

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

ANDRÉ RENAN MAYER

**AVALIAÇÃO DE MECANISMOS COMBINADOS DE DESGASTE E SUAS
PARCELAS SINÉRGICAS EM SUPERFÍCIES REVESTIDAS COM Cr_3C_2
PELO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO HVOF**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2020

ANDRÉ RENAN MAYER

**AVALIAÇÃO DE MECANISMOS COMBINADOS DE DESGASTE E SUAS
PARCELAS SINÉRGICAS EM SUPERFÍCIES REVESTIDAS COM Cr_3C_2
PELO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO HVOF**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel do
curso de Engenharia Mecânica da
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Anderson
Geraldo Marena Pukasiewicz

PONTA GROSSA

202



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE MECANISMOS COMBINADOS DE DESGASTE E SUAS PARCELAS SINÉRGICAS EM SUPERFÍCIES REVESTIDAS COM CR3C2 PELO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO HVOF

por

ANDRÉ RENAN MAYER

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 10 de dezembro de 2020 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Anderson Geraldo Marenza Pukasiewicz
Orientador

Profa. Ma.Sandra M. Kaminski Tramontin
Membro Titular

Prof. Dr.Hipolito Domingo Carvajal Fals
Membro Titular

Prof.Dr. Marcos Eduardo Soares
Responsável pelos TCC

Prof. Dr. Marcelo Vasconcelos de
Carvalho
Coordenador do Curso

RESUMO

MAYER, André Renan. **Avaliação de mecanismos combinados de desgaste e suas parcelas sinérgicas em superfícies revestidas com Cr_3C_2 pelo processo de deposição HVOF.** 61f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2020.

Cada vez mais há necessidade de desenvolvimento de materiais para solução de problemas de engenharia. As ferramentas de avaliação desses materiais também precisam ser atualizadas de acordo com a demanda por propriedades específicas dos materiais. Há um interesse grande na redução das mais variadas formas de desgaste dos materiais. Infelizmente, o processo de desgaste não pode ser completamente anulado. Com isso, algumas ferramentas de recuperação dessas superfícies, como deposições por HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), estão em alta demanda pelo mercado. Este trabalho tem como objetivo analisar como uma liga baseada em Cr_3C_2 depositada por HVOF se comporta na presença de desgaste gerado tanto por corrosão como por erosão causada por cavitação, bem como a sinergia gerada pelos processos de desgaste. Utilizou-se tanto a análise por variação de volume, para avaliar os processos de erosão, como análises eletroquímicas para entender os mecanismos de corrosão. Obteve-se como resultado os valores de perda de volume, tanto em meio neutro quanto corrosivo. Também foram obtidos resultados extraídos da curva Tafel e do potencial de circuito aberto das amostras. Com esses resultados, foi possível concluir que a análise por variação de volume não se mostrou eficiente para entender os mecanismos de desgaste. Já análises eletroquímicas nos mostraram o forte impacto que a superfície erodida tem sobre os resultados de corrosão. Também foi possível concluir que as propriedades de corrosão são excelentes para este revestimento, o que pode ter minimizado os efeitos de variação de volume e não permitindo uma análise profunda utilizando essa ferramenta. Também, observou-se como a porosidade influenciou nas propriedades tanto mecânicas quanto químicas dos revestimentos.

Palavras-chave: Corrosão. Cavitação. Desgaste. Sinergia. HVOF.

ABSTRACT

MAYER, André Renan. **Evaluation of combined wear mechanisms and its synergism on Cr₃C₂ coated surface deposited by HVOF.** 61p. . Work of Conclusion Course (Graduation in Mechanical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2020.

There is an increasing need to develop materials to solve engineering problems. The evaluation tools for these materials also need to be updated according to the demand of the properties of these materials. There is a great interest in reducing the most varied forms of material wear. Unfortunately, wear processes cannot be completely vanished. As result, some tools to recover these surfaces, such as depositions by HVOF, are in high demand at the market. This work aims to analyze how an alloy based on Cr₃C₂ deposited by HVOF behaves in the presence of wear generated by both corrosion and cavitation erosion, as well as the synergism generated by wear processes. Volume variation analysis was used to evaluate cavitation erosion processes and electrochemical analyzes to understand corrosion mechanisms. The volume loss values were obtained as a result, both in neutral and corrosive media. Results were also obtained from Tafel curves by open circuit potential from the samples. With these results, it was possible to conclude that the analysis by volume variation was not efficient on this work to understand wear mechanisms. Electrochemical analyzes has shown us the strong impact that eroded surface has over corrosion results. It was also possible to conclude that corrosion properties are excellent for this coating, which may has minimized the effects of volume variation, not allowing a deep analysis using this tool. It was also observed how the porosity influenced the mechanical and chemical properties of the coatings.

Key words: Corrosion. Cavitation. Wear. Synergism. HVOF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transferência de energia na cavitação por micro jatos	8
Figura 2 - Fases do processo de cavitação	9
Figura 3 - Esquema do equipamento para ensaio de cavitação	10
Figura 4 - Taxa de erosão por tempo	11
Figura 5 - Ensaio de imersão total	14
Figura 6 - Possíveis variações do ensaio de imersão total	14
Figura 7 - Componentes de uma <i>double layer</i>	15
Figura 8 - Circuito elétrico equivalente da <i>double layer</i>	16
Figura 9 - Célula eletroquímica de balão típica	17
Figura 10 - Ciclo termodinâmico da corrosão	19
Figura 11 - Configuração de um potenciostato padrão	22
Figura 12 - Comportamento do potencial de circuito aberto para diversas amostras	23
Figura 13 - Polarização linear em escala logarítmica e cartesiana	24
Figura 14 - Processo de desgaste devido a relações sinérgicas entre corrosão e erosão	25
Figura 15 - Estrutura de um revestimento termicamente aspergido	28
Figura 16 - Esquemático de uma tocha HVOF	29
Figura 17 - Metodologia seguida pelo trabalho para a avaliação das propriedades desejadas	30
Figura 18 - (a) Morfologia do pó e (b) e mostra a microestrutura. ...	31
Figura 19 - Posicionamentos do ensaio de microdureza	34
Figura 20 - Equipamento para ensaio de cavitação acelerado	36
Figura 21 - Amostra para ensaio de sinergia eletroquímica	38
Figura 22 - Morfologia dos revestimentos analisados, onde (a) P1 (b) P2 (c) P3 (d) P4 (e) P5 (f) P6	39
Figura 23 - Perda de volume por cavitação em água destilada e NaCl. ...	41
Figura 24 - Ensaio de potencial de circuito aberto (OCP)	42
Figura 25 - Curvas Tafel dos revestimentos e do substrato	43
Figura 26 - Análise do potencial de circuito aberto na superfície polida e nas superfícies desgastadas	44
Figura 27 - Curva de polarização na superfície polida e nas superfícies desgastadas	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros variáveis no ensaio de imersão	13
Tabela 2 - Eletrodos mais usados e suas características	18
Tabela 3 - Composição química da liga estudada	31
Tabela 4 - Parâmetros de aspersão com relação aos gases utilizados. ...	32
Tabela 5 - Parâmetros constantes no processo de deposição.	32
Tabela 6 - Tempos de ensaio de erosão por cavitação.	35
Tabela 7 - Constantes necessárias e método utilizado para encontrá-las	36
Tabela 8 - Dureza e porosidade dos revestimentos analisados	40
Tabela 9 - Densidade dos revestimentos	40
Tabela 10 – Variáveis de corrosão obtidas experimentalmente	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
1.1 OBJETIVOS.....	6
1.1.1 Objetivo Geral.....	6
1.1.2 Objetivos Específicos	6
1.2 JUSTIFICATIVA.....	6
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 PROCESSOS DE DESGASTE.....	7
2.2 EROSIÃO POR CAVITAÇÃO	7
2.3 CORROSÃO.....	11
2.3.1 Teste de Imersão Total.....	13
2.3.2 Análise Eletroquímica	15
2.3.3 Célula Eletroquímica e eletrodo de referência	17
2.3.4 Termodinâmica da corrosão	19
2.4 SINERGIA ENTRE DESGASTE E CORROSÃO	24
2.4.1 Ensaio da Parcela de Sinergia Entre Mecanismos	25
2.4.1.1 <i>Perda total de massa</i>	25
2.4.1.2 <i>Taxa de perda de massa C_w</i>	26
2.4.1.3 <i>Taxa de perda de massa W_0</i>	27
2.4.1.4 <i>Taxa de perda de massa C_0</i>	27
2.4.1.5 <i>Cálculo</i>	27
2.5 ASPERSÃO TÉRMICA.....	27
2.5.1 Processo de Deposição por HVOF	28
3 METODOLOGIA	29
3.1 SELEÇÃO DE LIGAS	31
3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.....	32
3.2.1 Parâmetros de Deposição HVOF.....	32
3.2.2 Preparação do Substrato	32
3.3 ANÁLISE METALOGRÁFICA	33
3.3.1 Preparação Das Amostras.....	33
3.3.2 Preparação Metalográfica.....	33
3.4 ENSAIO DE DUREZA VIKERS.....	34
3.5 ENSAIO DE CAVITAÇÃO.....	34

3.6 ENSAIO DE CORROSÃO.....	36
3.7 ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO COM CORROSÃO	37
3.8 ENSAIO DE CORROSÃO SINÉRGICO	37
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	39
4.2 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO	40
4.3 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO	42
4.4 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA SINÉRGICA.....	43
5 CONCLUSÕES.....	46
REFERÊNCIAS	47
ANEXO A - Evaluation of cavitation/corrosion synergy of the Cr₃C₂-25NiCr coating deposited by HVOF process	49

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, boa parte da energia é fornecida por usinas hidroelétricas, as quais dependem de turbinas para a transformação da energia mecânica do escoamento em energia elétrica. Em razão da passagem de fluido entre as pás da turbina, a presença de diversas formas de mecanismos de desgaste é gerada. Em território brasileiro, além de erosão por cavitação, existem afluentes onde há na água determinadas concentrações de agentes abrasivos. Com isso, processos de manutenção e substituição de componentes, principalmente as pás dos rotores, são comuns e dispendiosos.

Desgaste pode ser definido como uma mudança não desejada nas dimensões de um corpo por conta de uma gradual remoção de pequenas partículas (COLLINS, 1993). Esse tipo de variação geométrica é proveniente de fatores mecânicos, como o desgaste adesivo ou abrasivo, ou químicos, como a corrosão. Resíduos ou partículas abrasivas são responsáveis por ranhuras indesejadas em superfícies funcionais de elementos de máquinas devido a relações tribológicas (FRANEK e colab., 2009). Nem sempre é necessário que haja a presença de atrito ou componentes abrasivos para que ocorra o desgaste, como no caso do processo de desgaste por corrosão ou por cavitação, os quais são comumente encontrados atuando juntos no desgaste de mecanismos de turbinas que entram em contato com o fluido de alimentação, tendo assim um elevado impacto econômico.

Os fenômenos de desgaste ainda não foram completamente compreendidos (COLLINS, 1993), o que gera uma grande área de pesquisa e desenvolvimento tanto na minimização dos mecanismos quanto no desenvolvimento de ligas e revestimentos com maiores resistências. Esta resistência pode ser obtida através do aprimoramento da superfície, o qual pode ser feito utilizando processos térmicos de aspensão de materiais, ou seja, realizando o revestimento do substrato. Os revestimentos são materiais com características gerais ou específicas superiores ao substrato para um processo de desgaste, e o seu desenvolvimento tem se tornado objeto de estudo (RAMESH e colab., 2010).

Atualmente, várias ligas e suas formas de deposição por processos térmicos estão sendo analisadas com o intuito de aprimorar propriedades tribológicas de

substratos (ÇELIK, 2013; QI e colab., 2013; ZHAO e colab., 2016). Ligas com adição de carboneto de tungstênio, muitas vezes em matrizes de cobalto, são tratadas como alternativa devido à resistência ao desgaste desses materiais mesmo em elevadas temperaturas de trabalho. Processos utilizados industrialmente, como o HVOF, têm sido observados para a definição da viabilidade e aprimoramento de propriedades já conhecidas (MA e colab., 2014; YUAN e colab., 2016).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar os mecanismos de desgaste em revestimentos de Cr_3C_2 aspergidos quanto a diferentes tipos de desgastes sinérgicos, cavitação/corrosão.

1.1.2 Objetivos Específicos

Avaliar como a morfologia do material influencia nos diferentes tipos de processos de desgaste.

Avaliar a combinação de mecanismos de desgaste com o objetivo de analisar a influência da sinergia dos processos de desgaste envolvidos.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os processos de aspersão por HVOF já são comumente utilizados. Sendo assim, fazer a análise de processos para a deposição de ligas com alta resistência ao desgaste pode economizar recursos devido à recuperação de superfícies desgastadas e ao aprimoramento de superfícies já existentes. Ou seja, descobrir como se comportam essas ligas em processos combinados é fundamental, já que a parcela de desgaste devido à sinergia pode ser considerável.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir, serão apresentados os conceitos básicos fundamentados nas literaturas disponíveis sobre os assuntos em estudo. Serão exibidos, também, os funcionamentos dos processos de deposição, bem como os mecanismos de desgaste e suas formas de avaliação.

2.1 PROCESSOS DE DESGASTE

Desgaste pode ser definido como uma mudança não desejada nas dimensões devido a uma gradual remoção de pequenas partículas (COLLINS, 1993). Essa variação nas dimensões geralmente é considerada na fase do projeto, porém como a grande maioria dos processos de desgaste possuem atuação constante não é possível eliminar esses mecanismos no projeto, sendo necessárias manutenções. Apesar de não parecer, o processo de desgaste gera custos tão elevados que, muitas vezes, são medidos na forma de porcentagem do PIB. Segundo o grupo de análise de falhas eletrônicas da Força Aérea dos Estados Unidos, cerca de 20% das falhas em componentes eletrônicos pode ser explicada devido à corrosão (BENNER e ELLINGTON, 1991).

2.2 EROSÃO POR CAVITAÇÃO

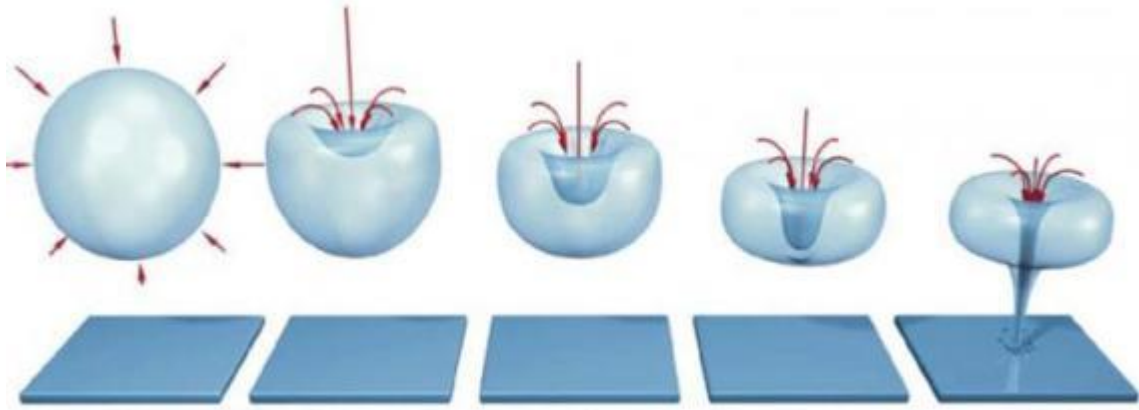
É a formação e colapso subsequente, em um líquido, de cavidades ou bolhas que contém vapor, gás ou ambos segundo a ASTM INTERNATIONAL, 2002. A erosão por cavitação ocorre quando a pressão do fluido fica abaixo da pressão de vapor naquela determinada temperatura. Essa grande diminuição da pressão ocorre devido a um aumento na velocidade de escoamento do fluido, algo muito comum em equipamentos hidráulicos, como pode ser observado na equação de Bernoulli.

$$\frac{\rho v^2}{2} + \rho gh + P = Constante \quad (1)$$

O processo de desgaste é causado devido à fadiga gerada pelo colapso das bolhas de vapor. Ao implodirem, essas bolhas podem transmitir energia para o material, basicamente de duas formas: por micro jatos, como pode ser observado na figura 1, ou por ondas de choque. A forma de transmissão de energia das bolhas depende da distância da implosão da bolha do material. Um dos grandes problemas gerados por esse processo de desgaste é que, na maioria das vezes, há relações sinérgicas associadas à cavitação, por meio de processos corrosivos e/ou erosivos (BREGLIOZZI e colab., 2005).

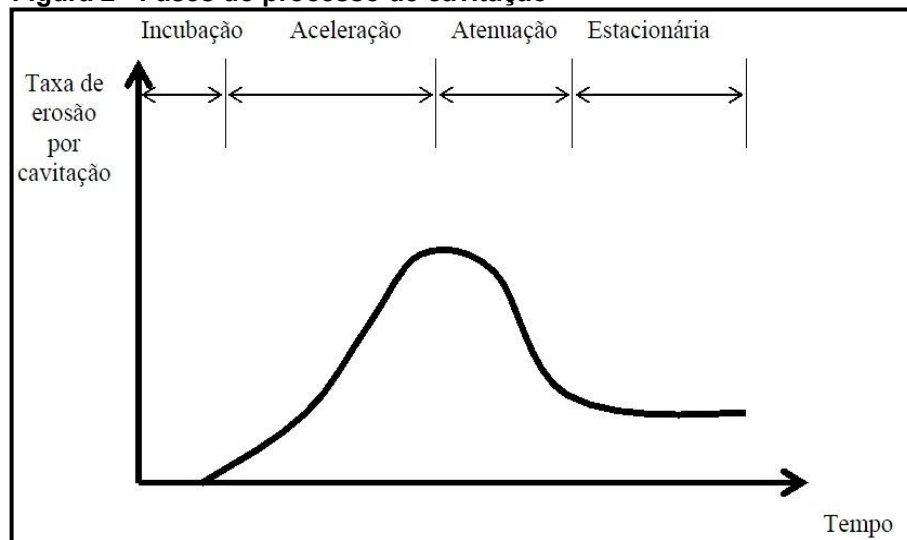
Como é possível observar na figura 1, tem-se primeiramente a formação da bolha com vapor de água gerado pelas baixas pressões. Ao passo que o fluido desacelera inicia-se o retorno dessa pressão para valores superiores à pressão de vapor e a implosão catastrófica da mesma. Nesse processo de implosão há uma grande liberação de energia num ponto localizado, o que permite que ocorra o desgaste do material.

Figura 1 - Transferência de energia na cavitação por micro jatos



Fonte: <<http://eswt.net/wpcontent/uploads/2011/10/cavitation.gif>>

É possível observar que há um desenvolvimento do desgaste, como mostrado na figura 2. Isso ocorre por causa de variação nas condições da superfície e devido a propriedades do material. Em alguns casos, como em superfícies aspergidas, não é possível observar a fase de incubação (RIBEIRO, 2007).

