

Electrochemical Characterisation Study of Coatings Obtained by High Velocity Oxy-Fuel Spraying (HVOF)

P.H. Suegama, C.S. Fugivara, A.V. Benedetti*,
J. Delgado^{a)}, J.M. Guilemany^{a)}

Dep. Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP. CP 355,
14801-970 Araraquara, SP, Brazil. E-mail: benedeti@iq.unesp.br.

^{a)}CPT Thermal Spray Center. Materials Engineering. Dept. Enginyeria Química i Metallúrgia.
Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1. E-08028 Barcelona, Spain.
E-mail: cpt@material.qui.ub.es

Received 10 September 2002; accepted in revised form 5 February 2003

Abstract

The electrochemical behaviour of coated Cr₃C₂-NiCr steel in aerated 0.5 M H₂SO₄ solution was studied by means of electrochemical ac and dc measurements. The structural characterisation of the coated steel, before and after electrochemical tests, was also performed in order to identify the mechanism of the electrolyte penetration through the coating up to the steel substrate, causing its corrosion. This characterisation may also help to explain electrochemical results.

Three types of Cr₃C₂-NiCr coatings performed by a High Velocity Oxy-Fuel Spraying system (HVOF) were analysed. The facility for the electrolyte penetration through the coating and the corresponding electrochemical behaviour of the samples were strongly influenced by the spray parameters used and heat treatment applied. It was observed that heat-treated coatings (**Q1** and **Q3**) showed better corrosion resistance than the as-sprayed coating (**A**). For coatings **Q1** and **Q3**, the electrolyte did not reach the steel substrate during the measurement, leading to a better protection of the steel substrate against corrosion.

Keywords: corrosion, Cr₃C₂-NiCr coating, electrochemical techniques, HVOF, thermal spraying.

Introdução

Inicialmente, a projeção térmica foi basicamente desenhada para a obtenção de revestimentos resistentes ao desgaste e à abrasão [1,2]. O aumento na utilização dos revestimentos em meios cada vez mais corrosivos tornou necessário seu

* Corresponding author. E-mail address: benedeti@iq.unesp.br. Communication presented at XV Ibero-American Meeting of Electrochemistry.

estudo frente aos mecanismos de corrosão. As características intrínsecas da projeção térmica [3] como sua versatilidade, possibilidade de aplicação desde polímeros até cerâmicas e a categoria de equipamentos de projeção já existentes no mercado, fazem desta, uma técnica fundamental e de grande expansão na obtenção e reparo de qualquer tipo de peça industrial [4].

Revestimentos obtidos por técnicas de projeção térmica são muito aplicados industrialmente, devido à possibilidade de aplicação sobre diferentes materiais, desde polímeros a cerâmicas, a um custo relativamente baixo, com rápida e fácil aplicação sem restrições de tamanho e com boa reprodutibilidade [1,5].

A técnica de HVOF apresenta as vantagens de ter maior plasticidade, fluidez e velocidade do material projetado, permitindo que as partículas alcancem o substrato, no momento do impacto, adquirindo uma forma lenticular mediante a união perfeita de junção destas lenticulas. Isto evolui até alcançar uma morfologia de um bom revestimento, com elevada densidade, baixa porosidade e boa aderência, etc. [1,6].

A qualidade do revestimento dependerá de variáveis do processo, como a forma, tamanho e distribuição das partículas de pó; da proporção dos gases combustíveis, aditivos, portadores e da velocidade relativa com que se desloca a pistola de projeção-substrato [1,8]. Estas são variáveis de maior influência na qualidade do revestimento final e, como consequência, responsáveis pela estrutura do material obtido [1].

Os revestimentos obtidos por HVOF contêm tensões residuais resultantes da contração durante o resfriamento e a solidificação. A grandeza desta tensão varia, dependendo dos parâmetros usados no processo durante a projeção do revestimento [9]. O material revestido rachará se a magnitude da tensão residual exceder sua força de adesão ao substrato. Métodos utilizados para reduzir esta tensão incluem: expansão do substrato por um pré-aquecimento, seleção do material a ser projetado, introdução de camadas intermediárias e a macro rugosidade da superfície do substrato.

