



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

A visão de uma PME para os desafios da normativa REACH: o caso do Cr Duro

The challenge of REACH Legislation: The vision of an SME for Cr(VI)

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e
Gestão Industrial

Autor

Diogo Matos Anastácio Laia Franco

Orientadores

Professor Doutor Albano A. C. Rodrigues de Carvalho
Engenheiro Ricardo Barbosa Ribeiro

Júri

Presidente Professor Doutor Cristóvão Silva
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais Professor Doutor Albano A. C. Rodrigues de Carvalho
Professor Catedrático da Universidade de Coimbra

Professora Doutora Sandra Carvalho
Professora Auxiliar da Universidade do Minho



TEandM,
Tecnologia e Engenharia de Materiais, S.A.

Coimbra, julho, 2016

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.

Albert Einstein, 1879-1955

Aos meus pais.

Agradecimentos

A concretização do presente trabalho não era possível sem a colaboração e apoio de várias pessoas, que de diferentes formas me ajudaram na realização do mesmo e às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Ao Professor Doutor Albano A. C. Rodrigues de Carvalho pela disponibilidade, conhecimento e atenção que sempre me prestou.

Ao Engenheiro Ricardo Barbosa Ribeiro pela orientação, ensinamento, ajuda e sobretudo, paciência e disponibilidade para me guiar.

Ao Sr. Diretor Geral, Engenheiro A. Alcântara Gonçalves, como não podia deixar de ser, pela forma como desde o primeiro dia me acolheu e me ajudou, incentivou e ensinou, e pelo acompanhamento indispensável para “toda e qualquer” palavra escrita neste trabalho.

A todos sem exceção na TEandM pela forma como me fizeram sentir em casa nestes meses de estágio e por toda a ajuda que cada um, à sua própria maneira, me ofereceu.

Quero agradecer ainda aos colegas e amigos de curso que me acompanharam ao longo destes anos e que estiveram presentes quando realmente faziam falta.

E por último, mas não para último, quero agradecer a um conjunto de pessoas muito especiais para mim.

Aos meus pais pela paciência, dedicação e ajuda que sempre me deram e a confiança inabalável que em mim depositam.

Ao meu irmão por ser o meu melhor amigo em todas as ocasiões imagináveis.

E claro, à minha companheira de vida, por todo o apoio que sempre me deu durante estes meses e pela inspiração que me dá todos os dias.

A TODOS,

O meu mais sincero OBRIGADO.

Resumo

O presente trabalho, envolvido numa componente de estágio curricular, procura explorar as implicações que o regulamento REACH irá trazer à indústria dos tratamentos de superfícies, a restrição dos compostos de Crómio hexavalente. Um objetivo preponderante é procurar perceber qual a melhor abordagem estratégica para tomar partido de uma oportunidade desta natureza. A projeção térmica, nomeadamente a tecnologia HVOF, posiciona-se cada vez mais como uma das principais alternativas diretas à substituição permanente do Crómio Duro Funcional, considerando ainda que as indústrias influenciadoras do mercado procuram uma rápida solução que prevaleça sobre as características reveladas pelas aplicações de Crómio Duro.

Para complementar o objetivo proposto para esta tese, são caracterizados revestimentos de HVOF projetados na empresa, especificando o processo de caracterização e controlo de qualidade dos mesmos, por forma a entender melhor a tecnologia e os materiais e posicioná-los como alternativa coerente do Crómio Duro.

Palavras-chave: REACH, Crómio Hexavalente, Projeção térmica, Controlo de Qualidade.

Abstract

The present paper tries to exploit the implications that REACH regulation will bring to surface treatment industry with the upcoming restriction of hexavalent Chrome compounds. The main goal is to understand what is the best strategy to take advantage of an opportunity of this nature. Thermal Spray, specially HVOF, places itself as one of the best alternatives to fully replace Functional Hard Chrome plating, yet considering that market-influencing industries are looking for a quick solution which overcomes completely the characteristics revealed by Chrome plating applications.

In order to complement the aimed goal of the thesis, the coatings of HVOF made by the company are characterized, specifying the process and the quality control of the last, so to better understand the technology and the materials and place them as a coherent alternative to Hard Chrome.

Keywords REACH, Hexavalent Chrome, Thermal Spray, Quality Control.

Índice

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
Simbologia e Siglas	xv
Simbologia.....	xv
Siglas	xv
1. Introdução.....	1
2. Estado da Arte	3
2.1. Legislação comunitária – Regulamento REACH	3
2.2. Técnicas de tratamento superficial.....	6
2.2.1. Eletrodeposição – cromagem a duro com Cr(VI).....	6
2.2.2. Eletrodeposição – cromagem a duro com Cr(III).....	8
2.2.3. Projeção Térmica.....	9
3. TEandM.....	13
3.1. Empresa	13
3.2. Controlo de qualidade.....	15
3.2.1. Preparação de amostras para ensaios.....	16
3.2.2. Controlo e caracterização	24
4. Perspectiva da Indústria e do Mercado.....	31
4.1. Ponto de vista da indústria	31
4.1.1. Mudança ou atraso na aplicação da restrição	31
4.1.2. Produção fora do EEE	32
4.1.3. Produção por <i>stock</i>	33
4.2. Perspetiva geral dos mercados	33
4.2.1. A inflação do valor do Crómio Duro Funcional.....	34
4.2.2. Perspetiva de mercado para a Projeção Térmica	35
4.2.3. Perspetiva para a indústria aeronáutica	37
4.2.4. Mercado em Portugal.....	38
5. Análise Económica.....	41
6. Conclusões.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
APÊNDICE A	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representativo de eletrodeposição (Adaptado de [7]).....	7
Figura 2.2 - Microestrutura de revestimento de Crómio.	7
Figura 2.3 - Esquema representativo do processo de projeção térmica. (Adaptado de [15])	10
Figura 3.1 - Projeção HVOF (Fonte: TEandM)	13
Figura 3.2 - Provette chapa.....	17
Figura 3.3 - Provette cilindrico.....	17
Figura 3.4 - Corte à compressão (Fonte [20])	18
Figura 3.5 - Amostra.....	18
Figura 3.6 – 99% Cu.....	21
Figura 3.7 – Aço-inox (Fe 13%Cr).....	21
Figura 3.8 – TiO ₂	21
Figura 3.9 - Esquema representativo do conjunto de provetes para o ensaio de tração	24
Figura 3.10 - Microestrutura do WC 17Co	29
Figura 3.11 - Microestrutura do WC 10Co 4Cr	29
Figura 3.12 – Microestrutura do Cr ₃ C ₂ 25(80Ni 20Cr)	30
Figura 4.1 - Evolução da procura de consumíveis de Projeção Térmica (Fonte: [40]).....	36
Figura 4.2 - Quota de mercado de cada empresa de cromagem a Duro (Adaptado de: [42])	39
Figura 5.1 - Macho esférico de válvula hidráulica (Fonte: TEandM).....	41
Figura 5.2 - Haste hidráulica (Fonte: TEandM)	41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Descrição do regulamento REACH (Adaptado de [1]).....	5
Tabela 2.2 - Características gerais de um revestimento de Crómio Duro (Adaptado de [6])	7
Tabela 2.3 - Comparação entre APS, HVOF e EAWS. (Adaptado de [17]).....	10
Tabela 2.4 - Comparação geral entre Projeção Térmica e eletrodeposição (Adaptado de [16]).....	11
Tabela 3.1 - Dados essenciais da empresa TEandM	14
Tabela 3.2 - Tecnologias TEandM (fonte: TEandM)	14
Tabela 3.3 - Metodologia de preparação metalográfica 1	20
Tabela 3.4 - Metodologia de preparação metalográfica 2	20
Tabela 3.5 - Metodologia de preparação metalográfica 3	20
Tabela 3.6 - Exemplos de materiais para cada metodologia	21
Tabela 3.7 - Metalografias de Inconel 718 e WC 17Co	26
Tabela 3.8 - Critérios de aceitação da microestrutura	26
Tabela 3.9 - Caraterização do WC 17Co - HVOF.....	29
Tabela 3.10 - Caraterização WC 10Co 4Cr - HVOF.....	29
Tabela 3.11 – Caraterização Cr ₃ C ₂ 25(80Ni 20Cr) – HVOF.....	30
Tabela 4.1 - Períodos para revisão dos pedidos de autorização consoante aplicação (Adaptado de [36])	35
Tabela 5.1 – Dados Crómio Duro Funcional.....	42
Tabela 5.2 – Dados HVOF	42

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

Cr(III) – Crómio trivalente

Cr (VI) – Crómio hexavalente

HV0.3 – Vickers Hardness carga de 0.3kg

MM€ – Mil Milhões de Euros

M€ - Milhões de Euros

P240 – Lixa de SiC de granulometria média de 58,5µm

P600 – Lixa de SiC de granulometria média de 25,75µm

P1200 – Lixa de SiC de granulometria média de 15,3µm

S0,05 – Suspensão de Alumina de granulometria média de 0,05µm

Siglas

AISI – American Iron and Steel Institute

APS – Atmospheric Plasma Spraying

ASM – American Society for Metals

ASTM – American Society for Testing and Materials

CE – Comissão Europeia

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

EAWS – Electric Arc Wire Spray

ECHA – European Chemicals Agency

EEE – Espaço Económico Europeu

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de

HVOF – High Velocity Oxy-Fuel

PVD – Physical Vapour Deposition

REACH – Resgistration, Evaluation, Authorisation of CHemicals

SVHC – Substance of Very High Concern

TSS – Thermal Spray SocietyASM – American Society for Metals

UE – União Europeia

1. INTRODUÇÃO

Num mundo mergulhado num contexto tecnológico de excelência, de procura constante da qualidade e rendimento requeridos para um dado processo ou produto, torna-se cada vez mais premente ir de encontro à satisfação de todos os intervenientes envolvidos.

Este trabalho, realizado no âmbito de um estágio curricular na empresa TEandM, identifica as ideias fundamentais a reter quando uma restrição regulamentar ameaça o atual desenvolvimento de uma tecnologia como a eletrodeposição de Crómio Duro. O regulamento REACH é aquele que se enquadra nesta temática ao acionar a médio prazo um mecanismo de restrição de uma das matérias primas do processo referido, o trióxido de Crómio. A proposta de tese insere-se fundamentalmente na vertente referida anteriormente, identificar as implicações futuras para o setor de eletrodeposição de Crómio Duro e, estrategicamente, fornecer uma análise do problema à empresa para que esta, por sua vez, possa explorar de maneira informada esta oportunidade do mercado.

Por outro lado, o setor de atividade dos tratamentos de superfícies metálicas, nomeadamente os revestimentos inorgânicos, é uma componente científica de elevado grau de conhecimento. Como tal, é complementar do objetivo desta tese passar ainda por uma vertente de exploração de uma das atividades desenvolvidas na TEandM, o controlo da qualidade. No meio industrial em que a TEandM se insere, o controlo da qualidade é um fator automaticamente integrante do desenvolvimento do processo e, inicialmente, insere-se neste trabalho a forma e a razão que este é realizado. A importância da realização e caracterização do controlo de qualidade dos revestimentos desenvolvidos na TEandM é de assim, existir uma familiarização integrada das propriedades e aplicações típicas dos materiais.