Figura 2 - Fases do processo de cavitação

Fonte: Ribeiro (2007)

Segundo LAMANA (2016), os estágios presentes no processo de cavitação podem ser definidos como:

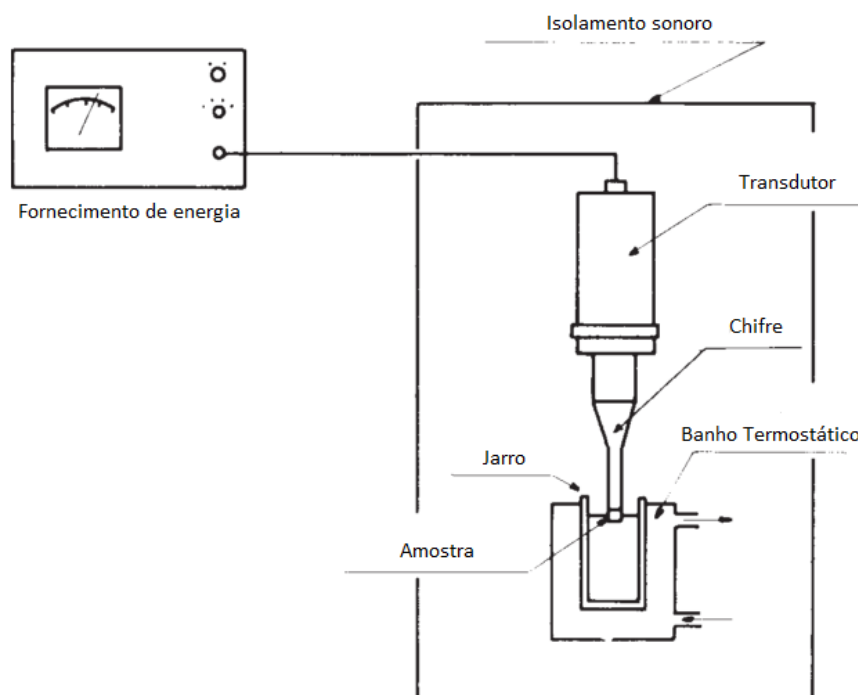
- Primeira fase (incubação): como a cavitação, no geral, trata-se de um fenômeno de retirada de material por fadiga, nesta primeira fase o material submetido ao desgaste não possui grandes perdas de massa, já que boa parte da energia pode ser absorvida;
- Segunda fase (aceleração): nucleação de micro trincas podem ser observadas nessa fase. As deformações, geradas pela interação da superfície com a bolha, começam a alterar propriedades físicas do material. Observa-se, então, a aceleração da perda de massa por tempo até que seja atingido um ápice;
- Terceira fase (atenuação): a superfície começa a convergir para uma rugosidade máxima, que gera uma superfície de contato maior e com isso diminui a taxa de erosão;
- Quarta fase (estacionária): nesse momento, o surgimento de trincas e o aumento da superfície de contato estabilizam e não há mais variações significativas da perda de massa, fazendo com que a erosão se torne um valor constante. Isso pode ser facilmente observado num gráfico de taxa de erosão por tempo.

No geral, existem dois tipos de cavitação, a cavitação acústica e a de bolhas dinâmicas. A forma que gera altos custos financeiros é a de bolha dinâmica, porém sua replicação em laboratório é mais difícil. Sendo assim, o ensaio mais utilizado é

com o sonotrodo para indução de cavitação acústica. Apesar de poder caracterizar a cavitação de duas formas, seus mecanismos são semelhantes e, portanto, a avaliação em ambos os processos é válida (CONSHOHOCKEN, 2003).

O ensaio é realizado utilizando-se um sonotrodo para gerar frequências na faixa de 20 KHz e fixado a uma distância de 50 μm da amostra em análise. Com isso, é possível medir o impacto dos mecanismos de cavitação na liga em análise, e assim construir um gráfico de perda de volume, ou massa, por tempo (CONSHOHOCKEN, 2003). A figura 3 mostra um esquemático do equipamento utilizado para o ensaio de cavitação acústica.

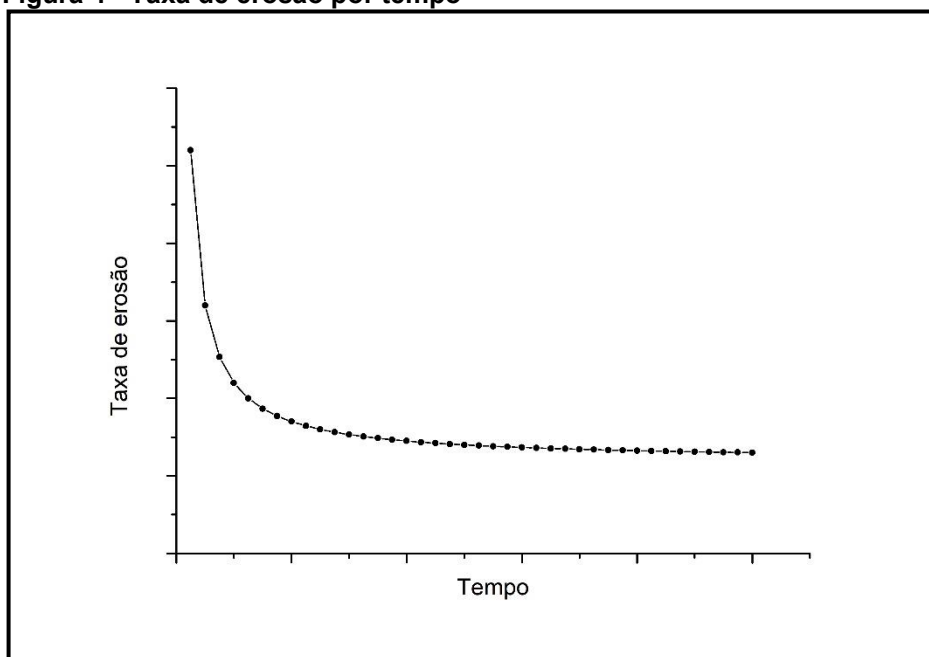
Figura 3 - Esquema do equipamento para ensaio de cavitação



Fonte: Adaptado de CONSHOHOCKEN (2003)

A forma mais usual de medir a cavitação é em relação da perda de volume por tempo, já que no geral a densidade dentre os materiais varia e o que importa é o volume de material perdido. Também é comum usar a taxa de erosão com o objetivo de analisar a tendência de estabilidade do processo. É possível observar na figura 4, de maneira simplificada, como essa tendência ocorre.

Figura 4 - Taxa de erosão por tempo



Fonte: Autoria própria (2020)

2.3 CORROSÃO

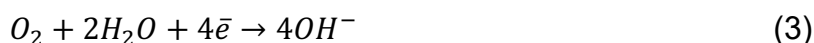
Corrosão é um processo eletroquímico presente na natureza de diferentes formas, no qual um metal tende para seu estado termodinâmico mais estável. Esse processo é dividido em duas grandes categorias, corrosão aquosa e gasosa, na qual a forma do eletrólito é alterada (G. S. FRANKEL, 2003).

Quando um metal sofre corrosão o produto gerado é um óxido, que possui propriedades mecânicas divergentes dos materiais metálicos. O processo de corrosão é separado em duas principais reações químicas, a reação anódica e catódica. A reação anódica (oxidação) é caracterizada pela perda de elétrons criando-se assim um cátion e um conjunto de elétrons que foi perdido, pode-se observar na equação 2.

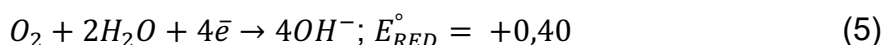
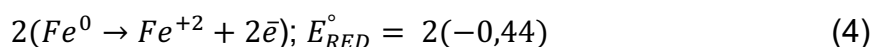


A reação de oxidação de materiais metálicos ocorre, geralmente, em atmosferas em que a umidade do ar serve de eletrólito para a reação do ferro com o oxigênio, que se encontra com abundância. No caso da reação com o ferro, os

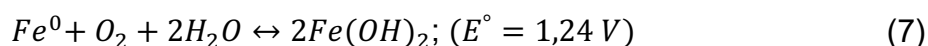
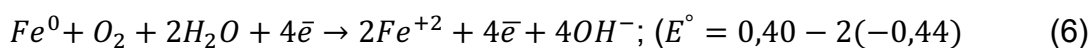
elétrons liberados pela reação anódica são utilizados pela reação catódica (redução) para a formação de um ânion, como pode ser observado abaixo, na Equação 3.



Essas reações geram uma corrente de elétrons, em que cada reação possui uma tensão característica. Tendo conhecimento das reações e realizando seu balanceamento, é possível estabelecer a tensão gerada pela reação química, mostrado na figura 5. Os potenciais utilizados são de tendência à redução.



Observando-se os potenciais, vê-se que a tendência da Equação 4, quando comparado com a Equação 5, é de que haja corrosão. Como as equações estão equilibradas torna-se possível achar a equação global do sistema e o potencial elétrico gerado.



Há várias formas de se medir o comportamento corrosivo de um material, pode-se separar basicamente em três formas.

Teste em laboratório: nessas condições, pode-se precisamente definir o comportamento do sob atmosfera controlada.

Teste em campo: as amostras são expostas a condições semelhantes do meio em que o componente, o qual se deseja conhecer as propriedades corrosivas, terá contato. Cita-se como exemplo de meio a atmosfera padrão, o solo ou água do mar.

Teste de serviço: consiste em colocar o componente sob circunstâncias reais de uso e monitorar sua reação.

Apesar de o teste em serviço ser o único que realmente consegue apresentar as condições reais de uso, ele não é o mais utilizado. Sua realização demanda grandes gastos, sendo assim não é recomendado para avaliação primária de materiais sob exposição corrosiva. O teste em laboratório tem sido cada vez mais utilizado devido a sua praticidade e resultados precisos.

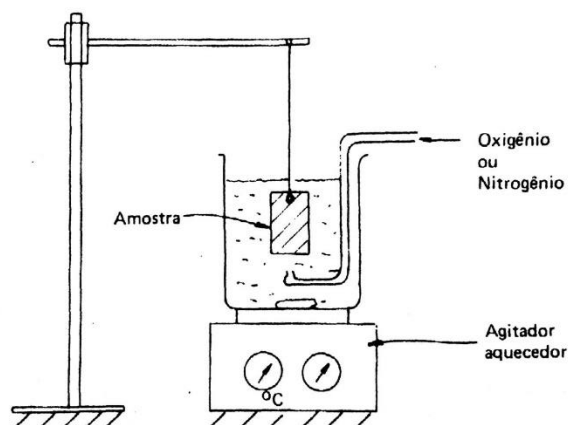
2.3.1 Teste de Imersão Total

Consiste da imersão de amostras em um ambiente controlado com um fluxo de eletrólito, como pode ser observado na figura 5. O objetivo é definir como alguns parâmetros influenciam na corrosão e assim poder definir se as condições de uso previstas para o material em análise são compatíveis ou não. Sendo assim, os principais parâmetros são exibidos na tabela 1.

**Tabela 1 - Parâmetros variáveis
no ensaio de imersão**

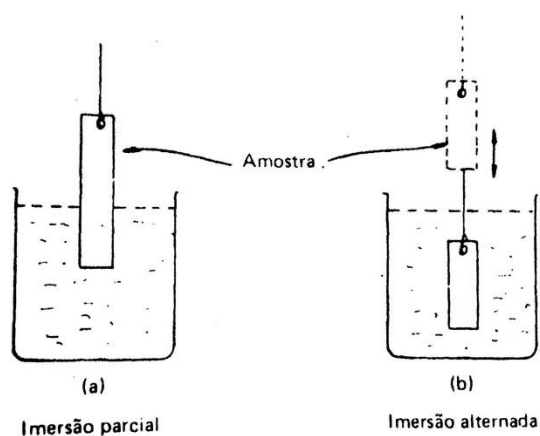
1. Composição da solução
2. Temperatura
3. Aeração
4. Velocidade

Fonte: Autoria própria.

Figura 5 - Ensaio de imersão total

Fonte: RAMANATHAN, 1994

Com isso pode-se manter três parâmetros constantes e variar um parâmetro por vez e assim analisar seu impacto no processo de corrosão. É possível também trabalhar com ciclos de imersão, onde há a imersão e retirada da amostra do eletrólito num processo cíclico, como pode ser observado na figura 6.

Figura 6 - Possíveis variações do ensaio de imersão total

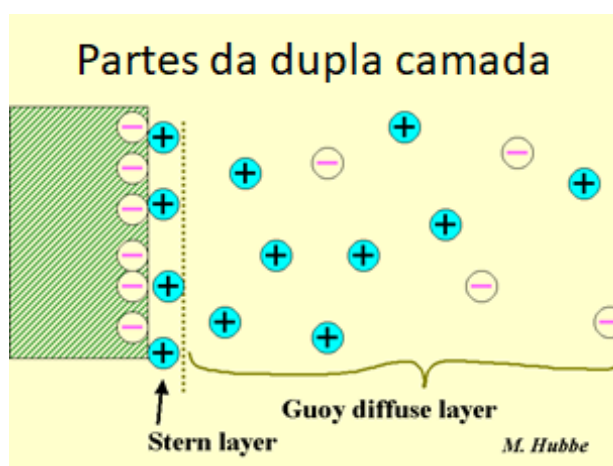
Fonte: RAMANATHAN, 1994

2.3.2 Análise Eletroquímica

Devido à natureza eletroquímica da corrosão dados extraídos da interação metal/solução (*double layer*) são comumente utilizados para análise da corrosão. Define-se a *double layer* como uma película de interação entre o sólido e o eletrólito. O sólido e o líquido possuem diferentes níveis energéticos, o que gera uma tensão na superfície quando eles entram em contato.

Considerando-se o caso mais comum, onde o eletrólito consiste de água e sais diluídos, há uma elevada constante dielétrica e o material sólido terá uma superfície negativamente carregada, quando houver corrosão bimetálica um dos metais assumirá uma superfície positivamente carregada. A tendência é que os cátions contidos na água neutralizem os ânions do sólido, porém como há moléculas de água não há espaço suficiente para uma primeira camada, chamada de *Stern layer*, que neutralize totalmente a superfície do sólido, por isso ainda há uma força de atração entre as partículas, como pode ser observado na figura 7. Essa força de atração diminuí com a distância, o que cria uma camada difusiva, chamada de *Guoy layer* (SHEIR e colab., 1994).

Figura 7 - Componentes de uma *double layer*

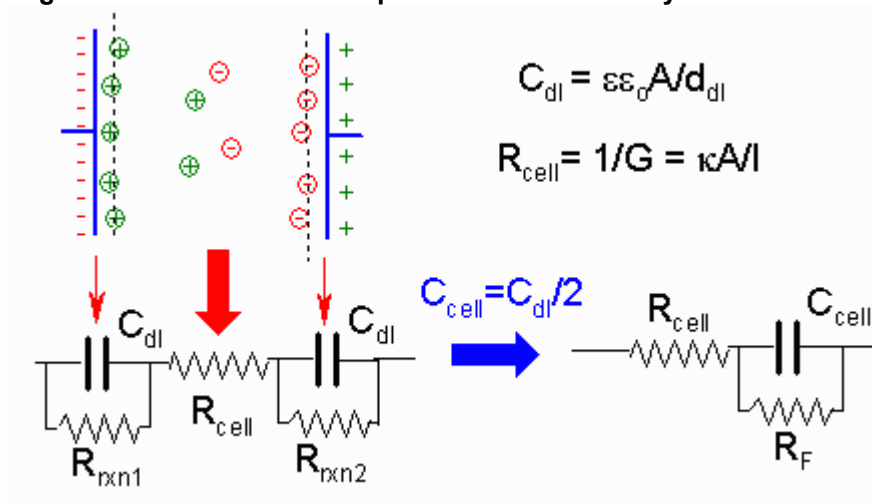


Adaptado de:
<<http://www4.ncsu.edu/unity/users/h/hubbe/www/Defnitns/DublLayr.htm>>

Os testes eletroquímicos envolvem a determinação de propriedades específicas da *double layer* quando um metal entra em contato com uma solução. Segundo (SHEIR e colab., 1994), pode-se defini-las como:

1. A variação de potencial através da *double layer*. Não é possível determinar essa variação em sua forma absoluta, por isso é utilizado um eletrodo de referência;
2. A taxa de reação por unidade de área e corrente. Se o metal estiver polarizado pode-se medir para a reação catódica e para a reação anódica com o auxílio de um amperímetro;
3. A capacitância. Enxerga-se a *double layer*, como mostrado no circuito a seguir, como uma resistência e um capacitor em paralelo. Pode-se medir a impedância desse circuito aplicando-se um potencial alternado, com uma frequência conhecida, e assim extrair informações sobre a natureza da superfície, como pode ser observado na figura 8.

Figura 8 - Circuito elétrico equivalente da double layer

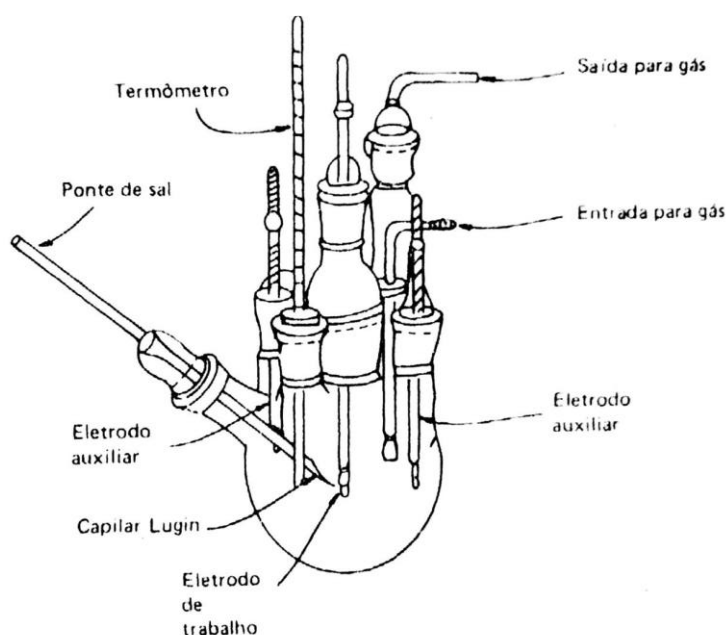


Fonte: <<https://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab14/>>

2.3.3 Célula Eletroquímica e eletrodo de referência

Como não se consegue medir o potencial isolado de um material, necessitasse adicionar um eletrodo de referência. Quando a amostra é polarizada por uma FEM externa tem-se uma queda do potencial, porém isso pode ser resolvido utilizando-se um eletrodo capilar de Luggin ou Piontelli (SHEIR e colab., 1994), como pode ser observado na figura 9.

Figura 9 - Célula eletroquímica de balão típica



Fonte: RAMANATHAN, 1994.

Tem-se então que adotar uma referência para padronizar as leituras, sendo assim adota-se que para a interface de H_2 e H^+ com uma concentração de 1 Mol/litro e $25^\circ C$ na pressão de 1 bar determinasse que o potencial, por definição, é 0,000V. Portanto o potencial para o eletrodo de hidrogênio é mostrado na equação 8.

$$E_{H_2-H^+} = 0,000V \quad (8)$$

Pode-se então avaliar as propriedades das ligas que se deseja utilizando esta referência, e quando necessitarmos da força eletromotriz da equação é possível escrever de acordo com o desenvolvimento das equações 9 a 11.

$$E = E_{red}^{\circ} - E_{oxi}^{\circ} \quad (9)$$

$$E = (E_{red} - E_{H_2-H^+}) - (E_{oxi} - E_{H_2-H^+}) \quad (10)$$

$$E = E_{red} - E_{oxi} \quad (11)$$

Onde,

E = Força eletromotriz da reação eletroquímica;

E_{red}° = Potencial de redução padronizado pelo eletrodo de hidrogênio;

E_{oxi}° = Potencial de oxidação padronizado pelo eletrodo de hidrogênio;

E_{red} = Potencial de redução;

E_{oxi} = Potencial de oxidação.

O eletrodo de hidrogênio é chamado de eletrodo primário, porém devido a sua difícil construção e controle ele só tem sido utilizado em casos especiais. Ultimamente os eletrodos secundários, que possuem a mesma função do eletrodo de hidrogênio, têm sido cada vez mais utilizados devido a fatores como praticidade e durabilidade do eletrodo (JONES, 1992). A tabela abaixo mostra alguns dos eletrodos secundários mais comuns.