Neste trabalho foi estudado o efeito do tratamento térmico com a chama da pistola sobre a resistência do revestimento à corrosão em H_2SO_4 0.5 M.

Procedimento Experimental

O substrato utilizado foi um aço 42CrMo6 jateado com alumina, cuja composição está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do aço (% em massa) utilizado como substrato.

Aço	UNS	C	Si	Mn	P	S
42CrMo6	G11200	0.22	0.28	0.51	0.02	0.02

Um pó comercial Amdry – 5420 de composição nominal 75%Cr₃C₂-25%NiCr com densidade de 5.91 g cm⁻³ e diâmetro de partícula de 37.15 µm foi projetado com uma pistola Sulzer Metco CDS PT-100 utilizando os parâmetros de projeção mostrados na Tabela 2.

Uma mistura dos gases propileno e oxigênio foi utilizada para a projeção. O revestimento A foi obtido com parâmetros padrões e os revestimentos Q1 e Q3 foram obtidos utilizando uma chama mais energética que produz estrutura mais densa, com menos trincas e poros [10].

Dois tipos de revestimentos A e Q1 foram projetados utilizando a mesma velocidade de deslocamento da pistola, 500 mm s⁻¹, e o revestimento Q3 com o dobro da velocidade, 1 000 mm s⁻¹. Os revestimentos Q1 e Q3 foram tratados termicamente (Tabela 3) durante a formação do revestimento utilizando a chama da pistola (sem pó) imediatamente após as primeiras camadas.

A célula eletroquímica utilizada era composta por um eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ saturado conectado a solução por um capilar de Luggin-Haber, um eletrodo auxiliar (rede de platina) e o quarto eletrodo que era um fio de platina (0.2 mm de diâmetro) ligado ao eletrodo de referência por meio de um capacitor de 10 µF. A área geométrica do eletrodo de trabalho exposta à solução era de 0.33 cm².

Tabela 2. Condições de preparo dos revestimentos.

Amostra	O ₂ L min ⁻¹	C ₃ H ₆ L min ⁻¹	n ⁰ de camadas	d _{proj} * mm	v** mm/s	Trat. térmico
A	420	60	15	300	500	Não
Q1	483	69	15	200	500	Sim
Q3	483	69	30	200	1000	Sim

*Distância de projeção, **velocidade de deslocamento da pistola.

Tabela 3. Condições do tratamento térmico.

Amostra	n ⁰ de camadas iniciais	O ₂ L min ⁻¹	C ₃ H ₆ L min ⁻¹	d _{proj} mm	v** mm/s	n ⁰ de camadas finais
Q1	5	483	69	105	500	10
Q3	10	483	69	105	1000	20

Os experimentos foram feitos utilizando 80 mL de solução de H₂SO₄ 0.5 M saturada em ar e não agitada. As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas no potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273A. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas utilizando um analisador de frequência Solartron modelo 1255.

As medidas de EIE foram realizadas aplicando o potencial de circuito aberto, medido após estabilização do potencial do eletrodo em solução. O intervalo de frequências foi 50 kHz a 10 mHz, com amplitude de ± 5 mV rms e 7 pontos por década. Os dados de impedância eletroquímica foram tratados com o método dos mínimos quadrados não lineares (programa Boukamp), empregando circuito equivalente, onde se buscou obter os mínimos valores para χ^2 , o circuito mais simples e com significado físico considerando-se a interface eletrodo/solução em estudo.

As curvas de polarização foram obtidas após estabilização do potencial em circuito aberto. A velocidade de varredura foi 0.166 mV s⁻¹, e os intervalos de potenciais foram de $\eta = -0.100$ mV a $\eta = +0.350$ mV, relativo ao potencial medido em circuito aberto após sua estabilização. Todas as medidas foram realizadas mantendo-se a temperatura a 25 °C.

