

RESISTÊNCIA À CORROSÃO E VELOCIDADE DE DESGASTE DE REVESTIMENTOS DE WC-CoCr ASPERGIDOS NA LIGA DE AA7050T7 EM MEIO DE NaCl 3,5 %.

M.Magnani^(a*), P.H.Suegama^(b), C.S.Fugivara^(a), J. M. Guilemany^(c), A. V. Benedetti^(a)

*e-mail: mmagnani@iq.unesp.br

^aInstituto de Química da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Depto Físico-Química CP.355 14801-970 Araraquara, SP, Brasil

^bDepartamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Luciano Gualberto, trav. 3 nº 380, 05508-900 - São Paulo - SP

^cCPT Thermal Spray Centre, Materials Engineering, Dept. Enginyeria Química i Metallúrgia, Universitat de Barcelona, C/Marti´ i Franqués 1, E-08028 Barcelona, Spain.

RESUMO

A resistência à corrosão de revestimentos de WC-CoCr aspergidos em 10, 15 e 20 camadas (W10,15 e W20) por HVOF sobre uma liga AA7050 foi avaliada utilizando medidas de potencial em circuito aberto, espectroscopia de impedância e curvas de polarização. A caracterização estrutural foi feita por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. O comportamento frente ao desgaste abrasivo e de fricção foi analisado pelos ensaios de Rubber-Weel e Ball-on-Disk respectivamente. A amostra W10 foi a que apresentou maior resistência à corrosão. Todas as amostras apresentaram um mesmo comportamento frente ao desgaste abrasivo e os valores das velocidades de desgaste foram dez vezes menores que para a liga AA7050. Os valores dos coeficientes de fricção para os revestimentos foram aproximadamente os mesmos e menores do que o valor obtido para a liga, que por ser mais mole produz maior adesão com a bola de metal duro.

Palavras-chave: Resistência a corrosão, HVOF, desgaste, WC-CoCr, alumínio.

INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio da série 7XXX, especificamente da série 7050, são muito utilizadas nas indústrias aeronáuticas ^{1,2}. Mas as ligas de alumínio exibem baixa resistência a corrosão em altas temperaturas como também pobres propriedades tribológicas (baixa dureza e baixa resistência a fricção e abrasão) ^{3,4}. Assim, uma alternativa para melhorar essas propriedades é a aplicação de revestimentos metálico-cerâmicos pela técnica de aspersão térmica.

A técnica de aspersão térmica a alta velocidade (HVOF) exibe uma combinação de gás combustível (hidrogênio, propileno, kerosene, etc) com oxigênio gerando um jato de exaustão de alta velocidade ⁵.

Revestimentos de WC-Co são muito utilizados em indústrias para aplicações que requerem especialmente a abrasão, corrosão, erosão e proteção ao desgaste ⁶⁻⁸. Revestimentos de WC-CoCr são utilizados como alternativa na substituição do cromo duro⁹. Partícula dura de WC dentro do revestimento tem como objetivo aumentar a dureza e resistência ao desgaste, enquanto que o metal protetor (CoCr, Ni or Co) fornece a rugosidade necessária ao revestimento⁹. A qualidade dos revestimentos produzidos pela técnica de HVOF depende de várias variáveis como: forma, tamanho e distribuição das partículas do pó; proporção do gás combustível; distância da pistola, fluxo do gás e a velocidade de deslocamento da pistola. Esses parâmetros, como também a porosidade, número de trincas e partículas fundidas ou não, apresentam uma alta influência no comportamento eletroquímico dos revestimentos de aspersão térmica ^{5, 10-12}.

