

DESGASTE EROSIVO A FRIO E A QUENTE DE REVESTIMENTOS TERMICAMENTE ASPERGIDOS DO SISTEMA NiCr-Cr₃C₂

J. Vicenzi ⁽¹⁾, C. M. Marques ⁽¹⁾ e C.P. Bergmann ⁽¹⁾

(1) Departamento Engenharia de Materiais – PPGEM
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Osvaldo Aranha, 99/705C, Porto Alegre, Brasil.
E-mail: jvicenzi@ufrgs.br

RESUMO

Este trabalho avalia os mecanismos de desgaste erosivo a frio e a quente de revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂, 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) no cálculo da taxa volumétrica de desgaste erosivo. Os resultados obtidos foram associados às características microestruturais dos revestimentos como porosidade e proporção das fases. Os resultados mostraram que o desgaste erosivo dos revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂ depende fortemente da microestrutura formada quando da deposição. Por exemplo, para os revestimentos depositados por plasma spray (de maior porosidade, acima de 4%) o acréscimo de fase Cr₃C₂ aumenta a taxa de desgaste erosivo, exponencialmente. Do contrário, para os revestimentos depositados por HVOF (de menor porosidade, abaixo de 4%) o acréscimo de fase Cr₃C₂ diminui a taxa de desgaste erosivo, até o acréscimo de 70% desta fase. Quanto ao acréscimo de temperatura, constatou-se que este promove o aumento da plasticidade dos revestimentos e a modificação dos mecanismos de desgaste.

Palavras chave: revestimentos aspergidos, NiCr-Cr₃C₂, desgaste erosivo, oxidação, temperatura.

1. INTRODUÇÃO

A erosão, segundo diversos autores^[1, 2], ocorre devido ao choque cíclico de partículas sólidas com elevada dureza e velocidade, contra a superfície de um material. Os mecanismos envolvidos na remoção de material da superfície impactada por partículas sólidas, depende fortemente da magnitude das forças envolvidas durante o contato e as propriedades dos materiais envolvidos^[3]. Como resultado, o material tende a ser danificado, dependendo de suas características estruturais e propriedades a estas associadas. No caso de materiais frágeis, a fratura frágil é dominante, enquanto que em materiais dúcteis, prevalece o mecanismo de micro-corte e/ou fadiga por baixo ciclo. Em temperaturas elevadas, pode-se ter presente não apenas a degradação física do material (erosão), mas também a degradação química através da oxidação^[4].

A combinação de diferentes materiais a nível microestrutural propicia o surgimento de materiais com propriedades ímpares e desempenho em uso, não alcançadas pelos constituintes individuais. Com base nessa concepção, a utilização de revestimentos compósitos, pode aumentar a vida útil de um componente ou ainda permitir a operação em condições mais severas ao proteger a superfície contra a erosão^[5]. A idéia de um revestimento compósito de matriz metálica reforçado por particulados de alta dureza é uma consequência natural dos estudos envolvendo erosão de materiais. Os *cermets* (carbetos cerâmicos em matrizes metálicas) são os mais empregados, podendo ser citados: WC-Co, ligas *self-fluxing* a base de níquel (NiCrSiB), Cr₃C₂/TiC-Ni, CrMo, WC-Ni e Cr₃C₂-NiCr, entre outros. Para a aplicação destes revestimentos sobre componentes faz-se uso da Engenharia de Superfície, através de diferentes técnicas. Alguns pesquisadores^[6, 7] empregaram processos como *plasma spray*, *sputtering*, *detonation gun*, *electro-spark detonation* para obterem revestimentos protetores contra a erosão. Scrivani *et al.*^[8] citam ainda a técnica de *HVOF* (*High Velocity Oxygen Fuel*) para a obtenção de revestimentos muito duros e com excelente adesão e coesão. Revestimentos aplicados por arco *spray* também têm sido utilizados, porém, este tipo de técnica gera um revestimento com lamelas de tamanho grande e elevada porosidade, limitando seu desempenho^[9]. Entre os materiais com melhor desempenho quando submetidos à erosão, destacam-se os revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂. Esta tendência pode ser atribuída a sua estrutura lamelar fina, distribuição homogênea das fases duras, bem como a elevada microdureza dos revestimentos. Além disso, não se pode deixar de destacar que esta combinação de NiCr e Cr₃C₂ promove elevada resistência à oxidação e, pelo que se tem de

