

Revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro

Antônio Takimi, Lisiane Possamai, Carlos Pérez Bergmann

LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos

Departamento de Materiais - Escola de Engenharia - UFRGS

RESUMO

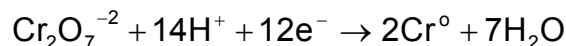
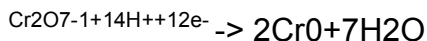
Revestimentos de cromo eletrodepositados são largamente utilizados na indústria para a proteção de componentes mecânicos contra corrosão e desgaste, devido a sua elevada dureza e inércia química. Entretanto, seu processamento gera efluente líquido e gasoso que contém cromo hexavalente (Cr^{+6}), que necessitam de um tratamento físico-químico antes de seu descarte. Além disso, a eletrodeposição de cromo é um processo ineficiente, o que requer um grande consumo de energia elétrica e longos períodos. Dentre as diversas alternativas disponíveis, a aspersão térmica hipersônica é a mais promissora, sendo um processo capaz de formar revestimentos de alta qualidade a partir de um material em forma de pó depositado como um *spray* de partículas fundidas ou semi-fundidas. Diversos materiais podem ser depositados, como metais, cerâmicos, polímeros e compósitos. Neste trabalho revestimentos compósitos de WC-12Co, WC-20Cr-7Ni, Cr_2C_3 -25NiCr e duas liga metálicas, Ni-50Cr e NiCrBSiFeW foram depositados através de aspersão térmica hipersônica. Os revestimentos aspergidos foram analisados e comparados com revestimentos de cromo eletrodepositados em situações de corrosão (câmara de névoa salina) e desgaste adesivo sem lubrificante (segundo a ASTM G67). Análise de microdureza e microscopia ótica foram utilizadas para caracterização e análise dos resultados.

Palavras-Chave: cromo duro - hvof – meio ambiente

1. INTRODUÇÃO

Revestimentos de cromo eletrodepositado são amplamente utilizados na indústria para a proteção de componentes mecânicos contra a corrosão e desgaste, para a recuperação dimensional de componentes desgastados e em aplicações onde a sua repelência é requerida, como em moldes de vidro e extrusoras de borracha e plástico, além de aplicações estéticas. Na indústria, é utilizado principalmente o revestimento de cromo eletrodepositado com espessura superior a 10µm, que é denominado de cromo duro para diferenciá-lo do cromo utilizado como revestimento decorativo, que possui espessura de camada tipicamente entre 0,2 e 10µm.

Em todos os casos, os revestimentos de cromo são eletrodepositados através da redução do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, proveniente da solução de ácido crômico, na superfície do componente, de acordo com a reação^[1]



Paralelamente a reação de deposição, ocorre liberação de gases como H_2 e O_2 no cátodo e ânodo, respectivamente. Estes gases arrastam consigo íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ da solução, mais conhecido como cromo hexavalente, formando uma névoa. A inalação desta névoa ou do cromo hexavalente devido a ela representa a forma mais aguda de contaminação por cromo, já que estudos médicos até o momento indicam que a ação carcinogênica do cromo hexavalente ocorre somente nas vias respiratórias (pulmões e cavidade sinonasal)^[2]. Além disso, uma grande quantidade de efluentes líquidos são gerados durante o processo de eletrodeposição, resultante de banhos de lavagem e soluções esgotadas, e estes necessitam de um tratamento físico-químico adequado antes de seu descarte na natureza, gerando elevados custos para as empresas.

Revestimentos de cromo duro são utilizados a mais de 70 anos na indústria, onde é comprovada a sua excelente relação custo/benefício. Entretanto, devido aos novos limites para exposição ao cromo hexavalente que estão em vigor nos países desenvolvidos como os EUA ($0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$) e futuramente em outros países, os custos para redução das emissões gasosas e de efluentes contendo cromo hexavalente inviabilizaria o processo de eletrodeposição^[3].

Diversos processos tem sido propostos como alternativas a eletrodeposição de cromo, como PVD^[4] (*Physical Vapour Deposition*), eletrodeposição de revestimentos nanocristalinos e aspensão térmica HVOF, entre outros.

A aspensão térmica HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel Flame*) é um processo de deposição largamente empregado em indústrias como aeronáutica, aeroespacial e petroquímica, entre outros, devido as excelente propriedades de resistência ao desgaste, corrosão e adesão ao substrato. Neste processo, o material a ser depositado encontra-se na forma de pó, que é injetado em uma chama de alta velocidade. As partículas são aquecidas e projetadas em alta velocidade contra uma superfície previamente preparada, onde após o impacto e deformação das mesmas levam a formação e adesão do revestimento ao substrato. Devido às altas velocidades de impacto neste processo, os revestimentos possuem porosidade extremamente baixa (tipicamente < 1%) e elevada força de adesão em relação aos processos de aspensão térmica convencionais.