A deposição da partícula no substrato ou próximo à superfície do revestimento, dissipa o calor dos “splats” dentro da superfície, que é acompanhado por um encolhimento dos “splats” devido à mudança de temperatura e a transição de fase durante a solidificação. Simultaneamente o substrato expande porque aumenta a temperatura. Esses efeitos levam a solidificação e a tensão de tempera, podendo ocorrer delaminação do revestimento próximo à superfície do substrato. A compensação de temperatura entre revestimento e substrato depende da condutividade térmica do material e as diferentes propriedades termofísicas do revestimento metálico ou cerâmico e o substrato (metal leve) causam diferentes gradientes de expansão. Assim, mudanças térmicas levam a tensão residual. Durante o período de resfriamento do componente, a alta contração do substrato

(metal leve) causa tensão térmica compressiva no revestimento, no caso do revestimento cerâmico, devido ao seu baixo valor do coeficiente de expansão térmica. Essa tensão térmica compressiva pode causar delaminação do revestimento na interface ou no próprio revestimento (entre camadas) ³.

Assim, a qualidade dos revestimentos produzidos por HVOF depende de vários parâmetros como: composição química, forma, tamanho e densidade das partículas do pó, parâmetros de aspersão (gases, distancia de aspersão, raio, velocidade do gás, e número de passadas), que necessitam ser otimizadas⁵.

Nesse trabalho, estudou-se a resistência a corrosão e propriedades mecânicas de revestimentos de WC-CoCr depositados em uma liga de alumínio AA7050 com diferentes números de passadas (10, 15 e 20). A resistência ao desgaste a fricção e abrasão foram analisados por ensaios de Ball-on-Disk e Rubber-Wheel respectivamente e a resistência a corrosão por medidas de potencial em circuito aberto, espectroscopia de impedância e curvas de polarização.

MATERIAL E MÉTODO

A aspersão do pó foi realizada com um sistema de aspersão térmica a alta velocidade Diamond Jet Hybrid DJH-2700 da SULZER METCO de terceira geração. Todos os substratos sofreram um tratamento prévio à aspersão que consistiu de imersão em acetona e um posterior jateamento com alumina, que dá ao substrato uma rugosidade média da ordem de 5 μm para que ocorra a ancoragem mecânica do revestimento aspergido. Como material de partida para a obtenção dos diferentes revestimentos por aspersão térmica a alta velocidade foi utilizado o pó DIAMALLOY 5844 (86%WC-10%Co4Cr). As diferentes condições de aspersão estão apresentadas na Tabela I, sendo (d) a distância entre a pistola de aspersão do pó e (v) a velocidade de deslocamento da pistola em relação a um ponto do substrato, com d fixo. Os gases oxigênio e propileno foram utilizados na aspersão.

A caracterização estrutural dos revestimentos por microscopia óptica foi realizada com um equipamento modelo Olympus BH2-UMA acoplado a uma câmera de captura digital Popalroid. Após a caracterização por MO, a amostra foi colocada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL 5310. O equipamento dispõe de um detector JEOL de elétrons secundários e um detector ROBINSON de elétrons retrodifundidos o qual permite a diferenciação de fases com diferenças de

número atômico de 0,003. As imagens são capturadas de forma digital mediante a utilização do software Semafore, através da técnica de MEV.

Tabela I. Condições de aspersão térmica do pó WC-CoCr (diamalloy 5844).

Amostra	v/mms ⁻¹	Número de camadas	O ₂ /Lmin ⁻¹	Distância/ mm	Alimentação do pó/ gmin ⁻¹	C ₃ H ₆ /Lmin ⁻¹
W10	500	10	253	250	38	77
W15	500	15	253	250	38	77
W20	500	20	253	250	38	77

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Também foi medido o potencial em circuito aberto (E_{OCP}). As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato-galvanostato EG&G/PAR 273A controlado pelos programas Softcorr M352W ou o software analítico M270. Foi utilizado também o potenciostato/galvanostato MQPG-01 controlado pela interface MQI12/8PCC e um microcomputador IBM-486 e um analisador em frequência Solartron 1255. As medidas de impedância eletroquímica foram controladas pelo programa M398.

Os experimentos de potencial de circuito aberto foram realizados em solução aquosa não agitada e arejada contendo NaCl 3,5% à temperatura ambiente. As curvas de polarização foram obtidas após estabilização do potencial em circuito aberto, a uma velocidade de varredura de 0,166 mV s⁻¹ e os intervalos de potenciais foram de $\eta = -0,150$ V a $\eta = +0,350$ V/ E_{OCP} .