Tabela 2 - Eletrodos mais usados e suas características

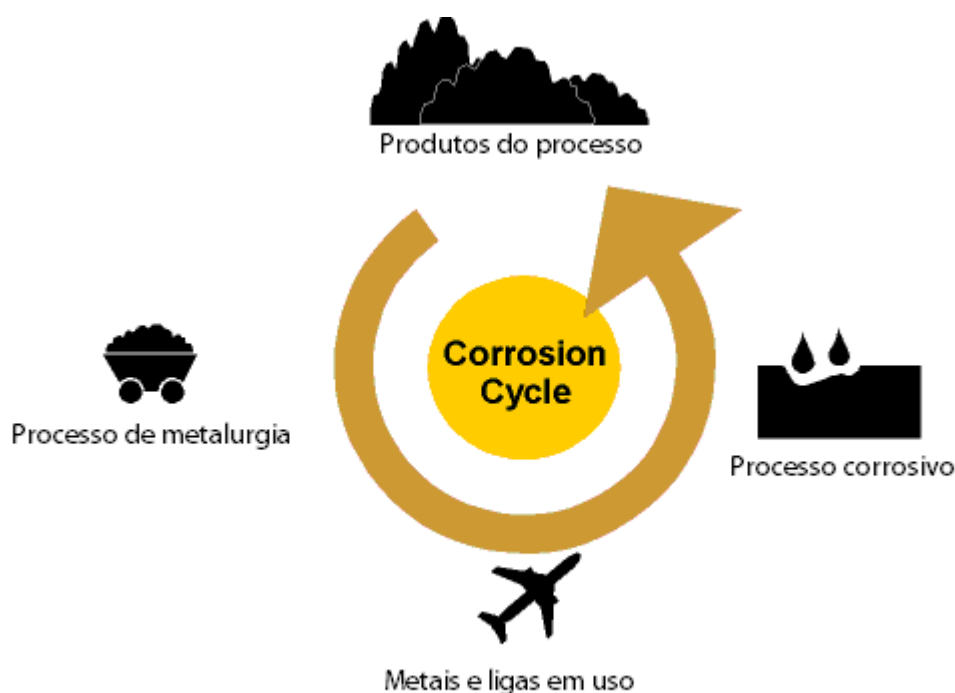
Eletrodo	Reação de meia célula	Potencial V vs SHE
Mercúrio – Sulfato de Mercúrio	$HgSO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$	+ 0,615
Cobre – Sulfato de Cobre	$CuSO_4 + 2e^- = Cu + SO_4^{2-}$	+ 0,318
Calomelano Saturado	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0,241
Prata – Cloreto de Prata	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,222
Padrão de Hidrogênio	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000

Fonte: JONES, 1992

2.3.4 Termodinâmica da corrosão

A termodinâmica é uma ciência que estuda a transformação de energia, sem se importar com a velocidade da reação. Porém ela se torna uma ferramenta poderosa para a avaliação da espontaneidade do processo corrosivo. Como já foi dito anteriormente corrosão é um mecanismo de liberação de energia onde o material tende para um estado de menor energia. Pode-se ver a representação deste ciclo na figura 10.

Figura 10 - Ciclo termodinâmico da corrosão



Fonte: Adaptado de <https://www.nitty-gritty.it/corrosion-process/?lang=en>

No caso de processos corrosivos não há a presença apenas de reações químicas, por isso há a necessidade de considerar as variações de energia quanto às cargas elétricas. Portanto define-se a energia livre eletroquímica como:

$$\hat{G} = G + q\phi \quad (12)$$

Onde;

\hat{G} = Energia livre eletroquímica;

G = Energia livre química;

q = Cargas elétricas;

Φ = Potencial elétrico.

Por hipótese, considera-se que o sistema esteja em regime permanente. Com isso faz-se a seguinte afirmação:

$$\hat{G}_{Metal^\circ} \cong \hat{G}_{ion} \quad (13)$$

Utilizando a equação 12 pode-se então fazer a seguinte dedução:

$$G_{Metal^\circ} + nF\Phi_{Metal^\circ} = G_{ion} + nF\Phi_{ion} \quad (14)$$

$$G_{Metal^\circ} - G_{ion} = -nF(\Phi_{Metal^\circ} - \Phi_{ion}) \quad (15)$$

$$\Delta G = -nFE \quad (16)$$

Tem-se, ainda, que ΔG pode ser representada pela equação abaixo:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{[Produtos]}{[Reagentes]} \right) \quad (17)$$

Pode-se então escrever:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \left(\frac{[Produtos]}{[Reagentes]} \right) \quad (18)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Produtos]}{[Reagentes]} \right) \quad (19)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{oxi}} \right) \quad (20)$$

Onde;

E = Potencial observado;

E° = Potencial de equilíbrio padrão;

R = Constante termodinâmica dos gases (8,314 J/mol.K)

T = Temperatura (K);

n = Número de elétrons envolvidos na reação;

a_{red} = Atividade das espécies reduzidas;

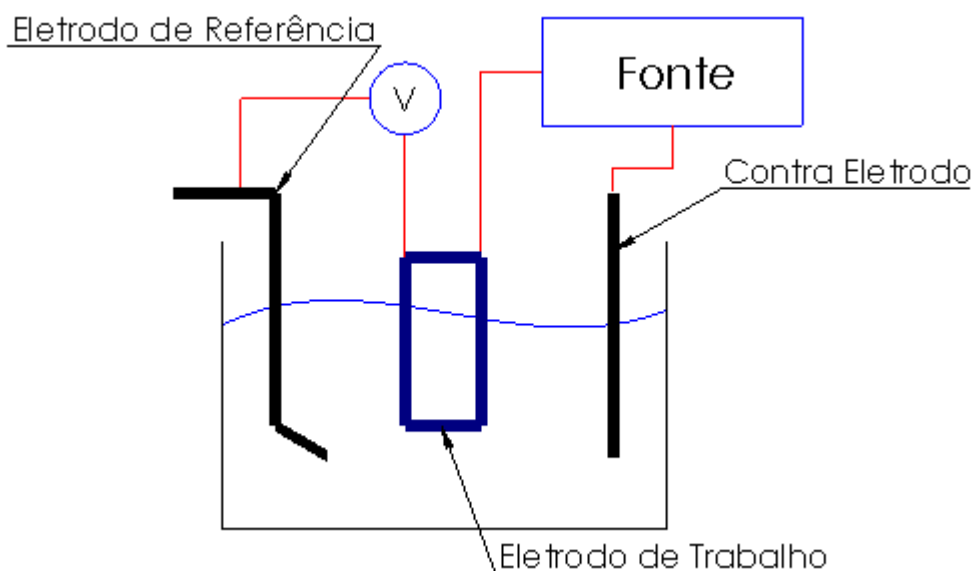
a_{oxi} = Atividade das espécies oxidadas;

Portanto pode-se calcular o potencial da meia célula para qualquer concentração de íon do material na solução, não mais ficando presos a concentrações unitárias. Essa equação é conhecida como equação de Nernst.

2.3.5 Termodinâmica X Cinética da Corrosão

Para a análise eletroquímica geralmente utiliza-se o potenciostato, que nada mais é que um leitor de tensão de resistência tendendo ao infinito junto de uma fonte, ambos de extrema precisão. A configuração de um potenciostato padrão pode ser observado na figura 11.

Figura 11 - Configuração de um potenciostato padrão

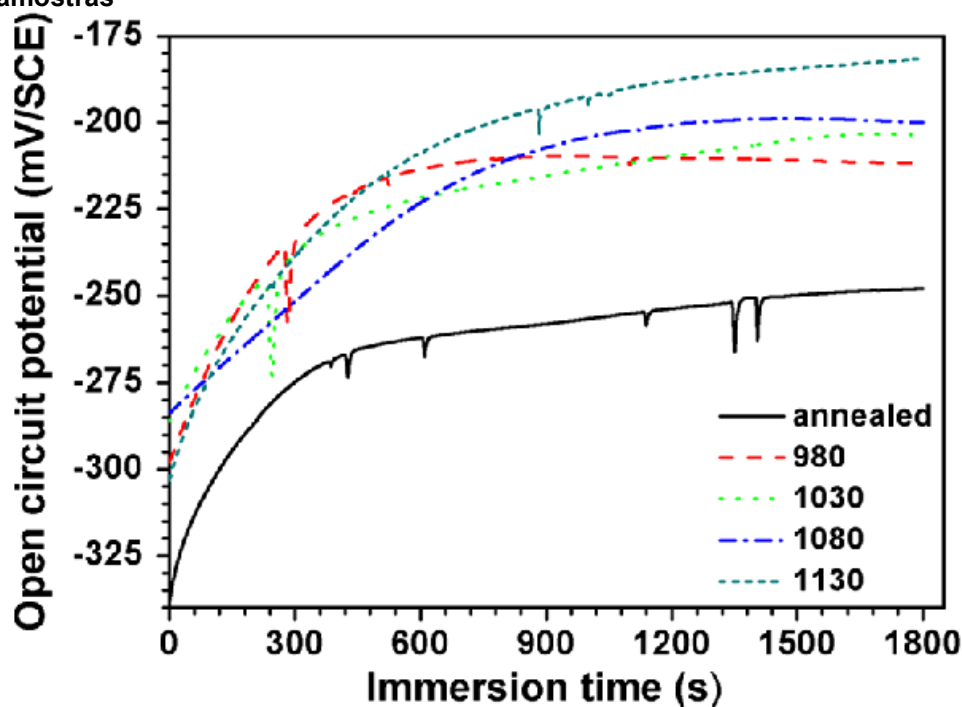


Fonte: Autoria Própria

No geral, quando se submete as amostras ao ensaio no potenciostato, procura-se duas características do processo que são: a sua tendência à corrosão e a velocidade da reação. Enquanto é possível avaliar a tendência à corrosão pelo potencial, que é um parâmetro termodinâmico, a cinética necessita que se tire a reação da estática (JONES, 1992).

Para a avaliação do potencial, deixa-se o circuito do potenciostato desligado da fonte e analisa-se apenas o valor de tensão obtido com relação ao eletrodo de referência utilizado. Essa propriedade é conhecida como potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e pode ser analisada em função do tempo, seguindo-se a norma G 5 – 94 da ASTM. Verifica-se na figura 12 como essa propriedade é normalmente é ilustrada.

Figura 12 - Comportamento do potencial de circuito aberto para diversas amostras

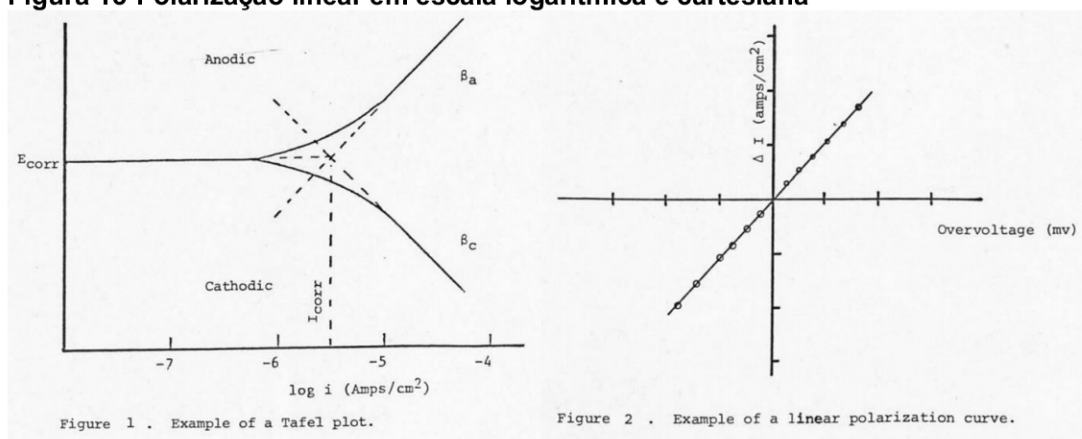


Fonte: (LU e colab., 2015)

No início o potencial de circuito aberto sofre uma grande alteração, já que o sistema ainda não está em regime permanente. Para a maioria das reações a norma da ASTM estabelece que 55 minutos de ensaio é o suficiente para alcançar o regime estacionário. Nem sempre isso acontece, e alguns trabalhos acabam lidando com tempos superiores ao estabelecido pela norma.

Quando se tira a amostra do equilíbrio termodinâmico, pode-se avaliar mais algumas propriedades da nossa superfície. Um dos métodos mais comuns utilizados para essa análise é pela polarização linear. Observa-se na figura 13 como essa polarização ocorre. É possível a partir da cinética extrair algumas variáveis cinéticas. Dentre elas os coeficientes angulares das retas provinda da curva Tafel, conhecidos como beta anódico (β_a) e beta catódico (β_c). Também há um potencial de corrosão (E_{corr}). A diferença do potencial de corrosão para o potencial de circuito aberto está basicamente no estado como essa medida é obtida. Enquanto o potencial de circuito aberto é analisado em estado estacionário (medida termodinâmica) o potencial de corrosão é medido enquanto a reação está ocorrendo.

Figura 13-Polarização linear em escala logarítmica e cartesiana



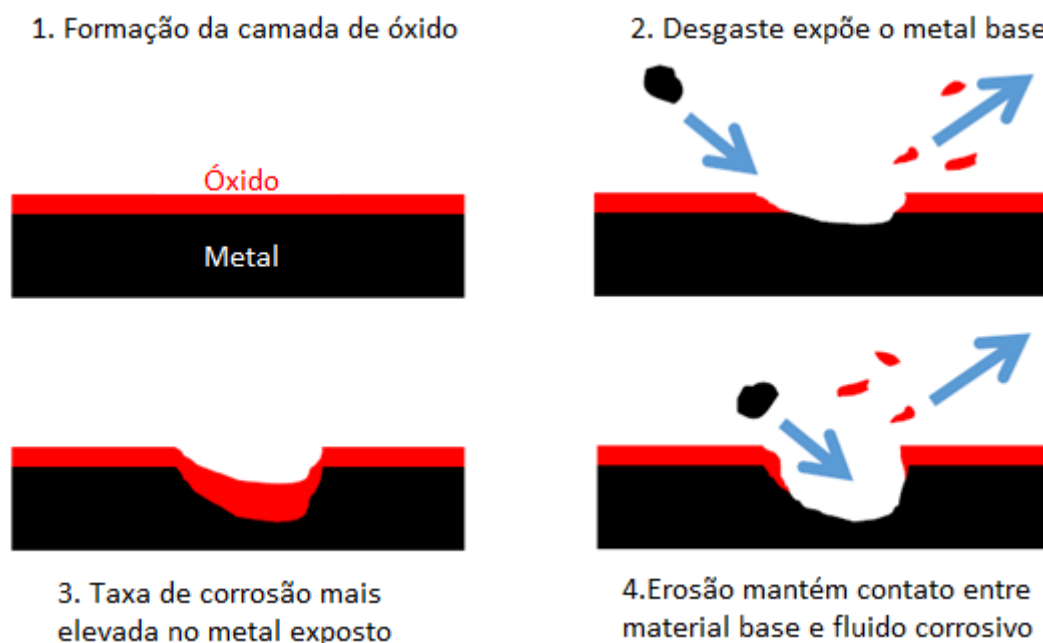
Fonte: (MOORE, 1975)

A diferença do potencial do eletrodo para o potencial de equilíbrio é conhecida como sobrepotencial (η). Esse sobrepotencial ocorre devido a energia de ativação para que a reação química ocorra.

2.4 SINERGIA ENTRE DESGASTE E CORROSÃO

A erosão-corrosão ocorre quando o material é submetido a um fluido que contém partículas abrasivas e/ou pelo processo de cavitação. O fluido age como eletrólito para o processo corrosivo, o que cria uma camada de óxido com propriedades de resistência ao desgaste baixas, essa camada é retirada com facilidade e a superfície do material entra novamente em um processo de corrosão gerando assim um processo cíclico (PROZHEGA e colab., 2014), como pode ser observado na figura 14.

Figura 14 - Processo de desgaste devido a relações sinérgicas entre corrosão e erosão



Adaptado de: <<http://www.corrosionguru.com/review-energy-institutes-guidelines-sand-erosion-erosion-corrosion-management/>>

É possível efetuar o cálculo da parcela de sinergia seguindo-se uma série de ensaios de acordo com o seguinte passo a passo. O ensaio é realizado seguindo a norma ASTM G119 (G02 COMMITTEE, 2009).

2.4.1 Ensaio da Parcela de Sinergia Entre Mecanismos

A seguinte parte do texto faz uma adaptação da norma ASTM G119, que provê uma metodologia de análise entre a sinergia de desgaste por processos erosivos e corrosivos. Pode-se dividir o ensaio em 5 processos para determinar todas as porções de desgaste.

2.4.1.1 Perda total de massa

Faz-se o ensaio no ambiente onde ambos os mecanismos de corrosão e erosão estão presentes e com isso consegue a perda total de massa, como observado na equação 21.

$$T = W_0 + C_0 + S \quad (21)$$

Onde,

T = Perda total de massa;

W_0 = Parcela correspondente apenas à erosão;

C_0 = Parcela correspondente apenas à corrosão;

S = Parcela devido à relação sinérgica entre os mecanismos.

Ainda é possível escrever a parcela de sinergia como:

$$S = \Delta W_c + \Delta C_w \quad (22)$$

Onde,

ΔW_c = Variação na perda por erosão devido à corrosão;

ΔC_w = Variação na perda por corrosão devido à erosão.

2.4.1.2 Taxa de perda de massa C_w

O processo anterior é repetido, salvo que a amostra é usada como eletrodo de trabalho no típico sistema de 3 eletrodos (eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo). Esse teste é para avaliação eletroquímica apenas, e não há necessidade de nenhum cálculo de perda de massa ou volume. A ideia é usar, além da resistência à polarização, o método potenciodinâmico, pode-se usar potenciostático mas não é recomendado. Consegue-se assim a densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) que é convertida para taxa de corrosão (usualmente utilizada em mm/ano) e é equivalente à taxa de perda de massa C_w .

2.4.1.3 Taxa de perda de massa W_0

É, agora, necessário achar a parcela apenas de erosão no material. Para isso, submete-se a amostra ao mesmo ensaio, porém cria-se uma proteção catódica com o intuito de inibir a corrosão e por consequência a sinergia dos mecanismos. Isso fará com que a perda total de massa seja igual a W_0 . A proteção catódica é realizada polarizando-se a amostra com 1 volt de diferença do E_{cor} .

2.4.1.4 Taxa de perda de massa C_0

Repete-se o mesmo procedimento para achar o C_w , exceto que qualquer abrasivo que possa gerar erosão é retirado do sistema. Usando os métodos de resistência à polarização e polarização potenciodinâmica, obtém-se todas as variáveis para achar a taxa de corrosão, que é equivalente ao C_0 .

2.4.1.5 Cálculo

Utilizando-se a Equação 21, acha-se o valor de S, sendo que se tem todas as outras variáveis. Já utilizando a Equação 22 é possível achar ΔW_c . Sendo assim, terá-se o conhecimento de todas as parcelas de perdas de massa do sistema. Tendo isso em vista, pode-se fazer alterações nos processos que estarão presentes no material em contato com o ambiente de desgaste.

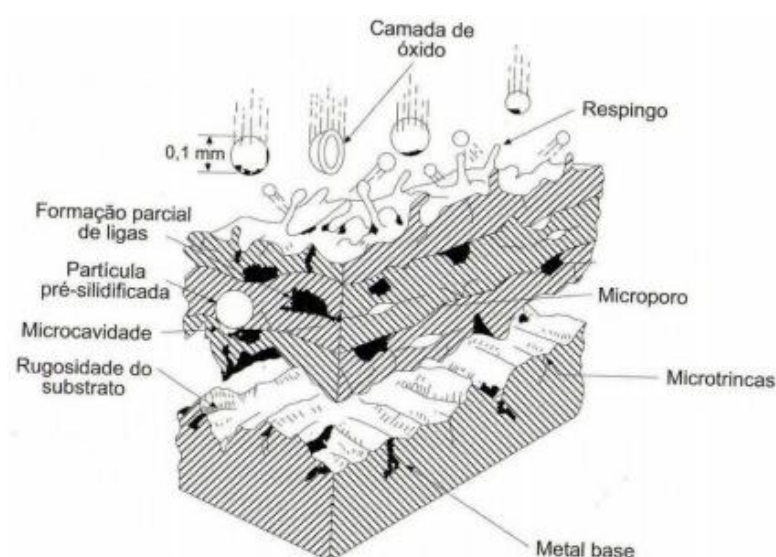
2.5 ASPERSÃO TÉRMICA

Por definição, aspersion térmica é um processo onde partículas no estado líquido, semissólido ou sólido são depositadas em um substrato. Revestimentos podem ser criados se as partículas podem se deformar plasticamente no substrato, para isso elas devem estar líquidas ou possuir alta velocidade durante o processo. Após o impacto com o substrato, ou partículas anteriormente depositadas, observa-se a formação de uma estrutura lamelar. A estrutura lamelar é formada quando as

partículas atingem a superfície e formam splats, que moldam-se à rugosidade da superfície (PAWLOWSKI, 2008).