conhecimento da teoria, suportaria até temperaturas da ordem de 1200°C, porém na prática são usados até temperaturas de 800°C^[10]. Pesquisas sobre as diferentes combinações possíveis entre NiCr e Cr₃C₂, quanto ao teor de cada fase, mas também quanto ao tipo de microestrutura final do revestimento (o que está diretamente associado à técnica de aspersão utilizada) que conduzem a diferentes desempenhos quando submetidos ao ataque erosivo, tem sido propostas^[11]. Se for ainda considerado o efeito da temperatura na microestrutura dos revestimentos, tem-se então um conjunto de variáveis que aumentam a complexidade dos fenômenos que concorrem para a definição da resistência ao desgaste erosivo do material.

Neste contexto insere-se, então, este trabalho, ao investigar o desgaste erosivo em diferentes temperaturas entre 25°C e 800°C de revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂, obtidos por diferentes técnicas de aspersão térmica (plasma *spray* e *HVOF*). Pretende-se, assim, contribuir para o entendimento dos possíveis mecanismos que atuam e levam à degradação dos materiais em função de sua microestrutura.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram investigados 8 revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂ aplicados por *HVOF* e plasma *spray* sobre um substrato de aço inoxidável 310. A denominação dos revestimentos, bem como as características dos mesmos é apresentada na Tabela 1. Como erodente no processo de desgaste utilizou-se alumina eletrofundida marrom, com tamanho médio de partículas de aproximadamente 184µm e forma irregular. O equipamento desenvolvido para simular a erosão em materiais está baseado na norma ASTM G-76. A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático deste^[12]. 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, descontando o ganho de massa devido a incrustação de partículas erodentes e a oxidação dos revestimentos, neste último caso, apenas para temperaturas de 600°C e 800°C. Os parâmetros utilizados na erosão foram velocidade de 50±1,3m/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, área superficial específica, microdureza de topo, análise microestrutural por microscopia ótica (Olympus - BXS1M) e MEV com microsonda EDS (JEOLL - JSM-5800) e a oxidação dos revestimentos (termogravimetria: Mettler).

Tabela 1 – Nomenclatura e propriedades dos revestimentos.

Aspersão	Nomenclatura*	Composição	Porosidade (%) ¹	ASE** (m ² /g) ²	Dureza (HV) ³
<i>HVOF</i>	NiCr _{0,5%}	100% NiCr	0,48	41±3	386,6±24,8
	NiCr35CrC _{3%}	65% NiCr e 35% Cr ₃ C ₂	2,87	35±3	819,0±50,4
	NiCr70CrC _{3%}	30% NiCr e 70% Cr ₃ C ₂	3,3	27±4	947,2±65,6
	NiCr75CrC _{1,5%}	25% NiCr e 75% Cr ₃ C ₂	1,47	57±4	913,4±42,1
Plasma <i>spray</i>	NiCr _{9%}	100% NiCr	8,6	71±4	257,5±17,9
	NiCr35CrC _{29%}	65% NiCr e 35% Cr ₃ C ₂	29,2	100±5	554,6±86,9
	NiCr70CrC _{31%}	30% NiCr e 70% Cr ₃ C ₂	31,1	43±3	636,6±60,3
	CrC _{28%}	100% Cr ₃ C ₂	27,6	83±4	444,3±43,1

*O número subscrito na nomenclatura dos revestimentos refere-se a porosidade dos mesmos, **ASE: área superficial específica, 1 – obtida por análise de imagem, 2 – determinada pelo método BET, 3 – determinada pela microdentação Vickers, durante 30s e peso de 1Kg.

