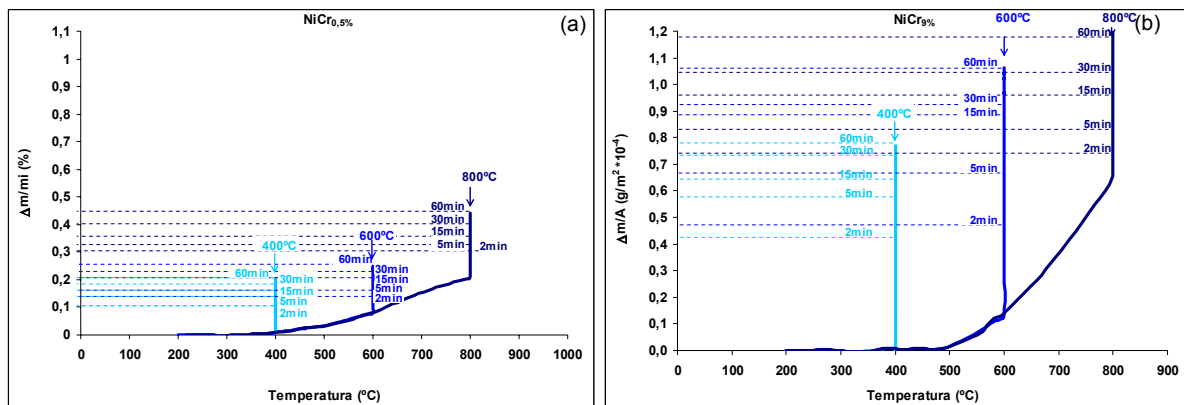


Figura 4 – Ganho de massa em função do tempo e temperatura de oxidação dos revestimentos (a) NiCr_{0,5%} e (b) NiCr_{9%}.

O mapeamento por imagem dos elementos Ni, Cr e O nos revestimentos salienta o possível tipo de óxido formado (Figura 5). Identifica-se uma dispersão dos óxidos, pela disseminação dos elementos investigados, com predominância do óxido de cromo em relação ao óxido de níquel (regiões com O e Cr e ausência de Ni). Esta análise estaria de acordo com⁽³⁾, para o qual a maior velocidade de crescimento do Cr₂O₃ desempenha um papel relevante na definição desta predominância.

Avaliou-se a incrustação de partículas erodentes pela dispersão do Al no mapeamento por imagem (Figura 6). A presença de Al é evidente nas amostras após a erosão em 25°C. Observa-se a incrustação de partículas tende a ser maior para maiores ângulos e maior porosidade. Em 800°C a incrustação é similar, indicando que ocorre mais provavelmente através da plasticidade que em função de sua porosidade, acordando com Hidalgo⁽¹³⁾.

A partir dos dados obtidos na avaliação da oxidação e incrustação de partículas erodentes, normatizou-se a curva de taxa de erosão dos revestimentos, denominando-a de taxa de erosão corrigida (Figura 7). Esta figura apresenta também a taxa de erosão original, bem como os valores de acréscimo de volume devido à estimativa da oxidação e incrustação para os revestimentos.