Durante o resfriamento da partícula, um forte processo corrosivo é observado o que forma uma camada de óxido, em uma escala de microssegundos, até a chegada da próxima partícula. Também há a presença de partículas não fundidas, que podem ricochetear ou aderir à superfície e gerar uma conexão fraca com o restante do material depositado. Ainda existe a presença de poros, que se formam devido ao não preenchimento de uma rugosidade devido a partícula não se deformar o suficiente para o seu preenchimento (PAWLOWSKI, 2008), como pode ser observado na figura 15.

Figura 15 - Estrutura de um revestimento termicamente aspergido

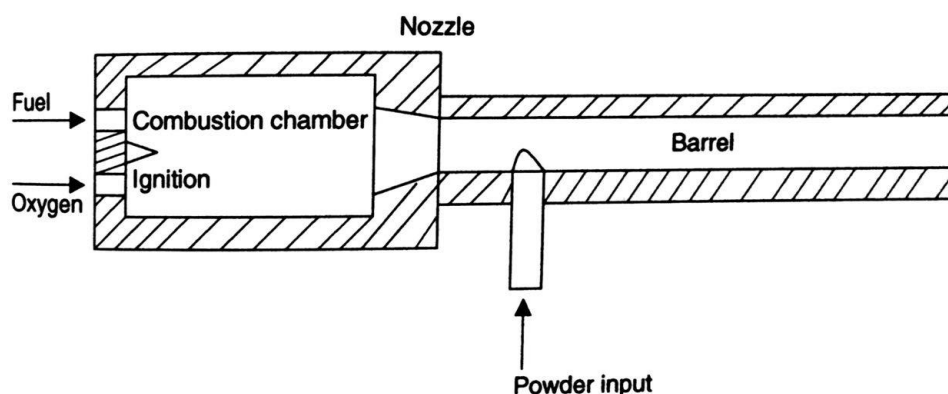


Fonte: LIMA e TREVISAN, 2007

2.5.1 Processo de Deposição por HVOF

No processo de deposição por HVOF o combustível, que pode ser tanto gasoso quanto líquido, entra na câmara de combustão junto com o oxigênio. Os gases de combustão são então expelidos e em sequência é adicionado o pó do material desejado como revestimento do substrato (PAWLOWSKI, 2008), como pode ser observado na figura 16.

Figura 16 - Esquemático de uma tocha HVOF



Fonte: PAWLOWSKI, 2008.

O processo HVOF tem sido estudado devido às suas propriedades resultantes na deposição de materiais com elevadas propriedades tribológicas. Segundo (NAHVI e JAFARI, 2016) as propriedades dos revestimentos depositados pelo processo HVOF, principalmente em matrizes metálicas com WC e Cr₃C₂, pois possuem excelente combinação de dureza e tenacidade à fratura, baixo atrito e elevada inércia química.

3 METODOLOGIA

A seguinte pesquisa possui cunho experimental, e tem por objetivo achar parâmetros ideais de deposição das ligas selecionadas para os modelos de desgaste propostos. Após a seleção das ligas, o substrato foi preparado por jateamento para a adequada adesão do revestimento. Após a deposição, amostras foram extraídas para caracterização de propriedades como dureza, resistência à erosão por cavitação, tenacidade à fratura, entre outras, como pode ser observado na figura 17.

Figura 17 - Metodologia seguida pelo trabalho para a avaliação das propriedades desejadas



Fonte: Autoria própria.

3.1 SELEÇÃO DE LIGAS

Realizou-se o procedimento de aspersão térmica HVOF com liga a base de carboneto de cromo. Observa-se a composição química fornecida pelo fabricante na tabela 3. Quanto ao substrato utilizou-se SAE 1020 em chapas.

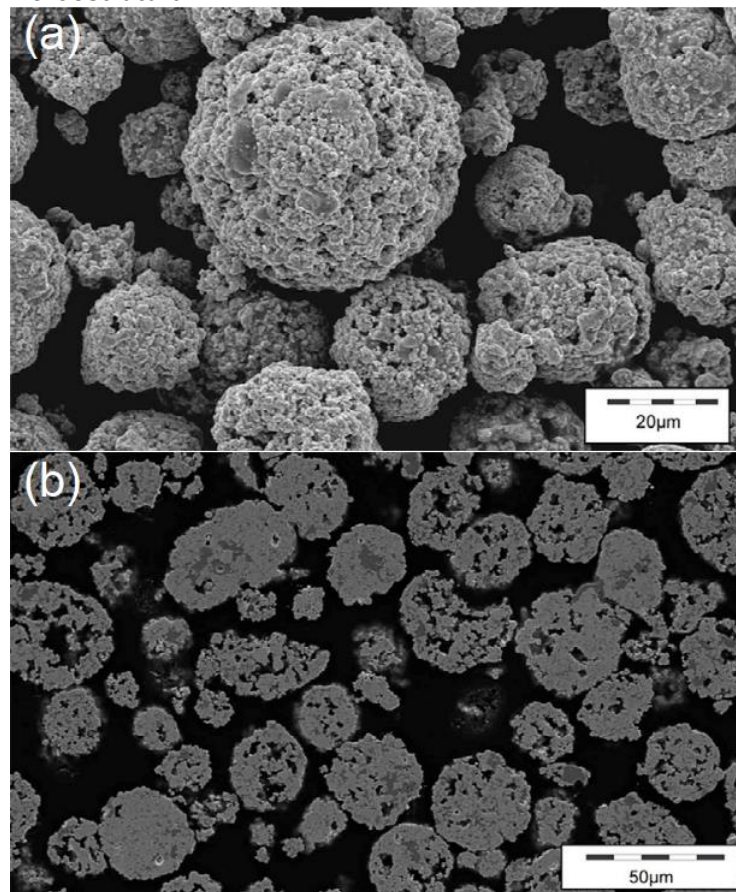
Tabela 3 - Composição química da liga estudada

Ligas	Cr	Ni	C	Fe	W	Co
Cr ₃ C ₂	Balanço	17,5-22,5	9,0-10,2	<0,5	-	-

Fonte: OERLIKON METCO.

A fabricação do pó passa pelos processos de aglomeração e posteriormente sinterização. Observa-se abaixo a imagem feita por MEV fornecida pelo fabricante, como pode ser observado na figura 18.

Figura 18 - (a) Morfologia do pó e (b) e mostra a microestrutura.



Fonte: OERLIKON METCO.

3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

3.2.1 Parâmetros de Deposição HVOF

As amostras foram aspergidas com a relação de combustível e oxigênio variável, tendo a finalidade de avaliar os parâmetros de deposição ideais, os quais podem ser observadas na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de aspersão com relação aos gases utilizados.

Samples	O ₂		C ₃ H ₈		C/O
	(l/min)	(%)	(l/min)	(%)	
P1	245	40	53	31	22%
P2	220	36	48	28	22%
P3	234	38	63	37	27%
P4	215	35	58	34	27%
P5	226	37	74	43	33%
P6	203	33	65	38	33%

Fonte: Autoria própria.

Em sequência, na tabela 5 estão apresentados os parâmetros do equipamento constantes para todas as amostras.

Tabela 5 - Parâmetros constantes no processo de deposição.

Pressão do ar (psig)	Pressão O ₂ (psig)	Pressão C ₃ H ₈ (psig)	Taxa de alimentação do pó (g/min)	Distância do bocal do substrato (mm)	Vazão de ar (l/min)
120	80	140	40	250	139

Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Preparação do Substrato

Foram utilizadas chapas de 6x20 centímetros de superfície a partir de jateamento para preparação da superfície, as quais foram fornecidas pelo instituto LACTEC. Elas passaram por um processo de jateamento com a intenção de melhorar as características de aderência.

3.3 ANÁLISE METALOGRAFICA

Para a análise metalográfica, foi utilizado o laboratório de materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná no campus Ponta Grossa (UTFPR-PG).

3.3.1 Preparação Das Amostras

O corte da seção das amostras foi realizado utilizando-se a policorte Buehler ISOMET 4000 e em seguida realizado o embutimento em baquelite. A embutidora utilizada foi a SimpliMet XPS1 da Buehler com a baquelite Blue Diallyl da Allied, que é específica para materiais duros.

3.3.2 Preparação Metalográfica

Para o processo de lixamento foram utilizados discos de desbaste adiantados, devido à elevada dureza dos revestimentos, com as granulometrias de 220, 600 e 1200 mesh. Já para o polimento utilizaram-se panos próprios para o processo e suspensões de diamante, com granulometrias de 3 μ m e 0,25 μ m, e sílica coloidal, 0,04 μ m.

3.3.3 Microscopia Óptica

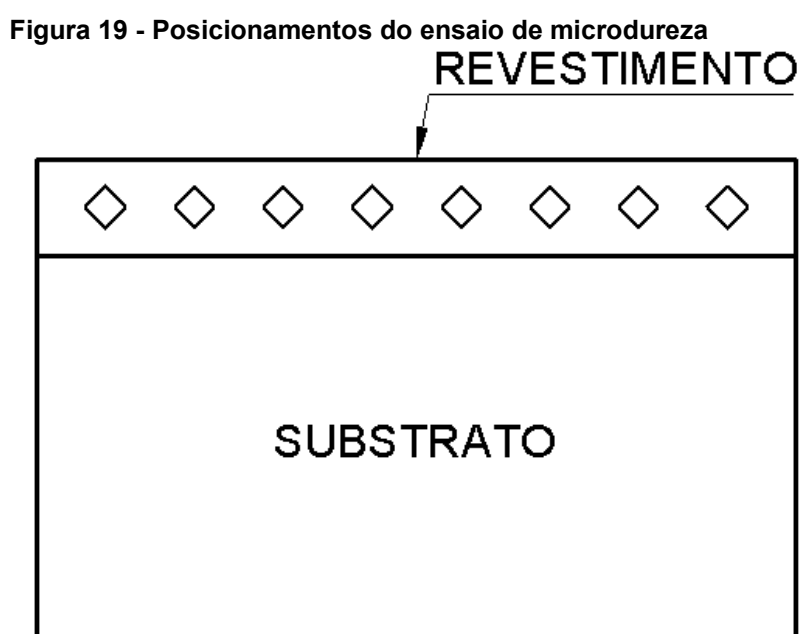
Após a preparação das amostras, utilizou-se o microscópio Zeiss modelo A.2M para a análise microestrutural. Também foi utilizado o mesmo equipamento para análise de defeitos, como porosidade, óxidos e partículas não fundidas.

Após a análise das falhas, foi possível calcular a densidade real do revestimento, utilizando-se o nível de porosidade de cada amostra. Esta informação é de grande importância para podermos analisar o desgaste em função da perda de volume. O nível de porosidade foi calculado utilizando o *software Axio Vision* da Zeiss. As amostras foram analisadas em imagens em preto e branco, a um aumento de 500x, utilizando-se da técnica B da norma ASTM E2109-01 (2014), 1920).

3.4 ENSAIO DE DUREZA VIKERS

O ensaio foi realizado utilizando-se o equipamento Shimadzu HMV-G20 Series, seguindo a norma ASTM E384, (2017) - Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, com uma carga de 500g.

Foram realizadas 30 medições com espaçamento de 0,25mm no centro do revestimento, como mostrado na figura 18.



Fonte: Autoria própria.

3.5 ENSAIO DE CAVITAÇÃO

Os ensaios de cavitação foram realizados segundo a norma ASTM G32, (2003) - Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus.

Com o objetivo de analisar com maior precisão o início da curva de desgaste em relação ao tempo, já que há uma tendência de estabilidade, o tempo de ensaio foi estabelecido de acordo com a tabela 6.

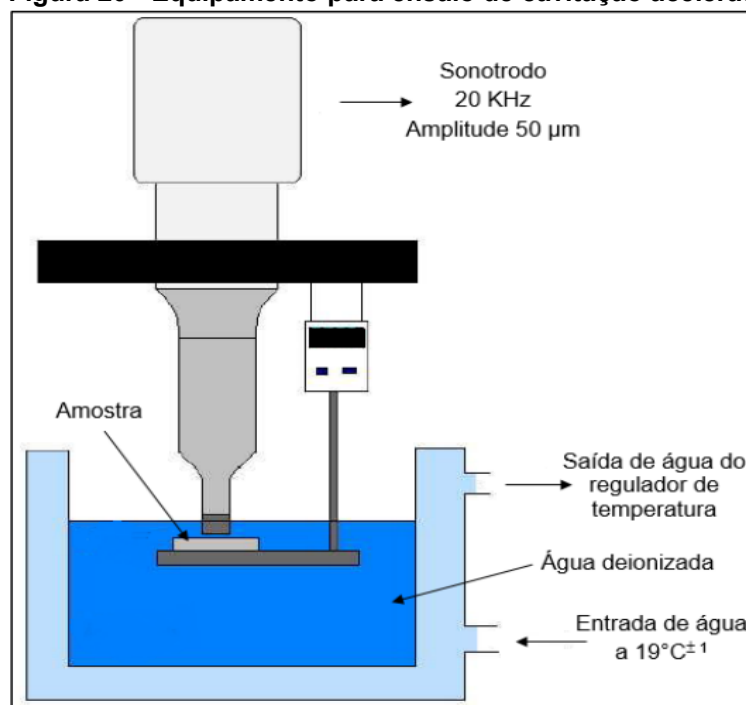
Tabela 6 - Tempos de ensaio de erosão por cavitação.

Ensaio	Tempo de ensaio (Minutos)	Tempo acumulado (Minutos)
1	1	1
2	1	2
3	2	4
4	4	8
5	8	16
6	16	32
7	30	62
8	30	92
9	30	122

Fonte: Autoria própria.

Após cada ensaio realizou-se a pesagem da amostra, com as diferenças de massas e a densidade real do revestimento é possível transformar as informações do desgaste em gráficos de perda de volume por tempo de ensaio. Tem-se na figura 20 a ilustração do equipamento utilizado.

Figura 20 - Equipamento para ensaio de cavitação acelerado



Fonte: Adaptado de PUKASIEWICZ, 2008

3.6 ENSAIO DE CORROSÃO

Para o ensaio de corrosão foi utilizado o potenciostato para medir as constantes necessárias para entender a taxa de desgaste. As amostras foram submersas em uma solução de 3,5% NaCl e analisadas utilizando-se um eletrodo de calomelano de 3mol/l. Observa-se na tabela 7 as variáveis e o ensaio que foi realizado para encontrá-las.

Tabela 7 - Constantes necessárias e método utilizado para encontrá-las

Constante	Método
Resistência à polarização (R_p)	Micropolarização
Constantes Taffel (β_a , β_c)	Polarização potencioestática
Densidade de corrente (j_{cor})	Polarização potencioestática

Fonte: Autoria própria.

Os ensaios de polarização e micropolarização foram realizados a uma taxa de 10mV/s e após 55 minutos para a estabilização da reação de acordo com a norma G 59–97 da ASTM.

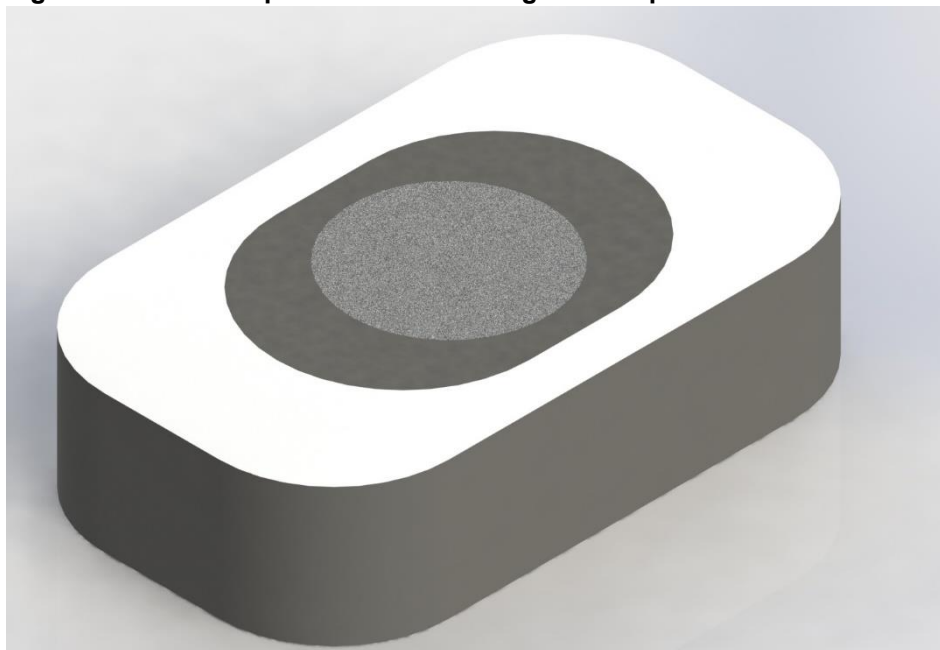
3.7 ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO COM CORROSÃO

Para avaliar o desgaste de erosão por cavitação junto da corrosão foi utilizado o mesmo método para cavitação, porém foi alterado o eletrólito para uma solução de 3,5% de NaCl em vez de água destilada, com o objetivo de simular a água do mar. O objetivo é avaliar a perda de massa em um ambiente corrosivo.

3.8 ENSAIO DE CORROSÃO SINÉRGICO

O objetivo é avaliar os efeitos na corrosão gerados pela cavitação. Como a amostra sofre um desgaste físico suas características de corrosão são alteradas. Revestiu-se uma amostra com resina para evitar o contato do substrato com o eletrólito, também se utilizou um adesivo para limitar a área de contato com o ambiente. A área total exposta tem o dobro da área de desgaste. Abaixo, dispõe-se um modelo.

Figura 21 - Amostra para ensaio de sinergia eletroquímica



Fonte: Autoria própria

Em seguida realizaram-se as análises eletroquímicas com os mesmos parâmetros que anteriormente e cavitou-se a amostra num intervalo de 30 minutos entre cada ensaio.

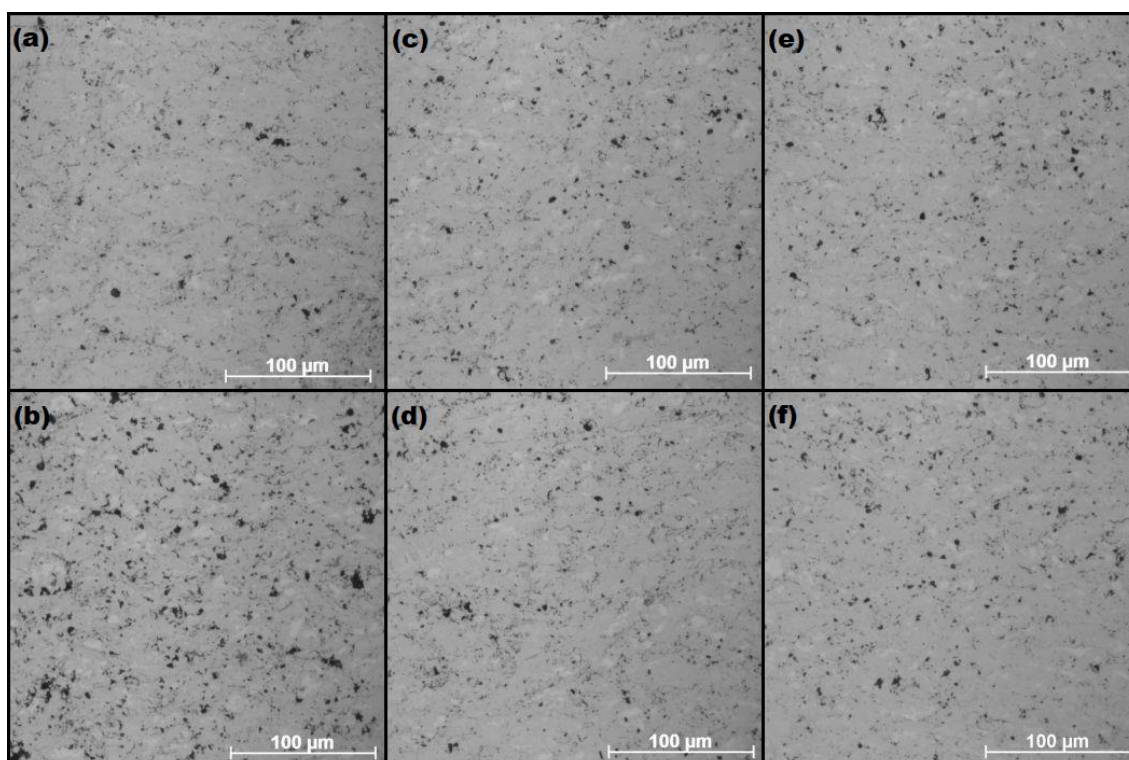
O primeiro ensaio foi puramente eletroquímico, ou seja, com a amostra polida sem nenhum desgaste da cavitação. Em seguida, foi realizado ensaios de cavitação de 30 minutos cada e repetiu-se o ensaio de corrosão para analisar como esse desgaste alterou as propriedades de corrosão do material.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Observa-se, por microscopia ótica, a microestrutura dos revestimentos analisados na figura 22.