O intuito desta tese assenta na junção das duas ideias referidas nos parágrafos anteriores. Através do desenvolvimento de processos laboratoriais para controlo de qualidade e caracterização de revestimentos, identificar neles os possíveis substitutos das aplicações de Crómio Duro Funcional, direcionando-se os revestimentos nomeados para o efeito, em função de um estudo das perspetivas do mercado perante esta futura oportunidade.

Em ordem a ser possível uma compreensão estrutural do objetivo identificado para a tese, inicia-se o desenvolvimento da mesma pela perceção das alternativas

tecnológicas que melhor se enquadram como favoritas à substituição do Crómio Duro Funcional. Posteriormente é enquadrado o tema da caracterização dos revestimentos e controlo da qualidade dos mesmos, seguido de uma análise das perspetivas da indústria e do mercado. Por fim, é elaborado uma análise económica que compara os custos de aplicações de Crómio Duro e Projeção Térmica, em peças que se trabalham na própria empresa da TEandM.

2. ESTADO DA ARTE

No âmbito de permitir um controlo rígido das emissões de Cr(VI) por parte das mais diversas áreas da indústria, existem diversos regulamentos à escala mundial e, particularmente relevante para o intuito em questão, à escala europeia e consequentemente nacional.

Considerando o momento presente de situação tecnológica da indústria dos revestimentos ou tratamentos de superfícies metálicas, há diversos tipos de técnicas utilizadas por esta área industrial a fim de melhorar/restaurar as características mecânicas das peças intervencionadas.

No presente capítulo apresenta-se um resumo dos regulamentos em vigor e calendarizados para entrarem em linha com a regulamentação vigente, bem como uma breve análise das tecnologias atualmente praticadas na indústria que podem ser vistas como alternativa para a problemática identificada, sublinhando de uma forma especial as técnicas praticadas na empresa TEandM.

2.1. Legislação comunitária – Regulamento REACH

A regulamentação aplicada a nível da UE e/ou EEE é derradeiramente a que demonstra maior sentido contextual ao ambiente empresarial em que a TEandM se encontra inserida, sendo, pode afirmar-se, de uma lógica total que todos os regulamentos aplicados à escala comunitária sejam considerados os mais influenciadores da indústria. Um caso preponderante desta convicção é o regulamento REACH.

No primeiro dia de junho do ano de 2007 entrou em vigor o Regulamento (CE) nº1907/2006, relativo ao Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de substâncias químicas, mais comumente conhecido como regulamento REACH. O principal fator influenciador da criação deste regulamento foi o propósito de consolidar, reger e controlar os produtos químicos, o que até à data era protagonizado por cerca de 40 referências legisladoras [1].

Com o intuito de responsabilizar uma entidade europeia pela soberania na aplicação técnica e administrativa do regulamento REACH, foi criada adicionalmente a Agência Europeia dos Produtos Químicos, denominada pela sigla ECHA.

O comando fundamental que resulta do regulamento REACH é o que obriga todas as empresas dos mais diversos campos industriais a registar detalhadamente todas as propriedades inerentes de todos os produtos químicos que fabricam ou importam na ou para a EU ou EEE. Estas substâncias químicas podem-se apresentar por si só compostas e/ou presentes numa determinada mistura ou solução [2]

De forma a clarificar o conceito introduzido anteriormente, dir-se-á que as substâncias químicas que são fabricadas ou importadas dentro da UE e do EEE em quantidades superiores a 1 tonelada por ano têm obrigatoriamente de ser registadas na base de dados da ECHA, sob pena de a sua utilização ser negada ou restrita. No fundo, o que se pretende é que uma determinada cadeia de abastecimento de produto possua a informação detalhada das substâncias químicas (primordialmente a informação de segurança) inseridas ao longo dessa mesma estrutura de forma a ser disponibilizada para consulta em qualquer momento desejado, isto é, conhecer e dar a conhecer todas as propriedades dos compostos químicos, impondo uma atenção especial para aqueles que acarretam um perigo maior para a saúde humana e para o ambiente [3].

A Tabela 2.1 pretende demonstrar de uma forma breve e sucinta o funcionamento do regulamento REACH, isto é, as quatro diferentes etapas fundamentais para a sua plena aplicação.

É importante realçar o facto de que o regulamento aqui mencionado não tem um particular objetivo de dificultar socioeconomicamente as condições atuais da maior parte dos intervenientes industriais que utilizam produtos químicos, pretende sim tornar mais seguro o dia-a-dia laboral, a saúde do trabalhador e obedecer a aspetos ambientais cada vez mais rigorosos. É aceitável olhar para o regulamento REACH como uma ferramenta de incentivo à inovação e desenvolvimento tecnológico como via para alcançar uma competitividade saudável dentro dos mais diversos sectores industriais [4].

Tabela 2.1 - Descrição do regulamento REACH (Adaptado de [1])

Etapas	Definição
Registo	Para continuarem a ser comercializadas, as substâncias químicas têm de ser registadas na base de dados europeia gerida pela ECHA.
Avaliação	Elaborado o registo, os produtos químicos são avaliados e os considerados mais preocupantes (SVHC), ou seja, os que apresentam maiores riscos e perigos para o ambiente e saúde humana são direcionadas para um procedimento de autorização.
Autorização	As substâncias denominadas pela sigla SVHC são nesta etapa colocadas numa lista que define um prazo de execução de um pedido de autorização para que o produto intervencionado possa no final desse mesmo período ser utilizado.
Restrição	Por último, algumas substâncias químicas podem acabar por se encontrar restritas ou interditas à sua utilização dentro do EEE.

Um pedido de autorização para dar continuidade ao uso de uma determinada substância química posteriormente à data de início da restrição, tem como destino um de dois resultados possíveis: (a) a não conformidade do pedido e a consequente recusa do mesmo; (b) a aceitação do pedido anexado com uma data de validade, isto é, com um período definido para proceder à revisão da requisição de autorização.

O enquadramento entre a problemática para o setor industrial dos tratamentos de superfície, caso da futura restrição das substâncias originárias de Cr(VI) e o regulamento REACH é o de que todos os compostos químicos denominados por compostos hexavalentes são neste momento alvo de restrição para todos os atores que não deram uso ao pedido de autorização. A partir de 21 de setembro de 2017, basicamente, a todos os que não viram o seu pedido de autorização aceite e/ou os que o não tenham apresentado até ao passado dia 21 de março de 2016, está vedado o acesso à utilização dos compostos hexavalentes presentes no Anexo XIV do regulamento REACH [5]. Este facto apresenta uma barreira relevante à tecnologia de eletrodeposição de Crómio hexavalente, tendo em conta a maneira como ela é amplamente aplicada desde meados do século transato e até à atualidade.

Reitera-se por agora que, todo o enquadramento específico e aprofundamento da temática de interesse, nomeadamente o conjunto regulamento REACH e compostos de Crómio hexavalente é exposto e detalhado ao longo dos seguintes capítulos.

2.2. Técnicas de tratamento superficial

As técnicas de revestimento de superfície podem ser classificadas de várias formas, sejam elas quanto ao método de deposição, sejam quanto ao tipo de preparação do material de adição e do substrato, sejam quanto ao nível de ligação metalúrgica, entre outros.

No presente subcapítulo demonstra-se relevante apenas focar alguns tipos de técnicas de deposição de material, as que se aproveitam do fator de aderência mecânica ou química do revestimento ao substrato, justificando-se esta abordagem pela simples razão que é do interesse estratégico, tecnológico e económico da TEandM. No fundo é direcionado às alternativas diretas ou tendências da indústria no que à substituição da eletrodeposição de Crómio Duro diz respeito, apresentando-se as respetivas vantagens e desvantagens das técnicas indicadas.

Posteriormente segue-se para além do que é mencionado no parágrafo anterior, uma abordagem direta às técnicas que também se apresentam como alternativas ao Crómio Duro, sendo estas praticadas na TEandM no contexto referenciado previamente, as tecnologias de Projeção Térmica.

2.2.1. Eletrodeposição – cromagem a duro com Cr(VI)

O conceito de eletrodeposição é sensivelmente semelhante em tudo, qualquer que seja o material depositado. Como tal apresenta-se em primeiro lugar uma curta definição geral e posteriormente o enquadramento devido com a temática.

A eletrodeposição é definida por [6] como sendo a deposição de um revestimento metálico aderente sobre um eléctrodo (substrato) com o objetivo de fornecer propriedades ou dimensões diferentes a esse material base. O circuito funciona tradicionalmente com um eléctrodo de trabalho, ou cátodo, que representa a peça a ser revestida e um ânodo, que é na maioria das vezes constituído pelo material a ser depositado (Figura 2.1). Para que a corrente elétrica (sentido – iões de material de adição/peça) tenha um meio de propagação (eletrólito), os dois eléctrodos encontram-se dentro de um tanque sob um ambiente aquoso que faz com que em muitas ocasiões se denomine técnica de eletrodeposição por banho eletrolítico.

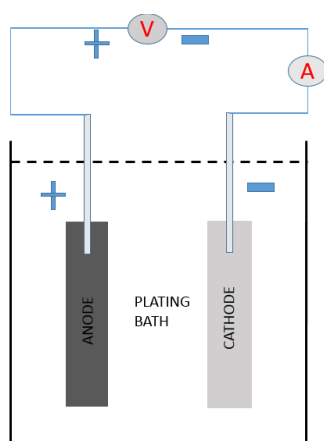


Figura 2.1 - Esquema representativo de eletrodeposição (Adaptado de [7])

A técnica de revestimento por eletrodeposição de Crómio é utilizada sensivelmente desde a década de 40 do século passado. É caracterizada principalmente por ser um método simples e económico que confere ao revestimento um elevado grau de dureza aliado com uma boa resistência ao desgaste e à corrosão [6]. Adicionalmente o acabamento visual é considerado pela comum opinião como sendo esteticamente favorável. A Tabela 2.2 demonstra as características gerais de um revestimento de Crómio Duro.

Tabela 2.2 - Características gerais de um revestimento de Crómio Duro (Adaptado de [6])

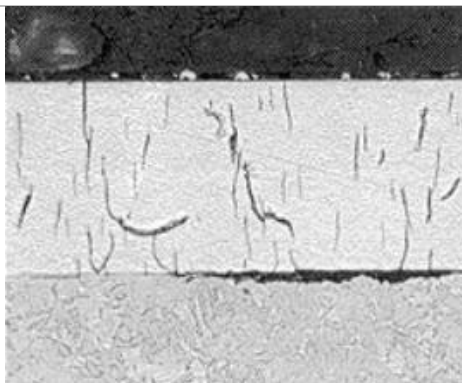
		<p>Características metalográficas:</p> <p>Revestimentos pouco densos e porosidade considerável, espessuras para aplicações funcionais de 0,01 a 0,25mm, podendo atingir-se 1mm [8]. Presença constituinte da microestrutura de quase todos os revestimentos, as microfissuras embora uteis para reduzir efeitos provocados por tensões internas podem, em excesso, provocar defeitos de adesão ao substrato, como a separação do revestimento.</p>
<p>Microdureza (HV0.3)</p>	<p>750-1000 (máx. 1200)</p>	<p>Características gerais:</p> <p>Níveis elevados de dureza, boa resistência à oxidação a altas temperaturas, à corrosão e ambientes com corrosão química. Apresenta características hidrofóbicas e antiaderente bem como um bom acabamento superficial.</p>
<p>Macro dureza (HR15N) [9]</p>	<p>>88,9</p>	
<p>Tensão de adesão (MPa) [10]</p>	<p>>68</p>	

Figura 2.2 - Microestrutura de revestimento de Crómio.