A aspersão térmica HVOF ainda é um processo pouco difundido no Brasil, principalmente devido ao elevado custo do processo, já que toda a matéria prima consumida, equipamentos e peças de reposição tem o seu preço cotado em dólares. Em países que não possuem influência da variação cambial da moeda, revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF possuem um custo de deposição inferior ao dos revestimentos de cromo duro^[5,6,10].

Estudos anteriores^[7] demonstraram a viabilidade técnica da substituição de revestimentos de cromo duro por revestimentos compósitos de WC-12%Co e WC-17%Co depositados através da aspersão térmica HVOF devido as excelentes propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e corrosão, taxa de deposição elevada e acabamento superficial superior ao cromo duro. Entre outras vantagens adicionais do processo de deposição por aspersão térmica HVOF pode-se citar o fato de não haver necessidade de tratamento térmico de desidrogenação após a deposição do revestimento e aumento da vida em fadiga devido as tensões residuais compressivas. Em contrapartida ao elevado custo do processo, a maior vida útil obtida (podendo chegar a ser 5X superior ao cromo duro^[8]), a redução nas perdas devido ao menor número de paradas para manutenção, o menor tempo requerido para deposição, aliado ao fato de que não são gerados efluentes que necessitem de tratamento, contribuem para o aumento de competitividade do processo de aspersão térmica HVOF em relação ao cromo duro.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é estudar a viabilidade técnica da substituição de revestimentos de cromo duro por revestimentos depositados através da aspersão térmica HVOF em situações de desgaste adesivo sem lubrificante, além da capacidade de proteção ao substrato em ambiente de névoa salina, segundo a norma ASTM B-117.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Revestimentos compósitos a base de WC e Cr₂C₃, além de ligas metálicas a base de Ni foram depositados sobre substratos de aço AISI 1010 de dimensões 10x15x0,2 cm, utilizando-se para tanto um equipamento de aspersão Praxair-TAFA JP-5000 HP/HVOF e funil alimentador Praxair Modelo 1270. A Tabela 1 identifica os revestimentos utilizados neste trabalho. A preparação superficial dos corpos de prova consistiu simplesmente no jateamento abrasivo granalha de Al₂O₃ eletrofundida grão 120, tendo como rugosidade final Ra 5µm.

Tabela 1 – Revestimentos Utilizados Para Avaliação

<i>REVESTIMENTO</i>	<i>COMPOSIÇÃO QUÍMICA</i>	<i>FABRICANTE</i>
A	88WC-12Co	H.C. Stark
B	75Cr2C3-20Ni-5Cr	Praxair-TAFA
C	73WC-20Cr-7Ni	Praxair-TAFA
D	Ni15Cr17W3.5Fe3B4Si0.8C	Wall-Colmonoy
E	Ni-50Cr	Praxair-TAFA

Os revestimentos de cromo duro foram fornecidos pela empresa Metalcrom Ltda, tendo espessura de aproximadamente 100 µm. A preparação superficial dos substratos para deposição do cromo duro consistiu apenas no jateamento abrasivo

com granalha de Al_2O_3 eletrofundida grão 220 para remoção da carepa de laminação e resíduos de óleo da superfície. Não foi realizado tratamento térmico de desidrogenação nos mesmos.

Os revestimentos foram caracterizados através da análise metalográfica da seção transversal em microscópio ótico Olympus BX51M com câmera digital acoplada. Medidas de microdureza Vickers foram realizadas com um microdurômetro Buehler Micromet 2001, carga de indentação de 300g, sendo considerada como valor de dureza o valor médio de 10 medidas.

O teste de desgaste adesivo e avaliação dos resultados foi realizado conforme a norma ASTM G77-97, utilizando os corpos de prova revestidos como bloco, tendo rugosidade superficial menor do que $0,2 \mu\text{m Ra}$, medido com um rugosímetro portátil Mytutoyo SurfTest 211. A carga normal utilizada para a avaliação foi de 85 N, e a duração do teste foi de 30 minutos. A contraparte do par tribológico escolhido para este trabalho foi o aço baixo carbono AISI 1020, devido a sua disponibilidade e utilização na construção mecânica. Não foram utilizados lubrificantes. Diversos outros pares tribológicos são encontrados na prática, mas devido ao seu elevado número decidiu-se por iniciar o estudo com um material mais simples. Estudos futuros serão realizados com outros pares tribológicos, como AISI 52100 e bronze ao Al.