As medidas de EIS foram realizadas aplicando o E_{OCP} após estabilização do potencial do eletrodo em solução. O intervalo de frequências foi de 50 kHz a 10 mHz com amplitude de 10 mV rms e 7 pontos por década, em solução não agitada de NaCl 3,5%.

Para a avaliação da resistência à fricção e a abrasão dos revestimentos e da liga de alumínio foi aplicado o método descrito pela norma ASTM G99-90 e ASTM G65-91, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pó avaliado foi de WC-CoCr, que é composto de partículas aglomeradas e sintetizadas, com tamanho de partículas de $45 \pm 11 \mu\text{m}$. Partículas de WC estão bem distribuídas na matriz de Co-Cr e tem um tamanho médio de $1 \mu\text{m}$ (Fig 1).

O estudo de difração de raio-X mostrou cristalinidade e as fases: WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e Cr (Fig. 2a), e para os revestimentos aspergidos: WC, W_2C , CoO, W and $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ (Fig 2b).

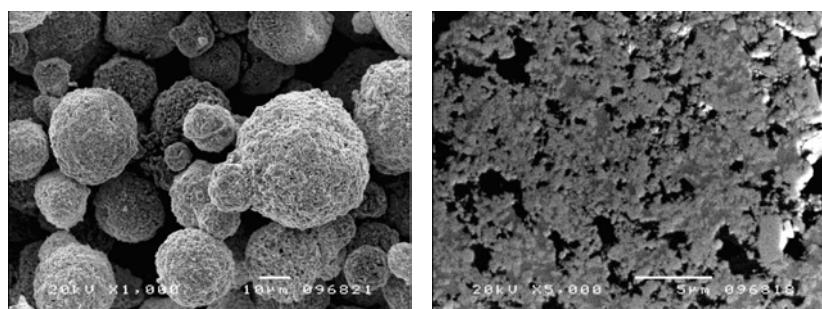


Figura 1: Pó de WC-CoCr (a) morfologia tridimensional, (b) seção transversal.

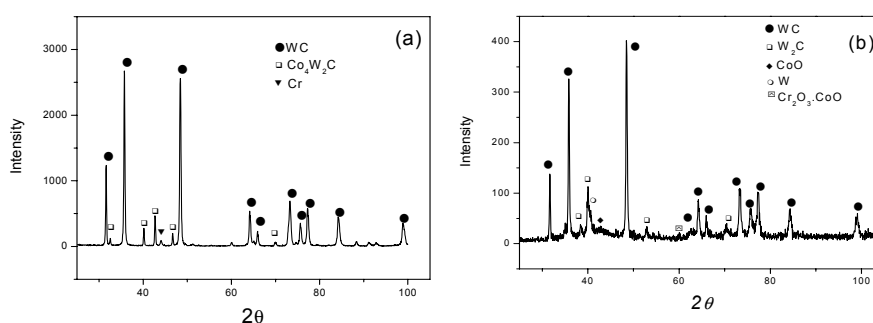


Figura 2: Difrátogramas de raio X para o pó WC-CoCr (a) e as amostras revestidas (b).

As imagens de SEM para as amostras W10, 15 and 20 estão apresentadas nas Figuras 3-5. O revestimento para a amostra WC10 está bem compactado pois em 30 horas de imersão em solução de 3,5% NaCl, não foram suficientes para promover o descolamento do revestimento da liga de alumínio e nem do revestimento entre camadas, já os revestimentos W15 e W20 (Figs) não estão bem compactados, pois houve o descolamento do revestimento entre as camadas, próximo, mas não na interface revestimento/liga AA7050. Esse comportamento sugere a existência de um excesso de tensão térmica, gerada durante a aspersão, nas proximidades da

interface revestimento/substrato nas amostras W15 e W20, o que facilitaria a ruptura entre as camadas, assistida pelo eletrólito.