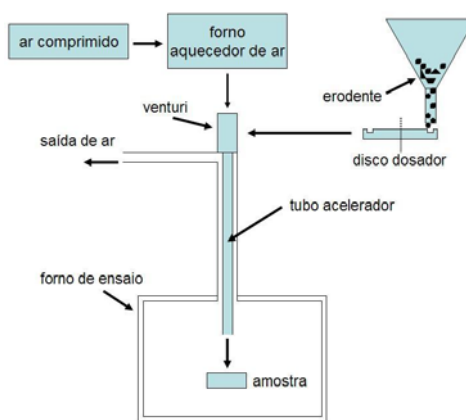


Figura 1: Diagrama do equipamento de desgaste erosivo, segundo Marques^[12].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Erosão dos Revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂ à temperatura ambiente

A Figura 2 apresenta a taxa de erosão volumétrica em função da porosidade dos revestimentos, parametrizada pelo ângulo de ataque e percentual de Cr₃C₂ no sistema NiCr-Cr₃C₂. A partir desta figura é possível constatar uma forte tendência de aumento da taxa de erosão com o acréscimo da porosidade, de forma exponencial, destacando-se os revestimentos aspergidos por *HVOF* (de menor porosidade – apresentados no detalhe da Figura 2) dos aspergidos por plasma *spray* (de maior porosidade). Analisando-se os conjuntos de revestimentos obtidos pela mesma técnica de aspersão, pode-se separar os revestimentos:

- Plasma *spray*: pode-se avaliar a influência da fase cerâmica e da porosidade. Por exemplo, o acréscimo de 35% de Cr₃C₂ na matriz de NiCr (NiCr35CrC_{29%}) aumenta a taxa de erosão em até 14 vezes para o ângulo de ataque de 90° e 4 vezes para ângulo de 30°, o que sugere uma forte influência da porosidade na susceptibilidade ao ataque erosivo. Pode-se supor que a porosidade diminui os pontos de contato entre as lamelas, facilitando o desprendimento do material durante a erosão. Além disso, é possível que haja uma mudança do mecanismo de desgaste erosivo com o acréscimo da fase cerâmica, pois a erosão frágil parece estar predominando, devido à maior taxa de desgaste na ordem 30°, 45°, 60° e 90°. O acréscimo ainda maior de Cr₃C₂, ou seja, 70% na matriz de NiCr (NiCr70CrC_{31%}), implica na maior taxa de desgaste para ângulo de ataque de 90°. Sob este aspecto, pode-se observar que provavelmente a taxa de desgaste aumentou com o acréscimo da fase Cr₃C₂, supostamente devido à fragilização da microestrutura com uma maior quantidade de fase cerâmica. Esta questão, pode ser investigada através da análise comparativa da microestrutura dos revestimentos após a erosão a 30° e a 90° (Figura 3 – plasma *spray*), por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da análise da Figura 3 – plasma *spray*, evidencia-se que o acréscimo de fase Cr₃C₂ torna o desgaste erosivo dos revestimentos com caráter mais frágil. Nota-se que na temperatura ambiente prevalecem mecanismos de desgaste frágeis (presença de muitas trincas e cantos vivos). Além disso, não é possível observar a presença de *platelets* ou mecanismos de corte. No caso do revestimento puramente cerâmico (CrC_{28%}), pode-se observar que a superfície deste após a erosão na temperatura ambiente apresenta algumas trincas e a superfície bastante angulosa, semelhante às superfícies apresentadas na literatura^[13].