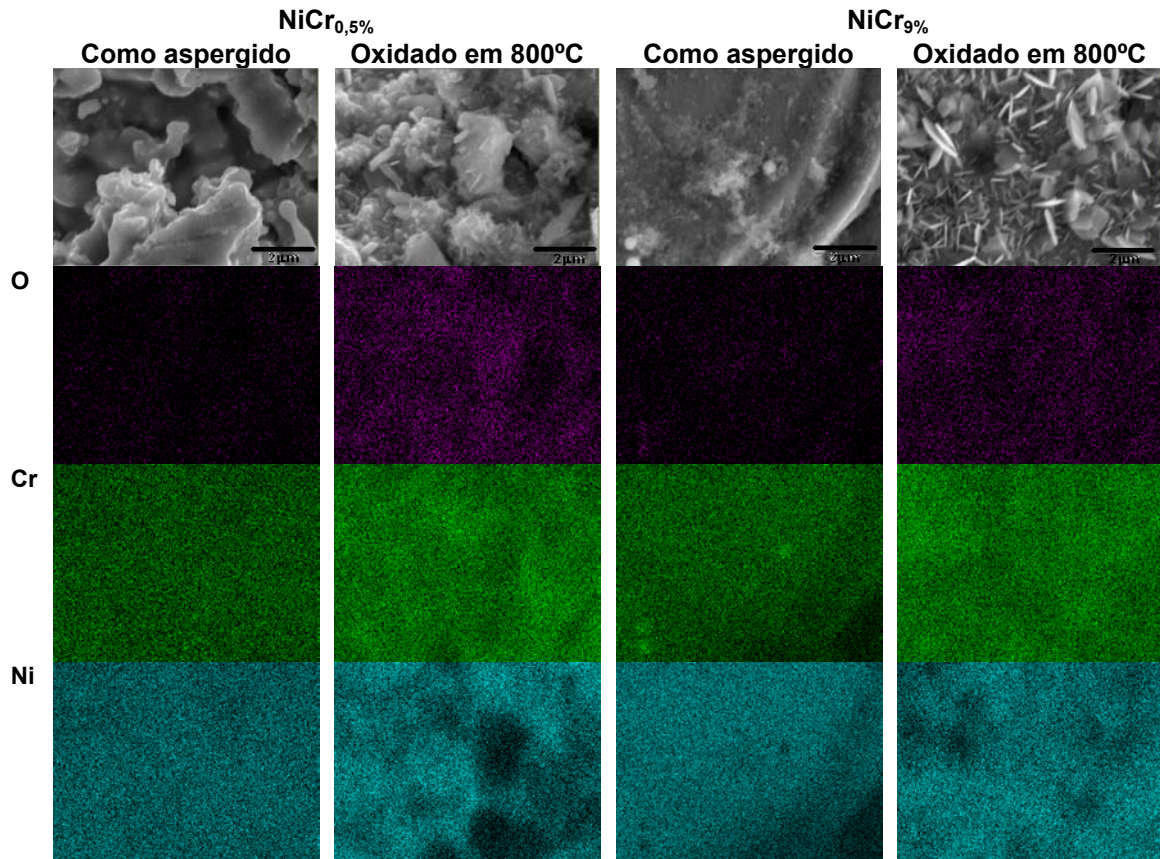


Figura 5 – Mapeamento por imagem da superfície dos revestimentos NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%}. Aumento de 15000 vezes.

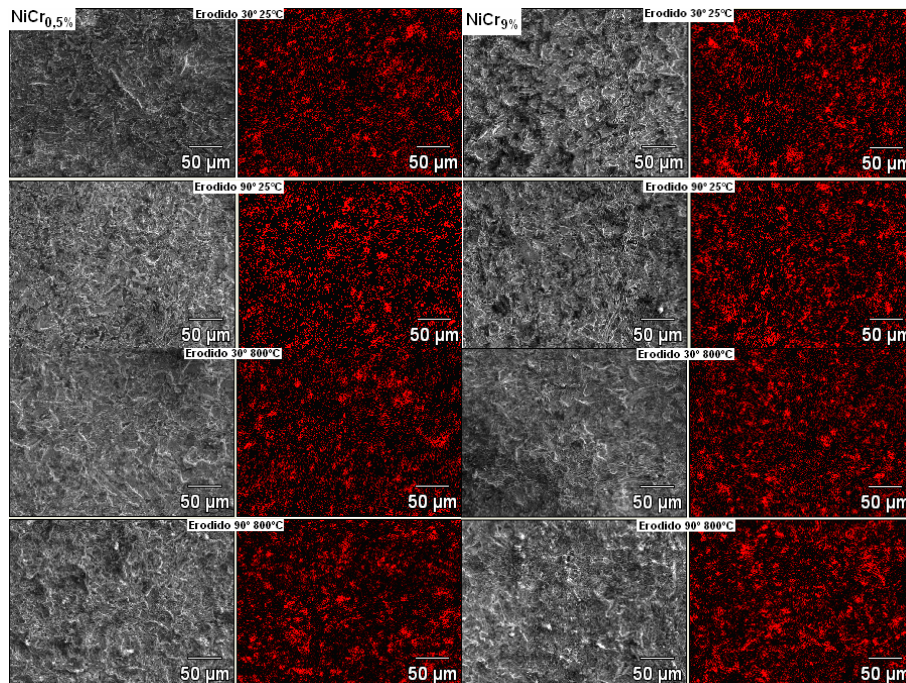


Figura 6 – Microestrutura e mapeamento do Al dos revestimentos NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%} após a erosão em ângulo de ataque de 30° e 90°, em 25°C e em 800°C.