Figura 22 - Morfologia dos revestimentos analisados, onde (a) P1 (b) P2 (c) P3 (d) P4 (e) P5 (f) P6



Fonte: Autoria própria

É possível observar a presença de fases metálicas, do Cr_3C_2 e de poros. Não é possível observar nenhuma área de tamanho expressivo de óxidos. Pode-se observar uma grande porosidade no revestimento P2.

Com isso, foi possível calcular a porosidade dos revestimentos. Este procedimento é importante pois, geralmente, amostras do mesmo material e com menores porosidades possuem maior resistência à cavitação. Tem-se também para o mesmo material e com menor porosidade uma maior dureza, porém não se pode correlacionar a dureza e resistência ao desgaste em materiais diferentes, já que a

resistência ao desgaste físico depende de quanta energia o material consegue absorver antes de ser destacado (RICHMAN e MCNAUGHTON, 1990).

Observa-se na tabela abaixo a dureza e porosidade dos revestimentos analisados.

Tabela 8 - Dureza e porosidade dos revestimentos analisados

Amostra	Dureza (HV)	Porosidade (%)
P1	744 ± 75,17	0,89 ± 0,06
P2	532 ± 48,20	3,75 ± 0,21
P3	681 ± 59,11	1,17 ± 0,16
P4	689 ± 71,11	1,43 ± 0,32
P5	609 ± 61,49	1,85 ± 0,27
P6	619 ± 54,42	1,40 ± 0,39

Fonte: Autoria própria

Assim sendo, pode-se quantificar a densidade real dos revestimentos.

Tabela 9 - Densidade dos revestimentos

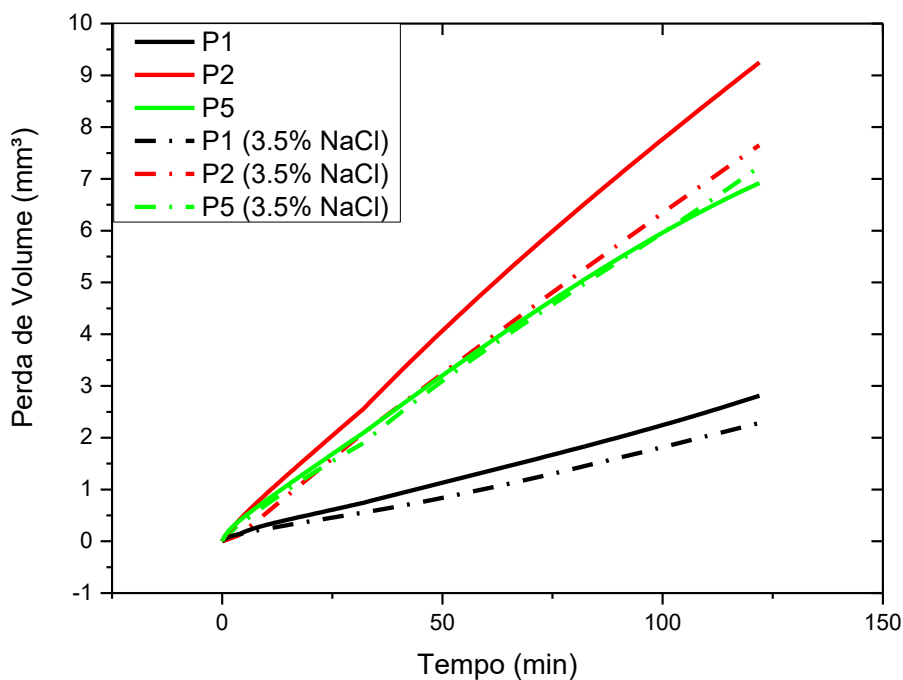
Amostra	Densidade (g/cm³)
P1	7,09
P2	6,88
P3	7,07
P4	7,05
P5	7,02
P6	7,05

Fonte: Autoria própria

4.2 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO

Com base na análise microestrutura dos revestimentos, foi possível fazer uma triagem e estudar apenas os revestimentos de maior interesse. Abaixo, é mostrado o resultado desse experimento.

Figura 23 – Perda de volume por cavitação em água destilada e NaCl.



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar a grande influência da porosidade nos revestimentos, sendo que o P1 se mostrou aproximadamente 4 vezes mais resistente à cavitação para o mesmo tempo de ensaio. Também é possível fazer a análise de estabilidade do ensaio a partir da taxa de erosão, como mostrado no gráfico abaixo.

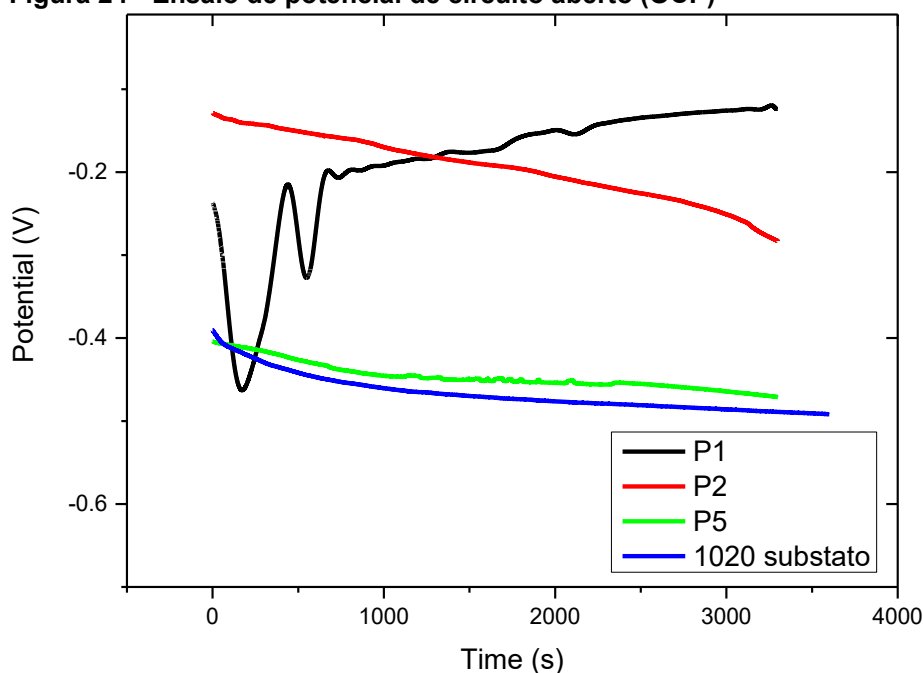
Além disso, não se observou uma grande variação nesse ensaio para as amostras P2 e P5 em NaCl. Não é possível afirmar que as diferenças nos ensaios em ambiente corrosivo foram relevantes. Isso, possivelmente, dá-se ao fato de que o ensaio de cavitação ocorre em situação acelerada, enquanto o de corrosão mantém-se em velocidade normal. Com isso, pode não ter a influência significativa da corrosão e o mecanismo de sinergia torna-se irrelevante.

Após 15 minutos de ensaio, constatou-se a rápida estabilização do ensaio, o que indica que se lida com um desgaste em regime permanente e que não varia com o tempo.

4.3 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Primeiramente, realizou-se o ensaio de potencial de circuito aberto (OCP). Observa-se uma rápida estabilização das amostras P2, P5 e do substrato. Porém, o mesmo não ocorreu com a amostra P1. Teve-se uma pequena oscilação na leitura no início do processo, o que pode ser devido à maior demora de estabilização da superfície já que a amostra mostrou nos próximos ensaios ter uma grande resistência à polarização.

Figura 24 - Ensaio de potencial de circuito aberto (OCP)

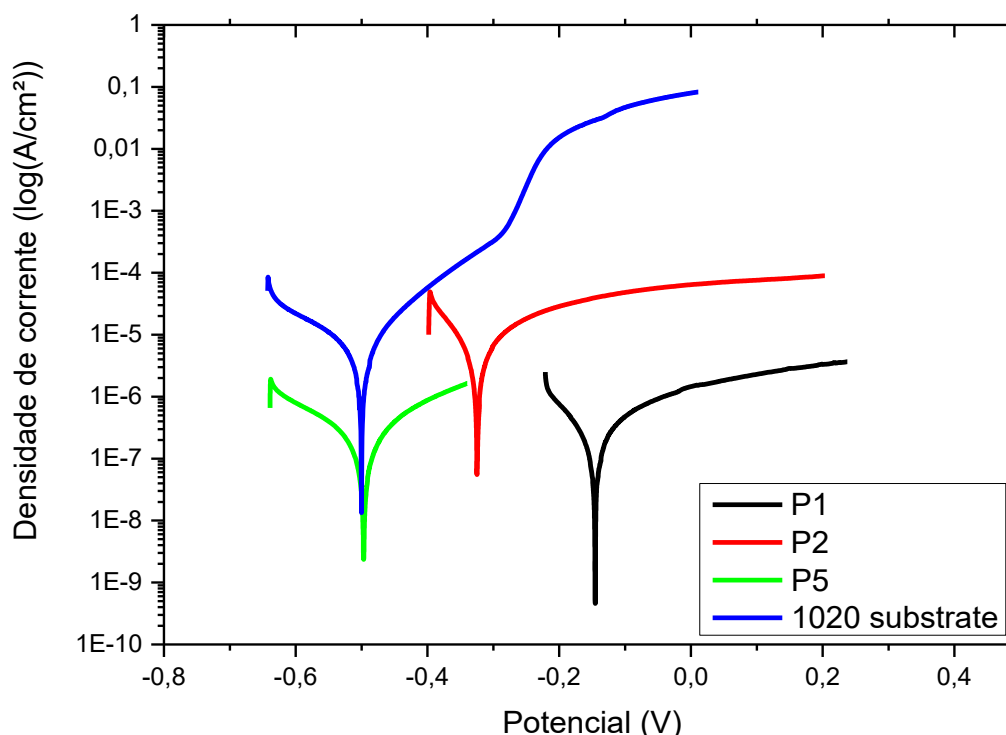


Fonte: Autoria própria

Pode-se avaliar o processo de corrosão a partir da extrapolação da curva Tafel e pela resistência à polarização. Observa-se as curvas Tafel das ligas em análise nos gráficos abaixo. Na amostra P2, observa-se uma variação tanto na corrente de corrosão quanto no potencial. Como obteve-se uma maior porosidade, tem-se a tendência de um aumento na densidade de corrente, visto que se tem um aumento na superfície de contato com o eletrólito. Também há uma diminuição no potencial, o que sugere que a menor dissolução dos elementos depositados tenha gerado essa variação. Já no caso da amostra P5, pode-se ver que seu potencial ficou igual ao do substrato. Como os revestimentos aspergidos são de maneira geral finos e possuem

uma porosidade, isso pode significar que o eletrólito permeou o revestimento e atingiu o substrato.

Figura 25 – Curvas Tafel dos revestimentos e do substrato



Fonte: Autoria própria

Fica claro observar para a P1 tanto densidade de corrente quanto potencial de corrosão mais baixos, isso pode ser explicado por vários motivos. Um dos motivos pode ser a porosidade, que além de diminuir a superfície real de contato diminui as chances de corrosão por Pitting. Outro motivo pode ser devido a maior homogeneidade da liga depositada, o que gera menor desordem no material e, por consequência, tem-se processos de corrosão mais lentos.

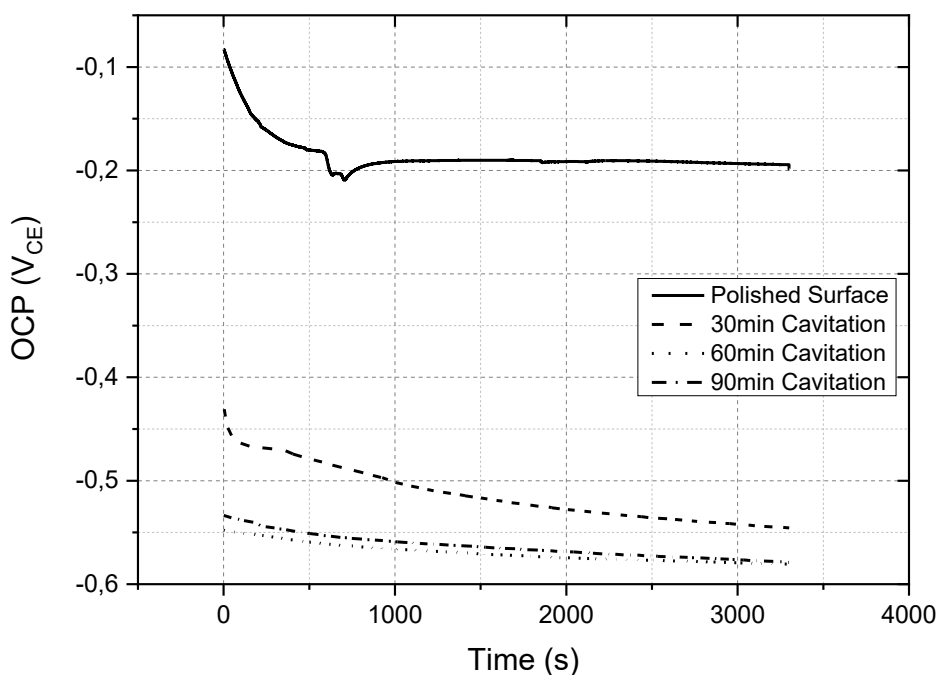
4.4 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA SINÉRGICA

Como não foi possível estabelecer uma resposta de sinergia cavitando as amostras em NaCl, optou-se por fazer um estudo eletroquímico mais focado na amostra P1 por causa da sua maior resistência aos desgastes de erosão por cavitação

e corrosão e também ser o parâmetro com melhor morfologia. Analisou-se, então, uma nova amostra para entender melhor os efeitos da cavitação gerados na corrosão.

A figura abaixo mostra o OCP do revestimento de acordo com o tempo de cavitação. É possível ver uma convergência e como ele vem mudando ao longo do tempo.

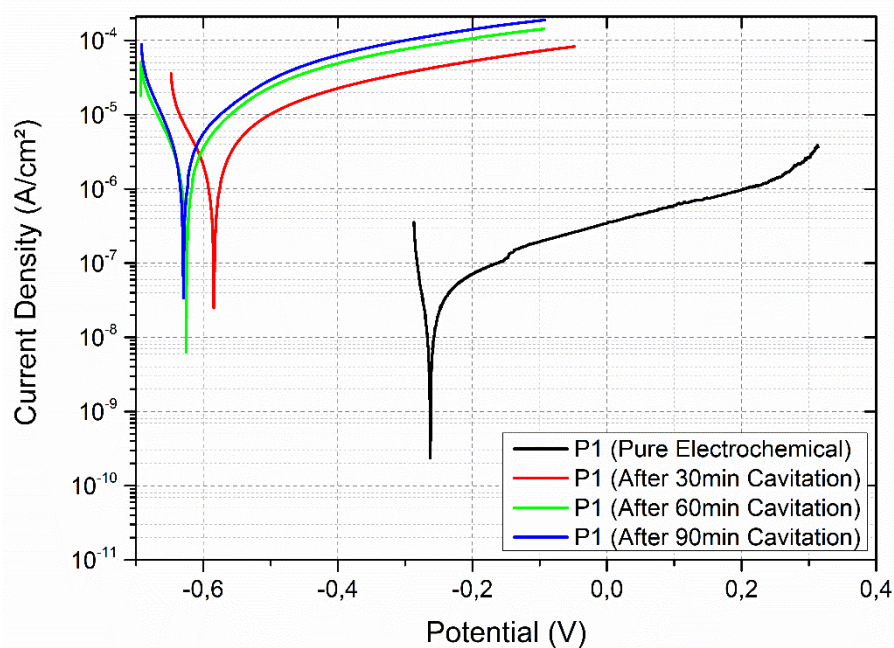
Figura 26 – Análise do potencial de circuito aberto na superfície polida e nas superfícies desgastadas



Fonte: Autoria própria

Na figura 26 tem-se as curvas de polarização do revestimento P1 em ambiente quiescente, antes e depois dos testes de cavitação. As curvas de polarização indicam a forte influência da cavitação no processo de corrosão, reduzindo o potencial de corrosão de -0,26 para -0,63 V, e a corrente de corrosão em duas ordens de magnitude, onde esta influência foi mais forte nos primeiros 30 minutos de cavitação.

Figura 27 - Curva de polarização na superfície polida e nas superfícies desgastadas



Fonte: Autoria própria

Tabela 10 – Variáveis de corrosão obtidas experimentalmente

Sample	OCP (V vs SCE)	Potencial de corrosão (V vs SCE)	$ \beta_a $	$ \beta_c $	R_p (Ω)	J_{cor} ($\mu A/cm^2$)
P1 - 00	-0,199	-0,263	0,068	0,012	8214	0,07
P1 - 30	-0,546	-0,584	0,073	0,046	363	1,03
P1 - 60	-0,580	-0,625	0,049	0,042	314	1,11
P1 - 90	-0,579	-0,629	0,058	0,041	271	1,73

Fonte: Autoria própria

Na tabela 10 tem-se os valores obtidos na extrapolação da curva Tafel. Observa-se que o J_{cor} teve um aumento de uma ordem de grandeza. Com isso, espera-se taxas de corrosão ampliadas na mesma ordem. Sendo assim, apesar de extremamente resistentes à corrosão, essas ligas podem ter suas taxas de corrosão aumentadas em até 10 vezes após um procedimento de cavitação.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, analisou-se tanto o comportamento de desgastes por cavitação quanto corrosão. Desta forma, tentou-se avaliar como a sinergia entre estes mecanismos teve impacto num cenário de desgaste misto. Assim, conclui-se que:

A redução da porosidade leva a melhorias dos revestimentos nas resistências à cavitação e corrosão, aprimorando o nível de proteção ao substrato promovido pelo revestimento. A maior resistência à corrosão do revestimento com menor porosidade foi obtida por sua menor corrente de corrosão e maior potencial de corrosão.

Os ensaios de desgaste por cavitação em solução de NaCl 3,5%, medidos pela perda de peso, apresentaram resultados semelhantes a amostras em água destilada. Esse comportamento ocorre devido à alta resistência à corrosão do Cr₃C₂-25NiCr e à alta densidade de energia utilizada na cavitação acústica. Conseqüentemente, a corrosão e a cavitação não têm a mesma proporção de taxas de desgaste encontradas em problemas de engenharia.

O sinergismo entre cavitação e corrosão não tem relação apenas quando ambos os mecanismos estão atuando, como a corrosão tem um aumento permanente devido às mudanças superficiais induzidas pela erosão por cavitação. O sinergismo nem sempre pode ser medido apenas pela perda de volume. Isso só considera o sinergismo quando ambos os mecanismos de desgaste estão agindo juntos, e não cogita as mudanças de superfície que influenciam a cinética de corrosão.

O desgaste mecânico é o responsável pela maior parte do desgaste final. Como a resistência à corrosão da liga é amplamente alterada após a cavitação, as propriedades devem ser pensadas para melhorar o desgaste mecânico em relação ao desgaste químico, mesmo se a resistência à corrosão for ligeiramente prejudicada.