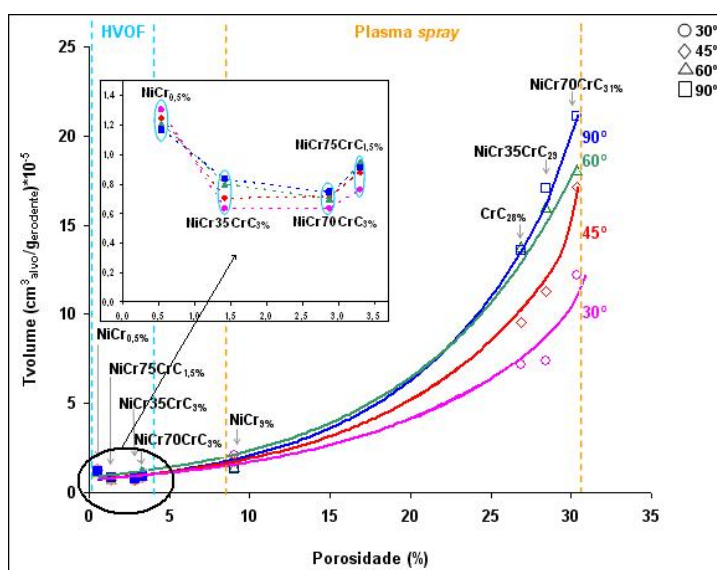


Figura 2 – Variação da taxa de erosão, em perda de volume por massa de erodente impactada, em função da porosidade e parametrizada pelo ângulo de ataque do erodente e tipo de revestimento.

- HVOF: os revestimentos com porosidade inferior a 4% apresentaram um comportamento diferenciado. Alguns autores^[1, 14] já observaram que a porosidade média ou elevada (maior que 5%) dos revestimentos com dureza similar, mas obtidos por técnicas de aspersão diferenciadas, pode modificar a resistência ao desgaste em mais de uma ordem de grandeza. No destaque da Figura 2 apresenta-se os dados de HVOF em uma escala aumentada para observar a influência da porosidade. Neste detalhe, nota-se que o aumento do teor de carbeto no revestimento, diminui a taxa de erosão na temperatura ambiente, até o acréscimo de 70% de Cr₃C₂, além disso, a taxa de erosão não parece ser influenciada significativamente pela porosidade. De fato, o revestimento de menor porosidade (NiCr_{0,5%}) apresentou a maior taxa de erosão, enquanto que revestimentos de porosidades similares apresentaram diferentes taxas de erosão. A taxa de erosão atinge os

menores valores para incrementos de 70% de Cr_3C_2 ao NiCr. Nota-se ainda no detalhe da Figura 2 uma mudança no ângulo de ataque em que ocorre o maior desgaste de 30 para 90°, logo é de se supor que haja uma intensificação do caráter frágil na erosão dos revestimentos a partir do acréscimo de fase cerâmica. Este fato está de acordo com a microestrutura da superfície desgastada dos revestimentos (Figura 3 – *HVOF*), nas quais se constata que o acréscimo de fase Cr_3C_2 pode tornar o desgaste erosivo dos revestimentos com caráter mais frágil, para acréscimos superiores a 35% de Cr_3C_2 , e assim mesmo, os indícios de desgaste por mecanismos frágeis são muito menos evidentes que nos revestimentos obtidos por plasma *spray*.