A caracterização estrutural dos revestimentos foi feita por microscopia óptica e eletrônica. Para a análise foram utilizados: microscópio óptico da Leica DMR com analisador de imagens controlado pelo Software Leica Qwin para a determinação da porosidade e um microscópio eletrônico de varredura TOPCON SM300 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

Resultados e Discussão

Caracterização antes e depois dos testes

Os revestimentos obtidos apresentaram uma estrutura homogênea com porosidade ao redor de 1% e espessura de 253 μm para o revestimento obtido sob as condições de projeção A, 306 μm para Q1 e 350 μm para Q3.

A Fig. 1 mostra a seção transversal do revestimento A, tendo indicados seus vários componentes. Uma análise detalhada desse revestimento [11] mostrou que o sistema é composto por uma matriz nanocristalina-NiCr (A) com diferentes porcentagens de Cr (20-50% em massa); carbetos de cromo, como Cr_3C_2 (B) e Cr_7C_3 ou Cr_{23}C_6 , que correspondem à decomposição de Cr_3C_2 durante a projeção; pequena quantidade de Cr_2O_3 (C); poros (D) e microtrincas (E) entre as diferentes camadas depositadas.

A caracterização estrutural do revestimento A antes do teste de corrosão apresentou mais poros e trincas. Os revestimentos Q1 e Q3 apresentaram as mesmas características que o revestimento A na parte inferior, ou seja, antes do tratamento térmico feito com a chama da pistola. Depois do tratamento térmico apresentaram menos poros e menos trincas (Figs. 1 e 2).

Na Fig. 3a observa-se a seção transversal do revestimento A após imersão em solução de H_2SO_4 0.5 M. A separação do revestimento/substrato ocorre quando a amostra é imersa no eletrólito por ~40 horas, e submetida a polarização de -0.1 a $0.35 \text{ V}/E_{\text{CA}}$, a 0.16 mVs^{-1} . Isto ocorre devido ao revestimento A possuir uma estrutura mais aberta, que facilita a penetração do eletrólito no revestimento. Se o eletrólito atinge o substrato, o processo de dissolução se inicia, uma vez que o substrato é menos nobre que o revestimento. Já nos revestimentos tratados termicamente, o eletrólito não separa o substrato do revestimento (Fig. 3b e 3c).

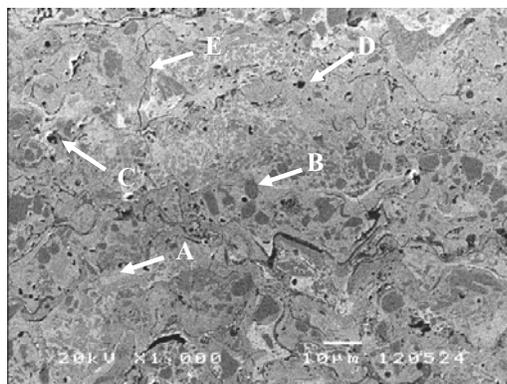


Figura 1. Imagem SEM da secção transversal do revestimento A.