A partir da Figura 7a, pode-se observar que no NiCr_{0,5%} a erosão inicial e a corrigida são praticamente iguais. A oxidação deste revestimento foi observada

apenas a 800°C. Quanto à incrustação, observa-se a tendência de aumento crescente com o ângulo de ataque, coerente com a literatura⁽¹⁴⁾. Já para o NiCr_{9%}, a influência da oxidação é mais acentuada, para qualquer ângulo de ataque. Além disso, nota-se que o valor de oxidação do NiCr_{9%} é cerca de 3 vezes maior que do NiCr_{0,5%}. Já a incrustação varia muito pouco. A Figura 8 apresenta os resultados de taxa de erosão corrigida para o NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%}, em função do ângulo de incidência e da temperatura, desconsiderando agora o ganho de massa devido à oxidação nas temperaturas de 600 e 800°C e a incrustação para qualquer temperatura.

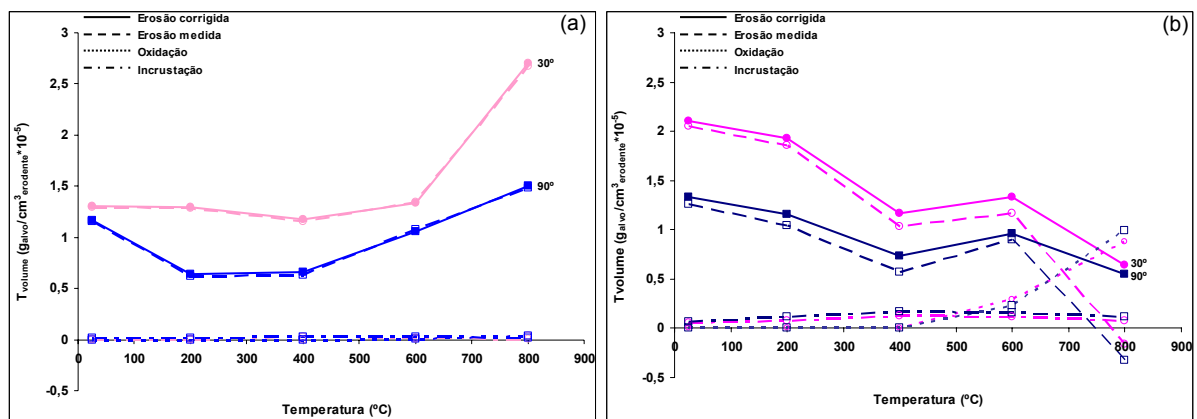


Figura 7 – Taxa de erosão (medida e corrigida) e de ganho de volume da oxidação e incrustação, em 30° e 90° em função da temperatura (a) NiCr_{0,5%} e (b) NiCr_{9%}.

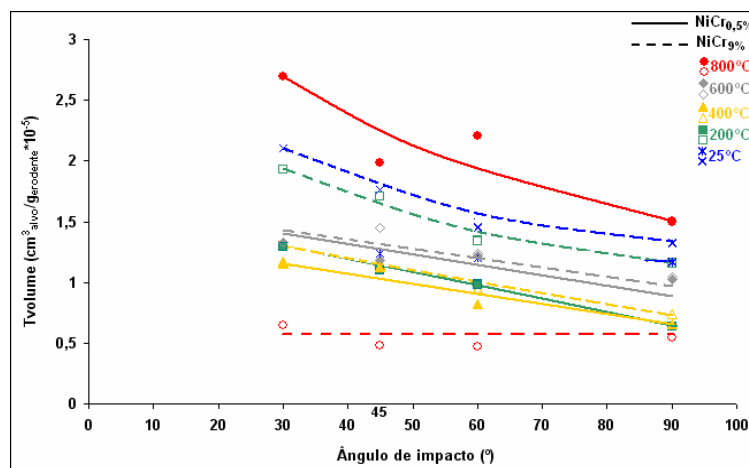


Figura 8 – Taxa de erosão corrigida em função do ângulo de ataque, da temperatura e da porosidade, desconsiderando a oxidação e incrustação do erodente.

