

CARBETO DE TUNGSTÊNIO – UMA ALTERNATIVA AO CROMO DURO ELETRODEPOSITADO

R.C. Souza^a, M.P. do Nascimento^b, H.J.C. Voorwald^b e W.L. Pigatin^c

^aFaculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL/DEMAR
Polo Urbo Industrial, Gleba AI-6 - CP 116 - Lorena/SP/BR – (12600-000).

^bUniversidade Estadual Paulista - DMT - UNESP/FEG.
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 - Guaratinguetá/SP/BR – (12500-000)

^cDivisão de Equipamentos - EMBRAER/EDE. São José dos Campos/SP/BR – (12237-540).

RESUMO

O objetivo deste estudo foi analisar o comportamento em fadiga, corrosão e desgaste abrasivo do revestimento de carbeto de tungstênio por aspersão térmica, aplicado pelo sistema HVOF/HP, em comparação a eletrodeposição de cromo duro no aço ABNT 4340 de alta resistência. Os resultados mostraram, inicialmente, que os revestimentos estavam diminuindo a resistência a fadiga do aço ABNT 4340 com o revestimento de carbeto de tungstênio por aspersão térmica mostrando melhor desempenho. Dados experimentais de testes de desgaste abrasivo foram conclusivos, indicando menor perda de massa para o carbeto de tungstênio em comparação com o cromo duro eletrodepositado. Relativo a corrosão, avaliada através do teste de névoa salina, ambos os revestimentos foram completamente corroídos após 72 horas de exposição. Foram usados a técnica de MEV e microscopia óptica para observar os locais de origens das trincas, espessuras, adesão em todas as camadas e densidade de microtrincas no cromo duro, para ajudar na análise dos resultados.

Palavras chaves

Fadiga, Desgaste, Corrosão, HVOF/HP, WC, Cromo Duro

INTRODUÇÃO

Cromo duro é o revestimento eletrodepositado mais usado para obter altos níveis de dureza, resistência ao desgaste e corrosão e baixo coeficiente de atrito, para aplicações na indústria aeroespacial, automotiva e petroquímica [1, 2]. Propriedades do cromo duro tais como dureza e densidade de microtrincas, mudam com a composição do banho, densidade de corrente, agitação de banho, temperatura, etc [3, 4]. Uma importante característica do cromo eletrodepositado são as altas tensões residuais internas de tração, originadas da decomposição de hidretos de cromo durante o processo de eletrodeposição [3, 4, 5]. Estas altas tensões de tração em camadas de cromo eletrodepositado aumentam com o aumento da espessura e são aliviadas através de microtrincas locais que surgem durante a eletrodeposição. Basicamente, a densidade de microtrincas está relacionada as altas tensões residuais internas de tração, dureza e resistência à corrosão [2, 3, 6]. Foi observado que as tensões residuais são de algum modo afetadas pelo substrato mas só na interface, diminuem com a profundidade da camada e aumentam novamente na interface revestimento-substrato [7]. Testes de fadiga por flexão rotativa em amostras com diferentes revestimentos e condições de revestimento indicam que a

resistência à fadiga é dependente no comportamento de fratura do substrato e da dureza e tensões residuais na superfície do mesmo. Relativo ao cromo duro, uma redução na resistência à fadiga foi observada [8]. Devido ao fato de que o cromo duro pode resultar em uma diminuição na resistência à fadiga em comparação a partes não revestidas, projetos de estruturas sujeitas a cargas dinâmicas podem considerar esta influência negativa para garantir integridade estrutural. Problemas relativos ao cromo duro como saúde e perigos ambientais, custos crescentes e um desempenho não de acordo com as especificações, estão resultando na procura para identificar possíveis alternativas [9].

Indústrias aeronáuticas estão considerando o revestimento de carbeto de tungstênio (WC) por aspersão térmica, aplicado pelo processo oxy-combustível de alta velocidade (HVOF), como uma alternativa aos revestimentos de cromo duro. A pergunta a ser respondida é se o desempenho do processo alternativo é pelo menos comparável aos resultados obtidos pelo original. Análises de dados experimentais mostraram melhor resistência a corrosão para vários revestimentos de HVOF com relação ao cromo duro. No caso de testes fadiga e atrito, os resultados foram aceitáveis indicando perspectivas interessantes no uso do revestimento de carbeto de tungstênio para substituir o cromo duro [1]. Tensões de tração na camada e valores compressivos no substrato perto da interface foram obtidos. A análise do desempenho do desgaste de amostras do revestimento de carbeto de tungstênio na presença de ar, água e meio aquoso abrasivo indicaram resultados melhores em termos de perda de volume e mudança na rugosidade superficial do que para o substrato de aço [10,11].