REFERÊNCIAS

- ASTM. **ASTM E2109-01 - Standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings**. ASTM standard, v. E2109- 01, p. 1–8, 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. **G40 - 02: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion**. ASTM International, 2002. Disponível em: <<http://cdsweb.cern.ch/record/1459183>>.
- BENNER, S. e ELLINGTON, A. **RNA world**. Science, v. 252, n. 5010, p. 1232–1232, 1991. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1718033>>.
- BREGGIOZZI, G. e colab. **Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes**. Wear, v. 258, n. 1- 4 SPEC. ISS., p. 503–510, 2005.
- ÇELİK, Osman Nuri. **Microstructure and wear properties of WC particle reinforced composite coating on Ti6Al4V alloy produced by the plasma transferred arc method**. Applied Surface Science, v. 274, p. 334–340, 2013.
- COLLINS, Jack A. **Failure of materials in mechanical design**. 2. ed. Columbus: John Wiley & Sons, 1993.
- CONSHOHOCKEN, West. **Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus 1**. Annual Book of ASTM Standards, v. i, p. 1–18, 2003.
- FRANEK, Friedrich e BADISCH, Ewald e KIRCHGASSNER, Martin. **Advanced Methods for Characterisation of Abrasion/Erosion Resistance of Wear Protection Materials**. FME Transactions, v. 37, p. 61–70, 2009.
- G. S. FRANKEL. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM Handbook, v. 13A, p. 44073– 0002, 2003. Disponível em: <http://savannahriver.asminternational.org/content/ASM/StoreFiles/06044G_Frontmatter.pdf>.
- G02 COMMITTEE. **Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion**. v. 93, n. May 2004, p. 1–7, 2009. Disponível em: <<http://www.astm.org/doiLink.cgi?G119>>.
- JONES, Denny A. **Principles and Prevention of Corrosion**. 1. ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- LAMANA, Murilo Sérgio. **COBALTO NA TENSÃO RESIDUAL E RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO**. . [S.l: s.n.]. , 2016
- LIMA, CARLOS CAMELLO e TREVISAN, ROSEANA. **Aspersão Térmica : Fundamentos e Aplicação**. 2° ed. São Paulo: [s.n.], 2007.
- LU, Si Yuan e colab. **Effects of austenitizing temperature on the microstructure and electrochemical behavior of a martensitic stainless steel**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 45, n. 4, p. 375–383, 2015.
- MA, Ning e colab. **Improvement on mechanical properties and wear resistance**

of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure. Applied Surface Science, v. 320, p. 364–371, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.081>>.

MOORE, William James. **A Comparison of Corrosion Rates Determined by Polarization Resistance Measurements for Zinc and Cadmium Metal Immersed in Nonstirred Aqueous Portland Cement Solution.** p. 1–51, 1975.

NAHVI, S. M. e JAFARI, M. **Microstructural and mechanical properties of advanced HVOF-sprayed WC-based cermet coatings.** Surface and Coatings Technology, v. 286, p. 95–102, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.016>>.

PAWLOWSKI, Lech. **The science and engineering of thermal spray coatings.** 2. ed. London: John Wiley & Sons, 2008.

PROZHEGA, M. V. e colab. **Experimental study of erosion-corrosion wear of materials: A review.** Journal of Friction and Wear, v. 35, n. 2, p. 155–160, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.3103/S1068366614020111>>.

PUKASIEWICZ, Anderson Geraldo Marena. **Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à cavitação depositadas por aspersão ASP.** p. 192, 2008.

QI, Xiaoben e colab. **Microstructure and wear behaviors of WC-12%Co coating deposited on ductile iron by electric contact surface strengthening.** Applied Surface Science, v. 282, p. 672–679, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.032>>.

RAMANATHAN, Lalgudi V. **Corrosão e seu controle.** 1. ed. São Paulo: Hemus, 1994.

RAMESH, M. R. e colab. **Solid particle erosion of HVOF sprayed WC-Co/NiCrFeSiB coatings.** Wear, v. 269, n. 3–4, p. 197–205, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.019>>.

RIBEIRO, H. **Desenvolvimento de Ligas para Revestimentos por PTA Resistentes à Cavitação.** Tese, p. 167, 2007.

RICHMAN, R H e MCNAUGHTON, W P. **Correlation of cavitation properties of metals erosion behavior with mechanical.** v. 140, p. 63–82, 1990.

SHEIR, L. L. e JARMAN, R. A. e BURSTEIN, G. T. **Corrosion: Corrosion Control, Vol.2.** 3. ed. England: Butterworth-Heinemann, 1994.

YUAN, Jianhui e colab. **Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC-Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces.** Surface and Coatings Technology, v. 285, p. 17–23, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.017>>.

ZHAO, Xuebing e colab. **Investigation on WC/TiC interface relationship in wear-resistant coating by first-principles.** Surface and Coatings Technology, v. 305, p. 200–207, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.025>>.

ANEXO A - Evaluation of cavitation/corrosion synergy of the Cr₃C₂-25NiCr coating deposited by HVOF process



Evaluation of cavitation/corrosion synergy of the Cr₃C₂-25NiCr coating deposited by HVOF process

André R. Mayer^a, Kaue Bertuol^a, Irene B.A.F. Siqueira^b, Andre Chicoski^b, Rodolpho F. Váz^c, Milton J. de Sousa^d, Anderson G.M. Pukasiewicz^{a,*}

^a Federal University of Technology Paraná – UTFPR, Av. Monteiro Lobato, km04, s/n, 84016-210 Ponta Grossa, Paraná, Brazil

^b Lactec Institute of Technology for Development, Av. Lothario Meissner, 01, 81531-980 CP 19067 Curitiba, Paraná, Brazil

^c Thermal Spray Center – CPT, Carrer de Martí i Franquès 1, 7^o 08028 Barcelona, Catalonia, Spain

^d Santo Antônio Energia S.A., Av. das Nações Unidas, 4777, 05477-000 São Paulo, São Paulo, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Cavitation
Corrosion
Chromium carbide
HVOF

ABSTRACT

Wear processes are always present in components exposed to different work situations. Hydraulic turbines in electric power generation and ship propellers are good examples of components subject to wear and corrosion. One way to protect these components, for example, is the deposition of coatings by thermal spray processes. Indeed, there are several wear or corrosion mechanisms acting simultaneously, and the validation of the mechanisms separately, is not the best way to select the better material. When materials have passivation as protective mechanism against corrosion, the mass loss due erosion can affect the materials selection. This paper study the combined effect of the corrosion on the cavitation mass loss, as well as, the cavitation mass loss influence on the corrosion properties of a chromium carbide Cr₃C₂-25NiCr coating. Despite of the modification of the erosion mechanism on the cavitated samples under 3,5% NaCl solution, the volume loss did not show any significant alteration. Cavitation mass loss increase the corrosion process, reducing significantly the corrosion potential and raising the corrosion current. It was observed that the cavitation of the Cr₃C₂-25NiCr HVOF coating influences much more the corrosion kinetics, than the corrosion affects the cavitation resistance.

1. Introduction

Wear problems in engineering are commonly encountered in mechanical equipments, the characterization of these wear issues are continuously improved, in order to keep the experimental results close to the real world. There are several kinds of operational conditions, where different mechanisms of wear, occurs simultaneously with corrosion process. In this situation, the study of the synergism between corrosion and wear is very important. The degradation of metallic materials by corrosion is responsible for a considerable loss of the country's gross domestic product. The National Association of Corrosion Engineers (NACE) estimated a direct annual cost, in U.S, of US\$276 billion [1].

Hydropower plants usually have problems with cavitation erosion. The cavitation erosion is defined as the mass loss due the implosion of vapor bubbles, generated by the pressure variation on the fluid [2]. The economic costs, influenced by cavitation erosion, has been widely studied in hydraulic power plants [3–5]. The cavitation erosion can be observed with corrosion in some different environments, and it is clear

the concern of the researches about the erosion-corrosion mechanism operating simultaneously [6–10].

The repair of damaged surfaces by corrosion or cavitation erosion can be done by different techniques, such thermal spraying or welding processes. The deposition of carbides coatings by HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) thermal spray process is widely discussed in the literature and applied in the industry [11–13]. Two different carbide coatings are frequently used to protect the surface against abrasion and erosion, WC (Tungsten Carbide) and Cr₃C₂ (Chromium Carbide), and one reason for this application is their high hardness, similar to sand particles [14]. The WC coatings with Co or CoCr matrix are extensively studied for different types of wear and corrosion [14–16]. Meanwhile, the Cr₃C₂-NiCr materials have been studied as coatings against abrasive/erosive wear and high temperature corrosion [17,18], however, less attention have been dispensed to the study of the Cr₃C₂-NiCr coatings properties against wear and corrosion in low temperatures [14,16]. There is a vast number of thermal spray processes that can be used for these type of material, as Flame Spray [16], HVOF/HVAF [19,20], air plasma spray and plasma transferred arc [21,22], detonation-gun [23,24], among

* Corresponding author.

E-mail address: anderson@utfpr.edu.br (A.G.M. Pukasiewicz).

others.

The characteristics of the liquid solution, where the material is exposed, like marine water or freshwater, influences the process of cavitation. The variation of the liquid properties changes the vapor pressure for the liquid, for example, and can also change the corrosion process, mainly due the presence of electrolytes [13,25]. Corrosion, and consequently material loss, via an electrochemical process can occur in ship propellers, for example. Consequently, the study of the cavitation behaviour of hard coatings, in NaCl water solution, is a very important subject.

The idea of this research is to evaluate the corrosion and the cavitation resistance of the Cr₃C₂-25NiCr coating HVOF sprayed, as well as their synergy. Observing how the cavitation erosion affects the corrosion properties, and how the corrosion affects the cavitation mass loss and mechanism. The Cr₃C₂-25NiCr coatings, deposited by HVOF were evaluated, regarding to the microstructural analysis, mechanical property of microhardness, corrosion tests and cavitation tests in deionized water and in 3.5% NaCl water solution.

2. Materials and methods

An agglomerated and sintered Cr₃C₂ 25(Ni 20Cr) powder, Woka 7205, supplied by Oerlikon Metco (Sulzer-Metco, Pfäffikon, Switzerland) was used in this work. The Cr₃C₂ 25NiCr powder was deposited by Diamond Jet Gas fuel HVOF process, using a DJ2700 Oerlikon Metco equipment. The deposition parameters are listed in Table 1. For coating deposition, SAE 1020 carbon steel plates with dimensions of 35 × 75 × 8 mm were used.

Before deposition, the carbon steel samples were sand blasted to obtain a clear and rough surface. The blasting parameters are shown in Table 2.

Prior corrosion and cavitation characterization, the phase content, microstructure, hardness and toughness of the coatings were evaluated. A Bruker ECO D8 Advance X-ray diffractometer (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) and a Diffrac.EVA v 4.2.2 software was used for the X-ray diffraction (XRD) analysis. The parameters were: 1.54 Å Cu-Kα wavelength, 40 kV of working voltage and 20 mA of current. The microstructure characterization was realized in an optical microscopy (OM) Zeiss A2.m (Zeiss, Zeiss Microscopy, Oberkochen, Germany), Axio Vision software, and in a Tescan VEGA3 scanning electron microscope (SEM) (Tescan, Brno, Czech Republic) with a x-act silicon drift detector (Oxford Instruments, Abingdon-on-Thames, United Kingdom) for chemical analysis. Seven O.M. images were used for porosity analyses following the ASTM E 2109-01 [26]. Vickers hardness was measured with a Shimadzu HMV-G20 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), following the ASTM E 384-99 with a 300gf of load and repeated fifteen times [27]. The hardness measurements were carried out on the cross-section of the coatings.

Fracture toughness testing was realized using a Durascan 20 equipment. The indentations were made in cross-section samples with 4.905 N (5 kgf). A total of five measurements were made, using Vickers indenter. The fracture toughness values were performed using the Eq.1 proposed by Evans and Wilshaw [28]. This equation has been used as a

Table 2
Abrasive blasting parameters.

Parameter	Blasting
Abrasive	white aluminum oxide #36mesh
Method	Air pressure impingement
Air pressure (MPa)	0.55–0.62
Blasting distance (mm)	120–150
Minimal Rugosity Ra (μm)	4.0

simpler solution to the classical toughness measurement equation [29,30].

$$K_{IC} = 0.079 \left(\frac{P}{a^2} \right) \log \left(\frac{4.5a}{c} \right) \quad (1)$$

where: 'P' is the applied force (mN), 'a' is half the average of the diagonal length (μm) and 'c' is the length from the middle of the indentation to the end of the crack. All measurements analyzed in this paper were in the interval $0.6 < c/a < 4.5$.

Cavitation erosion tests were performed in distilled water, and in a 3.5 wt% NaCl water solution, using vibratory ultrasonic cavitation equipment following ASTM G32-03 [31]. Tip horn with 19.5 mm of diameter, with a peak-to-peak amplitude of 50 μm and a frequency of 20 kHz, indirect method cavitation mode was used. Distilled water and NaCl solution were maintained at 25 ± 1 °C. Three samples were prepared for each condition, the tests were realized after grinding and polishing up to 0.25 μm. The samples were mounted in cold resin to prevent any interference of the substrate/coating interface during cavitation tests in 3.5% NaCl solution. Characterization of the worn cavitated surfaces were performed through profilometry techniques using optical profilometer equipment, Taylor Hobson CCI Lite (Taylor Hobson, Leicester, United Kingdom), the worn surface was evaluated by SEM.

Potentiodynamic polarization measurements were carried out with an Autolab Potentiostat PGSTAT M204, FRA32M equipment (Utrecht, Netherlands), in accordance to ASTM G59-97 and G102-89 standards [32,33]. With intend to determine the corrosion current density, polarization resistance and corrosion rate of the coatings, a 3.5 wt% NaCl solution at 25 °C was used. For corrosion tests, three different samples of the coating and substrate, with 5.6 cm² were used as working electrode, after grinding up to 1200 mesh, followed by polishing up to 0.25 μm. A calomel (3.0 M KCl) reference electrode and a platinum counter electrode were used. A scan rate of 1.0 mV.s⁻¹ and a potential range from $E_{corr} \pm 20$ mV were used to acquire the polarization resistance (R_p), E_{corr} from -150 to 500 mV was used to acquire the anodic (b_a) and cathodic (b_c) Tafel slopes.

Corrosion and cavitation synergy was evaluated by potentiodynamic polarization measurements, three samples were performed for each test. The Open-Circuit Potentials (OCP) and Tafel curve were measured before, during, and after cavitation tests. The cavitation and corrosion tests apparatus can be observed in the Fig. 1 (a).

The Fig. 1 (b) shows the experiment set-up, a normal corrosion experiment was carried out before cavitation tests (0–55 min). After that, OCP was measured to see the variation under steady state and cavitation process (55–180 min). Some trials tests were realized to improve the methodology of the cavitation/corrosion tests, and after these preliminary tests, it was observed that the OCP stabilization, under cavitation, occurs after 5 min. So this criterion was used to calculate OCP before the polarization tests and under cavitation (180–205 min and 260–285 min). Tafel curves were measured after every 30 min of cavitation tests to observe the effect of the cavitation on the corrosion properties. With intend to standardize the tests, the polished area exposed to the 3.5% of NaCl solution was the double of the tip horn, the sample is observed on the Fig. 2.

Table 1
Parameters used on the HVOF coatings.

C ₃ H ₈ Pressure (MPa)	0.48
Oxygen Pressure (MPa)	0.97
C ₃ H ₈ flow (l.min ⁻¹)	53
O ₂ flow (l.min ⁻¹)	253
Fuel/Oxygen ratio	0.21
Nitrogen Pressure (MPa)	0.83
Stand-off distance (mm)	250
Feed Rate (g.min ⁻¹)	40
Number of passes	20
Gun substrate speed (mm.s ⁻¹)	1260

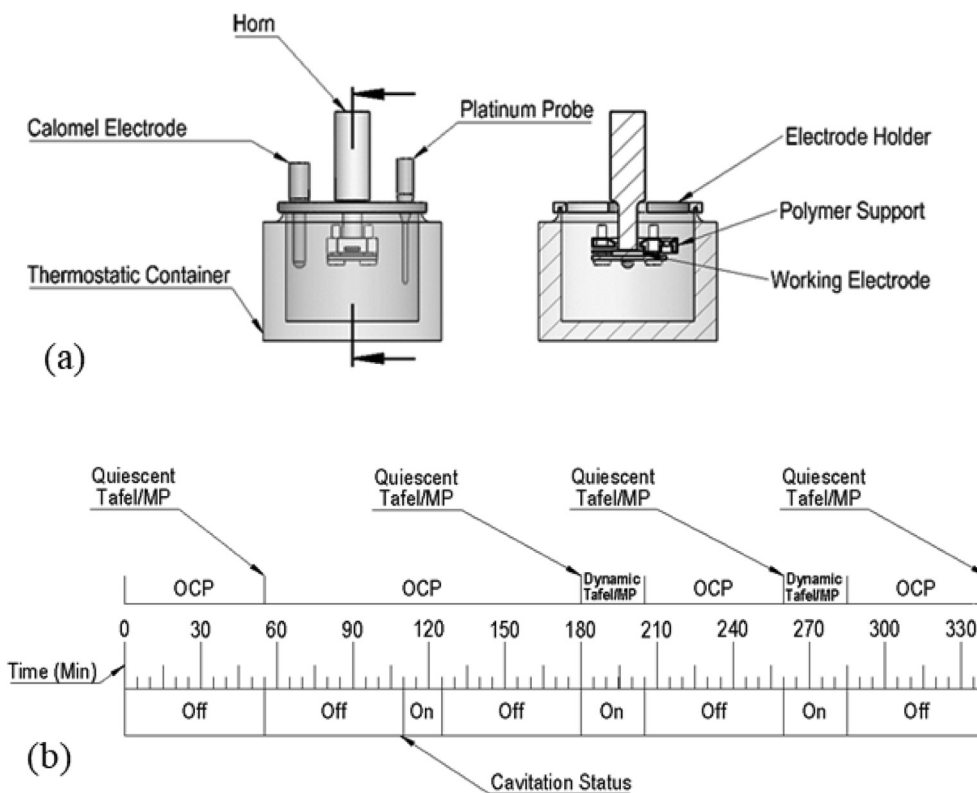


Fig. 1. (a) Schematics of the Cavitation/Corrosion testing apparatus, (b) Cavitation/Corrosion analysis time schedule.

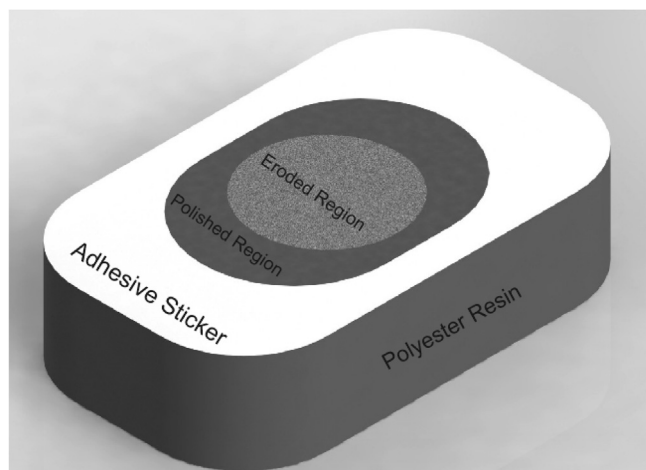


Fig. 2. Schematic drawing of the sample used for Cavitation/Corrosion tests.

3. Results and discussion

3.1. Microstructural and mechanical properties

The porosity, metallic and ceramic phases of the coatings as shown in Fig. 3. Porosity is observed as black/dark regions in the microstructure and ceramic phase and metallic phase are the light gray observed in the micrographs. The porosity is considered an imperfection, and different set of parameters with intend to minimize the porosity are frequently studied [34–36]. The metallic phase is used as a binder or matrix for the carbide phase, NiCr in the case of the Cr_3C_2 coatings, increasing the adhesion and toughness of the coatings.

XRD analysis of the Cr_3C_2 powder showed a more defined peaks, differently from the coatings that showed a more broad peaks formation of the Cr_3C_2 and Ni peaks, Fig. 4. Similar behavior was observed in

[14]. It can be observed the carbides retained after the coating deposition process, where the formation of different carbides such as Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 were not observed in the coating diffractogram. The metallic phase of Ni appears at the angle of 44° .

The porosity, fracture toughness and microhardness values are observed in Table 3. It can be seen the low porosity, as well as the high hardness and toughness of the coating, similar results were observed [14] and [37].