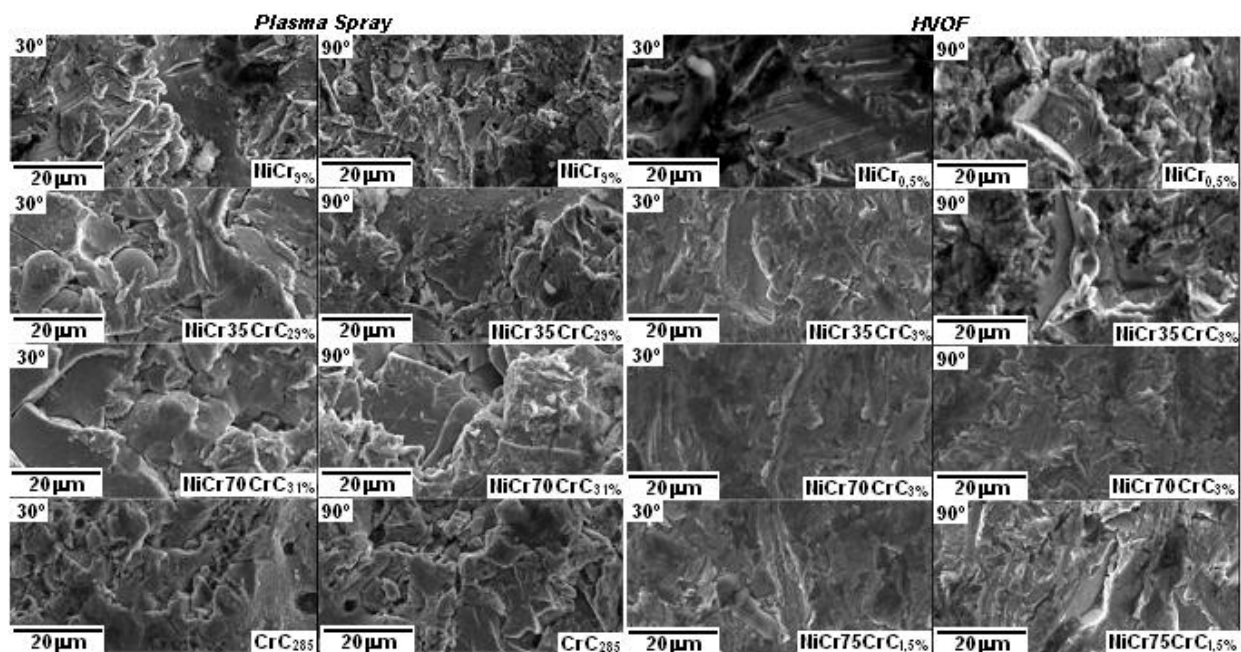


Figura 3 – Micrografias da superfície dos revestimentos obtidos por plasma *spray* e por *HVOF* após a erosão na temperatura ambiente nos ângulos de ataque de 30° e 90°.

3.2 Erosão a quente dos Revestimentos do sistema NiCr- Cr_3C_2

O aumento da temperatura durante a erosão causa a oxidação dos revestimentos, mensurada a partir do ganho de massa. Nos revestimentos obtidos por plasma *spray* verifica-se que a taxa de oxidação cresce com o teor de Cr_3C_2 na matriz metálica. Já, nos revestimentos obtidos por *HVOF* constatou-se o acréscimo de oxidação com o aumento da porosidade. O comportamento dos revestimentos quanto à intensidade da taxa de erosão em função da temperatura e do ângulo de ataque é apresentado na Figura 4.

- *Plasma spray*: O gráfico da Figura 4a apresenta a taxa de erosão em função do ângulo de ataque parametrizado pelo tipo de revestimento e temperatura. Observa-se que o acréscimo de temperatura de 25°C a 400°C atua no sentido de diminuir a taxa de desgaste erosivo para qualquer revestimento analisado. Esta queda apresenta-se mais acentuada para o revestimento com maior quantidade de fase Cr_3C_2 . Resultados similares foram obtidos por^[15]. Em relação aos ângulos de ataque observa-se uma maior queda para o ângulo de 90° em comparação ao de 30°. Assim, pode-se supor que, com o aumento da temperatura, esteja havendo para os revestimentos com fase metálica, um aumento da ductilidade, tornando a taxa de erosão maior para ângulos menores em relação à normal, como descrito por^[16]. Para o revestimento apenas cerâmico ($\text{CrC}_{28\%}$), o maior desgaste ocorre para o ângulo de ataque de 90°. O revestimento de NiCr_{9%} apresentou a menor taxa de desgaste erosivo para qualquer temperatura de ensaio, o que pode estar relacionado à porosidade dos revestimentos ou, nas temperaturas superiores a 400°C, à oxidação do revestimento.