O excesso de tensão pode estar associado à espessura do revestimento aplicado sobre um substrato de baixa dureza e ponto de fusão em relação ao revestimento. O excesso de tensão proveniente da aspensão do revestimento e/ou as tensões desenvolvidas no momento do corte da amostra levaram também à formação de trincas nessas amostras, facilitando a penetração do eletrólito até o substrato. Como o revestimento é mais nobre que o substrato, se formará um par galvânico que facilita a corrosão do substrato, promovendo o descolamento do revestimento. Porém, se o revestimento for muito espesso, as tensões dentro do revestimento, acumuladas durante sua formação devido à diferença nos coeficientes de dilatação térmica do substrato, revestimento e entre as camadas já projetadas e as a serem projetadas, também farão o revestimento descolar ou trincar. Observa-se que o número de trincas é muito maior para a amostra W20.

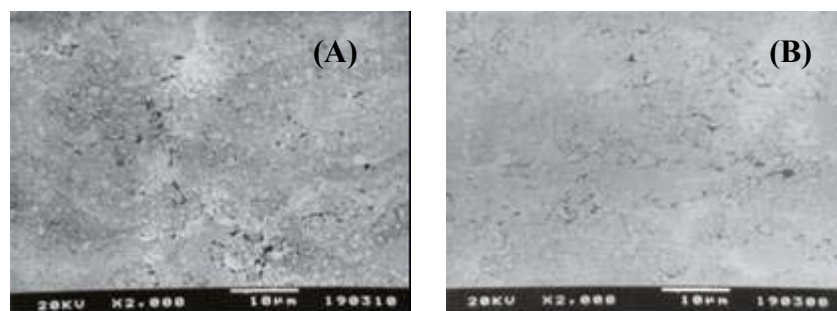


Figura 3: Imagens de SEM para a amostra W10 antes da imersão (a) e após 26 horas em solução aerada de 3.5% NaCl (b).

O potencial de circuito aberto foi medido durante 26 horas de imersão em uma solução de 3.5% NaCl para todas as amostras. Observa-se, pela Fig 6, que para todas as amostras há um aumento do potencial nos tempos iniciais e após 10 horas de imersão, o valor de E_{OC} começa a cair. Mas para a amostra W10 apresenta uma inclinação alta até 11 horas e depois desse o tempo, o potencial continua aumentando, mas com uma menor inclinação, que pode ser devido a formação de óxidos no revestimento. Depois de 26 horas o valor de E_{OC} é igual a -0,48V.

Para as amostras W15 e W20 a estabilização do potencial ocorre em valores menores que a da liga de alumínio, sugerindo que a área do substrato atacada pelo eletrólito apresenta pites e esse potencial de circuito aberto reflete mais os

potenciais de pite. Essa penetração é facilitada pela presença de trincas e delaminação do revestimento entre as camadas (Figura 4-5).