3.2. Cavitation properties of the coatings

Cavitation mass loss results on deionized water, and 3.5% NaCl water solution, are shown in the Fig. 5. The cavitation wear resistance of thermally sprayed coatings are strongly related to their porosity, because the presence of pore acts as a defect, reducing the cavitation resistance of the coating, increasing their mass loss [38,39] (see Fig. 6).

It was not possible observe a significant mass loss changing on the cavitation wear tests, in 3.5% NaCl water solution, compared with the results in distilled water. Similar behavior of the sample, tested in these two aqueous media can be explained by two different reasons: first, because the physicochemical changes due to the presence of NaCl on the solution, the kinetics of the bubbles formation changes with the addition of NaCl. Resulting in a generation of bubbles with smaller diameter than in distilled water [40]. Therefore, smaller bubbles reduce the energy of implosion, making the implosion process less aggressive to the material. Second, these coatings have a very high corrosion resistance, implicating in a very low mass loss by corrosion [30,41].

The SEM micrographs of the eroded surfaces, observed in Figs. 7 and 8, compare the mass loss mechanism of the Cr_3C_2 coating tested in two different aqueous media. It is possible to observe in the Fig. 7(b) some cracks at the interface between the carbide and metallic binder. The mass loss mechanism was very similar for all coatings, tested in distilled water and 3.5% NaCl water solution. As the mass loss seems to start at the interface between the NiCr binder and the carbide, it indicates that there is a strong correlation between fracture toughness

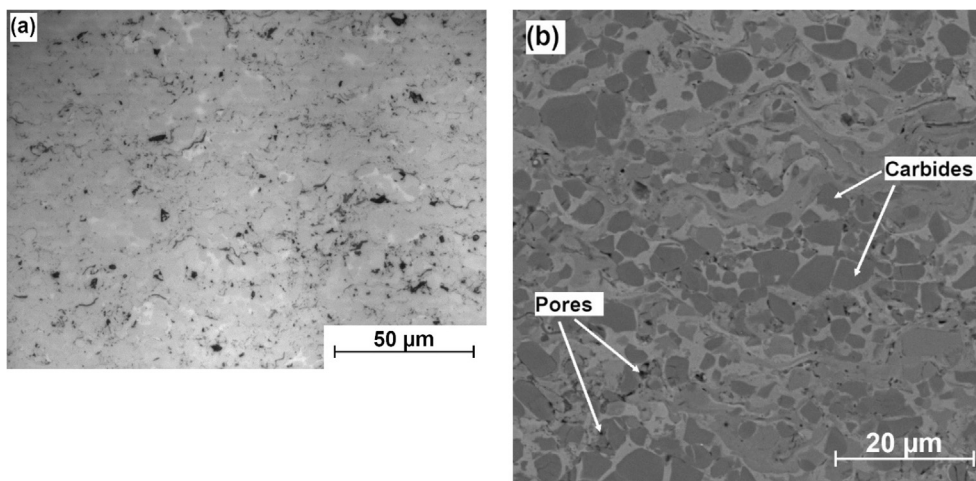


Fig. 3. OM and SEM micrographs of the Cr_3C_2 -25NiCr HVOF coating.

and cavitation resistance, as observed by Lamana et al, 2018.

In order to observe the differences between the mass loss mechanisms in distilled water and 3.5% NaCl water solution, the surface morphology of the samples were tested after cavitation tests ending, Fig. 9, and the roughness results are in Table 4. It can be noted that the samples tested in distilled water showed a lower roughness. As observed the similarity of the mass loss between these samples, perhaps the presence of the NaCl electrolyte changes the behavior of the bubbles formation, changing the mechanical pitting formation, which can be associated with the corrosion process. The surface of the sample tested in distilled water, after cavitation tests, showed a lower value of S_{ku} (kurtosis), indicating that this surface has a more uniform distribution of peaks and valleys. This behavior is corroborated with the higher negative value of the S_{sk} (skewness) of the sample tested in 3.5% NaCl solution, indicating the higher presence of the valleys is this surface.

3.3. Corrosion properties of the coating

The impact of the cavitation on the Open-Circuit Potential (OCP) of the Cr_3C_2 -25NiCr coating, after cavitation tests, is observed in Fig. 10. It is possible to see a convergence of the OCP reduction with the increase of the cavitation time, and consequently mass loss and roughness increase. Ghosh, et al. 2019 studied the influence of different methods of surface preparation, and observed a rise of the OCP using a polished surface preparation [42]. Other aspects that must to be analyzed, for example, is the mechanical pits formed during cavitation tests. The

Table 3

Porosity and Vickers hardness of Cr_3C_2 coating.

Porosity (%)	Hv _{300 gf}	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
0.9 ± 0.1	955 ± 62	5.3 ± 0.4

porosity acts reducing the corrosion potential of the coating, as observed by Qiao, et al. 2019, reducing the corrosion resistance of the material [43]. The other aspect is the reduction of the Cr_3C_2 content phase, by the rupture and detachment of the harder carbide, promote a corrosion resistance reduction, because chromium carbide has higher corrosion resistance than NiCr metallic phase [44,45].

The Fig. 11 shows the polarization curves of the Cr_3C_2 -25NiCr coating in quiescent environment, before, and after cavitation tests. The polarization curves indicate the strong influence of the cavitation on the corrosion process, reducing the corrosion potential from -0.21 to -0.63 V, and increasing the corrosion current in two orders of magnitude. Stronger influence on the first 30 min. of cavitation test is observed. The same behavior was observed on the micropolarization tests, shown in the Figs. 12 and 13. The polarization resistance, as well as, the others corrosion properties had significant changes during the first 60 min of cavitation tests, as shown in the Table 5.

The Fig. 14 compares the behaviour of the OCP potential before, during and after cavitation test (in quiescent mode). It is possible to see a cathodic variation on the potential, therefore turning the surface less noble during the cavitation test and showing a continuous reduction of

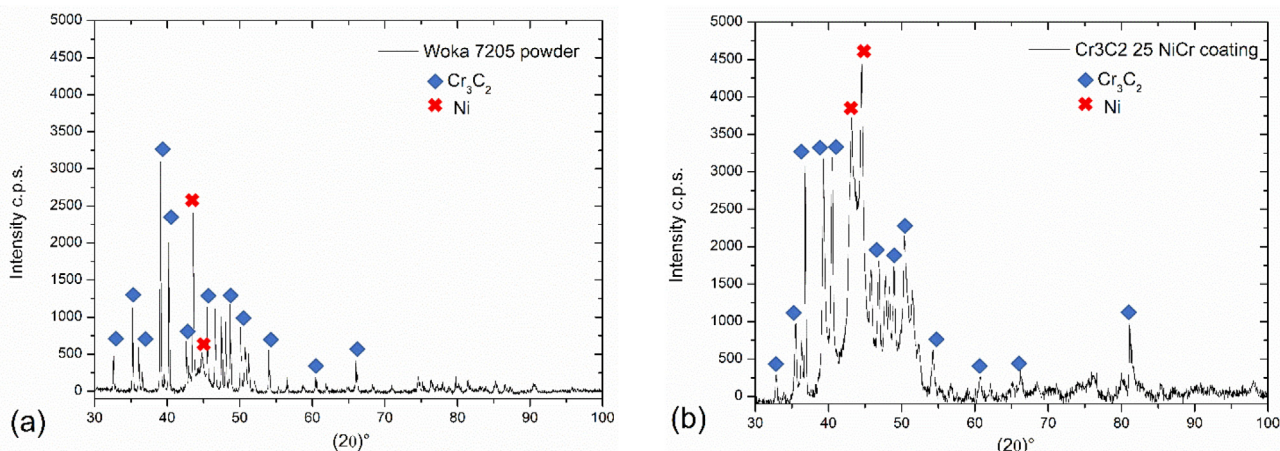


Fig. 4. XRD diffractograms of the powder (a) and the coating (b).

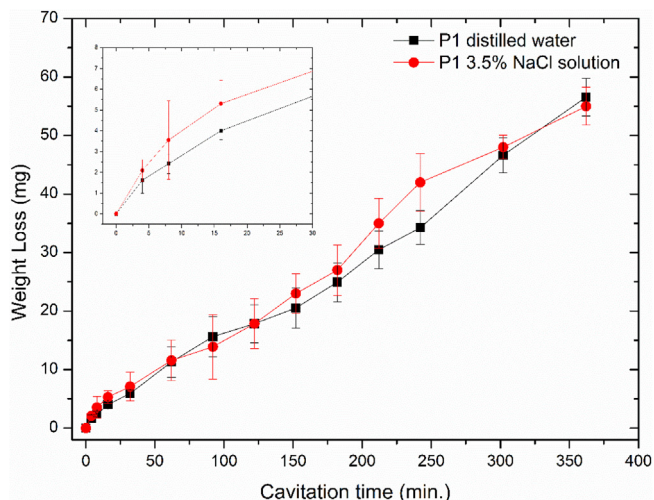


Fig. 5. Cumulative mass loss realized of the samples tested in deionized water and 3.5% NaCl solution.

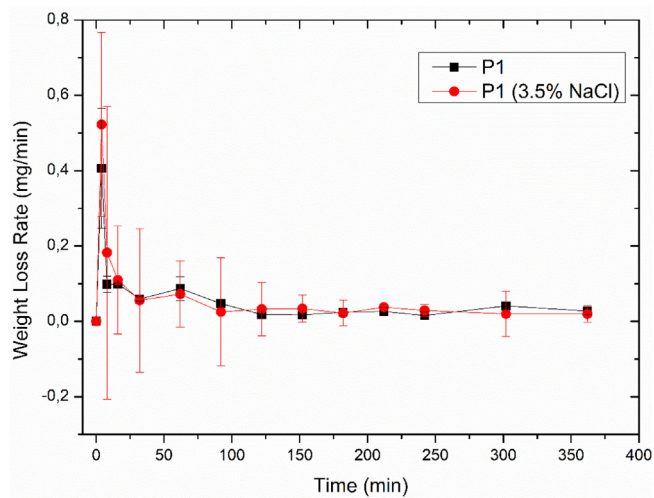


Fig. 6. Comparison of the mass loss between cavitation tests realized in deionized water and 3.5% NaCl solution.

the OCP after the cavitation test. Different variations, rising or dropping OCP, can be observed in the literature [6,46,47], similar behaviour was observed monitoring the current density in potentiostatic + cavitation test [48]. There are two mainly effects of the cavitation on the OCP. Firstly, the micro-stirring due the tip oscillation and bubbles implosion, enriches the corrosion boundaries with oxygen, raising up the OCP. Secondly, the process of the passive film removal, which activate the surface and drops the OCP. Therefore, the abrupt change in the OCP when the cavitation is turned on depends on the relevance of these two mechanisms. It is possible to observe also the influence of the cavitation on the corrosion current and potential on the Fig. 15(a).

The Fig. 15(a) shows the polarization curves of the P1 coating measured during the cavitation tests. Although the polarization technique requires a quiescent media without mass transport, the β_a obtained from the Tafel slop does not change significantly from the quiescent to kinetic environment.

The OCP of the coating did not return to its original value. This behaviour occurs due the surface damage after 30 min. of cavitation, which leads to deeper cavities that are generated by the carbides cracking and detachment out from the metallic matrix. Which increase the roughness of the coating, and activating the surface, reducing the OCP potential. However, this behavior was not observed on the OCP between 30 and 60 min., Fig. 15(c) and 60–90 min. Fig. 15(d), probably in these moments the micro-stirring was more relevant than the roughness increase.

Previous works shown a similar behavior of Fig. 15(b) for non-passivate allows [6]. When the surface does not have any significant cavitation damage, the mechanical pits has not enough deepness to create the conditions for crevice mechanism. Throughout the cavitation test, the surface suffers mass loss, the cavities becomes deeper and creates crevices, after that, the crevices begins to play an important role over the corrosion changes. Cavitation activates the surface, removing the passive layer and also cleans the cavities. Therefore, the Δ OCP has a different behaviour during the cavitation, as shown on Fig. 14 and Fig. 15(b) and (c). Both Tafels curves under 30–60 and 60–90 min. of cavitation showed similar corrosion potential. However, there is an increase on the corrosion current by the roughness increase.

4. Conclusions

This research evaluated the corrosion and cavitation properties of the Cr_3C_2 25NiCr HVOF coating, as well as their synergy. In accordance to the results obtained, the conclusions can be described as below:

Cavitation erosion tests in 3.5% NaCl water solution, measured by weight loss, presented similar results to samples in distilled water. This

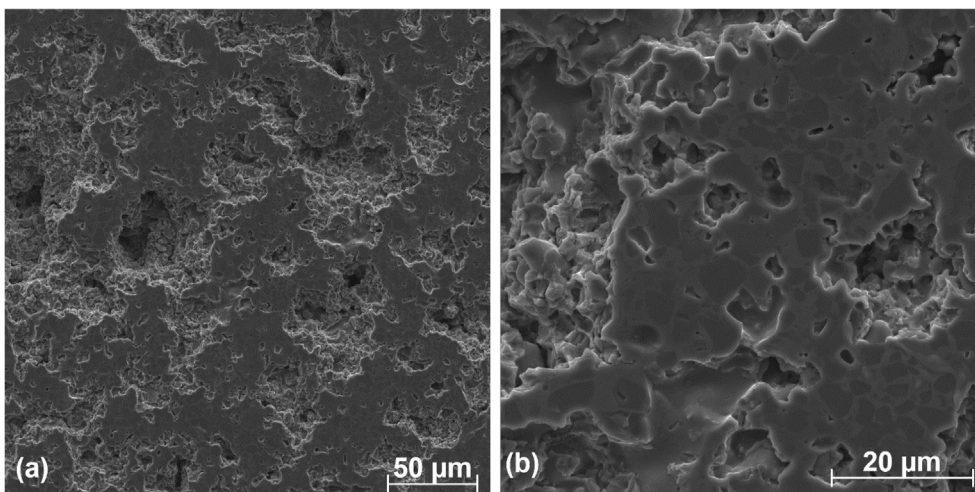


Fig. 7. SEM images of the Cr_3C_2 25NiCr coatings after 16 min. of cavitation under distilled water.

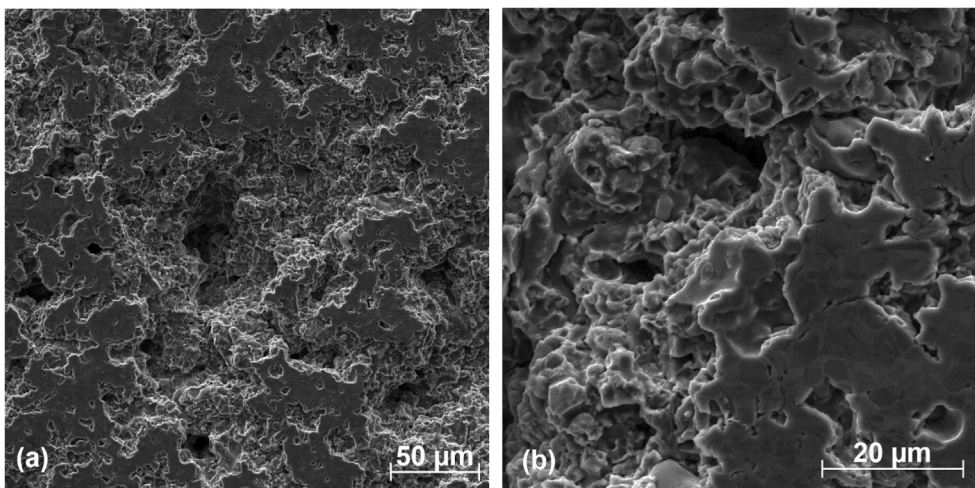


Fig. 8. Cavitated surface of the Cr₃C₂ 25NiCr coatings after 90 min. Cavitation test in 3.5% NaCl solution.

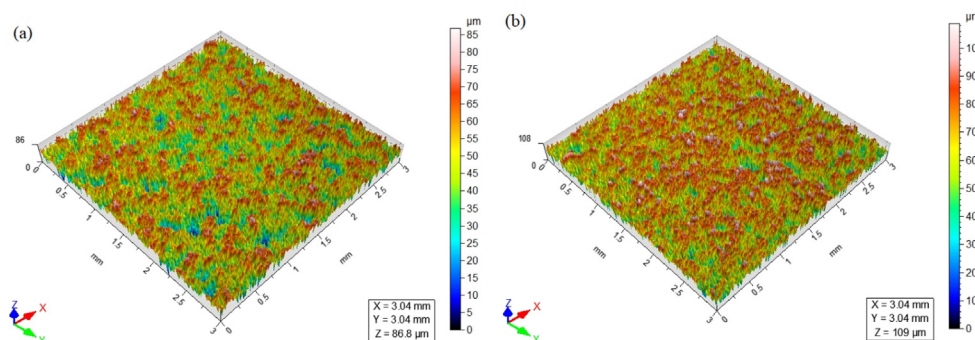


Fig. 9. Surface morphology after cavitation tests under 3.5%NaCl solution (a) and deionized water (b).

Table 4

Roughness of the coating after 360 min. of cavitation under 3.5% NaCl water solution and deionized water.

	3.5% NaCl water solution	Deionized Water
$S_q(\mu\text{m})$	21.3 ± 1.4	16.0 ± 1.7
S_{sk}	-0.58 ± 0.03	-0.29 ± 0.02
S_{ku}	2.9 ± 0.3	2.7 ± 0.3
$S_p(\mu\text{m})$	43.5 ± 3.1	38.6 ± 4.5
$S_v(\mu\text{m})$	65.2 ± 4.3	48.2 ± 4.9
$S_z(\mu\text{m})$	109 ± 5.7	86.8 ± 6.8
$S_a(\mu\text{m})$	17.1 ± 1.3	13.0 ± 1.6

behavior occurs due the higher cavitation mass loss compared to the mass loss due corrosion in Cr₃C₂-25NiCr coatings. Although the weight loss is virtually the same, on the final of the cavitation under 3.5% NaCl water solution, the surface is different. The worn surfaces in 3.5% NaCl water solution had higher roughness than the samples tested in deionized water.

The synergy between cavitation and corrosion acts increasing the corrosion rate during cavitation process, reducing significantly the corrosion potential and mainly increasing the corrosion current. Therefore, the cavitation influences much more the corrosion kinetics, than the corrosion affects the cavitation resistance of the Cr₃C₂ 25NiCr HVOF coating.

The mechanical wear during the beginning of the cavitation tests is the responsible for most of corrosion properties changing. As the cavitation mass loss continues, the corrosion resistance continues to reduce the corrosion resistance of the Cr₃C₂ 25NiCr HVOF coating.

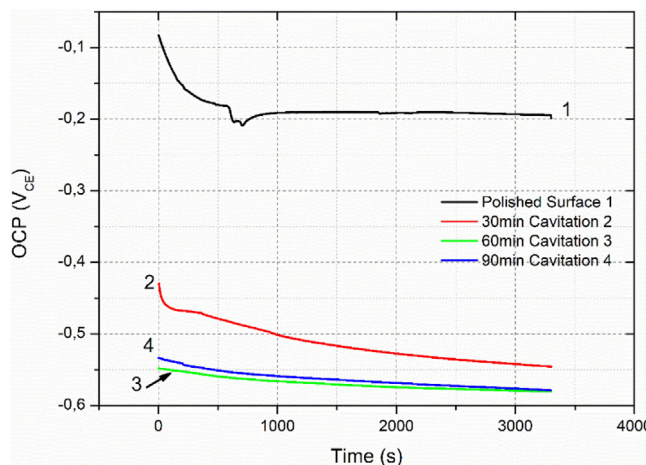


Fig. 10. OCP curves of the Cr₃C₂ 25NiCr HVOF coating under different cavitation stages.