O objetivo desta pesquisa é comparar a influência do revestimento de carbeto de tungstênio por aspersão térmica aplicado pelo sistema HVOF/HP e o cromo duro eletrodepositado, na resistência à fadiga, desgaste abrasivo e resistência à corrosão do aço ABNT 4340. As curvas σ -N foram obtidas em ensaios de fadiga por flexão rotativa e axial para amostras do material base eletrodepositado com cromo duro e revestido com carbeto de tungstênio.

PARTE EXPERIMENTAL

O material empregado foi o aço ABNT 4340, amplamente utilizado em trens de pouso de aeronaves, onde alta resistência mecânica e tenacidade são exigências fundamentais de projeto. Os corpos de prova foram confeccionados de barras de $\varnothing 16\text{mm}$, temperados em forno de atmosfera controlada a $815\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 45 min, com resfriamento em óleo entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, e revenidas a $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. O tratamento térmico resultou em estrutura martensítica com dureza média de 39 HRC. Os corpos de prova para ensaios de tração foram confeccionados conforme a norma ASTM E 8M. Os ensaios foram realizados no equipamento universal modelo Otto Volpert com 196.000 N de capacidade, à temperatura ambiente. As dimensões dos corpos de prova para ensaios de fadiga por flexão rotativa obedeceram os critérios do fabricante do equipamento, modelo UBM 520/86/9 - Veb Werkstoffprufmaschinen Leipzig. Os ensaios foram realizados à 3.000 rpm, $R = -1$ (flexão rotativa), temperatura ambiente, até a fratura ou 10^7 ciclos. A separação completa dos corpos de prova foi usada como o critério para falhas. As dimensões dos corpos de prova para ensaios de fadiga axial estão conforme a norma ASTM E 466. O equipamento utilizado foi uma unidade servo-hidráulica de ensaios mecânicos da série MTS. A frequência do ensaio foi de 50 Hz, na temperatura ambiente, $R = 0,1$, até a fratura ou 10^7 ciclos. A separação completa dos corpos de prova foi usada como o critério para falhas.

Após a confecção final, os corpos de prova de fadiga por flexão rotativa e axial foram polidos com lixa de granulometria 600 na região central, inspecionados por partículas

magnéticas e submetidos a um tratamento térmico para alívio de tensões, com aquecimento a 190 °C por 4 horas e resfriamento ao ar calmo, antes do processo de eletrodeposição e aspersão térmica. Os ensaios de fadiga por flexão rotativa e axial obedeceram a seguinte ordem: corpos de prova do material base; corpos de prova do material base e revestidos com 160 µm de cromo duro; corpos de prova do material base e revestidos com 100 µm de WC-12Co com jateamento superficial preliminar com esferas de alumina para melhorar adesão. Nos ensaios de fadiga por flexão rotativa 6 corpos de prova sem jateamento foram ensaiados para verificar a influência do procedimento.

A eletrodeposição de cromo duro foi realizada em uma solução contendo 250 g/L de ácido crômico e 2,5 g/L de ácido sulfúrico, com densidade de corrente de 31 A/dm² a 46 A/dm² e velocidade de deposição de 20 µm/h a 30 µm/h, entre 50 °C e 55 °C. Antes da eletrodeposição os corpos de prova foram limpos com desengraxante alcalino, desoxidados e submetidos a ataque anódico entre 15 A/dm² a 30 A/dm², durante 1 a 3 minutos. Após a eletrodeposição, os corpos de prova foram submetidos a tratamento térmico de desidrogenação por 8 horas a 190° C. A aspersão térmica do revestimento de carbeto de tungstênio foi aplicada pelo sistema HVOF/HP, sendo usado um pó com 12% de cobalto, distância de aplicação 355 mm, comprimento do bico de 192 mm, combustível de querosene com vazão de 18,9 litros por hora e taxa de vazão do pó de 4,5 kg/h. A rugosidade superficial média obtida na seção reduzida das amostras foi Ra ≈ 4 µm e desvio padrão de 0,39 µm, na condição de como depositado.