Comparando-se a Figura 3 com a Figura 8 pode-se observar que a tendência da taxa de erosão em função da porosidade e da temperatura é a mesma. O aumento da porosidade atua no sentido de aumentar o desgaste erosivo dos revestimentos, desde 25°C até 400°C. Acima desta temperatura o aumento da porosidade proporciona um menor desgaste erosivo, bastante acentuado em 800°C.

A partir do gráfico apresentado na Figura 8, fica evidente um comportamento diferenciado para a taxa de erosão dos revestimentos em 800°C. Para o NiCr_{9%}, houve um decréscimo na taxa de erosão, enquanto para o NiCr_{0,5%}, o inverso. No caso do NiCr_{9%}, pode estar ocorrendo uma taxa de formação do óxido maior que a taxa de remoção do mesmo pela erosão. Assim, um acréscimo de temperatura (de 600 para 800°C) influi no crescimento da camada de óxido superficial, aumentando a cinética de crescimento, obtendo-se um óxido mais espesso. Este comportamento é de um regime de erosão controlada pela oxidação contínua⁽¹⁾. Já para o NiCr_{0,5%} a taxa de formação do óxido pode não ter sido suficiente para controlar a erosão ou, o óxido pode ser espesso, porém com elevadas tensões residuais, o que facilitaria o desprendimento do mesmo sob erosão. A interpretação destes comportamentos requer a busca de subsídios na microestrutura dos corpos erodidos (Figura 9). As micrografias da Figura 9(a) e 9(b) oferecem um detalhamento dos prováveis mecanismos de desgaste dos revestimentos metálicos. Em baixos ângulos de ataque ocorre, possivelmente, mecanismo de corte. Já para altos ângulos, percebe-se a presença de cavidades, com bordas aparentemente deformadas plasticamente pela colisão de partículas, à semelhança do que foi exposto⁽³⁾⁽¹⁴⁾, sugerindo o mecanismo de desgaste por *platelets*. Comparando-se as Figuras 9(c) e 9(d), erosão em 800°C, observa-se que no NiCr_{9%} (9d), após a erosão em 30°, a partícula de alumina eletrofundida (EDS indicado na figura) está incrustada, o que provavelmente provocou uma deformação plástica no entorno. Já para o NiCr_{0,5%}, o tipo de dano na superfície erodida a 30°, é diferente, não foi possível observar resquíscios de alumina eletrofundida incrustada, acordando com o gráfico da Figura 6(a).

Além dos mecanismos de desgaste, deve-se considerar a modificação de propriedades mecânicas nos revestimentos após a erosão, representada pela microdureza (Tabela 1). Comparando-se os valores de microdureza do NiCr_{0,5%} antes e após erosão a 25°C e 800°C, pode-se inferir que as tensões residuais são bastante elevadas (dadas pela baixa porosidade do revestimento) e que durante a erosão a frio há um nítido aumento da microdureza provavelmente pela deformação plástica impingida ao revestimento. Em 800°C, o tempo de permanência a altas temperaturas no início do resfriamento foi suficiente para promover um alívio de tensões. Já, para o NiCr_{9%}, a maior porosidade deve ter sido fator para uma menor tensão residual no revestimento após aspersão. Porém, ao serem cotejados os

valores de microdureza do revestimento após erosão a 25°C e 800°C, verifica-se que houve um alívio de tensões, à semelhança do constatado para o NiCr_{0,5%}.