Existem dois grandes grupos de aplicações, as decorativas e as funcionais ou de engenharia. Para objeto desta tese, apenas os revestimentos de Crómio Duro Funcional serão abordados, sem prejuízo de eventuais referências às aplicações decorativas quando se encontrar conveniência contextual.

Como já foi introduzido em momento anterior, uma das matérias-primas dos banhos eletrolíticos de Crómio Duro, especificando concretamente o da vertente de engenharia, o trióxido de Crómio é um dos alvos num futuro próximo de uma restrição ao seu uso sob a alçada do regulamento REACH. O ponto de situação, à data de realização desta tese, é de que o uso deste químico em concreto ou de outro composto suscetível de libertar Crómio hexavalente, será restrito à indústria de tratamentos de superfície (ou a qualquer outra), com ressalva da exceção para quem tenha efetuado um pedido de autorização até ao passado dia 21 de março de 2016 e viu o respetivo pedido ser aceite. Importa referir desde já que o objetivo aqui não implica necessariamente definir desvantagens ou vantagens deste tipo de revestimento, visto que ele irá ser efetivamente afetado pela regulamentação europeia, a meta é de uma maneira assertiva e concreta igualar ou até preferencialmente ultrapassar as características de um revestimento de Crómio Duro e aproveitar uma oportunidade de negócio ou estratégica, captando cota de um mercado no qual a TEandM se insere naturalmente como atriz neste contexto industrial.

2.2.2. Eletrodeposição – cromagem a duro com Cr(III)

Ao longo deste subcapítulo é abordado de uma forma breve uma técnica que é desenvolvida com o principal objetivo de criar um processo que não provoque a libertação de Crómio hexavalente em nenhuma fase do mesmo, a eletrodeposição com compostos de Crómio trivalente (Cr(III)).

No ano de 2003 o valor da totalidade do mercado de cromagem dura, isto é, da componente funcional e decorativa em conjunto, era de sensivelmente 19MM\$ sendo que deste valor, a quota correspondente à parte funcional representava apenas 17% [11]. Isto quer dizer que os restantes 83% eram a quota da componente decorativa e, adicionando o facto de que a variação do binómio indicado dos constituintes do mercado se manteve sensivelmente constante até aos dias de hoje (de acordo com a mesma fonte) é seguro afirmar que a tendência da procura de tecnologia alternativa por parte do meio seja, simplesmente

aplicar o método já praticado para fins decorativos. Neste caso, e como já foi referido, a eletrodeposição de Crómio trivalente.

Esta abordagem apresenta vantagens para quem é membro do sector porque a tecnologia é familiar e acima de tudo o Crómio trivalente não é (até à data) considerado uma espécie quimicamente perigosa. O problema reside principalmente no facto de que este químico, embora bom para revestimentos decorativos (filmes finos), não é ainda necessariamente eficaz para revestimentos para aplicações funcionais [12]

Um processo alternativo existe, no entanto, desenvolvido pela *Faraday Technology, Inc.* e que se baseia no uso de Crómio trivalente ao contrário do homónimo hexavalente e que promete igualar e até superiorizar-se mecanicamente e morfologicamente às características da eletrodeposição de Cr(VI), o *FARADAYIC[®] Process* [13]. Dois fatores muito importantes que apresentam uma desvantagem para esta tecnologia são, em primeiro lugar, o facto de que o custo do banho eletrolítico será superior à anterior tecnologia e, em segundo lugar, o facto da empresa referida indicar que o processo é detentor de patentes autorizadas e pendentes, o que poderá anteceder um processo de licenciamento para quem eventualmente o quiser utilizar [14].

2.2.3. Projeção Térmica

A tecnologia de Projeção Térmica é uma técnica de adição de uma camada de um material sobre um substrato utilizada para aplicar revestimentos metálicos ou não-metálicos. O processo pode ser dividido em três categorias, *flame spray*, *electric arc spray* e *plasma arc spray* sendo que, estas três fontes de energia são utilizadas para aquecer o material de adição (pó ou arame metálicos) tendo em vista atingir um estado de fundido ou semifundido. Estas partículas aquecidas são subsequentemente aceleradas e projetadas contra uma superfície mediante um impulsionamento provocado por gases processados. Aquando do impacto da partícula, esta sofre um fenómeno de adesão mecânica e formação de uma estrutura lamelar que irá ser preenchida em ordem a originar acumulação de espessura [17]. A Figura 2.3 representa um esquema do mencionado anteriormente.

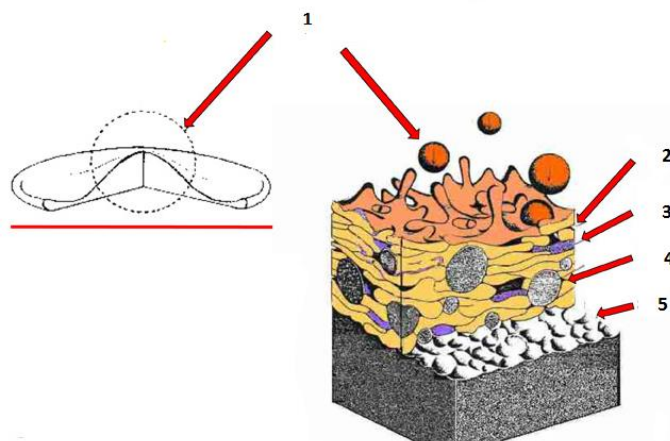


Figura 2.3 - Esquema representativo do processo de projeção térmica. (Adaptado de [15])

1. Partícula esférica antes do impacto;
2. Vazio/poro;
3. Deposição de óxido;
4. Partícula não-fundida;
5. Substrato.

Existem três técnicas que são majoritariamente praticadas na TEandM, sendo elas o HVOF o APS e o EAWS. A informação comparativa entre os três tipos de tecnologia é exposta através da Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Comparação entre APS, HVOF e EAWS. (Adaptado de [17])

	APS	HVOF	EAWS
Revestimentos	Cerâmicos, Cermetos, Metálicos	Cermetos, Metálicos	Cermetos, Metálicos
Forma da matéria-prima	Pó	Pó	Arame
Caudal típico de matéria-prima (kg/h)	2,5 a 3,5	2,5 a 3	10 a 20
Velocidade de impacto das partículas (m/s)	240	610 a 1060	240
Temperatura da fonte de energia (°C)	10000 a 20000	2500 a 3100	5500
Tensões de adesão (MPa)	20 a 50	>70	15 a 40
Porosidade típica (%)	5 a 10	0,5 a 1	3

	APS	HVOF	EAWS
Espessura típica dos revestimentos (μm)	200 a 1000	100 a 500	200 a 3000
Custo relativo do processo¹	5	5	1

Relativizando para a temática da cromagem dura é possível fazer uma comparação entre os dois processos definindo as vantagens e desvantagens gerais da projeção térmica em relação à eletrodeposição de Crómio Duro.

Tabela 2.4 - Comparação geral entre Projeção Térmica e eletrodeposição (Adaptado de [16])

Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Menor necessidade de tratamento de resíduos; • Economicamente competitivo para revestimentos de espessuras elevadas; • Menores limitações das dimensões da peça a revestir; • Maiores taxas de deposição; • Menor tempo de aplicação; • Menos etapas do processo; • Revestimentos mais espessos e densos; • Enorme variedade de escolha de materiais para revestir.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Economicamente pouco competitivo para revestimentos de pouca espessura; • Requer maior controlo sobre o processamento; • Maiores limitações sobre a geometria da peça a revestir

Por agora refere-se ainda que de acordo com um largo número de referências bibliográficas, a Projeção Térmica é a tecnologia de deposição de material que melhor se posiciona como substituto direto da eletrodeposição de Crómio Duro. A técnica de HVOF merece também especial destaque por ser definida pelas indústrias influenciadoras do meio (ex: aeronáutica, produção de energia, mineira, automóvel, entre outras) como uma tecnologia capaz de rivalizar tecnologicamente e economicamente com as aplicações de Crómio Duro [19]

¹¹ 1 (baixo); 10 (alto)

3. TEANDM

3.1. Empresa

A TEandM, Tecnologia e Engenharia de Materiais, S.A. foi fundada no ano 2000 e está instalada numa unidade fabril no parque industrial de Taveiro, Coimbra e pertence a uma rede internacional de empresas denominada por “grupo DURIT”. A TEandM insere-se na área de atividade de tratamento e revestimento de materiais metálicos onde o rigor, a qualidade, o domínio tecnológico e sobretudo a inovação são considerados fatores fundamentais para um desenvolvimento constante e sustentável de qualquer interveniente dentro deste meio competitivo.

Desde 2002, a TEandM é certificada de acordo com a norma NP EN ISO 9001:2000 e devido à sedenta procura pelo encontro da contínua inovação e desenvolvimento, a empresa é de igual forma certificada em 2006 através da entidade Bureau Veritas Certification UK nas normas BS EN ISO 9001:2000; EN 9100:2003 e AS 9100 Rev. B.

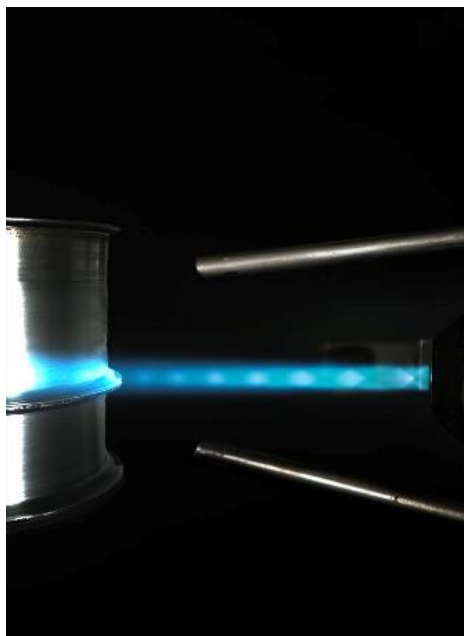


Figura 3.1 - Projeção HVOF (Fonte: TEandM)

A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos dados essenciais da empresa.

Tabela 3.1 - Dados essenciais da empresa TEandM

Nome	TEandM, Tecnologia e Engenharia de Materiais, S.A.
Atividade	Produção de revestimentos técnicos de componentes para aplicações industriais.
CAE	25610 – Tratamento e revestimento de metais.
Localização	Parque Industrial de Taveiro Lt-41/42 – Taveiro, 3045-508 Taveiro
Nº de trabalhadores	15
Site	www.teandm.pt

A empresa assume-se como líder na disponibilização aos mais diversos sectores de atividade de aplicações de revestimentos de materiais avançados através do emprego de técnicas especializadas, para filmes espessos (projeção térmica) e filmes finos (PVD). A tabela seguinte especifica as variantes tecnológicas maioritariamente aplicadas na TEANDM.