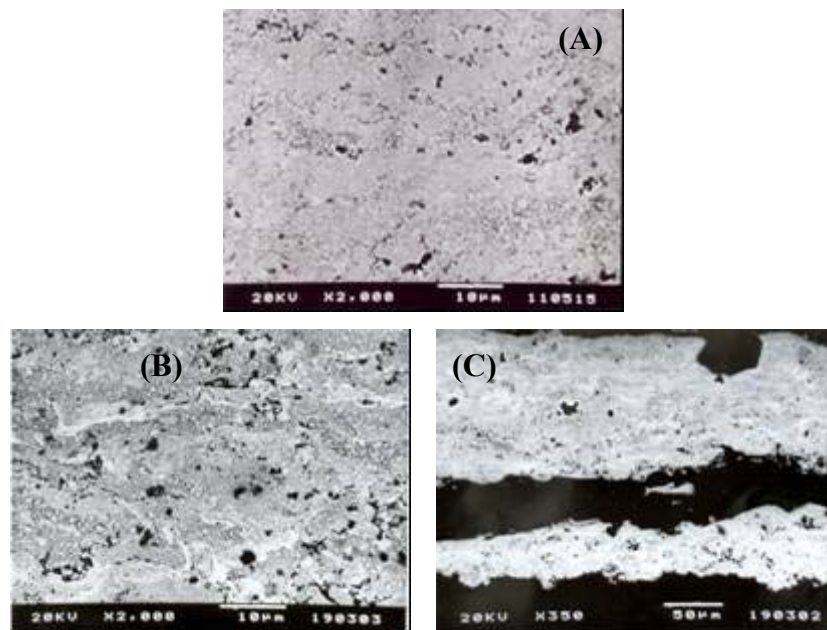


Figura 4. Imagens de SEM para a amostra W15 antes da imersão (a) e após 26 horas em solução aerada de 3.5% NaCl (b).

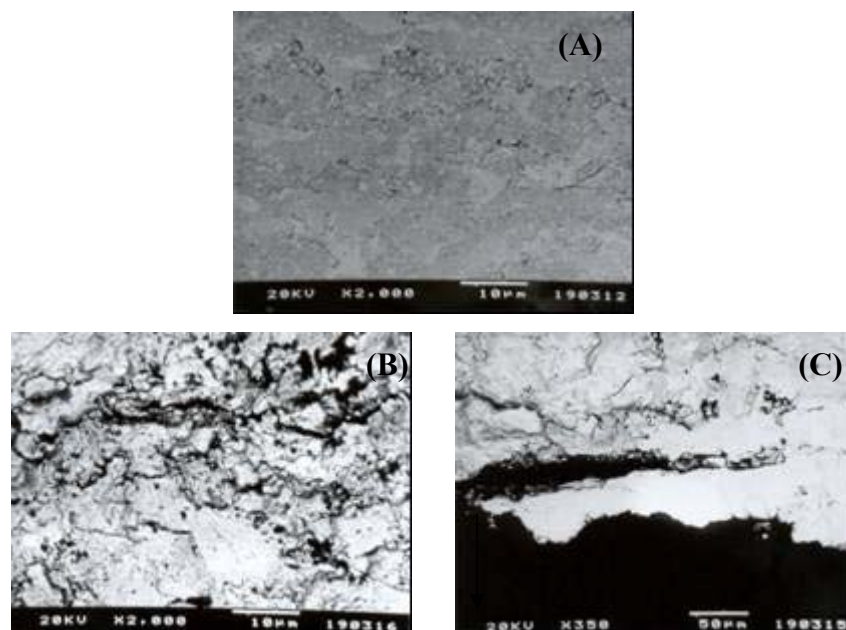


Figura 5. Imagens de SEM para a amostra W20 antes da imersão (a) e após 26 horas em solução aerada de 3.5% NaCl (b).

Após a estabilização do potencial de circuito aberto foram obtidos os diagramas de impedância para as amostras W10, W15 e W20 (Figs 7). O gráfico de

Nyquist (Fig 8a) para a amostra W10 apresenta um semicírculo capacitivo muito maior que para as amostras W15 e W20, indicando que a amostra W10 apresenta uma impedância total muito maior que às demais amostras, assim, essa amostra possui uma maior resistência ao ataque eletroquímico. Isso também é confirmado pelo gráfico de Bode (Fig 7b), onde $\log z$ em baixa frequência é maior para amostra W10 que para as demais amostras. No diagrama Bode-Ângulo de fase foi observado 2 constantes para todas as amostras, a primeira constante (a altas frequências) deve estar relacionada com o revestimento e a segunda (a baixa frequência) com o substrato.

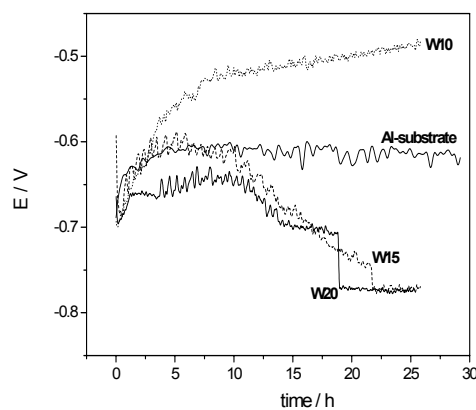


Figura 6. Potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras W10, W15, W20 e AA7050 em solução de NaCl 3.5% a 25 °C.