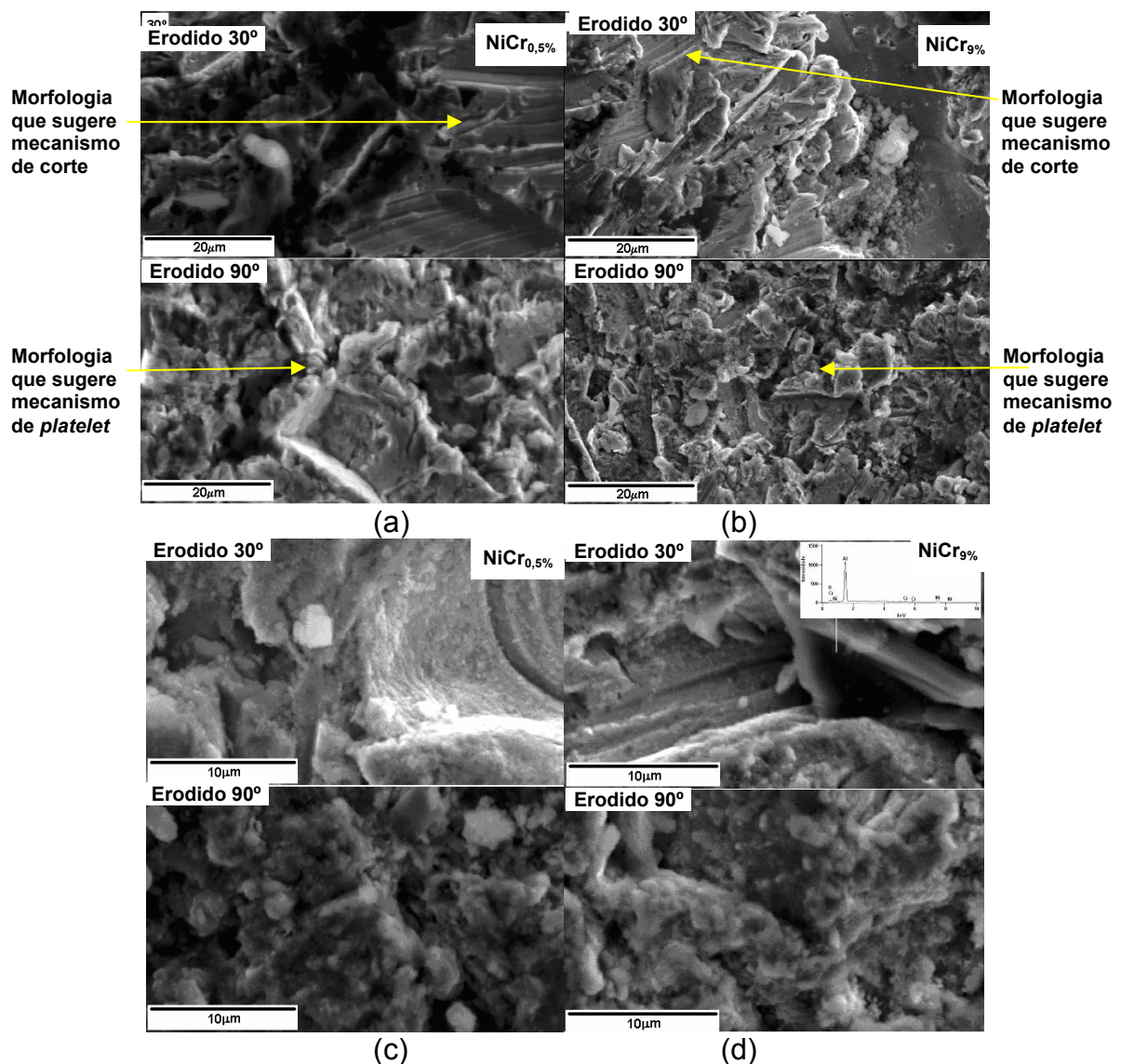


Figura 9 – Micrografias do NiCr_{0,5%} e NiCr_{9%} após o desgaste (a) e (b) 25°C e (c) e (d) 800°C. Imagens obtidas por MEV em 1600 e 3300 vezes, respectivamente.

CONCLUSÕES

A porosidade dos revestimentos atua no sentido de aumentar o desgaste erosivo para as temperaturas de 25°C e 200°C, a partir de 400°C constata-se que ocorre uma inversão.

O aumento de massa devido à oxidação nos revestimentos de NiCr aumenta com a porosidade e temperatura, pois uma maior porosidade representa maior área superficial, aumentando a reatividade entre o oxigênio e o metal do revestimento.

O mapeamento por imagem dos revestimentos após a oxidação indica que

possivelmente ocorre a predominância do óxido de cromo em relação ao óxido de níquel, acordando com a literatura⁽³⁾.

A incrustação de partículas erodentes nos revestimentos tende a ser maior para maiores ângulos e porosidade e, em temperaturas elevadas ocorre mais provavelmente pela plasticidade que em função da porosidade. Este fenômeno também foi observado através da microestrutura do revestimento após a erosão.