Para a avaliação da capacidade de proteção dos revestimentos em ambientes agressivos, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, conforme a norma ASTM B117. A espessura dos revestimentos para avaliação em câmara de névoa salina é de aproximadamente $100\mu\text{m}$ para todas as amostras. O critério de avaliação adotado foi o tempo necessário para o surgimento dos primeiros sinais de corrosão do substrato (corrosão vermelha). Todos os revestimentos foram testados sem passar por processos de acabamento superficial, como retífica.

Os resultados da análise da seção transversal e microdureza serão utilizados para a avaliação dos resultados de desgaste adesivo e corrosão.

Na Figura 2 podemos ver a microestrutura do revestimento de cromo duro utilizada neste trabalho. Nota-se a porosidade fechada do revestimento, bem como algumas trincas verticais, comuns neste tipo de revestimento devido ao alívio das tensões residuais.

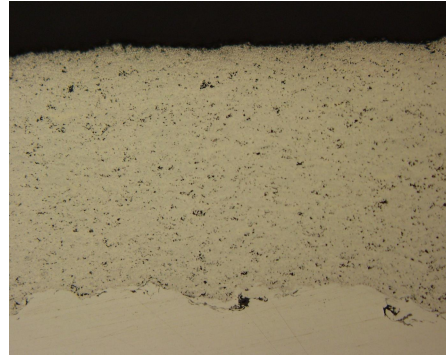


Figura 2 – Seção transversal do revestimento de cromo duro (200X)

Na Figura 3 pode-se observar a microestrutura dos revestimentos aspergidos. A microestrutura dos revestimentos apresenta porosidade extremamente baixa e pequena quantidade de óxidos, evidenciado pelo fato de não ser possível distinguir as lamelas que formam o revestimento. Todas estas características são indicadores da qualidade dos revestimentos produzidos por aspersão térmica HVOF.



REVESTIMENTO A (200X)



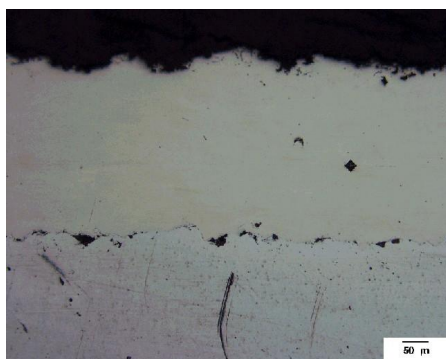
REVESTIMENTO B (200X)



REVESTIMENTO C (200X)



REVESTIMENTO D (200X)



REVESTIMENTO E (200X)

Figura 3 – Micrografias da seção transversal dos revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF

Na Tabela 2 estão mostrados os valores de microdureza Vickers dos revestimentos avaliados. Os valores de microdureza dos revestimentos avaliados estão dentro dos valores comumente encontrados na literatura especializada.

Tabela 2 – Microdureza Vickers dos Revestimentos

REVESTIMENTO	MICRODUREZA (HV ₃₀₀)
A	1389
B	1058
C	1313
D	717
E	300
Cromo Duro	780

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DESGASTE ADESIVO

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos através do ensaio de desgaste adesivo. O revestimento E e a amostra de cromo duro apresentaram um desgaste acentuado, tendo a marca deixada pelo desgaste uma profundidade superior à espessura dos revestimentos.