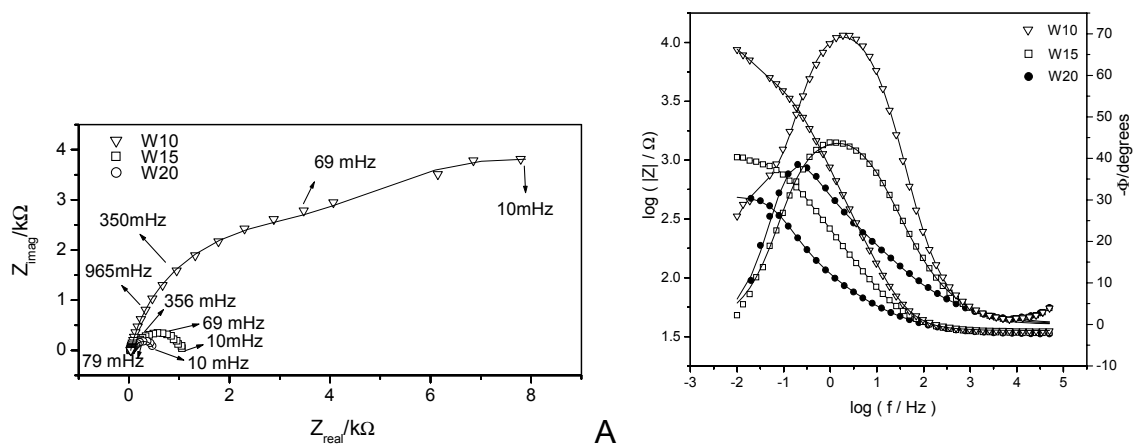


Figura 7: Diagrama experimental e simulado para as amostras W10, W15 and W20 em 3.5% NaCl: (A)Gráfico de Nyquist e (B) Bode, $\log |Z|$ e $-\phi$ vs. $\log(f)$.

O ângulo de fase máximo para as amostras W10, W15 e W20 são 69,44 e 38 graus, respectivamente, indicando que a amostra W10 apresenta um

comportamento mais capacitivo do que as outras amostras, devido a essa amostra apresentar a presença de menos poros e trincas no revestimento

Após as medidas de impedância eletroquímica, esperou-se o potencial estabilizar-se novamente para realizar as medidas de polarização. O tratamento da curva de Tafel foi feito pelo método da regressão linear, com intuito de usar os parâmetros de Tafel do substrato e das amostras W10, 15 e 20, para efeito de comparação e não para obter informação mecânica. Os parâmetros de Tafel estão na Tabela II.

A curva de polarização (Fig 8) para a amostra W10 apresentou um potencial de corrosão maior que para as demais amostras e para o substrato, e uma corrente de corrosão menor. A corrente de corrosão aumentou na seguinte ordem: W10 < AA7050 < W15 < W20, o que sugere que nesse revestimento as condições de aspensão associada à menor espessura do revestimento não produziram menor tensão residual, resultando em uma melhor qualidade do produto. O valor de Ba é maior para a amostra W10 e menor para o substrato e o Bc é menor para a amostra W20 e maior para o substrato, sugerindo que o processo de ataque ao revestimento é diferente daquela do substrato.

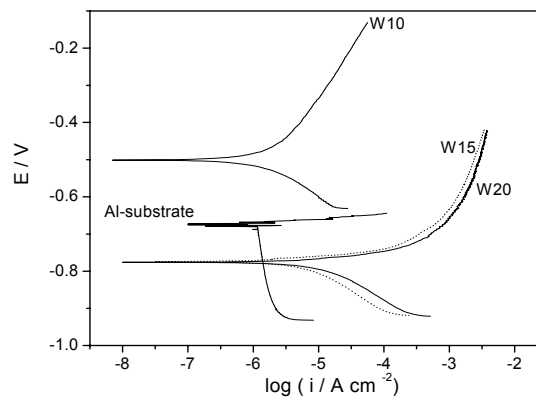


Figura 8: Curvas de Polarização para as amostras W10, W15, W20 e AA7050 em solução de NaCl 3.5% a 25 °C, $v = 0.166 \text{ mV s}^{-1}$ depois de 26 horas de imersão.