- *HVOF*: A partir da Figura 4b foi possível observar que o acréscimo de Cr_3C_2 diminui o caráter dúctil de erosão, sendo mais evidente na temperatura de 800°C. Constata-se a mudança de comportamento, observando-se que para o revestimento NiCr_{0,5%}, para qualquer temperatura de ensaio, o acréscimo do ângulo de ataque diminui a taxa de desgaste erosivo. Já, para os revestimentos com 70 e 75% de Cr_3C_2 , nota-se que nos ângulos de ataque de 45°, 60° e 90° há um acréscimo da taxa de desgaste erosivo, deixando as curvas similares ao desgaste de materiais cerâmicos, a 400°C, e mais evidente a 800°C. De fato, segundo^[17], a resistência à erosão de *cermets* depende, além do ângulo de ataque, da quantidade de carbeto inseridos na matriz. Estes autores observaram que, via-de-regra, o aumento da concentração de carbeto e do ângulo de ataque aumenta a resistência à erosão a temperatura ambiente. Em temperaturas elevadas, Kulu *et al.*^[2]

verificaram que a taxa de desgaste diminui com o aumento da dureza do revestimento, em ambos, baixo e elevado ângulo de ataque. O mecanismo de desgaste dos revestimentos em temperatura elevada difere daqueles à temperatura ambiente. No caso deste trabalho, para o ângulo de 30°C, o acréscimo de Cr_3C_2 diminui a taxa de erosão, o que é acentuado com o aumento da temperatura de ensaio e da fase. Para o ângulo de ataque de 90°, são verificados comportamentos distintos em função da temperatura, provavelmente, devido à influência da oxidação que concorreria para modificar os mecanismos de desgaste.

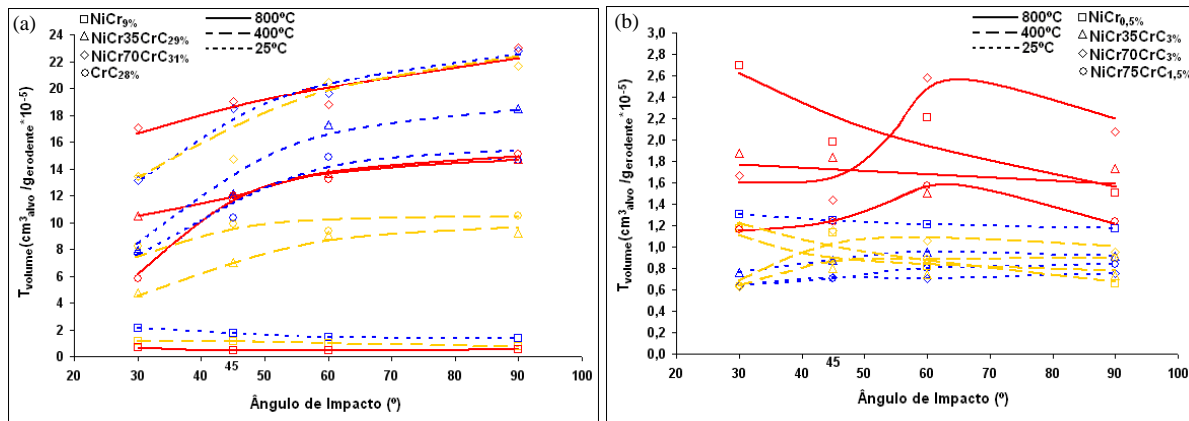


Figura 4 – Variação da taxa de erosão em volume em função do ângulo de ataque do erodente, parametrizados pela temperatura e tipo dos revestimentos depositados por (a) plasma *spray* e (b) *HVOF*.