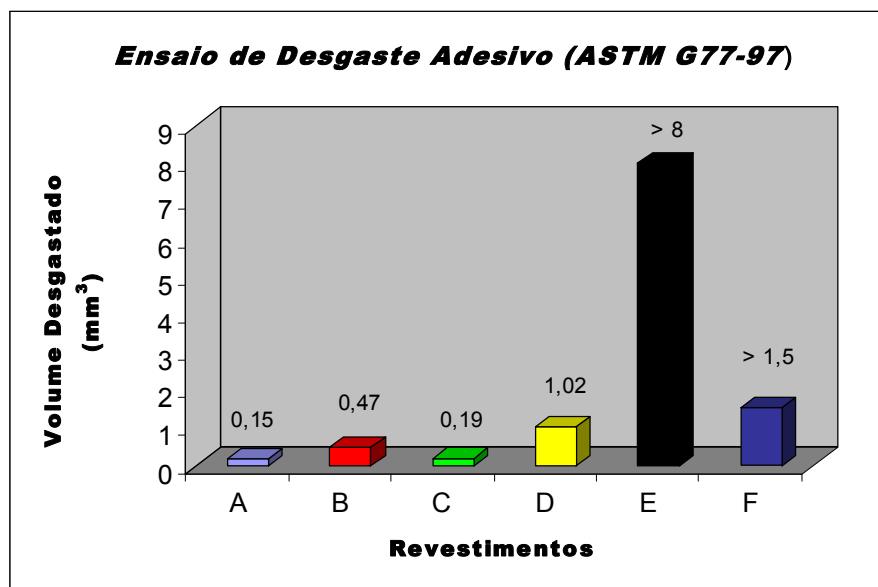


Tabela 3 – Resultados do Ensaio de Desgaste Adesivo

O desempenho superior dos revestimentos depositados por aspersão térmica frente ao cromo duro pode ser visto de maneira simplificada em termos dos valores de microdureza. Tipicamente, a dureza pode ser relacionada qualitativamente com a resistência ao desgaste adesivo de metais através da relação $d \propto \frac{1}{H}$, onde d é desgaste e H é a dureza do material. Neste caso, a dureza do material é empregada como um indicador da tensão de ruptura do material e do seu módulo de cisalhamento, já que o mecanismo de desgaste adesivo envolve a quebra de microjunções formadas devido à interação entre as duas superfícies em movimento relativo. Aliados a este fato, o aumento da dureza está relacionado ao aumento do

módulo de cisalhamento, o que se traduz em menores coeficientes de atrito e menor desgaste^[8]. Diversos outros fatores influenciam o desempenho dos metais em desgaste adesivo, como a presença de lubrificantes, acabamento superficial, a natureza química da contraparte, a carga normal utilizada, mas a relação é válida para a maioria dos casos^[9]. O desempenho superior do revestimento D em relação ao cromo duro não pode ser explicado de maneira simplificada, sendo necessários mais testes para elucidar os mecanismos envolvidos no desgaste do par revestimento E contra aço AISI 1020.

4.2. CORROSÃO ACELERADA EM NÉVOA SALINA

A Figura 4 mostra o desempenho dos diferentes revestimentos frente a corrosão em névoa salina.

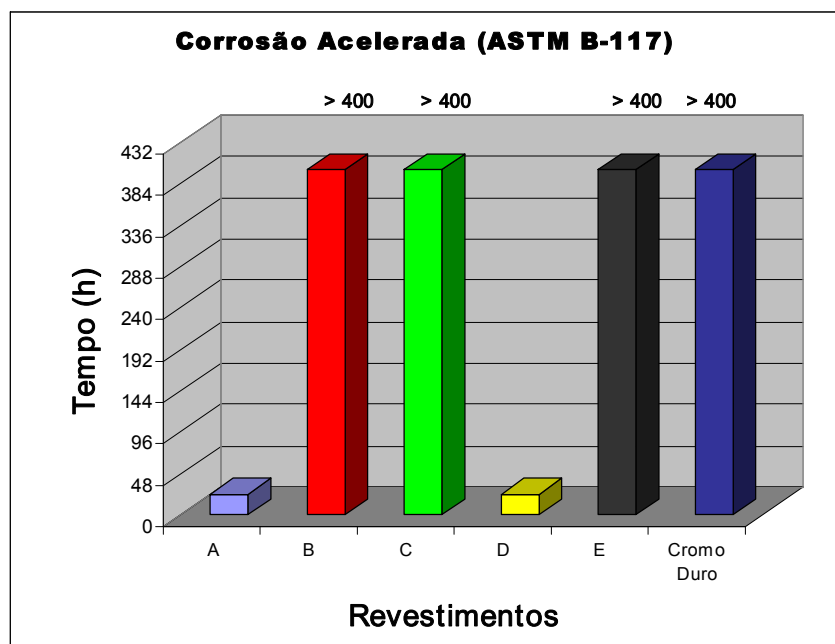


Figura 4 – Desempenho dos Revestimentos Avaliados em Névoa Salina

Tipicamente, revestimentos aspergidos apresentam porosidade residual que pode permitir o contato do meio agressivo com a superfície do substrato. Este problema normalmente pode ser resolvido através da utilização de selantes orgânicos adequados^[10]. Entretanto, revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF possuem porosidade extremamente baixa, como pode ser visto na Figura 3, devido a altíssima velocidade com que as partículas semi-fundidas atingem o substrato, que permite uma melhor acomodação das partículas na formação do revestimento. A partir de uma determinada espessura, que depende do tipo de material e dos parâmetros de deposição, o revestimento pode ser considerado impermeável^[11].