Tabela II: Parâmetros de Tafel calculados para as amostras W10, W15 e W20 em solução de NaCl 3,5%.

Amostra	E_{corr}/V	$B_a/Vdec^{-1}$	$B_c/Vdec^{-1}$	I_{corr}/Acm^{-2}
W10	-0,595	0,14	0,087	$1,4 \times 10^{-6} A$
W15	-0,778	0,022	0,084	$5 \times 10^{-6} A$

W20	-0,776	0,016	0,057	$6,4 \times 10^{-6} \text{ A}$
-----	--------	-------	-------	--------------------------------

A Fig 9a mostra a evolução do coeficiente de fricção para as amostras W10, W15 e W20. Não se observa diferença significativa no perfil dos coeficientes de fricção para as diferentes condições nos dois póis de aspersão. Analisando-se o coeficiente de fricção do substrato nota-se que depois de certo número de voltas há grande aderência da bola de metal duro ao substrato, devido à baixa dureza do substrato e, conseqüentemente, há um aumento do coeficiente de fricção. Isso significa que o alumínio possui pobres propriedades de resistência ao desgaste por fricção. Portanto todas as amostras melhoram as propriedades de desgaste a fricção da liga AA7050 T7.

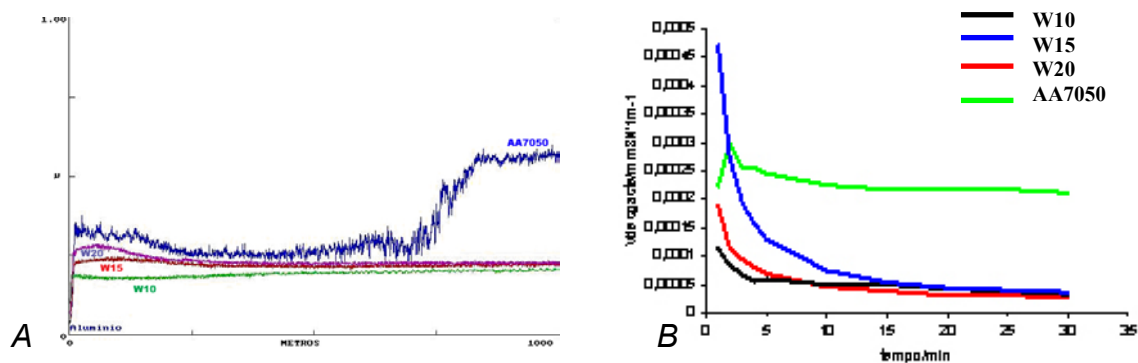


Figura 9. (a) Perfil do coeficiente de fricção em função do caminho do ensaio, (b) velocidade de perda de volume pelo tempo para as amostras W10,W15 e W20.

A Fig 9b mostra a evolução da velocidade de desgaste frente ao tempo para todas as amostras. Comparando-se todos os revestimentos pode-se observar que todos apresentam valores de velocidade de desgastes da mesma ordem de magnitude, sendo um pouco maior para a amostra. Mas comparando-se as velocidades de desgaste desses revestimentos com a da liga de alumínio AA 7050 verifica-se uma diferença de uma ordem de magnitude para menores valores de velocidade de desgaste. Portanto, esses revestimentos também melhoram as propriedades de desgaste por abrasão da liga de alumínio.

CONCLUSÕES

A caracterização estrutural para amostras W15 e W20 mostraram a presença de trincas e/ou descolamento dos revestimentos depois de imersão em solução de

NaCl 3,5%, o que não foi observado para a amostra W10. Esse comportamento sugere a existência de tensão térmica criada durante a aspersão térmica.