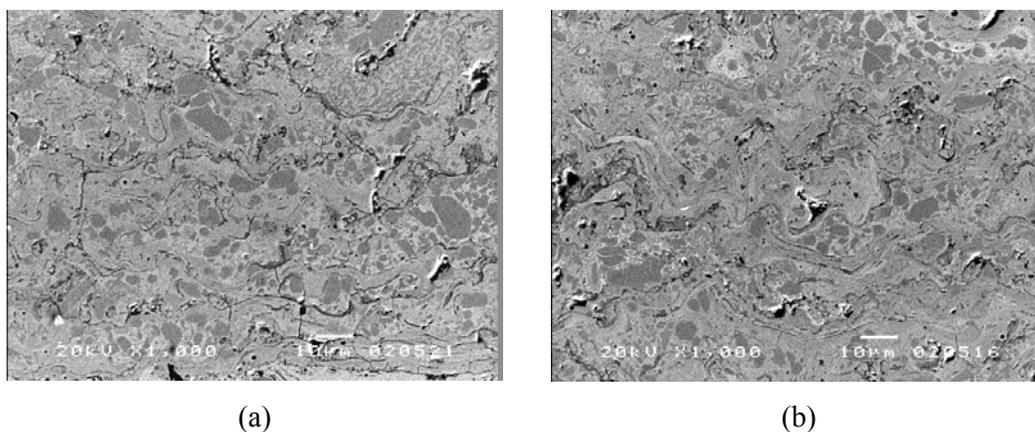
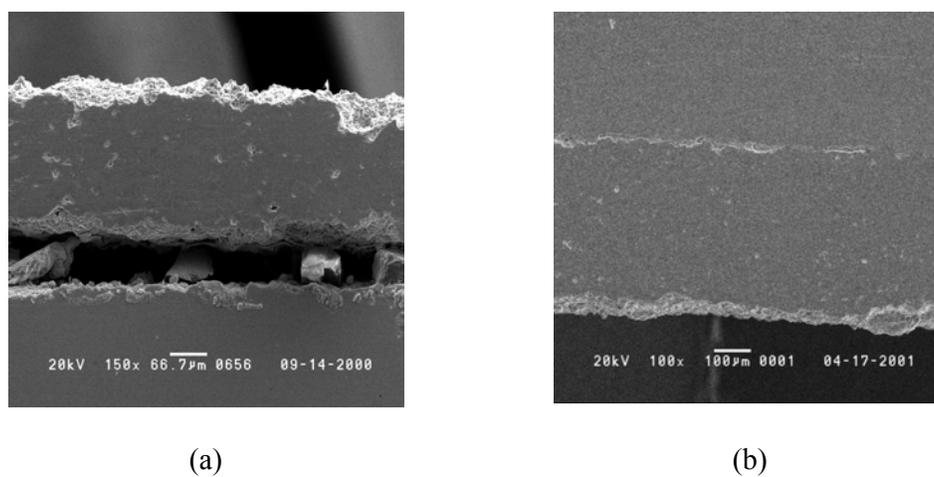
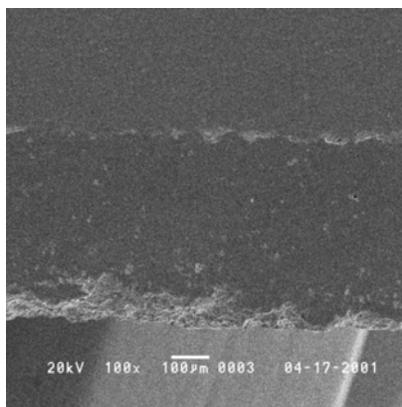


Figura 2. Imagem SEM da secção transversal do revestimento Q1: (a) camadas antes do tratamento térmico e (b) camadas após o tratamento térmico.





(c)

Figura 3. Imagem SEM da secção transversal após imersão no eletrólito após ~40h do: (a) revestimento A, (b) revestimento Q1 e (c) revestimento Q3.