Tabela 3.2 - Tecnologias TEandM (fonte: TEandM)

Projeção térmica (filmes espessos)	HVOF <i>(High Velocity Oxy-Fuel)</i>	APS <i>(Atmospheric Plasma Spraying)</i>	EAWS <i>(Electric Arc Wire Spray)</i>
Nanotecnologia (filmes finos)	PVD <i>(Physical Vapour Deposition)</i>		

Para culminar a informação constante na Tabela 3.2 é importante salientar novamente que a componente dos filmes espessos, as técnicas de projeção térmica, serão aquelas para o qual o foco daqui em diante é apontado.

Um aspeto muito importante de todo e qualquer trabalho é o controlo do rigor e da qualidade do mesmo, quer seja pela vigilância no decorrer do próprio quer seja, no que respeita a este caso em concreto, a inspeção da qualidade do trabalho já realizado. Este conceito serve de introdução para uma componente muito importante desta tese e que foi realizada na empresa para o culminar de duas situações em particular, o controlo de qualidade dos revestimentos de projeção térmica e a caracterização dos mesmos, seja por

obedecer a parâmetros normativos (a título de exemplo, as aplicações para a aeronáutica), seja para cumprir requisitos de utilização da própria TEandM.

3.2. Controlo de qualidade

A TEandM ocupa-se de uma vertente industrial com elevada importância funcional dentro de um meio exigente e de controlo rigoroso no que à qualidade da aplicação desenvolvida diz respeito. Com esta premissa, de enorme relevância, é necessário proceder entre intervalos de tempo pré-determinados ou não, a um controlo das características mecânicas que um dado revestimento confere a uma peça para que seja averiguado se as propriedades que importa obter são no final efetivamente conseguidas.

Neste subcapítulo há o objetivo de demonstrar e explicar toda a linha de execução do controlo de qualidade particularizando cada passo de forma a que se torne evidente o destino de cada um deles. É também necessário compreender que esta componente do trabalho é por demais importante para o objetivo final do mesmo pois, como já foi indicado anteriormente, é um excelente meio para conhecer e compreender as características mecânicas dos vários revestimentos produzidos pela tecnologia de projeção térmica na TEandM.

Por trabalhar, amplamente ligada, com as mais diversas áreas do tecido tecnológico e industrial, a TEandM é obrigada a ir ao encontro de largas exigências normativas para certificar ou tornar congruentes os processos e os produtos com relação às normas vigentes. Deste modo surge a necessidade de executar procedimentos de controlo para perceber se, partindo dos parâmetros utilizados no desenvolvimento da técnica, é possível alcançar as propriedades mecânicas exigidas pelo cliente ou sector de aplicação, ou até mesmo indicadas pelo fabricante da matéria prima ou do equipamento de projeção.

O procedimento de controlo que será abordado posteriormente, é efetuado antes de se executar o processo, isto é, de acordo com os requisitos da qualidade é importante perceber se os parâmetros do processo a ser aplicado permitem naquele momento alcançar um revestimento com boas propriedades físicas e mecânicas, nomeadamente presença de poros, fissurações, inclusões, contaminações, a dureza, a microdureza e a tensão de adesão. Parte integrante do trabalho desenvolvido ao longo do estágio desenvolvido na empresa TEandM assenta nesta vertente.

Por último e para concluir esta fase onde se introduz a temática do controlo de qualidade, importa referir que na TEandM existem maioritariamente duas razões ou motivos para se realizar o citado controlo, para se aferir se do processo resulta o revestimento com as características pretendidas (1) e/ou para se caracterizar ou estudar qualitativamente as propriedades de um revestimento que é pela primeira vez aplicado (2).

1. Caso do sector da aeronáutica (a título de exemplo), onde as exigências normativas requerem que a qualidade da aplicação seja garantida antes do revestimento da peça, ou seja, o revestimento é obtido e ensaiado metalograficamente e mecanicamente mediante as mesmas condições que posteriormente vão ser utilizadas para revestir as peças.
2. Caso da aplicação de um novo revestimento, onde o objetivo é caracterizar, recorrendo ao auxílio de normas de procedimento e qualidade, as propriedades inerentes do revestimento comparando-as posteriormente com valores indicativos ou bibliográficos. Esta abordagem centra-se no autocontrolo qualitativo a que a própria TEandM se sujeita como um dos mecanismos para encontrar sempre a melhor solução técnica para cada aplicação.

3.2.1. Preparação de amostras para ensaios

Nesta secção do trabalho pretende-se divulgar uma síntese do procedimento que é elaborado para se conseguir caracterizar os revestimentos obtidos através da tecnologia da projeção térmica.

3.2.1.1. Provetes

De maneira a ser possível analisar as propriedades que um dado revestimento detém, é necessário revestir amostras ou provetes que sejam representativos do que é alvo de estudo. O intuito é facultar superfícies revestidas que possam ser total ou parcialmente destruídas em ordem a ser possível conhecer com exatidão as propriedades do revestimento em causa. As Figuras 3.2 e 3.3 pretendem ilustrar uma chapa de aço inox AISI321 brancas (sem revestimento) e um conjunto de dois provetes cilíndricos também constituídos pelo mesmo material e também sem revestimento.

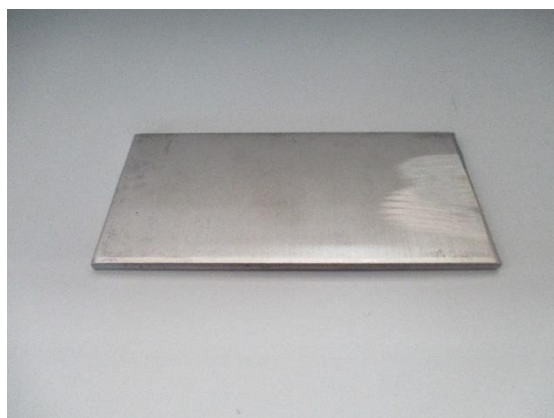


Figura 3.2 - Provete chapa



Figura 3.3 - Provete cilíndrico

Considera-se relevante salientar que o facto de os provetes serem fabricados em AISI321, deve-se à especificação dos manuais da aeronáutica CFM *International* (é um material vastamente utilizado pela indústria). Estes pode-se considerar como os provetes “tipo”, mas como para a TEandM “cada caso é um caso”, o material de constituição dos provetes poderá diferir consoante os requerimentos ou exigências do processo em questão.

Os provetes chapa são usados para a medição da macrodureza e para a observação microscópica da amostra, isto é, a análise metalográfica e consequente faculdade de medição da microdureza do revestimento. Os provetes cilíndricos são utilizados, por sua vez, apenas para o ensaio de adesão. A partir dos dois conjuntos referidos anteriormente e representados nas figuras também referenciadas, é possível caracterizar as propriedades relevantes dos revestimentos metálicos, cerâmicos e cermets.

Há duas partes significativas envolvidas na preparação, a primeira diz respeito ao corte e seccionamento da chapa, de maneira a tornar possível as etapas de lixa e polimento de uma amostra considerada representativa, com o fim de permitir a sua observação ao microscópio e, uma segunda etapa mais célere, mas não menos exigente que é representada pela colagem dos provetes cilíndricos para a prova de tração.

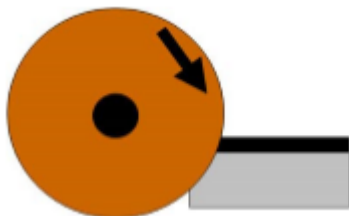
3.2.1.2. Preparação metalográfica

3.2.1.2.1. Corte e seccionamento

De acordo com [20] a etapa de corte é elaborada tendo em consideração o facto de que a ação do disco de corte é elaborada à compressão, isto é, com o intuito de minimizar o esforço que o revestimento sofre durante o corte promovendo a menor *chance* possível de aparecimento de fenómenos de arrancamento. No fundo, o objetivo é não danificar a amostra

a ser analisada posteriormente. A Figura 3.4 representa o sentido de rotação requerido para o efeito referido.

Outra perspetiva a ter em conta é que a secção a ser analisada deve situar-se o mais ao centro possível da chapa, pois é aqui que, teoricamente, as propriedades



**Figura 3.4 - Corte à compressão
(Fonte [20])**

metalográficas do revestimento são mais uniformemente caracterizadas.

3.2.1.2.2. Moldação da amostra

Posteriormente à fase de seccionamento é necessário montar a amostra cortada num recipiente, uma espécie de molde, para que seja possível manipula-la de uma forma mais facilitada. Para tal é necessário produzir uma mistura entre uma resina acrílica e um endurecedor, esta mistura é posteriormente inserida no referido recipiente que irá, então, servir de molde para quando esta substância líquida iniciar o processo de solidificação. A Figura 3.5 representa o aspeto final da amostra.



Figura 3.5 - Amostra

3.2.1.2.3. Lixa e Polimento

Esta etapa é, seguramente, a mais importante de entre as fases de preparação metalográfica por ser aquela que mais influencia o aspeto da amostra, isto é, a aparência que a superfície seccionada irá ter quando vista ao microscópio. O objetivo fundamental da fase de lixar, é o de remover os danos causados pelo seccionamento, planizar a amostra e promover a aproximação da zona de interesse de análise [21]. A fase de polimento, por sua

vez, tem como função dar um acabamento espelhado à amostra tendo em vista a obtenção da melhor qualidade possível de observação ao microscópio.

Embora cada tipo de revestimento tenha diferentes formas de abordagem nesta etapa, a regra demonstra ser simples para todos os casos, quanto mais polida ou espelhada a superfície a ser analisada, melhor é a observação metalográfica ao microscópio [22]. O “segredo” da técnica reside numa conjugação de parâmetros como o tempo, a carga aplicada, a granulometria das lixas e suspensões diamantadas, a velocidade de rotação, o sentido de rotação e a lubrificação no momento da lixa/polimento.

Como já foi mencionado, esta fase de preparação metalográfica é a que mais peso representa no resultado final da superfície a ser observada ao microscópio. Outra verdade incontornável é que cada material a ser polido detém características diferentes quanto às suas propriedades mecânicas, fazendo assim com que cada natureza de revestimento (metais, cerâmicos, entre outros) mereça a devida atenção processual. A propriedade mecânica que mais influencia a lixa e o polimento é a dureza do material [21].

De acordo com [17], as lixas que são utilizados para as etapas de lixa e as suspensões diamantadas que são usadas para as fases de polimento têm que ser constituídas por um material que no mínimo seja duas vezes e meia mais duro do que a amostra que se quer tratar, pois só assim é garantido que o primeiro risque o segundo. Este conceito assenta na ideia fundamental do funcionamento da fase de lixa e polimento que diz, a título de exemplo, que o passo posterior de lixa tem de apagar as riscas feitas pelo passo anterior. Este é o cerne da teoria de preparação metalográfica, ou seja, começar com uma gama de granulometria maior evoluindo passo a passo para uma de granulometria menor, eliminando em cada fase os riscos/danos elaborados na fase anterior.

Na TEandM a área interessante a analisar numa amostra, de referir a zona do revestimento, que necessita de ser preparada é pequena, sensivelmente com uma área média de 0,3x10mm. Este é um facto que apresenta alguma relevância técnica pois para esta área sectorial dos revestimentos técnicos de filme espesso, os procedimentos bibliografados são meramente orientadores, requerendo de ajustamentos para cada caso específico. Importante realçar que a afirmação anterior é elaborada depois da experiência laboratorial presenciada e realizada na empresa TEandM.