CRediT authorship contribution statement

André R. Mayer: . : Methodology, Validation, Investigation, Data curation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. Kaeu Bertuol: Data curation, Methodology. Irene B.A.F. Siqueira: Project administration, Formal analysis, Methodology. Andre Chicovski: Formal analysis, Writing - review & editing. Rodolpho F. Váz: Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing. Milton J. de Sousa: Funding acquisition, Supervision. Anderson G.M. Pukasiewicz: Methodology, Supervision, Writing - review & editing,

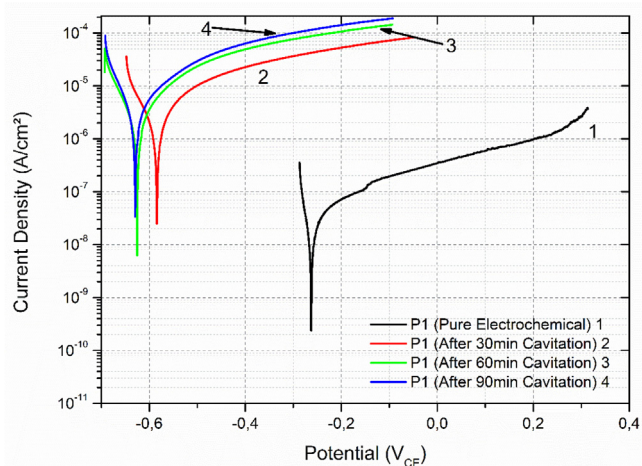


Fig. 11. Tafel curves of the Cr₃C₂ 25NiCr HVOF coating under different cavitation stages (quiescent medium).

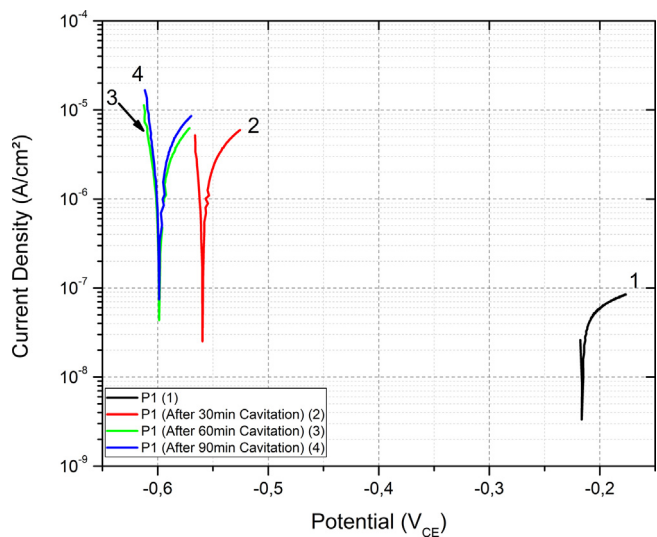


Fig. 12. MicroPolarization curves of the Cr₃C₂ 25NiCr HVOF coating under different cavitation stages (quiescent medium).

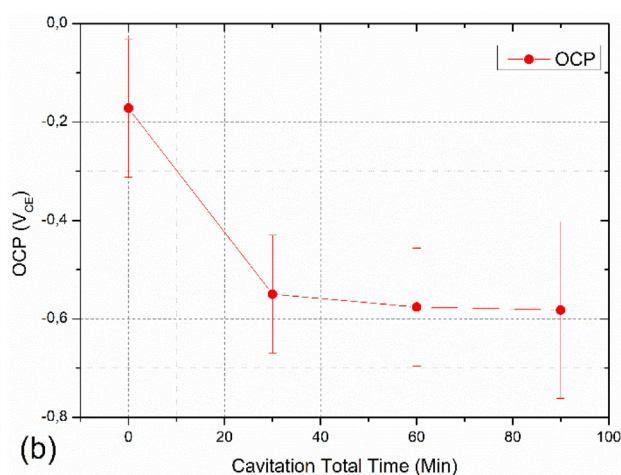
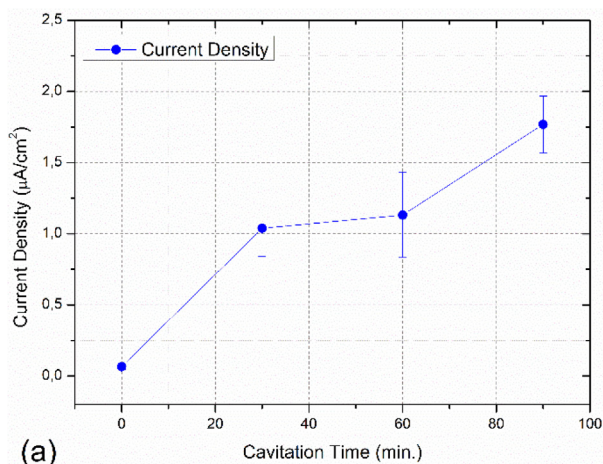


Fig. 13. Current Density (a) and OCP (b) throughout cavitation time.

Table 5
Corrosion properties of the Cr₃C₂ 25NiCr HVOF coating before and after cavitation tests*.

Sample	OCP (V vs SCE)	Corrosion Potential (V vs SCE)	J _{cor} (µA/cm ²)
P1 _{quiescent}	-0.192 ± 0.14	-0.205 ± 0.06	0.07 ± 0.02
P1 30 _{quiescent}	-0.550 ± 0.12	-0.604 ± 0.21	1.04 ± 0.2
P1 60 _{quiescent}	-0.576 ± 0.15	-0.632 ± 0.29	1.13 ± 0.3
P1 90 _{quiescent}	-0.582 ± 0.18	-0.626 ± 0.28	1.77 ± 0.2

* Mean value results with associated standard errors.

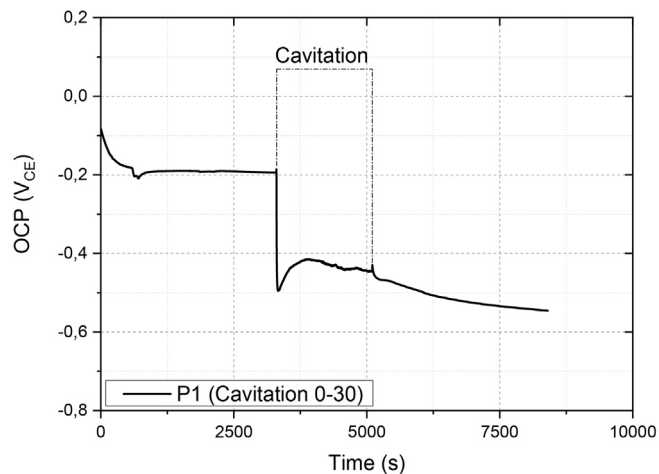


Fig. 14. Cavitation influence in OCP potential of P1 coating under 3.5%NaCl solution.

Visualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thank the financial support of the Santo Antonio Energia, by the ANEEL Project n° PD-6683-0118/2018, UTFPR-PG and LACTEC for the support and REVESTEEL for the deposition of the

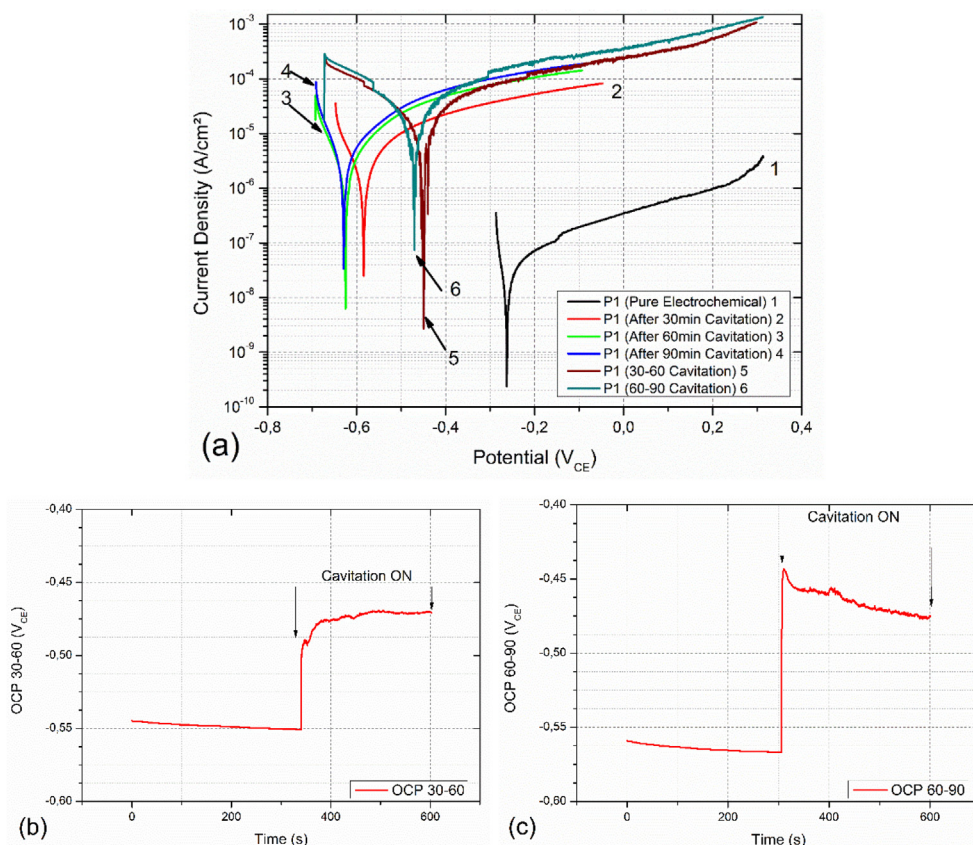


Fig. 15. Cavitation influence in OCP potential of P1 coating under 3.5% NaCl water solution.

coatings.

References

- [1] H. Koch, G.P.H. Brongers, M.G. Thompson, N.P. Virmani, Y.H. Payer, J. Corrosion costs and preventive strategies in the United States Publication No. FHWA-RD-01-156, Summ. Shute. Inst. (2002) 1–12. <https://doi.org/FHWA-RD-01-156>.
- [2] L.L. Shreir, G.T. Burstein, R.A. Jarman, Corrosion, 3rd ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1994.
- [3] P. Kumar, R.P. Saini, Study of cavitation in hydro turbines-a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 374–383, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.024>.
- [4] R.K. Kumar, M. Kamaraj, S. Seetharamu, T. Pramod, P. Sampathkumaran, Effect of spray particle velocity on cavitation erosion resistance characteristics of HVOF and HVAF processed 86WC-10Co4Cr hydro turbine coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 1217–1230, <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0427-3>.
- [5] K. Celebioglu, B. Altintas, S. Aradag, Y. Tascioglu, Numerical research of cavitation on Francis turbine runners, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 17771–17781, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.180>.
- [6] C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Man, Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution, *Mater. Sci. Eng. A* 290 (2000) 145–154, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00899-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00899-6).
- [7] J. Basumaty, R.J.K. Wood, Different methods of measuring synergy between cavitation erosion and corrosion for nickel aluminium bronze in 3.5% NaCl solution, *Tribol. Int.* (2017) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.08.006>.
- [8] Z. Guanghong, D. Hongyan, Z. Yue, L. Nianlin, Corrosion-erosion wear behaviors of 13Cr24Mn0.44N stainless steel in saline-sand slurry, *Tribol. Int.* 43 (2010) 891–896, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.021>.
- [9] C.H. Tang, F.T. Cheng, H.C. Man, Effect of laser surface melting on the corrosion and cavitation erosion behaviors of a manganese-nickel-aluminium bronze, *Mater. Sci. Eng. A* 373 (2004) 195–203, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.016>.
- [10] M.V. Prozhega, N.A. Tatus, S.V. Samsonov, O.Y. Kolyuzhni, N.N. Smirnov, Experimental study of erosion-corrosion wear of materials: a review, *J. Frict. Wear.* 35 (2014) 155–160, <https://doi.org/10.3103/S1068366614020111>.
- [11] J. Yuan, C. Ma, S. Yang, Z. Yu, H. Li, Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC-Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces, *Surf. Coatings Technol.* 285 (2016) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.017>.
- [12] K. Sugiyama, S. Nakahama, S. Hattori, K. Nakano, Slurry wear and cavitation erosion of thermal-sprayed cermets, *Wear* 258 (2005) 768–775, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.006>.
- [13] S. Hong, Y. Wu, J. Zhang, Y. Zheng, Y. Qin, J. Lin, Effect of ultrasonic cavitation erosion on corrosion behavior of high-velocity oxygen-fuel (HVOF) sprayed near-nanostructured WC-10Co-4Cr coating, *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 374–378, <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2015.06.006>.
- [14] V. Matikainen, S. Rubio Peregrina, N. Ojala, H. Koivuluoto, J. Schubert, P. Vuoristo Houdková, Erosion wear performance of WC-10Co4Cr and Cr3C2-25NiCr coatings sprayed with high-velocity thermal spray processes, *Surf. Coatings Technol.* 370 (2019) 196–212, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.067>.
- [15] M.S. Lamana, A.G.M. Pukaszewicz, S. Sampath, Influence of cobalt content and HVOF deposition process on the cavitation erosion resistance of WC-Co coatings, *Wear* 398–399 (2018) 209–219, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.12.009>.
- [16] M.R. Mojena, M.S. Orozco, H.C. Fals, V.A. Ferraresi, C.R.C. Lima, Influence of fracture toughness and microhardness on the erosive wear of cermet coatings deposited by thermal spray, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 48 (2017) 2511–2518, <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4021-1>.
- [17] S. Matthews, B. James, M. Hyland, High temperature erosion-oxidation of Cr3C2-NiCr thermal spray coatings under simulated turbine conditions, *Corros. Sci.* 70 (2013) 203–211, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.030>.
- [18] S.S. Chatha, H.S. Sidhu, B.S. Sidhu, High temperature hot corrosion behaviour of NiCr and Cr 3C 2-NiCr coatings on T91 boiler steel in an aggressive environment at 750°C, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 3839–3850, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.060>.
- [19] G. Bolelli, L.M. Berger, T. Börner, H. Koivuluoto, V. Matikainen, L. Lusvarghi, C. Lyphout, N. Markocsan, P. Nylén, P. Sassatelli, R. Trache, P. Vuoristo, Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF- and HVAF-sprayed Cr3C2-NiCr hardmetal coatings, *Wear* 358–359 (2016) 32–50, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.03.034>.
- [20] T. Peat, A. Galloway, A. Toumpis, D. Harvey, W.H. Yang, Performance evaluation of HVOF deposited cermet coatings under dry and slurry erosion, *Surf. Coatings Technol.* 300 (2016) 118–127, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.039>.
- [21] H. Lua, J. Shanga, X. Ji, Y. Li, F. Lia, J. Li, Y. Nie, Erosion and corrosion behavior of shrouded plasma sprayed Cr3C2-NiCr coating, *Surf. Coatings Technol.* 388 (2020) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125534>.
- [22] J.D. Reagon, R. Mignogna, F.N. Longo, Plasma and vacuum-plasma-sprayed Cr3C2 composite coatings, *Thin Solid Films* 83 (3) (1981) 345–351, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90637-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90637-4).
- [23] A. Kumar, V. Srivastava, N.K. Mishra, Comparative Study of Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Uncoated and Detonation Gun Sprayed Cr3C2-25NiCr Coating on SA516 Boiler Steel at 800 °C, 8 (2018) 5–10.
- [24] Subhash Kamal, R. Jayaganthan, S. Prakash, Sanjay Kumar, Hot corrosion behavior of detonation gun sprayed Cr3C2-NiCr coatings on Ni and Fe-based superalloys in Na2SO4–60% V2O5 environment at 900°C, *J. Alloys Compounds* 463 (1–2) (2008) 358–372, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.019>.

- [25] G. Hou, X. Zhao, H. Zhou, J. Lu, Y. An, J. Chen, J. Yang, Cavitation erosion of several oxy-fuel sprayed coatings tested in deionized water and artificial seawater, *Wear*. 311 (2014) 81–92, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.026>.
- [26] ASTM, ASTM E2109-01 – Standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings, ASTM Stand. E2109-01 (2014) 1–8. doi: 10.1520/E2109-01R14.
- [27] ASTM, E384-17 - Microindentation Hardness of Materials, ASTM Stand. E384 (1999) 1–24. doi: 10.1520/E0384-17.
- [28] A.G. Evans, T.R. Wilshaw, Quasi-static solid particle damage in brittle solids-I. Observations analysis and implications, *Acta Metall.* 24 (1976) 939–956, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(76\)90042-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(76)90042-0).
- [29] J.K.N. Murthy, B. Venkataraman, Abrasive wear behaviour of WC-CoCr and Cr3C2-20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 2642–2652, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.136>.
- [30] N. Espallargas, J. Berget, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, P.H. Suegama, Cr3C2-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 1405–1417, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.048>.
- [31] ASTM, G32-10, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, ASTM Stand. G32 (2010) 1–18. doi: 10.1520/G0032-10.bility.
- [32] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM Stand. G59-97 (2014) 1–4. doi: 10.1520/G0059-97R14.
- [33] ASTM, G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information, ASTM G 102. 89 (1999) 1–7. doi: 10.1520/G0102-89R10.
- [34] Q. Wang, Z. Chen, L. Li, G. Yang, The parameters optimization and abrasion wear mechanism of liquid fuel HVOF sprayed bimodal WC – 12Co coating, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2233–2241, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.071>.
- [35] S. Vignesh, K. Shanmugam, V. Balasubramanian, K. Sridhar, Identifying the optimal HVOF spray parameters to attain minimum porosity and maximum hardness in iron based amorphous metallic coatings, *Def. Technol.* 13 (2017) 101–110, <https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.03.001>.
- [36] R. Sathiyamoorthy, K. Shanmugam, V. Balasubramanian, Establishing an empirical relationship to predict porosity and hardness of Titanium Oxide (TiO₂) coating deposited by High Velocity Oxy Fuel (HVOF) spraying, 2 (2015) 90–97.
- [37] K. Murugan, A. Ragupathy, V. Balasubramanian, K. Sridhar, Optimizing HVOF spray process parameters to attain minimum porosity and maximum hardness in WC-10Co-4Cr coatings, *Surf. Coatings Technol.* 247 (2014) 90–102, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.022>.
- [38] J. Stella, E. Schüller, C. Heßing, O.A. Hamed, M. Pohl, D. Stöver, Cavitation erosion of plasma-sprayed NiTi coatings, *Wear* 260 (2006) 1020–1027, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.06.002>.
- [39] L.L. Silveira, G.B. Sucharski, A.G.M. Pukasiewicz, R.S.C. Paredes, Influence of particle size distribution on the morphology and cavitation resistance of high-velocity oxygen fuel coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 27 (2018) 695–709, <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0708-0>.
- [40] S. Ceccio, S. Gowing, Y.T. Shen, The effects of salt water on bubble cavitation, *J. Fluids Eng.* 119 (1997) 155, <https://doi.org/10.1115/1.2819102>.
- [41] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti, Comparative study of Cr3C2-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2998–3013, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.016>.
- [42] G. Ghosh, A. Sidpara, P.P. Bandyopadhyay, Understanding the role of surface roughness on the tribological performance and corrosion resistance of WC-Co coating, *Surf. Coatings Technol.* 378 (2019) 125080, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125080>.
- [43] L. Qiao, Y. Wu, S. Hong, J. Cheng, Z. Wei, Influence of the high-velocity oxygen-fuel spray parameters on the porosity and corrosion resistance of iron-based amorphous coatings, *Surf. Coatings Technol.* 366 (2019) 296–302, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.046>.
- [44] M. Jalali Azizpour, M. Tolouei-Rad, The effect of spraying temperature on the corrosion and wear behavior of HVOF thermal sprayed WC-Co coatings, *Ceram. Int.* 45 (2019) 13934–13941, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.091>.
- [45] H. Lu, J. Shang, X. Jia, Y. Li, F. Li, J. Li, Y. Nie, Erosion and corrosion behavior of shrouded plasma sprayed Cr3C2-NiCr coating, *Surf. Coatings Technol.* 388 (2020) 125534, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125534>.
- [46] C.L. Wu, S. Zhang, C.H. Zhang, H. Zhang, S.Y. Dong, Phase evolution and cavitation erosion-corrosion behavior of FeCoCrAlNiTi high entropy alloy coatings on 304 stainless steel by laser surface alloying, *J. Alloys Compd.* 698 (2017) 761–770, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.196>.
- [47] S. Hong, Y. Wu, J. Zhang, Y. Zheng, Y. Zheng, J. Lin, Synergistic effect of ultrasonic cavitation erosion and corrosion of WC-CoCr and FeCrSiBMn coatings prepared by HVOF spraying, *Ultrason. Sonochem.* 31 (2016) 563–569, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.02.011>.
- [48] A. Milanti, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Influence of the spray gun type on microstructure and properties of HVAF sprayed Fe-based corrosion resistant coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1312–1322, <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0298-z>.