Caracterização eletroquímica

Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo

A Fig. 4 mostra curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para os revestimentos A, Q1 e Q3 ($E_{CA} = -0.84$ V, -0.76 V e -0.73 V, respectivamente) durante 6 horas de imersão em solução de H_2SO_4 0.5 M. Para o revestimento A, a curva de E_{CA} versus tempo mostra uma diminuição brusca do potencial durante a primeira hora de imersão. O revestimento A é menos espesso que os demais, é mais poroso e apresenta maior número de trincas, por isso o eletrólito penetra mais facilmente até atingir o substrato. Portanto, em pouco tempo o potencial alcançou valor similar àquele encontrado no substrato sem o revestimento, resultando numa diminuição brusca do potencial desde seu valor na interface revestimento/eletrólito para o da interface substrato/eletrólito. Na interface revestimento/aço forma-se um par galvânico que acelera o ataque ao aço, levando à separação do revestimento do substrato. Isto ocorre pois, há um aumento da acidez local, dissolvendo os óxidos-hidróxidos formados na base dos poros e trincas, expondo assim partes do aço que estão praticamente livres de produtos de corrosão. No caso dos revestimentos Q1 e Q3, ambos sofreram um tratamento térmico com chama da pistola após a aplicação de, respectivamente, 5 e 10 camadas, ou seja, aproximadamente 100 μm . Esse tratamento térmico permitiu melhor acomodação das camadas subseqüentes, produzindo um revestimento com menor porosidade e oferecendo uma espécie de barreira à penetração do

eletrólito até o substrato. Nestes casos, o potencial de circuito aberto diminuiu na primeira hora de imersão para valores menos negativos que para o revestimento A, porque o eletrólito não penetrou até o substrato. A diminuição inicial do potencial da interface revestimento/eletrólito pode estar associada à dissolução de óxidos da superfície e do interior do revestimento.

A amostra A é mais fina que as demais, porém, mesmo que fosse mais espessa ou de igual espessura, a penetração do eletrólito ocorreria da mesma forma, já que os poros e trincas neste tipo de amostra são grandes. Os parâmetros de obtenção deste revestimento são os sugeridos pelo fabricante do pó como condições *standard*.

O potencial de estabilização dos revestimentos Q1 e Q3 são mais elevados, indicando que as condições de projeção e o tratamento térmico aplicado a estes revestimentos produziram uma maior proteção do substrato ao ataque ácido. O revestimento Q1 leva mais tempo para estabilizar o potencial provavelmente devido a maior diferença entre a superfície da amostra e seu interior, especialmente até a região onde foi feito o tratamento térmico com a pistola, uma vez que cada camada tem espessura de ca. 20 μm . A amostra Q3 é formada por uma somatória de camadas mais finas (ca. 10 μm cada) e formou-se com uma distribuição de temperatura das partículas mais homogênea porque foi preparada com velocidade de projeção duas vezes maior, além de ter sofrido o mesmo tratamento térmico da amostra Q1. Isso deve explicar o maior potencial de estabilização dessa amostra, como também as diferenças observadas em outras medidas eletroquímicas.

Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Após estabilizar o potencial de circuito aberto foram realizadas medidas de impedância eletroquímica. Para tratar os dados obtidos por meio das medidas de EIE, diversos circuitos equivalentes foram experimentados por meio do programa desenvolvido por Boukamp. O circuito elétrico equivalente que forneceu melhor ajuste nos dados obtidos (Fig. 5), menores erros relativos de cada parâmetro e menor χ^2 (Tabela 4), foi o circuito $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$, (Fig. 6).

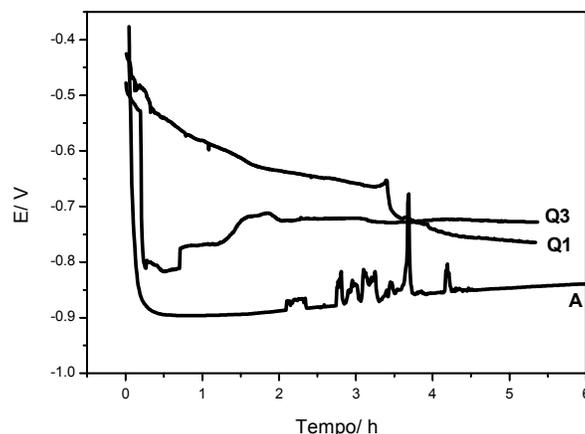


Figura 4. Gráfico do E_{CA} em função do tempo para as amostras revestidas nas condições A, Q1 e Q3 em solução de H_2SO_4 0.5 M, saturada em ar e não agitada.