Para os ensaios de corrosão as amostras foram confeccionadas de chapa normalizada do aço ABNT 4340, com as seguintes dimensões: 76 mm x 254 mm x 1 mm de espessura; rugosidade superficial Ra ≈ 0,2 µm e revestidas com: 16µm, 36µm e 49µm de cromo duro; 100 µm de carbeto de tungstênio, estas sendo ensaiadas com e sem a aplicação de um selante de porosidade. Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM B 117, em 5% de cloreto de sódio, pH de 6,5-7,2, a 35 °C, com as amostras mantidas entre 12° a 20° em relação ao eixo vertical e analisadas em função de suas aparências superficiais.

Para os ensaios de desgaste abrasivo os corpos de prova para o ensaio de resistência à abrasão foram confeccionados do aço ABNT 4340, chapa recozida, de 4mm de espessura e 100mm de diâmetro, de acordo com a norma FED-STD-141C, e revestidas com: cromo duro com espessura de 100 µm; WC-12Co com espessura de 100 µm. Os ensaios foram realizados em um Taber Abrasier, em temperatura ambiente, usando 10 N de carga e rebolo de CS-17 para o cromo duro convencional e de diamante para o WC-12Co. Os resultados foram analisados por dados de índice de desgaste (mg/1000 ciclos) e desgaste total (mg/10000 ciclos). A rugosidade máxima dos revestimentos foi RMS ≈ 12 µm, verificada através do rugosímetro modelo Mitutoyo 301.

As análises foram realizadas nos corpos de prova fraturados por fadiga, através de imagens obtidas nos microscópios eletrônicos de varredura modelos LEO 435 vpi e Zeiss DSM 950 do Departamento de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (CTA/AMR/BR), e microscópio óptico do banco metalográfico, modelo Neophot 21 do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP/FEG/BR).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos ensaios de tração e dureza confirmaram as propriedades mecânicas especificadas pela norma MIL-HBK-5, apresentando: limite de resistência à tração de 1210 MPa; tensão limite de escoamento de 1118 MPa; alongamento de 14,9 % e dureza de 39 HRC. A Figura 1 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga por flexão rotativa dos corpos

de prova do material base, corpos de prova do material base e revestidos com 160 μm de cromo duro eletrodepositado e corpos de prova do material base e revestidos com 100 μm de carbeto de tungstênio. Os resultados ilustrados na figura 1 claramente demonstram o efeito prejudicial de ambos os revestimentos no comportamento em fadiga por flexão rotativa do aço ABNT 4340. Este comportamento foi mantido em relação aos respectivos limites de resistências à fadiga (10^7). No processo de fadiga de alto ciclo, os limites de resistência à fadiga para o material base, material base revestido com 160 μm de cromo duro eletrodepositado e material base revestido com 100 μm de carbeto de tungstênio foram, respectivamente, 59%, 28,7% e 47,5% do limite de escoamento(σ_e), indicando uma variação importante entre o cromo duro eletrodepositado e o revestimento de carbeto de tungstênio no desempenho em fadiga. Na figura 1 pode-se observar também a influência do jateamento superficial com esferas de alumina antes da deposição do carbeto de tungstênio, na resistência à fadiga do aço.

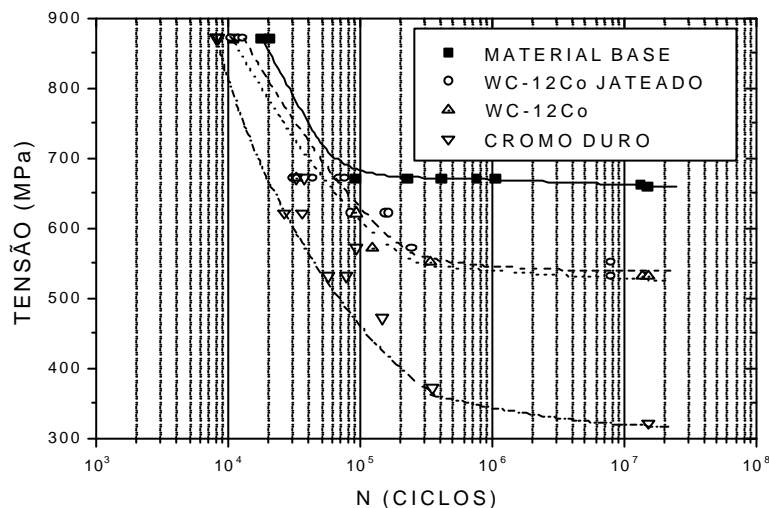


Figura 1. Fadiga por flexão rotativa.