O revestimento A (WC-12Co) apresentou diversas manchas de coloração azul (Figura 5) na superfície do revestimento e pontos de corrosão que surgiram ainda nas primeiras 24h. O revestimento D também apresentou pontos de corrosão durante as 24h iniciais do teste. Este resultado pode ser atribuído a falta de homogeneidade da espessura do revestimento devido a operação manual da pistola de aspersão térmica HVOF.



Figura 5 – Aspecto do revestimento A após 400h em névoa salina. Os pontos de corrosão vermelha surgiram nas primeiras 24h do ensaio.

Os demais revestimentos aspergidos, assim como as amostras de cromo duro, não apresentaram alteração no seu aspecto visual nem sinais de corrosão vermelha no final de 400 horas, indicando uma excelente capacidade de proteção ao substrato.

4. CONCLUSÕES

Revestimentos depositados através da aspersão térmica HVOF possuem uma microestrutura bastante homogênea com porosidade extremamente baixa, reduzido nível de óxidos e ausência de defeitos na interface.

A microdureza dos revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF é superior ao do revestimento de cromo duro, com exceção do revestimento E, por se tratar de uma liga metálica designada para proteção contra corrosão.

Os revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF com dureza superior ao do cromo duro apresentam um desempenho em desgaste adesivo consideravelmente superior como poderia ser esperado pelos valores de microdureza. O revestimento D apresentou desempenho superior ao do cromo duro, apesar de possuir valores de dureza semelhantes, o que não pode ser explicado de maneira simplificada.

Os revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF possuem uma excelente capacidade de proteção ao substrato sem a necessidade da utilização de selantes, apresentando desempenho equivalente ao dos revestimentos de cromo duro em câmara de névoa salina. As amostras de revestimento A apresentaram manchas de coloração azul na superfície, bem como pontos de corrosão vermelha. O revestimento D também apresentou pontos de corrosão vermelha, que podem ser atribuídos a falta de espessura em algumas regiões do revestimento devido a aplicação manual.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MILLEN Jr, W. **Curso de Galvanoplastia**, 9ª edição, São Paulo: Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, 1995, p. 10.1-10.11.
2. PELLERIN, C.; BOOKER, S.M. **Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight**. Environmental Health Perspectives V.108, n.9, p. A402, set. 1996.
3. SCHELL, J.D.; RECHTSTEINER, M. Replacement of Chromium Electroplating Using Advanced Materials Technologies on Gas Turbine Engine Components. **American Electroplating and Surface Finishers Society Forum**, mar. 2000, Cincinnati, OH, USA.
4. NAVINSEK, B.; PANJAN, P.; MILOSEV, I. PVD Coating As An Environmentally Clean Alternative to Electroplating and Electroless Process. **Surface and Coatings Technology** V. 116-119, p.476-487, set. 1999.
5. UNITED STATES HARD CHROME ALTERNATIVES TEAM. **Validation of WC-Co HVOF Thermal Spray Coatings As A Replacement For Hard Chrome Plating On Aircraft Landing Gear Part 1: Materials Testing**. USA, novembro 2002, 187. Documento em formato .PDF disponível para download em <www.hcat.org>.
6. IRONS, G.; KRATOCHVIL, W.; SCHROEDER, M.; BROCK, C. Thermal Spray Alternatives for Electroplated Chromium. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE., 1996, Cincinnati, OH. **Proceedings...** Materials Park: ASM International, 1996. p. 39-47.
7. SARTWELL, B.; LEGG, K.; **Hard Chrome Alternatives Team – Tri Serice Validation of HVOF Thermal Spray as a Chrome Replacement for Aircraft**. Rowan Technology Group, 2001. Documento em formato .PDF disponível para download em <www.hcat.org>.
8. MYIOSHI, K. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications – Properties of Clean Surfaces: Adhesion, Friction and Wear**. Cleveland:National Aeronautics and Space Administration – Lewis Research Center, 1998. 52 p.
9. RABINOWICZ, E. **Friction and Wear of Materials**. Cambridge: John Wiley and Sons, Inc., 244 p.
10. JOINT SERVICE POLLUTION PREVENTION OPPORTUNITY HANDBOOK. **High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray**. Disponível em http://p2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/1_3.html.
11. KAWAKITA, J.; KURODA, S.; KODAMA, T. Evaluation of Through-Porosity of HVOF Sprayed Coatings. **Surface and Coatings Technology** V. 166, p. 17-23, mar 2003.