Para verificar indícios dos mecanismos atuantes no desgaste erosivo dos revestimentos em temperaturas elevadas, analisou-se a microestrutura após a erosão na temperatura de 800°C para os revestimentos obtidos por plasma *spray* e *HVOF* (Figura 5). Pela a análise da Figura 5 – plasma *spray*, constata-se que apenas no revestimento NiCr_{9%} a temperatura aumentou a plasticidade do mesmo. Para os demais revestimentos o acréscimo de fase Cr_3C_2 torna-os gradativamente mais frágeis em ângulos de ataque de 90°. Já em 30°, observa-se a presença de mecanismos de corte no revestimento com 35% de Cr_3C_2 . O acréscimo de 70% de fase cerâmica conduziu o revestimento a um desgaste tipicamente frágil, apesar do acréscimo de temperatura, conforme^[13]. A partir da análise da Figura 5 – *HVOF* observa-se em 800°C há presença da possível oxidação dos revestimentos e indícios de mecanismos de erosão dúcteis até o acréscimo de 35% de Cr_3C_2 . O acréscimo de 70% e 75% de Cr_3C_2 não modifica a morfologia dos revestimentos erodidos a 30° (caracteristicamente dúctil), e em 90°, nota-se a presença de alguns cantos vivos.

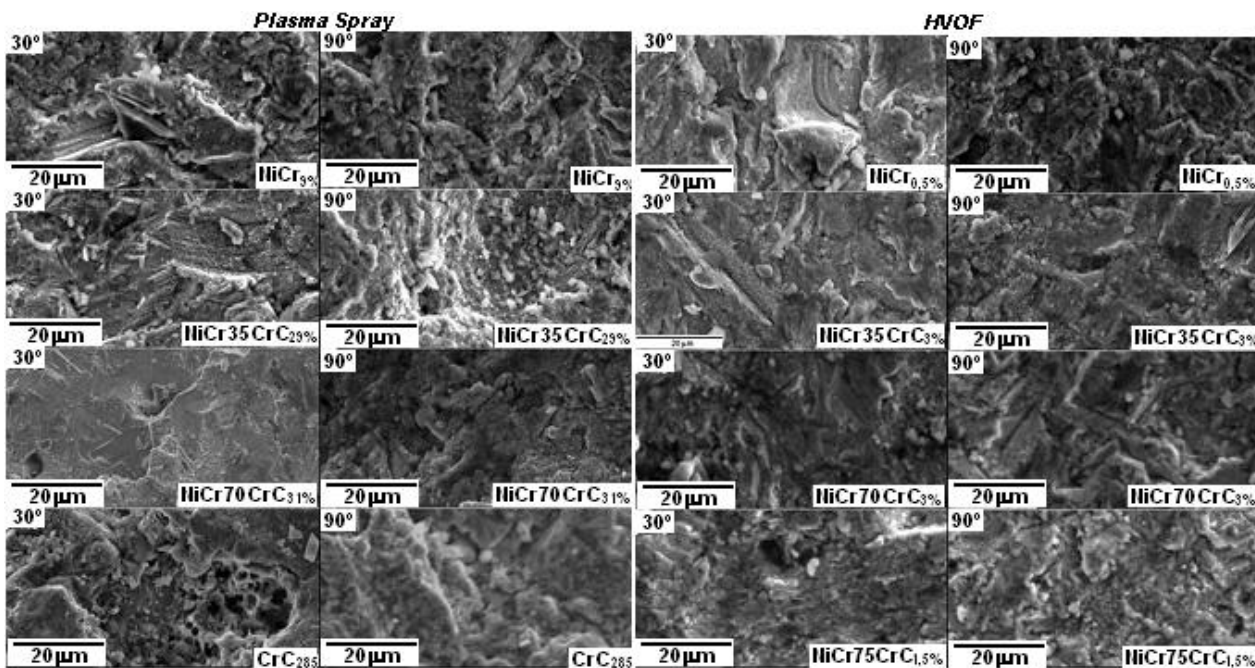


Figura 5 – Micrografias da superfície dos revestimentos obtidos por plasma *spray* e por *HVOF* após a erosão na temperatura de 800°C nos ângulos de ataque de 30° e 90°.