Na base de uma metodologia de tentativa e erro, é possível nesta instância concluir qual o melhor procedimento para preparação das amostras a serem analisadas e, a

conclusão principal retirada é que a distinção mais importante a ser efetuada é da dureza dos materiais, os mais macios têm uma abordagem diferente dos que são mais duros. As Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 permitem perceber a diferença entre as metodologias enunciadas.

Tabela 3.3 - Metodologia de preparação metalográfica 1

Lixas e suspensão	Tempo (minutos)	Carga (N)	Sentido de rotação	Lubrificação (água)	Rotação (rpm)
P240	1	5	Complementar	Abundante	150
P1200	2	5	Complementar	Abundante	150
S0,05µm	1 – 1,5	5	Complementar	Goteado	150

Tabela 3.4 - Metodologia de preparação metalográfica 2

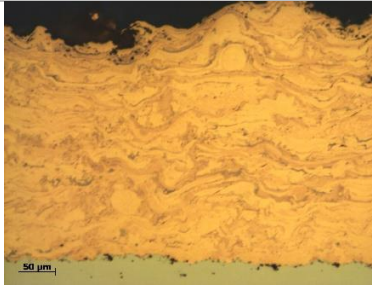
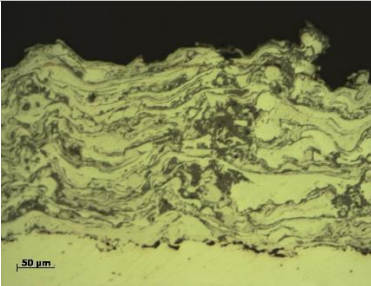
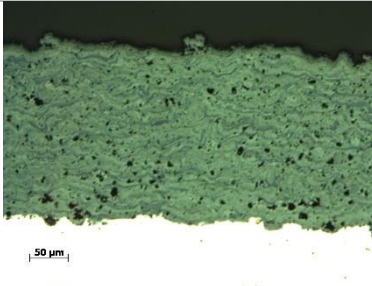
Lixas e suspensão	Tempo (minutos)	Carga (N)	Sentido de rotação	Lubrificação (água)	Rotação (rpm)
P240	1,5	5	Complementar	Abundante	150
P600	1,5	5	Complementar	Abundante	150
P1200	3	5	Complementar	Abundante	150
S0,05µm	1,5 - 2	5	Contra	Goteado	150

Tabela 3.5 - Metodologia de preparação metalográfica 3

Lixas e suspensão	Tempo (minutos)	Carga (N)	Sentido de rotação	Lubrificação (água)	Rotação (rpm)
P240	2	5	Complementar	Abundante	150
P600	2	5	Complementar	Abundante	150
P1200	4	5	Complementar	Abundante	150
0,05µm	1,5 - 2	5	Contra	Goteado	150

Para apresentar o trabalho com uma abordagem mais objetiva são demonstrados de seguida exemplos de revestimentos que se enquadram dentro das três metodologias. De referir que na Tabela 3.6 é também indexado os patamares de microdureza considerados por experiência mais apropriados para a aplicação de cada metodologia.

Tabela 3.6 - Exemplos de materiais para cada metodologia

Metodologia 1	Metodologia 2	Metodologia 3
		
Figura 3.6 – 99% Cu	Figura 3.7 – Aço-inox (Fe 13%Cr)	Figura 3.8 – TiO₂
< 200 HV0.3	200 - 600 HV0.3	> 600 HV0.3

Por ser uma preparação onde o processo tem que apresentar uma delicadeza proporcional ao tipo de revestimento, os principais fatores que são encontrados depois de presencialmente e experimentalmente testemunhados são os que são enumerados de seguida:

1. O tempo de cada lixa deve ser o mínimo possível, o suficiente para eliminar a maior quantidade possível dos danos causados pelo passo anterior;
2. A intensidade da carga aplicada também deve ser o mais suave possível, para este caso da máquina polidora, 5N de carga.;
3. O sentido de rotação do prato deve ser complementar ao da cabeça de rotação a fim de promover a menor abrasão possível entre a lixa e a superfície da amostra;
4. A exceção à regra enunciada no tópico anterior é feita nas metodologias 2 e 3 onde o passo de polimento é executado no sentido de rotação contrário, isto deve-se ao facto haver maior probabilidade de a suspensão abrasiva se manter mais tempo no pano enquanto este último roda;
5. A velocidade da polidora (a única que é controlável) deve ser o mínimo possível, que para este caso são as já indicadas 150 rpm;
6. Uma vez usada, deve ser evitada a utilização da mesma lixa uma segunda vez se o revestimento a ser preparado for um cerâmico ou um carboneto, ou seja, os pertencentes ao grupo da metodologia 3. O desgaste da lixa

começa a ser evidente após a primeira utilização o que faz com que não seja posteriormente tão eficaz;

7. Entre cada granulometria deve-se passar a amostra sob água corrente para eliminar quaisquer resíduos deixados pela lixa anterior;

Como já foi referido anteriormente, a preparação metalográfica de uma amostra que contém um revestimento com as dimensões referenciadas previamente, requer uma delicadeza processual por vezes independente a cada utilizador e para cada fim procurado. Com a descrição desta parte do trabalho não se procura necessariamente definir um caminho exato para a preparação das amostras, mas sim uma ferramenta que pode ser utilizada como referência de preparação dos três grupos referenciados, sem nunca obrigar a uma não experimentação quando a particularidade de um dado revestimento o exige.

3.2.1.3. Preparação do ensaio de macrodureza

A dureza de uma superfície é uma propriedade mecânica muito importante dos materiais. Segundo [17] a dureza pode ser definida como a resistência oferecida pelos sólidos à penetração de um determinado objeto que represente uma ponta ou um indentador. Esta pode ser basicamente definida como a propriedade do material que dificulta ou facilita a deformação plástica localizada, isto é, a resistência que o material oferece às pequenas indentações ou riscos.

Com a explicação referida acima em contexto, torna-se perceptível que o ensaio de aferição da macrodureza é considerado um método simples, rápido e não-destrutivo com o fim de caracterizar uma propriedade mecânica importante nos revestimentos. Os tipos de dureza mais utilizados na TEandM para caracterização dos revestimentos são as durezas de Rockwell normal e Rockwell superficial. A diferença entre os dois últimos reside no valor de carga a aplicar, sendo que na dureza Rockwell normal é possível aplicar um valor de carga até 150kgf ao passo que na dureza Rockwell superficial o valor da carga pode chegar aos 45kgf.

Na preparação da chapa para a medição da macrodureza, seja ela qual for a intencionada, é importante ter em consideração alguns fatores adaptados da norma ASTM E18:

1. A superfície da chapa oposta à do revestimento, a que vai servir de base à indentação, tem que ser polida (lixa P120) de forma a que seja o mais plana ou paralela possível à base de indentação;

2. A superfície revestida necessita igualmente de ser cuidadosamente polida, mediante o uso de uma lixa P120 para que esta obtenha um acabamento retificado em bruto. Os ensaios de macrodureza são sensíveis à rugosidade apresentada pela superfície a medir, sendo que quanto menor a rugosidade mais verdadeira é a leitura;
3. A primeira medição é considerada desprezável.

3.2.1.4. Preparação do ensaio de microdureza

O ensaio de microdureza é relativamente simples de executar devido ao facto da amostra que foi polida para observação metalográfica ser a mesma que irá ser utilizada para a medição da microdureza. De salientar novamente a elevada importância da componente da preparação metalográfica ser o melhor executado possível.

O ensaio de microdureza a que se recorre neste trabalho é o ensaio de dureza Vickers com uma carga aplicada de 0,3kg e com um tempo de aplicação de 15 segundos e, como a indentação executada é microscópica, recorre-se ao software *Professional Imaging for Microscopy – Carl Zeiss® Microscope* de maneira a facilitar a obtenção aproximada do valor da microdureza.

De acordo com a norma ASTM E384 e de igual forma com a experiência adquirida é possível nomear aspetos relevantes na execução do ensaio:

1. A superfície a ser analisada deve estar bem preparada metalograficamente;
2. Não devem existir quaisquer vibrações no momento da medição;
3. As amostras devem estar bem fixas;
4. A distância entre centros de impressões deve ser superior a três vezes a diagonal da base da diagonal indentada anteriormente;
5. A amostra deve apresentar a maior planicidade possível para que a superfície a ser medida se apresente perpendicularmente à pirâmide diamantada.

3.2.1.5. Preparação do ensaio de adesão

O último ensaio que é abordado é o ensaio de tração. Aqui são utilizados os provetes cilíndricos e este é considerado destrutivo para o revestimento, embora que para o

realizar é necessário um grau de rigor indispensável pois tem algumas *nuances* que podem levar a que este ensaio não ocorra da melhor maneira.

Dos dois provetes cilíndricos demonstrados anteriormente apenas o de maior altura é revestido, sendo que o segundo serve para emparelhar no momento do ensaio. Os dois provetes colam-se literalmente um ao outro mediante o uso de um adesivo, nomeadamente a cola *3M Scotch-weld® Hi-dense* que irá posteriormente à união sofrer uma cura numa estufa durante 10 minutos a 149°C, de acordo com a ficha técnica do produto.

No final do ciclo térmico aplicado à cola, onde esta terá como resultado uma massa sólida e perfeitamente curada que estará a unir os dois provetes, torna-se necessário desbastar o excedente de cola. A razão pela qual o ensaio só é realizado com o excedente da cola retirado é simples, o resultado do ensaio só é fiel à bibliografia ou aos requerimentos normativos se o diâmetro da secção dos provetes que é tracionada for igual a 25,4mm ou 1 polegada. A Figura 3.9 permite demonstrar a explicação enunciada e é de igual forma representativa da apresentação final do conjunto antes de ser tracionado.

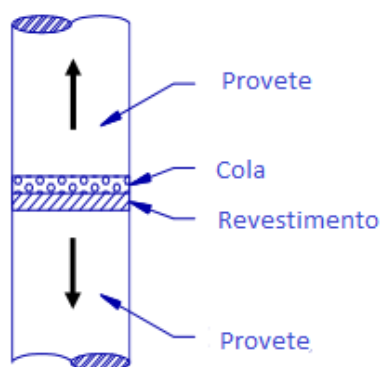


Figura 3.9 - Esquema representativo do conjunto de provetes para o ensaio de tração

3.2.2. Controlo e caracterização

O controlo metalográfico é realizado com o fim de averiguar se a microestrutura do revestimento contém defeitos estruturais relevantes à sua função, isto é, falhas que podem comprometer o funcionamento do mesmo aquando da sua solicitação em plena aplicação.

Os defeitos microestruturais procurados são definidos e apontados por normas da qualidade, normas essas que podem ver o seu uso dependente do destino da aplicação do revestimento. Isto quer dizer simplesmente que na TEandM o uso das normas de referência

da qualidade vai ser relacionado com o tipo de abordagem técnica, se por um lado for um requisito do cliente (caso da aeronáutica, por exemplo) ou se por outro lado for um requisito da própria empresa empregadora do revestimento como meio para caracterizar o produto ou o processo. Tal conceito foi já referenciado anteriormente, no início do capítulo.

De seguida vai procurar explicar-se as duas abordagens mencionadas, mas tendo sempre em consideração que a meta de cada uma é similar, realizar o controlo de qualidade da microestrutura do revestimento.