A temperatura ambiente e em baixos ângulos de ataque o desgaste possivelmente ocorre por mecanismo de corte. Já para altos ângulos de ataque, percebe-se a presença de cavidades, com bordas aparentemente deformadas sugerindo o mecanismo de desgaste por *platelets*

Durante a erosão a temperaturas mais elevadas ocorreu um alívio de tensões proporcionado pela temperatura e tempo de ensaio. O efeito deste nas propriedades mecânicas (microdureza medida) foi mais relevante do que o encruamento esperado pela troca de energia do erodente com a superfície do revestimento. Isto é tanto mais válido quanto menor a porosidade do revestimento, já que para o revestimento NiCr_{9%}, as tensões residuais são menores no revestimento como aspergido.

REFERÊNCIAS

- (1) SUNDARARAJAN, G. e ROY, M. **Solid particle erosion behaviour of metallic materials at room and elevated temperatures.** Tribology International, v. 30, p. 339-359, 1997.
- (2) FINNIE, I. **Some reflections on the past and future of erosion,** Wear, v. 186-187, p. 1-10, 1995.
- (3) KUNIOSHI, C.T., **Estudo do comportamento de erosão-oxidação de materiais compósitos de NiCr com WC e Cr₃C₂.** 2004. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação do IPEN, São Paulo, São Paulo.
- (4) SHANOV, V., TABAKOFF, W. **Erosion resistance of coatings for metal protection at elevated temperatures.** Surface Coating Technology, p. 88-93, 1996.
- (5) SCRIVANI, A., IANELLI, S., ROSSI, A., GROPPETTI, R., CASADEI, F. E RIZZI, G. **A contribution to the surface analysis and characterization of HVOF coatings for a petrochemical application.** Wear, p. 107-113, 2001.
- (6) LEVY A.V; WANG, B.Q. **Erosion of hard material coating systems.** Wear 121, p. 325-346, 1988.
- (7) VICENZI, J.; Villanova, D.L., Lima, M.D., Takimi, A.S., Marques, C.M. e Bergmann, C.P. **HVOF-coatings against high temperature erosion (T_{amb} 300 °C) by coal fly ash in thermoelectric power plant.** Materials & Design, p. 236-242, 2006.
- (8) RUFF, A.W; WIEDERHOM, S.M. **Erosion by solid particle impact.** Materials Science and Technology, p. 69-126, 1979.

- (9) HUTCHINGS, I.M. **Mechanical and metallurgical aspects of the erosion of metals.** *Wear*, p. 393–427, 1979.
- (10) OKA, Y.I., NISHIMURA, M., NAGAHASHI, K., MATSUMURA, M. **Control and evaluation of particle impact conditions in a sand erosion test facility.** *Wear*, 250, p. 736–743, 2001.
- (11) MARQUES, C. M., **Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos à base de alumina.** 2006. Tese (Doutorado), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- (12) DESHPANDE, S., KULKARNI, A., SAMPATH, S. e HERMAN, H. **Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering** *Surface and Coatings Technology*, v. 187, p.6-16, 2004.
- (13) HIDALGO, V. H., VARELA, F. J. B., MENÉNDEZ, A. C. e MARTINEZ, S. P. **A comparative study of high-temperature erosion wear of plasma-sprayed NiCrBSiFe and WC–NiCrBSiFe coatings under simulated coal-fired boiler conditions** *Tribology International*, v. 34, p.161-169, 2001.
- (14) KULU, P., HUSSAINOVA, I. e VEINTHAL, R. **Solid particle erosion thermal sprayed coatings**, *Wear*, p. 488 -496, 2005.

HOT AND COLD EROSIWE WEAR OF THERMALLY SPRAYED NiCr-BASED
COATINGS: INFLUENCE OF THE POROSITY AND THE OXIDATION

ABSTRACT

In this work the mechanisms of hot and cold erosive wear of thermally sprayed NiCr-based coatings obtained by HVOF and plasma spray were evaluated. The erosion tests were made in a rig based in ASTM G-76, the temperature and particle impact angle were varied. The effects of the erodent embedded (mapping of elements in an electron beam microprobe analyzer EDS/SEM) and oxidation of the metallic coatings (weight gain) was considered. The results obtained were associates to microstructural characteristics and mechanical properties. The NiCr-based coatings showed ductile behaviour, similar the bulk metallic materials. The quantity of alumina particles embedded and the oxidation were influenced by porosity. The oxidation and the erodent embedded were found to increase for higher temperatures.

Key words: Thermal sprayed coatings, NiCr, erosion wear, oxidation, embedded.