A penetração do eletrólito pelo revestimento é facilitada por esses defeitos e, portanto, as amostras W15 e W20 apresentaram baixa resistência à corrosão.

Todas as amostras mostraram um bom desempenho frente ao desgaste por fricção e abrasão, sendo as velocidades de desgastes dos revestimentos cerca de uma ordem de magnitude menores que da liga AA7050.

REFERÊNCIAS

1. ASM Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 10ed. ASM International Committee Handbook, 1992, 1328p.
2. STARKE, E.A.; Jr.; STALEY, J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft, *Progress in Aerospace Sciences*, v.32, p. 131-172, 1996.
3. WENZELBURGER, M.; ESCRIBANO, M.; GADOW, R. Modelling of thermally sprayed coatings on light metal substrates: layer growth and residual stress formation, *Surface and coatings technology*, v.180-181, p. 429-435, 2004.
4. PICAS, J.A.; FORN, A.; RILLA, R.; MARTIN, E.; HVOF thermal sprayed coatings on aluminium alloys and aluminium matrix composites, *Surface & Coatings Technology*, In press, (2005).
5. PAWLOWSKY, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley Ed, 1995, 414p.
6. DELGADO J. "*Fenomenología y caracterización de la resistencia a la corrosão electroquímica en diversos medios agresivos de recubrimientos obtenidos por Aspersão Térmica*". PhD, Barcelona (2001) 516p.
7. MURTHY, J.K.N.; VENKATARAMAN, B.; Abrasive wear behaviour of WC–CoCr and Cr₃C₂–20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes, *Surface and Coatings Technology*, v.200, p.2642-2652, 2006.
8. GUILMANY, J. M.; MIGUEL, J. M.; VIZCAINO, S.; CLIMENT, F. Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC–Co coatings obtained by thermal spraying, *Surface and Coatings Technology*, v.140, p. 141-146, 2001.
9. GUILMANY, J.M.; ESPALLARGAS, N.; SUEGAMA, P.H.; BENEDETTI, A.V. Comparative study of Cr₃C₂–NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings, *Corrosion Science*, 2005.

10. SUEGAMA, P.H.; FUGIVARA, C.S.; GUILMANY, J. M.; DELGADO, J.; BENEDETTI, A.V. Electrochemical Characterization study of coatings obtained by High Velocity Oxy-Fuel Spraying (HVOF)., *Portugaliae Electrochemica Acta*, 21, p. 141-154,2003.
11. SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; FERNÁNDEZ, J.; DELGADO, J., GUILMANY, J. M.; BENEDETTI*, A. V. Electrochemical behaviour of thermally sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings in 0.5m H₂SO₄ environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(11), p.1287-1295, 2002.
12. GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; DELGADO, J.; BENEDETTI, A. V.; F. CLIMENT. Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr₃C₂-NiCr coatings, *Surface and Coatings Technology*, V. 153, p.107-113. 2002.

**ANALYSIS OF CORROSION AND WEAR RESISTANCE OF THERMALLY
SPRAYED WC-COCR COATINGS ON ALUMINIUM ALLOY AA7050T7 IN 3.5%
NACL SOLUTION**

ABSTRACT

The corrosion resistance of thermally sprayed WC-CoCr coatings of 10, 15 and 20 torch passes (W10, W15 and W20) by HVOF applied on AA7050 alloy was studied by open-circuit potential measurements, electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves. Cermets coatings were structurally characterized by optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The friction and abrasive wear resistance were studied by ball-on-disk and rubber-wheel tests respectively. The W10 sample had exhibits a higher corrosion resistance. The coatings had presented the wear rate ten times lesser than the aluminium alloy. The friction coefficients for all coatings had been lesser than the aluminium alloy. For AA7050 alloy the friction coefficient after the certain number of returns it has great adherence of the ball of hard metal to the substrate, due to the low hardness of the substrate.

Key-words: Corrosion resistance, HVOF, wear, WC-CoCr. Aluminium alloy