Para o revestimento A, neste circuito, R_s é a resistência não compensada da solução entre o capilar de Luggin do eletrodo de referência e a superfície do eletrodo de trabalho. Os valores de R_s permaneceram praticamente constantes para todas as amostras. R_1 e Q_1 estão relacionados com a resistência do eletrólito no interior dos poros do revestimento e a capacitância do próprio revestimento e R_2 e Q_2 com a resistência de transferência de carga para a oxidação do substrato e a capacitância da interfase revestimento/eletrólito e substrato livre de revestimento (poros-trincas/eletrólito), $Y_{0,2}$, devendo ser portanto elevada em função da espessura do revestimento.

No caso dos revestimentos Q1 e Q3, R_1 e R_2 estão relacionadas com o revestimento, pois o eletrólito não alcançou o substrato [1]. As micrografias da Fig. 3 mostram que mesmo após 48 h de imersão, o eletrólito ainda não atingiu o substrato, enquanto que o revestimento A já se destacou do substrato. Nestes revestimentos se têm óxidos de níquel e a matriz de NiCr que podem estar sendo atacados pelo eletrólito. O eletrólito penetra no revestimento atacando, provavelmente os óxidos de níquel e a matriz de NiCr contidos ao longo do revestimento. Portanto, $Y_{0,1}$ estaria relacionada com a capacitância do revestimento e, $Y_{0,2}$ com a capacitância da interfase revestimento (incluindo a solução no interior de trincas, poros)/eletrólito.

Os valores de n_1 obtidos para todos revestimentos, *ca.* 0.5, são típicos de um eletrodo poroso [12-16]. Já um valor de n próximo a 1 é esperado para superfícies homogêneas e lisas [13] e ao redor de 0.7 pode indicar uma superfície heterogênea ou rugosa.

Os resultados das Tabelas 4 e 5 indicam que as amostras tratadas termicamente apresentam maior resistência, tanto para R_1 como para R_2 , protegendo melhor o aço contra a ação do eletrólito.

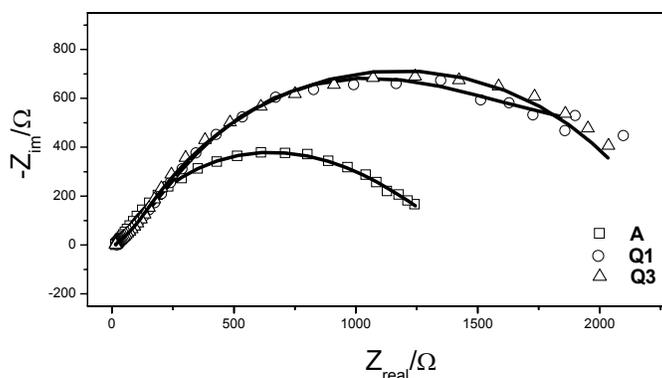


Figura 5. Diagramas de impedância experimental (o) e ajustado (—) para os revestimentos estudados aplicando E_{CA} em solução de H_2SO_4 0.5 M saturada em ar e não agitada.

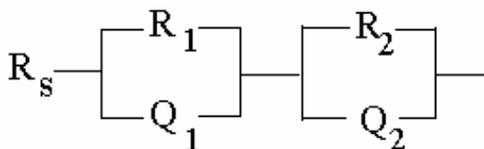


Figura 6. Circuito elétrico equivalente que ajustou os dados obtidos para os revestimentos A, Q1 e Q3 em solução de H_2SO_4 0.5 M saturada em ar e não agitada aplicando o E_{CA} .

Curvas de polarização

Estas curvas são analisadas somente qualitativamente devido a natureza complexa dos revestimentos, não fazendo sentido utilizar a equação de Butler-Volmer para estimar os parâmetros de Tafel.