3.2.2.1. Aeronáutica

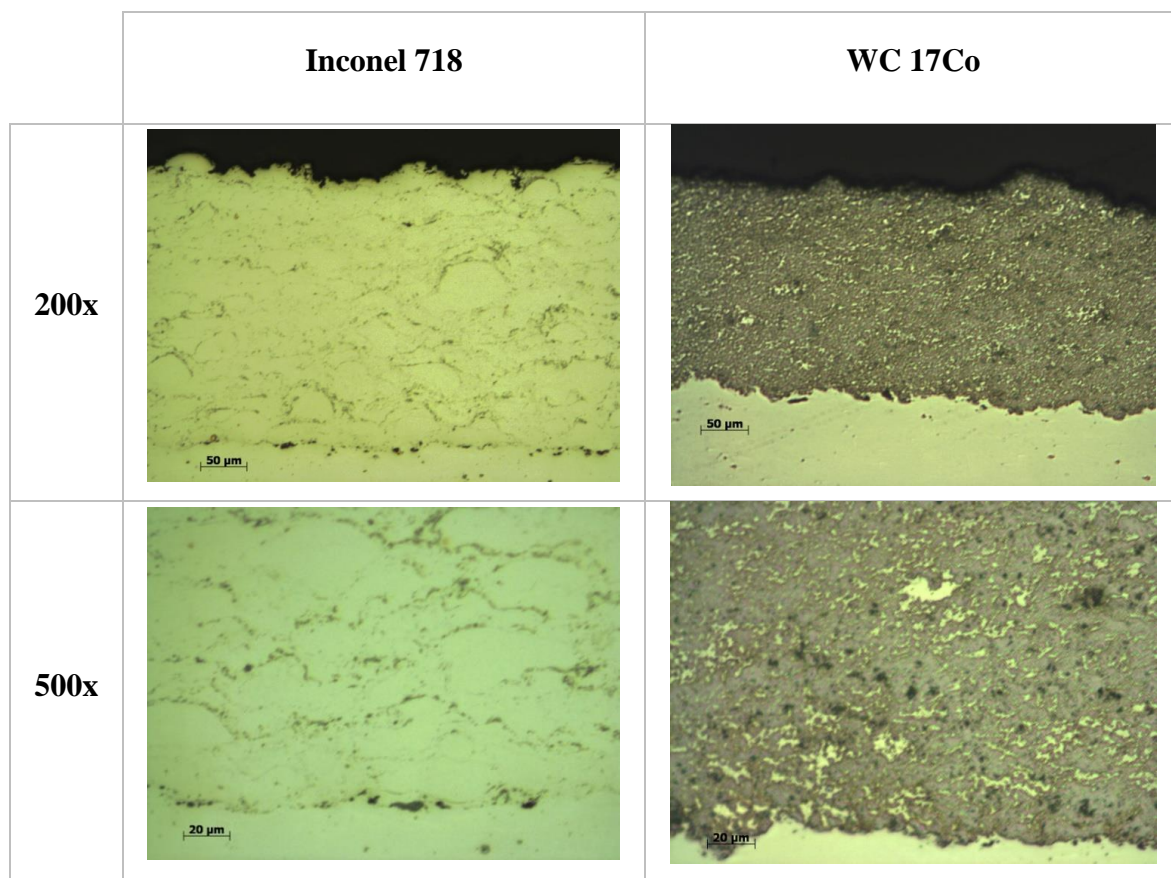
O sector industrial aeronáutico é um dos mais exigentes de todo o universo empresarial e como tal, o controlo de qualidade realizado requer uma calma e um rigor processual indispensáveis à boa prática e bom desempenho.

Na TEandM lida-se regularmente com aplicações para a indústria aeronáutica, como é o caso de revestimentos de componentes de motores do fabricante CFM 56. Entre elas podem ser destacadas dois tipos de componentes pertencentes à zona do compressor dos motores, as *variable stator vanes* (VSV), as *inlet guide vanes* (IGV) e o *front stator case*. A descrição destes componentes pode ser encontrada através da referência bibliográfica disponibilizada anteriormente. Adicionalmente as indicações normativas são de igual forma fornecidas pelo fabricante dos motores CFM 56 consoante a gama que está a ser reparada, isto é, o modelo do motor (ex: CFM 56 3; CFM 56 5C, CFM56 7B, entre outros).

Os revestimentos para ambos os componentes são feitos recorrendo à tecnologia de projeção térmica por HVOF. Para os conjuntos das VSV e IGV o revestimento aplicado é um Inconel 718 que é uma superliga de Níquel, excelente para resistir à oxidação e corrosão em ambientes com altas temperaturas. O *front case*, por sua vez, é revestido com carboneto de Tungsténio ligado em uma matriz de Cobalto (17%), materiais bons para proteger o substrato dos efeitos do atrito, da abrasão e erosão de partículas e do impacto.

O controlo da conformidade da microestrutura é executado partindo das referências normativas CFM *International* e encontra-se a seguir exemplificado e explicado sendo que, o que está apresentado é adaptado dos documentos tipo da qualidade da TEandM.

Tabela 3.7 - Metalografias de Inconel 718 e WC 17Co



O que se analisa perante estas microestruturas encontra-se representado na tabela seguinte, lembrando que as especificações usadas a diante são referentes aos manuais da CFM Internacional, revestimento CP6032 corresponde ao Inconel 718 e revestimento CP6004 que corresponde ao WC 17Co. Nestes manuais encontram-se discriminadas as aparências microestruturais de cada tipo de defeito para efeitos de comparação.

Tabela 3.8 - Critérios de aceitação da microestrutura

		Critérios de Aceitação			
		Inconel 718		WC 17Co	
Critério		✓	✗	✓	✗
Vazios	Distribuídos	≤1%	>1%	≤5	>5%
		≤5µm	>5µm	≤10µm	>10µm
Partículas não fundidas (largura/altura menor do que 3:2)	Distribuídos	≤15%	>15%	≤5%	>5%
		≤30µm	>30µm	≤25µm	>25µm

		Critérios de Aceitação			
		Inconel 718		WC 17Co	
		Critério	✓	✗	✓
Contaminação da interface revestimento/substrato	Descontinuidades finas, genericamente dispersas	≤25%	>25%	≤25%	>25%
	Descontinuidades grossas, isoladas	≤30%	>30%	≤30%	>30%
Depósito de óxidos	Clusters de óxidos (>75µm)	Sem clusters	Com clusters	Sem clusters	Com clusters
Fissuras	Fissuras perpendiculares ao substrato	Sem fissuras	Fissuras	Sem fissuras	Fissuras
Separação da interface	Vazios (>254µm)	Sem separação	Com separação	-----	-----

A interpretação das microestruturas é algo que pode depender da sensibilidade do operador que as analisa. De qualquer forma é uma etapa importante pois a partir daqui é possível perceber características estruturais e mecânicas dos revestimentos, tais como a porosidade, a densidade, o nível de oxidação e a qualidade da pré-preparação do substrato, entre outras propriedades. É também possível identificar alterações que possivelmente podem ser feitas ao processo de projeção, isto é, aos parâmetros de projeção que são previamente standardizados antes de cada controlo de qualidade.

Em adição à análise da microestrutura dos revestimentos são também ensaiados o valor de macrodureza (escala *Rockwell* superficial 15N) de acordo também com os requisitos dos manuais indicados anteriormente para cada revestimento em concreto e também em congruência com a referência CFM *Internacional* e o valor da tensão de cedência. Posteriormente a todo este controlo descrito, a qualidade dos revestimentos é aprovada para o seu uso nas peças de destino.

3.2.2.2. Caracterização geral de revestimentos

Na caracterização geral de revestimentos, as normas de referência utilizadas são designadas em primeiro lugar, lembrando que os manuais CFM *Internacional* não são

propósitos para a análise geral de revestimentos, mas sim apenas para a vertente da aeronáutica e somente para aqueles motores em questão. As bases normativas são:

- Metalografia – MIL-STD-1687A(SH);
- Microdureza – ASTM E384;
- Macrodureza – ASTM E18;
- Adesão – ASTM C633.

A abordagem perante a caracterização do revestimento é semelhante à revelada na apresentação da componente de controlo de qualidade da aeronáutica, a diferença em grande parte é indiciada pela forma como os valores de referência (para a macrodureza, microdureza e adesão) são encontrados. Esses valores são encontrados nas informações das fichas técnicas das matérias primas e/ou nos eventuais requerimentos do cliente. Importante referir que os valores são aqui considerados de referência no sentido lato da palavra pois não há obrigatoriedade de no mínimo os igualar, existe sim uma janela aberta à interpretação qualitativa dos valores ou resultados obtidos

De maneira a ser possível alguma brevidade na demonstração dos revestimentos caracterizados, é conseqüentemente proposto um início de construção de uma ponte contextual com a problemática do Cr(VI), ou seja, serão apresentados de seguida um conjunto de revestimentos caracterizados durante o estágio e que se perfilam como substitutos diretos de aplicações em Crómio Duro Funcional [18]

1. WC 17Co , carboneto de Tungsténio ligado numa matriz de Cobalto;
2. WC 10Co 4Cr , carboneto de Tungsténio ligado numa matriz de Cobalto-Crómio;
3. Cr₃C₂ 25(80Ni 20Cr) , carboneto de Crómio ligado a uma matriz Níquel-Crómio;

Uma nota de menção é que os critérios da microestrutura analisados são apenas três, por haver nesses mesmo interesse contextual com a microestrutura de Crómio Duro Funcional.

As Tabelas 3.9, 3.10 e 3.11 permitem perceber quais as características metalográficas e mecânicas de cada um dos revestimentos nomeados, pela ordem em que são mencionados.