4. CONCLUSÕES

A partir da pesquisa realizada pode-se inferir que a resistência à erosão dos revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂ depende de fatores microestruturais (natureza – metálica/cerâmica/poros, proporção das fases presentes) e de variáveis operacionais como, por exemplo, ângulo de ataque do erodente e temperatura de ensaio. Os fenômenos atuantes, combinados ou não, são dependentes da temperatura, como por exemplo, a incrustação de partículas erodentes e reações com oxigênio (formação de óxidos). Na temperatura ambiente, para os revestimentos depositados por plasma spray (de maior porosidade, acima de 4%) o acréscimo de fase Cr₃C₂ aumenta a taxa de desgaste erosivo, exponencialmente. Do contrário, para os revestimentos depositados por HVOF (de menor porosidade, abaixo de 4%) o acréscimo de fase Cr₃C₂ diminui a taxa de desgaste erosivo, até o acréscimo de 70% desta fase. Quanto ao acréscimo de temperatura, constatou-se que este promove o aumento da plasticidade dos revestimentos e a modificação dos mecanismos de desgaste. Além disso, em presença de oxidação prevalecem mecanismos de erosão-oxidação, devido a formação de óxido descontínuo nos revestimentos.

REFERÊNCIAS

1. KULU, P. The Abrasive Erosion Resistance of Powder Coatings, **J. Tribologia: Finnish J. Tribology**, v. 4, p. 12 - 25, 1989.
2. KULU, P.; HUSSAINOVA, I.; VEINTHAL, R. Solid particle erosion of thermal sprayed coatings. **Wear**, v. 258, p. 488 – 496, 2005.
3. VICENZI, J. *et al.* HVOF-coatings against high temperature erosion [~300 °C] by coal fly ash in thermoelectric power plant. **Materials and Design**, p. 236 – 242, 2006.
4. KUNIOSHI, C.T.; CORREA, O.V.; RAMANATHAN, L.V. Comportamento de oxidação e erosão-oxidação de revestimentos HVOF a base de NiCr. **XVI CBECIMAT**, Porto Alegre, Brasil, p. 1 -16, 2004.
5. LEVY A.V; WANG, B.Q. Erosion of hard material coating systems. **Wear** 121, p. 325–346, 1988.
6. TABAKOFF, W. Experimental study on the effects of specimen sizes on erosion. **Wear**, v. 86, p. 65 – 72, 1983.
7. SHANOV, V., TABAKOFF, W. Erosion resistance of coatings for metal protection at elevated temperatures. **Surface Coating Technology**, p. 88–93, 1996.
8. 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.
9. WANG, B. Q.; SEITZ, M. W. Comparison in erosion behavior of iron –based coatings sprayed by three different arc-spray processes. **Wear**, p. 755 -761, 2001.
10. 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.
11. VICENZI, J., **Relação entre microestrutura e erosão [a frio e a quente] de revestimentos NiCr-Cr₃C₂ obtidos por aspersão térmica**. 2007. Tese [Doutorado], PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
12. 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.
13. SHIPWAY, P. H.; HUTCHINGS, I. M. The role of particle properties in the erosion of brittle materials. **Wear**, v. 193, p. 105 – 113, 1996.
14. KULU, P.; PIHL, T. Selection Criteria for Wear Resistant Powder Coatings Under Extreme Erosive Wear Conditions. **Journal of Thermal Spray Technology** - ASM International, v. 11, p. 517-522, 2002
15. WANG, B. Q.; VERSTAK, A. Elevated temperature erosion of HVOF Cr₃C₂/TiC–NiCrMo cermet coating. **Wear**, v. 233 - 235, p. 342 – 351, 1999.
16. HUTCHINGS, I. M. Deformation of metal surfaces by the oblique impact of square plates. **International Journal of Mechanical Science**, v. 19, p. 45 - 52, 1977.
17. HAWTHORNE, H. M. *et al.* Comparison of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings. **Wear**, v. 225 - 229, p. 825 - 834, 1999.