Tabela 4. Valores obtidos pelo tratamento dos dados de impedância eletroquímica para os revestimentos após 20h em solução de H₂SO₄ 0.5 M saturada em ar e não agitada.

Revestimento	Q3	Q1	A
R_s/Ω	13	18	14
%	1.9	1.3	0.25
R₁/kΩ	1.6	0.11	0.66
%	10	15	3.5
Y_{0.1}/ S sⁿ	1.4×10 ⁻³	9.7×10 ⁻⁴	2.4×10 ⁻³
%	6.8	9.5	1.6
n₁	0.47	0.50	0.50
%	2.1	2.6	FIXO
R₂/kΩ	0.77	2.0	0.77
%	13	2.0	1.9
Y_{0.2}/ S sⁿ	1.5×10 ⁻³	5.4×10 ⁻⁴	8.6×10 ⁻⁴
%	8.0	1.5	0.59
n₂	0.97	0.74	0.76
%	4.3	1.4	0.53
χ²	1.0×10 ⁻³	2.9×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁵

Tabela 5. Valores obtidos pelo tratamento dos dados de impedância eletroquímica para os revestimentos após ~48 h em solução de H₂SO₄ 0.5 M saturada em ar e não agitada.

Revestimento	Q3	Q1	A
R_s/Ω	13	18	13
%	2.7	1.5	0.27
R₁/kΩ	4.2	0.137	0.160
%	22	21	16
Y_{0.1}/ S sⁿ	1.6×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	4.1×10 ⁻³
%	8.1	9.9	3.8
n₁	0.45	0.50	0.50
%	2.7	2.8	FIXO
R₂/kΩ	1.3	1.8	0.58
%	12	3.4	3.3
Y_{0.2}/ S sⁿ	1.4×10 ⁻³	5.5×10 ⁻⁴	7.6×10 ⁻⁴
%	7.6	2.4	1.1
n₂	0.98	0.77	0.74
%	4.0	2.2	0.55
χ²	1.8×10 ⁻³	4.4×10 ⁻⁴	4.3×10 ⁻⁵

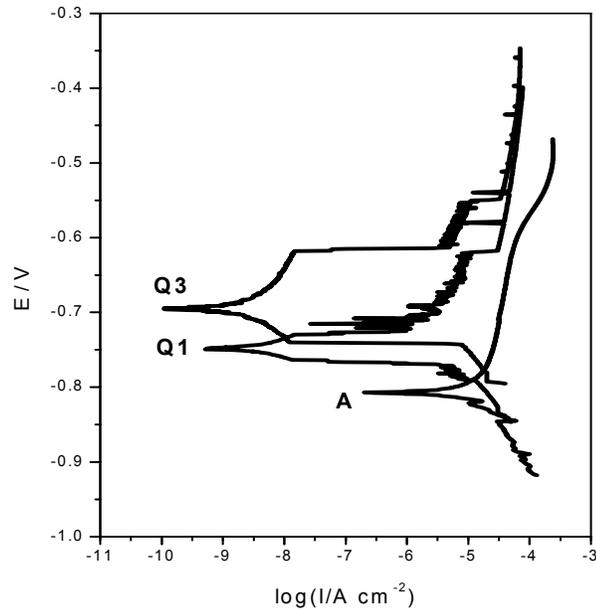


Figura 7. Curvas de polarização para as amostras A, Q1 e Q3 obtidas em solução de H_2SO_4 0.5 M saturada em ar e não agitada, $v = 0.166 \text{ mV s}^{-1}$.