Tabela 3.9 - Caracterização do WC 17Co - HVOF

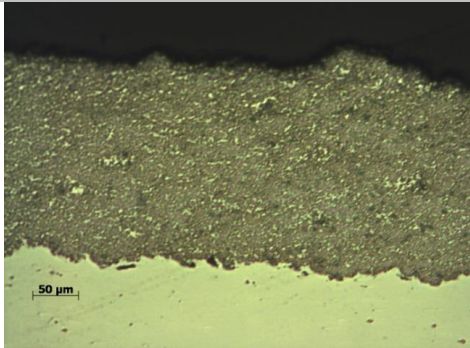
Metalografia		Critério	Valor aparente
 <p>Figura 3.10 - Microestrutura do WC 17Co</p>	Poros	Distribuídos	0.5-1.0%
	Aparência da interface	Descontinuidade, Oxidação, Vazios.	<1%
	Fissuras	Verticais	Inexistentes
Macro dureza (HR15N)	89,8	Características gerais: Bons para proteger o substrato dos efeitos do atrito, da abrasão e erosão de partículas, da cavitação, do desgaste e do impacto. Revê-se como uma boa alternativa à cromagem dura quando os requisitos de aplicação são os referidos.	
Micro dureza (HV0.3)	1000		
Tensão de adesão (MPa)	75		

Tabela 3.10 - Caracterização WC 10Co 4Cr - HVOF

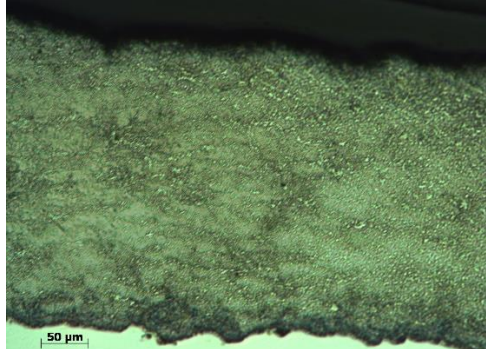
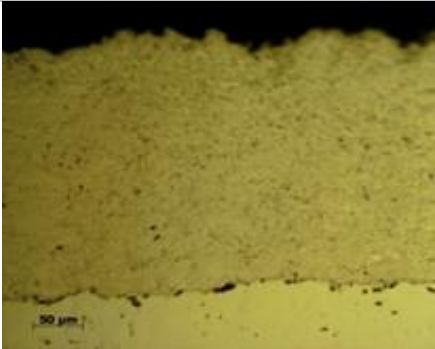
Metalografia		Critério	Valor aparente
 <p>Figura 3.11 - Microestrutura do WC 10Co 4Cr</p>	Poros	Distribuídos	0.5%
	Aparência da interface	Descontinuidade, Oxidação, Vazios.	1%
	Fissuras	Verticais	Inexistentes
Macro dureza (HR15N)	90.6	Características gerais: Excelentes alternativas à cromagem a duro. Excelente resistência ao desgaste e à corrosão bem como, à abrasão e erosão. Bons para aplicação em ambiente de corrosão aquosa.	
Micro dureza (HV0.3)	1200		
Tensão de adesão (MPa)	77.5		

Tabela 3.11 – Caracterização Cr₃C₂ 25(80Ni 20Cr) – HVOF

Metalografia		Critério	Valor aparente
 <p>Figura 3.12 – Microestrutura do Cr₃C₂ 25(80Ni 20Cr)</p>	Poros	Distribuídos	1%
	Aparência da interface	Descontinuidade, Oxidação, Vazios.	1%
	Fissuras	Verticais	Inexistentes
Macro dureza (HR15N)	88.5	Características gerais Uma das melhores composições que permite uma excelente proteção contra o desgaste e a corrosão. Protege o substrato contra a abrasão, erosão e corrosão tribológica a temperaturas até 870°C. Boa alternativa ao Crómio Duro e oferece melhores garantias em ambientes clorados, ácidos e alcalinos.	
Micro dureza (HV0.3)	965		
Tensão de adesão (MPa)	83.9		

De acordo com muitas referências bibliográficas, tais como [9] [25], [26], [28] e [29] a performance do HVOF excede, na grande maioria das aplicações, os requisitos apresentados pelo Crómio Duro Funcional. Adicionalmente, os três revestimentos referidos neste subcapítulo são apontados por diversos estudos como substitutos diretos das aplicações de Crómio Duro nas mais diversas indústrias [23], [24] e [27]. Através da caracterização realizada em pleno estágio a percepção que resultou é a de que os revestimentos mencionados são de facto de igual ou superior qualidade em relação aos homónimos de Crómio Duro.

Um setor que impulsionou em grande parte esta revolução é o setor aeronáutico e aqui reside um interesse estratégico que está diretamente ligado à TEandM. No capítulo seguinte é realizada uma abordagem à influencia que a problemática do Cr(VI) pode, por estimativa lógica, ter na indústria e em determinados mercados onde este se insere naturalmente.

4. PERSPECTIVA DA INDÚSTRIA E DO MERCADO

Com a expectativa de que vão existir alterações no paradigma da indústria dos revestimentos de superfícies metálicas para aplicações funcionais ou de engenharia, é importante realizar a partir de agora uma previsão da perspectiva para os intervenientes ou os atores inseridos neste meio.

O que se trata neste capítulo é exatamente esta vertente da envolvente empresarial e industrial da problemática já identificada ao longo deste trabalho, percebendo em primeiro lugar qual o pensamento das cadeias de abastecimento, o que implica em termos inflacionários para a componente negocial de Crómio Duro Funcional por eletrodeposição, saber quais as perspectivas para a tecnologia de Projeção Térmica, qual a indústria em que esta oportunidade se revela mais entusiasmante e por último, efetua-se uma breve abordagem ao mercado português da eletrodeposição de Crómio Duro Funcional. Em contexto surge também a ligação aos interesses estratégicos da TEandM

4.1. Ponto de vista da indústria

Do ponto de vista dos intervenientes diretos nestes tipos de aplicação, principalmente os indivíduos que formam uma cadeia de abastecimento, várias são as perspectivas correntes de acordo com uma restrição vigente como a que irá ocorrer a partir de 21 de setembro de 2017. O regulamento REACH para além de afetar quem fabrica também impõe restrições a quem importa ou distribui, impondo-se a toda a cadeia de abastecimento, e assim sendo é de presumir de uma forma perfeitamente natural alguma relutância a este tipo de implicação por parte da indústria.

O primeiro pensamento abordado é aquele que impõe algum tipo de atraso na aplicação da restrição à utilização dos compostos de Crómio hexavalente como serão um adiamento da data prevista ou alguma alteração de última hora ao mesmo.

4.1.1. Mudança ou atraso na aplicação da restrição

Partindo deste raciocínio, é quase uma forma automática ou subconsciente de abordagem a este tema por parte de quem é interveniente, isto porque se parte do pressuposto que é pré-definido na natureza humana que questões burocráticas sejam efetivamente

atrasadas ou adiadas, partindo de uma experiência social comum a todas as áreas de atuação regulamentar.

De certa forma, é um facto que a ideologia referida no parágrafo anterior é na sua maioria das vezes uma via aceitável para a interpretação deste tipo de imposições normativas ou regulamentares, mas crê-se nesta questão que envolve a restrição dos compostos com potencial de formação de compostos de Cr(VI), não o será. O regulamento REACH encontra-se definido e em pleno desenvolvimento das suas competências regulamentares [30], sendo que toda a pré-análise do problema já foi completada, isto é, antes da adição ao Anexo XIV do regulamento é executada uma análise da envolvente socioeconómica, tecnológica e conjetural de uma eventual restrição de qualquer que seja o composto químico. Concluída esta componente, falta referir ainda que este regulamento sobre a tutela do organismo ECHA não carece de revisão diretiva de cada país da UE ou EEE para ser aplicado [32].

4.1.2. Produção fora do EEE

Outro ponto de vista que pode ser usado como uma interpretação ao facto de ser possível contornar este problema é a produção ou, para este caso em concreto, a importação de peças fora do EEE com revestimento de Crómio Duro Funcional acabado. É uma certeza que o regulamento REACH não prevê a impossibilidade de atuar através da forma descrita embora que, tal abordagem possa acarretar determinados riscos económicos e tecnológicos para o mercado europeu.

Existem fatores importantes que intercetam esta possível perspetiva da indústria. O primeiro é o facto que o mercado europeu de trabalho sai prejudicado de uma eventual tendência em direção a esta vertente, sendo que adicionalmente e complementarmente, entra-se por um caminho onde a perda de competência e a perda de competitividade no meio são o destino provável para a produção pertencente à UE. Por último é também expectável que ocorra uma tentativa de monopolização do mercado por parte de agentes exteriores ao EEE, nomeadamente de empresas pertencentes ao mercado asiático, onde tradicionalmente a mão de obra representa um custo menor [31]

Está a tornar-se cada vez mais visível que é do interesse comum de todos os intervenientes da totalidade da indústria dos tratamentos técnicos de superfície que ocorra

uma crescente e rápida substituição parcial ou até mesmo total das aplicações de Crómio Duro por eletrodeposição.

4.1.3. Produção por *stock*

A vertente estratégica de uma filosofia baseada na produção em *stock* acarreta uma disciplina produtiva e organizacional indispensável ao seu bom emprego. Envolvendo esta temática no contexto deste capítulo é possível extrapolar que pode existir a tendência de adotar medidas para planejar a necessidade ou procura futura de peças revestidas em Crómio Duro através da tecnologia de eletrodeposição.

De maneira a tornar este assunto mais claro é de realçar que, até à data de início da restrição ao uso de compostos de Crómio hexavalente, é possível continuar a produzir peças revestidas com Crómio Duro. Isto traduz a possibilidade de produzir mais para suplantar a procura futura. O revestimento acabado não será proibido, o método de aplicação é que sofre o impedimento regulamentar.

O que importa focar perante esta abordagem ou ponto de vista da indústria é que esta solução tem apenas um efeito temporário, o custo de operação é automaticamente elevado e a eficiência de recursos torna-se deficiente. O fator considerado mais relevante é que de acordo com [33] a reparação ou a substituição de revestimentos cromados não pode ser realizada recorrendo ao mesmo material e procedimento, mesmo que a ocorrência da técnica tenha tido lugar antes da data do início da restrição.

4.2. Perspetiva geral dos mercados

Quando numa economia um produto escasseia, a sua procura não deixa automaticamente de existir, mas a oferta por seu lado diminui. Esta variância impõe a curto prazo na maioria das ocasiões um aumento do valor de mercado para esse produto em questão [34]. Partindo deste pressuposto teórico é possível prever uma aproximação do valor inflacionado do mercado de cromagem a duro no futuro sendo que, neste subcapítulo é dada em primeiro lugar uma atenção a esta vertente, necessária para especificar a razão pela qual esta afirmação mencionada é adaptável para esta temática.

Em segundo lugar é abordada a tendência evolutiva a curto/médio prazo para a tecnologia de Projeção Térmica, bem como a ligação entre a última e a perspetiva para a

evolução da indústria aeronáutica, considerada extremamente atrativa de um ponto de vista estratégico.

4.2.1. A inflação do valor do Crómio Duro Funcional

Conforme a informação previamente referida, para continuar a operar segundo o regulamento REACH dentro do EEE a partir do dia 21 de setembro de 2017 é necessário ter sido realizado até ao passado dia 21 de março de 2016 um pedido de autorização, pedido esse que adicionalmente tem que ser concedido ou aprovado.

De acordo com o REACH um único pedido de autorização pode ser efetuado por um grupo de organizações que se façam representar por uma cadeia de abastecimento de produto. Este conjunto de entidades pode assumir o formato de grupos ou associações empresariais. Esta é uma medida que facilita de certa forma o processo de pedido de autorização visto que, um único pedido de autorização pode ser efetuado por estas organizações tendo em consideração um composto químico utilizado num determinado processo.

Retirando a última ideia transmitida no parágrafo anterior, é de realçar que está referenciado que um pedido singular embora elaborado para um conjunto de empresas, só diz respeito a um produto químico e por aplicação. Isto quer dizer que se numa dada empresa se utiliza em concreto trióxido de Crómio para dois processos diferentes, torna-se necessário realizar dois pedidos independentes e autónomos. A Tabela 4.1 apresenta também prazos definidos para a revisão dos pedidos aceites de autorização. Parece ser de considerar óbvio e claro que esta medida representa uma enorme desvantagem para quem é interveniente neste meio porque, para além do que já está referido, o processo de pedido de autorização é lento, dispendioso (custo total previsto em 5M€ por composto e por pedido [35]) e complexo [36].