Os resultados dos ensaios de fadiga axial para o material base, cromo duro eletrodepositado e revestimento de carbeto de tungstênio pelo sistema HVOF/HP são mostrados na figura 2. É possível observar a influência negativa dos revestimentos na resistência a fadiga do aço, com a mesma tendência dos ensaios de fadiga por flexão rotativa. Os limites de resistência à fadiga para o material base, material base revestido com 160 μm de cromo duro eletrodepositado e material base revestido com 100 μm de carbeto de tungstênio, nos ensaios de fadiga axial foram, respectivamente de, 85%, 35% e 65% do limite de escoamento(σ_e).

Este comportamento deve-se ao fato de que a vida em ciclos necessária para a nucleação de uma trinca, bem como sua propagação até um tamanho estável, é eliminada devido à pré-existência das mesmas na superfície e ao longo da espessura dos revestimentos, regiões estas responsáveis pelo início do processo de fadiga. É possível notar que o revestimento de carbeto de tungstênio apresentou uma queda menor na resistência à fadiga do material base do que o cromo duro. Isto pode ser atribuído ao próprio processo de aspersão térmica por HVOF que é bem conhecido por produzir tensões residuais compressivas internas

dentro do substrato que é formado da deformação mecânica durante impacto da partícula na superfície. Estas tensões residuais compressivas internas dentro do substrato induzidas pela deformação da superfície neutraliza as tensões de tração da camada, que surgem devido ao encolhimento por solidificação da partícula quando atinge a superfície.

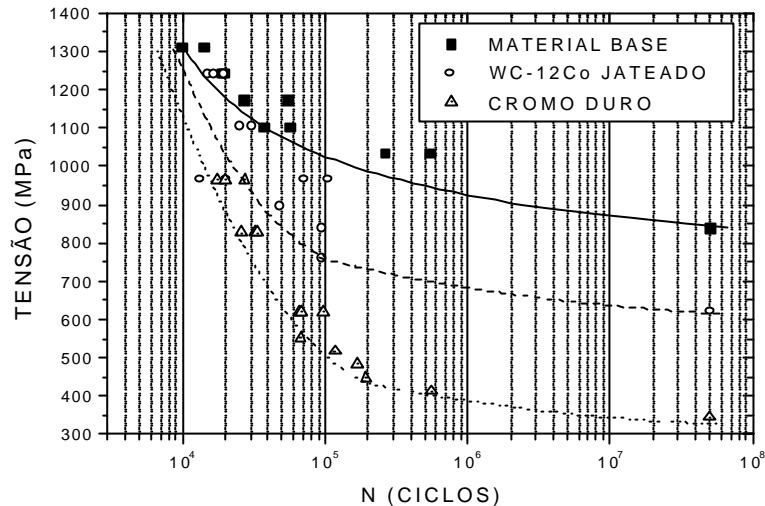


Figura 2. Fadiga axial.

Em geral, o revestimento por aspersão térmica tem altas tensões internas de tração que surgem por sua contração ou encolhimento causados pelo esfriamento rápido e solidificação das partículas quando golpeiam a superfície. Estas tensões de tração na camada também geram tensões compressivas dentro da superfície do substrato. Porém, há uma redução na resistência à fadiga do aço, apesar das tensões residuais compressivas induzidas pelo processo. Isto se deve à alta densidade de poros e inclusões de óxido na camada que comumente se formam durante o processo. A aspersão térmica geralmente é feita em ar; portanto interações químicas acontecem, particularmente oxidação que pode ser observada na microestrutura da camada como inclusões de óxido, principalmente em contornos de grão. As microtrincas presentes ao longo do revestimento de cromo surgem em função das altas tensões residuais de tração influenciando o comportamento em fadiga da peça revestida. É atribuído às microtrincas o processo de alívio das altas tensões residuais de tração contidas nos revestimentos. Portanto, a maior densidade de microtrincas implica em maiores alívios das tensões residuais de tração; no entanto, o revestimento com cromo duro possui tensões residuais muito altas e mesmo após o processo de alívio por microtrincamentos, estas tensões permanecem altas e/ou apresentam quantidades maiores de frentes de propagação de trincas quando submetidas aos carregamentos externos. Análises revelaram, para o cromo duro, uma densidade média de microtrincas de 223 microtrincas/cm, com desvio padrão de 57,5 microtrincas/cm.

A figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de corrosão em névoa salina dos corpos de prova revestidos com várias espessuras de cromo duro após 48 horas de exposição. Estes resultados claramente demonstram a intensa corrosão ocorrida em todas as amostras revestidas com cromo duro e de forma diferenciada em função da variação da espessura. Esta corrosão generalizada deve-se ao fato do revestimento de cromo duro possuir microfissuras

inerentes ao processo de eletrodeposição, as quais, quando se estendem ao longo de toda a sua espessura, funcionam como "canais", direcionando o processo corrosivo à interface com o material base, acelerando-o.



Figura 3. Corrosão de corpos de prova de cromo duro.

Os resultados dos ensaios de corrosão para o revestimento de carbetos de tungstênio aplicado pelo sistema HVOF/HP, são mostrados na figura 4. Os revestimentos de carbetos de tungstênio completaram os testes com intensa corrosão. Para o revestimento de carbetos de tungstênio com um selante de porosidade aplicado antes do ensaio, uma resistência à corrosão melhor foi observada. Da literatura, revestimentos por HVOF com maiores espessuras completaram os testes sem corrosão, mostrando um desempenho melhor do que amostras eletrodepositadas com cromo duro [1].

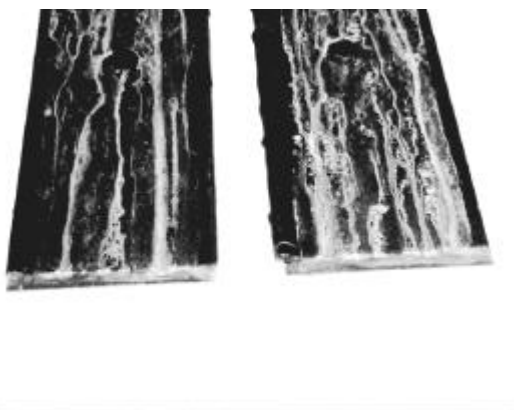


Figura 4. Corrosão de corpos de prova de WC-12Co.

As resistências ao desgaste abrasivo do carbetos de tungstênio revestido por HVOF/HP e cromo duro foram avaliadas e os resultados estão apresentados, na figura 5, em termos de perda de massa desgastada. Comparando a resistência ao desgaste abrasivo, é possível notar o melhor desempenho das amostras com carbetos de tungstênio, com menor perda de massa desgastada do que as de cromo duro. Isto pode ser atribuído à dureza mais alta e ao alto conteúdo de óxido na camada de carbetos de tungstênio. Revestimentos com alto conteúdo de óxido são normalmente mais duros e mais resistentes ao desgaste [10].

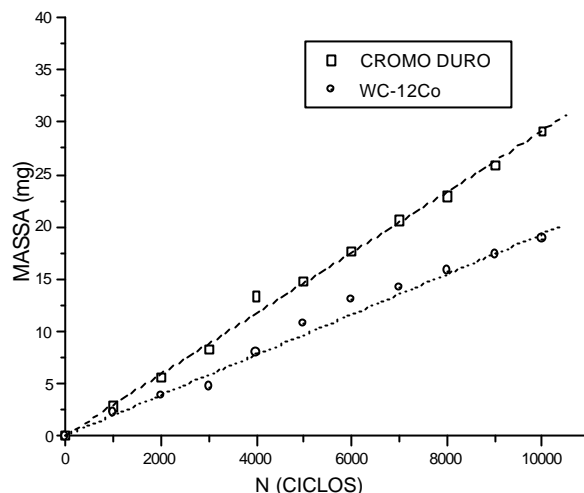


Figura 5 - Desgaste Abrasivo

Na superfície de fratura do corpo de prova de material base revestido com carbeto de tungstênio são observados características marcantes do processo de fadiga, com a nucleação da trinca na interface da camada de revestimento e sua propagação para o interior do material. A superfície de fratura da amostra do material base com deposição de cromo duro, encontrada na figura 6, indica vários pontos de nucleação de trinca ao redor da seção transversal do corpo de prova e a nucleação de trincas na superfície, dentro e na interface da camada de revestimento e com propagação para o interior do material base.