As curvas de polarização obtidas para os revestimentos, após estabilização do potencial na solução de ácido sulfúrico, encontram-se na Fig. 7. Os ramos catódico e anódico dessas curvas foram obtidos sobre a mesma área da amostra e no sentido de aumento do potencial. Portanto, é muito provável que haja contribuição da geração de hidrogênio, cujo desprendimento das micro-bolhas seria responsável pela oscilação da densidade de corrente observada no ramo catódico. As oscilações no ramo anódico podem estar associadas à formação e dissolução dos produtos de corrosão, uma vez que é observada na região de dissolução do substrato ou de oxidação do revestimento. Da observação das curvas de polarização percebe-se a maior inibição do processo de corrosão do substrato pela aplicação do revestimento Q3, seguida do Q1 por esta apresentar um maior E_{Corr} e uma menor intensidade de corrente que as demais amostras obtidas em condições padrões A.

Conclusões

Não se observou corrosão generalizada dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ no eletrólito testado.

O eletrólito penetra até o substrato por meio de poros, fendas e separações entre as camadas formadas durante o processo de projeção nos revestimentos obtidos em condições padrões A. Uma vez que o eletrólito alcança o substrato, este sofre corrosão preferencialmente devido ao par galvânico formado entre o substrato e o revestimento.

Os revestimentos tratados termicamente com a chama da pistola apresentam maiores resistências à corrosão. Os tratamentos térmicos retardam o efeito do eletrólito no substrato, formando “barreiras” que impedem a passagem do eletrólito ao longo do revestimento.

A amostra Q3, que combina maior fluxo dos gases, maior velocidade de deslocamento da pistola e tratamento térmico com a mesma chama da pistola, é a que apresenta maior resistência à corrosão do substrato.

Agradecimentos

Autores agradecem: FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Proc. no. 00/01893-9), CNPq-Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Proc. no. 521569/95-8) e a Universidade de Barcelona.

Referências

1. J. Delgado, *Fenomenología y caracterización de la resistencia a la corrosión electroquímica en diversos medios agresivos de recubrimientos obtenidos por proyección térmica*. (2001) 515 p. Tese (Doutorado) - Universidade de Barcelona, Barcelona.
2. T. Kinoshita, S.L. Chen, P. Siitonen, P. Kettunen, *International Thermal Spray Conference*, 1995, Kobe p. 573-576.
3. J.M. Guilemany, J.R. Miguel, J.M. De Paco, *Ciência e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* (1996) cap. 18, p. 265-278.

4. T. Kinoshita, S.L. Chen, P. Siitonen, P. Kettunen, Corrosion properties of shrouded plasma sprayed titanium coatings. *International Thermal Spray Conference*, 1995, Kobe p. 573-576.
5. P.L. Cabot, J. Fernandez, J.M. Guilemany, *Mat. Sci. Forum* 289-298 (1998) 667-678.
6. J. Guilemany, P. Cabot, J. Fernandez, *J. Mat. Sci. Forum* 289/292 (1998) 667-678.
7. L. Pawlowsky, 'The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings', John Wiley & Sons Ed. (1995) 414 pp.
8. J. Hazan, C. Coddet, *Mat. Sci. Forum* 289-292 (1998) 719-728.
9. J.C. Tan, L. Looney, M.S.J. Hashmi, *J. Mat. Proc. Tech.* 92-93 (1999) 203-208.
10. J. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado, A.V. Benedetti, *Influence of Thermal treatment in the corrosion behaviour of HVOF Cr₃C₂-NiCr coatings*. ASM International Materials Park, (2001), p.1165-1169.
11. J.A. Calero, *Caracterización de recubrimientos de Cermets de Cr₃C₂-NiCr obtenidos por HVOF e interpretación fenomenológica del proceso mediante simulación matemática* (1997) Tese (Doutorado) - Universidade de Barcelona, Barcelona.
12. R. De Levie, in: P. Delahay and W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, N.Y., (1967) p. 329.
13. M. Cai, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3895.
14. D.D. MacDonald, in R. Varma and J.R. Selman, *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, John Wiley & Sons, Inc. NY, (1991) p. 515.
15. R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.* 281 (1990) 1.
16. S.G. Real, J.R. Vilche, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 341 (1992) 181.