Figura 6 - Fractografia do Cromo Duro

CONCLUSÕES

Para os ensaios de fadiga por flexão rotativa, o aço ABNT 4340 com revestimento de carbeto de tungstênio, pelo sistema HVOF/HP, com e sem jateamento de preparação superficial, exibiu significativas melhorias na resistência à fadiga quando comparado com o aço ABNT 4340 com eletrodeposição de cromo duro. O mesmo comportamento foi observado no caso dos ensaios de fadiga axial.

Todos os revestimentos de carbeto de tungstênio por jato térmico e de cromo duro por eletrodeposição exibiram uma queda significativa na resistência à fadiga em comparação ao

material base, sendo que para o material base com eletrodeposição de cromo duro, esta queda na resistência à fadiga é bem mais acentuada.

No ensaio de resistência ao desgaste abrasivo o material base com revestimento de carbeto de tungstênio apresentou um melhor desempenho, quando comparado ao material base com eletrodeposição de cromo duro.

Na análise de falhas o aço ABNT 4340 revestido com carbeto de tungstênio apresentou nucleação de trincas apenas na interface da camada do revestimento, enquanto que o aço ABNT 4340 eletrodepositado com cromo duro apresentou nucleação de trincas na superfície, interna e na interface da camada do revestimento.

Ambos os revestimentos não evitaram a ação corrosiva da atmosfera de névoa salina. Para o material base com o carbeto de tungstênio não indicou boa resistência à corrosão, possivelmente, pela espessura fina e irregular da camada depositada bem como a granulação fina do pó utilizado, pois partículas maiores tem menos área de superfície e conseqüentemente reduzem a oxidação e a presença de óxidos no revestimento [1].

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à: CAPES e FAPESP, pela concessão das bolsas de estudos; EMBRAER-EDE e CTA-AMR, por proporcionarem a realização deste trabalho. H.J.C. Voorwald agradece a FUNDUNESP pelo auxílio concedido.

REFERÊNCIAS

1. Bodger, B.E., McGrann, R.T.R. and Somerville, D.A. The evaluation of tungsten carbide thermal spray coatings as replacement for electrodeposited chrome plating on aircraft landing gear, *Plating & Surface Finishing*, september 1997, pp. 28-31.
2. Tyler, J.M., Automotive applications for chromium. *Metal Finishing*, october 1995, pp. 11-14.
3. Jones, A. R., Microcracks in hard chromium electrodeposits, *Plating and Surface Finishing*, April, 1989, pp. 62-66.
4. Dubpernell, G., Lowenheim, F. A., 1968, *Modern Electroplating*, pp. 80-129.
5. Kuo, H.-W., Lai, J.-S., Lin, T.-I., 1997, Nasal septum lesions and lung function in workers exposed to chromic acid in electroplating factories, *Springer-Verlag*, n. 70, pp. 272-276.
6. Lin, K. L., Hsu, C.-J., Chang, J.-T., 1992, Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating, *Journal of Materials Engineering and Performance*, June, vol. 1, n. 3, pp. 359-362.
7. Pina, J., Dias, A., François, M., Lebrun, J. L., 1997, Residual stresses and crystallographic texture in hard chromium electroplated coatings, *Surface & Coatings Technology*, vol. 96, pp. 148-162.
8. Hotta, S., Itou, Y., Saruki, K. and Arai, T. Fatigue strength at a number of cycles of thin hard coated steels with quench-hardened substrates, *Surface and Coatings Technology* 73, 1995, pp. 5-13.
9. Bolles, D.C., HVOF thermal spraying: and alternative to hard chrome plating, *Welding Journal*, october 1995, pp. 31-34.
10. Coulson, W., Leheup, E.R. and Marsh, M.G., Reciprocating Wear of WC-17Co coatings in aqueous environments, *Trans. IMF*, 1995, 73(1), 7-11.
11. L. Pejryd, J. Wigren, D. J. Greving, J. R. Shadley, E. F. Rybicki, Residual Stresses as a Factor in the Selection of Tungsten Carbide Coatings for a Jet Engine Application. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 4(3), Sept., p. 268-74, 1995