Como também foi mencionado anteriormente na componente introdutória ao trabalho, o regulamento REACH foi criado para promover a progressão tecnológica, a segurança do ser humano e do ambiente, sendo que, secundariamente a intenção não é prejudicar socioeconomicamente nenhum membro abrangido por qualquer medida resultante do mesmo. Seguindo o raciocínio iniciado neste parágrafo, o pedido de autorização é nada mais que uma requisição para um período limitado no tempo para poder continuar a utilizar o que vai ser restrito e, o que realmente é declarado é uma prova em como a empresa ou grupo de empresas em questão, não tem capacidade socioeconómica

para substituir a corrente tecnologia (para este caso os banhos eletrolíticos) naquele momento temporal (a curto prazo). A aceitação desta declaração prevê a atenuante que a empresa tem que fazer por cumprir as condições ambientais que lhe são impostas até à data da nova revisão das condições outrora incapacitantes para a entidade ou entidades empresariais. O custo produtivo tende a aumentar dentro destes limites impostos.

Considerando o referido pode-se considerar lógico que o valor de mercado das aplicações de Crómio Duro Funcional irá inflacionar a curto e médio prazo também graças à futura limitação do número de fabricantes deste tipo de revestimento.

Tabela 4.1 - Períodos para revisão dos pedidos de autorização consoante aplicação (Adaptado de [36])

Utilização	Período de revisão do pedido de autorização
Crómio Duro Funcional	12 anos
Crómio Duro Decorativo	7 anos
Tratamentos de superfície para as indústrias aeroespacial e aeronáutica	12 anos
Tratamentos de superfície para setores da Engenharia em geral	7 anos

4.2.2. Perspetiva de mercado para a Projeção Térmica

A Projeção Térmica é considerada em muitas referências bibliográficas como uma das melhores alternativas atualmente disponíveis à tecnologia de eletrodeposição de Crómio Duro [37]. Como tal, é esperado que ocorra um crescimento do mercado de aplicações que tomam partido de aplicações desta natureza. De acordo com [38], até ao ano 2019 é previsível que o mercado mundial de Projeção Térmica possua uma taxa composta de crescimento anual de 8.13% e é indicado que no final do presente ano de 2016, esta indústria representará um valor global de mercado de 10MM€. A Europa representa cerca de 29,1% de volume de negócios nesse mercado sendo que, o conjunto de Portugal e Espanha representam entre si cerca de 3,2% do mercado europeu de Projeção Térmica, com dados de 2011.

Aproveitando a dinâmica apresentada ao longo deste capítulo, vale a pena referenciar que particularizando a tecnologia do Projeção Térmica, existem evidências que remetem para uma tendência que este mercado tem para evoluir favoravelmente a curto e/ou

médio prazos. Importa referir que embora o futuro seja risonho, é muito provável que nenhuma outra tecnologia conseguia alguma vez impor-se na indústria como o Crómio Duro o conseguiu [39]. A Figura 4.1 demonstra uma previsão do crescimento da procura de consumíveis de Projeção Térmica a nível mundial, em dólares americanos, que é interpretado como um consequente crescimento da procura deste tipo de tecnologia.

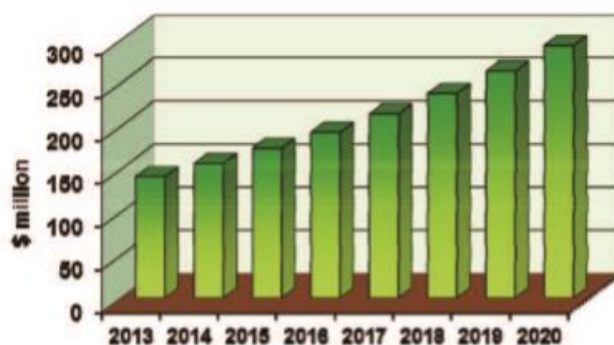


Figura 4.1 - Evolução da procura de consumíveis de Projeção Térmica (Fonte: [40])

As indústrias consideradas como mais poderosas na vertente influenciadora deste sector tecnológico, como a indústria de aplicações automatizadas, aeronáutica e de geração de energia hidráulica e de vapor alegam a necessidade de encontrar substitutos sustentáveis das aplicações em Crómio Duro Funcional, principalmente fruto da tecnologia que já empregam num número grande de peças, a Projeção Térmica [40]. Tal conceito aponta para um expectável crescimento da procura de aplicações que recorrem a esta tecnologia.

Para a TEandM, que é já uma interveniente de eleição neste tipo de mercado, o facto de empregar a tecnologia, de ser um membro ativo e de referência no mercado nacional e de apresentar certificados comprovativos do grau de qualidade a que se propõe dentro do meio (nomeadamente para a exigente indústria aeronáutica) são fatores que representam vantagens competitivas à partida para a corrida à substituição dos revestimentos de Crómio Duro.

No próximo subcapítulo é abordada a perspetiva do mercado aeronáutico, mercado esse que representa um elevado interesse estratégico para o meio e que pode ser determinante num novo contexto competitivo que a problemática do Cr(VI) traz a partir de agora.

4.2.3. Perspetiva para a indústria aeronáutica

A tecnologia de Projeção Térmica é desde há algum tempo considerado tecnicamente e economicamente viável e até fundamental para aplicação em vários componentes da indústria aeronáutica, como por exemplo partes pertencentes a trens de aterragem, atuadores hidráulicos, motores, entre outros [40]. Partindo deste pressuposto é também notório que este sector da tecnologia operada na TEandM, nomeadamente a componente da Projeção Térmica é considerada como um natural substituto direto da cromagem a duro.

Corria o ano de 1996 e a *Lufthansa*, companhia aérea alemã de referência e renome mundial, iniciava esforços para a substituição do revestimento de Crómio Duro na componente do cilindro interior dos seus trens de aterragem. Embora a razão ambiental se apresentasse como suficiente em termos teóricos para tal esforço tecnológico, a razão principal foi dedicada maioritariamente à vertente económica. Ou seja, a técnica de cromagem a duro para aquela peça em questão não estava a ser financeiramente viável. O que sucedia era que o normal processo de eletrodeposição para este componente levava em média um período de seis dias para ser realizado, muito graças a condições especiais de anodização, o difícil encobrimento das superfícies que não deveriam ser revestidas e o tratamento térmico para alívio de tensões. O encanto da aplicação em HVOF residia no facto de o revestimento se realizar em menos de quatro horas. Embora inicialmente os testes tenham sido realizados para o revestimento WC 17Co recorrendo à tecnologia de HVOF, o resultado final foi a substituição do Crómio Duro pelo revestimento WC 10Co 4Cr devido às suas características melhoradas de resistência à corrosão [23]. De realçar então o facto de que mesmo numa época temporal onde a restrição às aplicações de Crómio Duro não se avizinhava como próxima, esta companhia aérea apresentou a iniciativa de alterar os seus revestimentos cromados em ordem a melhorar acima de tudo um aspeto económico relativo à empresa.

Na medida do planeamento estratégico, a indústria aeronáutica opera com base num horizonte de entre vinte a trinta anos, sendo que os componentes fabricados para as aeronaves podem ser semelhantes durante um período de sensivelmente cinquenta anos. Adicionalmente, prevê-se que ocorra um crescimento anual médio de 4,7% [41] da procura de transportação aérea a nível europeu por si só. Estes valores permitem assumir um conjunto de previsões que assentam na tendência evolutiva do mercado, isto é, com o crescimento

deste último é factual que ocorrerá um aumento do número de frotas, das horas de voo realizadas e da necessidade de intervenções de manutenção. Com esta perspetiva em mente é também espectável que haverá a curto, médio prazo um aumento da procura de técnicas de revestimento que ofereçam um maior intervalo de tempo entre intervenções, encaixando-se neste perfil a Projeção Térmica e mais concretamente a técnica de HVOF que oferece melhor desempenho e durante um período maior que o Crómio Duro.

Em termos estratégicos é do interesse da empresa TEandM uma entrada mais profunda no sector aeronáutico, tendo como vantagem à partida o facto de se poder intitular como membro ou fornecedor já integrante desta indústria em particular.

4.2.4. Mercado em Portugal

Nesta vertente da análise das perspetivas da indústria e do mercado adiciona-se ao referido anteriormente, com a devida síntese lógica, uma abordagem ao mercado de cromagem dura em Portugal.

Para encontrar um valor aproximado do mercado em Portugal realizou-se uma longa pesquisa, onde foram localizadas quatro empresas que de uma forma criteriosa podem ser representativas da dimensão do mercado nacional de eletrodeposição de Crómio Duro Funcional. Os critérios utilizados na pesquisa foram uma faturação anual superior a 100.000€ e uma representação discriminada a nível comercial e de comunicação das próprias entidades no sector de interesse, a cromagem a duro de natureza funcional no ano civil de 2014 [42]. Assim sendo as quatro empresas identificadas são:

- Empresa A com uma faturação na ordem dos 570.000€;
- Empresa B com uma faturação na ordem dos 233.000€;
- Empresa C com uma faturação na ordem dos 224.000€;
- Empresa D com uma faturação na ordem dos 187.000€.

O volume de negócios somado destas quatro empresas perfaz um total aproximado de 1.214.000€. Este nível de faturação não é apenas referente a aplicações eletrolíticas de Crómio Duro, existem também outras tecnologias usadas por estas organizações, tal como por exemplo o Níquel Químico ou até a cromagem dura para fins decorativos e não funcionais. Esta evidência torna-se importante e de relevo porque a informação recolhida da faturação não é discriminativa, isto é, a percentagem de cada fim produtivo não é detalhada ao ponto de se perceber qual é o seu peso na faturação final de

cada empresa no final do ano de 2014, para este caso em concreto. Desta forma torna-se necessário realizar uma estimativa lógica de qual o valor de mercado das aplicações de Crómio Duro Funcional.

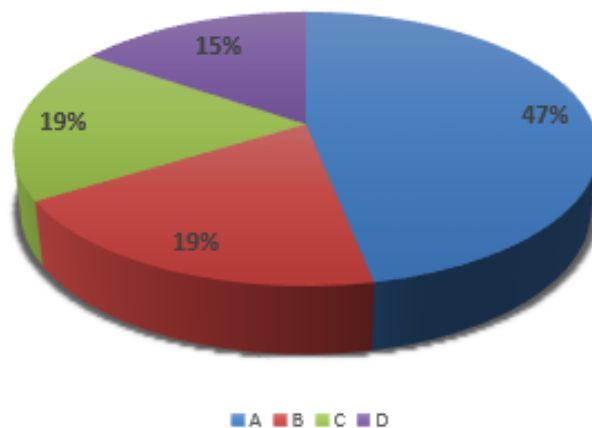


Figura 4.2 - Quota de mercado de cada empresa de cromagem a Duro (Adaptado de: [42])

O valor estimado de maneira conservadora para quantificar o potencial do mercado de Crómio Duro Funcional entre as quatro empresas, é de sensivelmente 50% do volume de negócios total, isto é, cerca de 600.000€. Deste valor de mercado será interessante para a TEandM procurar captar entre 25 a 50%.

5. ANÁLISE ECONÓMICA

De maneira a exemplificar concretamente a diferença económica entre as aplicações de Crómio Duro Funcional e a Projeção Térmica, especificamente a técnica de HVOF, apresenta-se ao longo deste capítulo uma breve análise económica de revestimentos que, alternativamente à cromagem dura, são na atualidade praticados por parte da TEandM.

O caso prático aqui documentado refere-se à aplicação do revestimento Cr_3C_2 25(80Ni 20Cr), aplicado mediante a tecnologia de HVOF, em detrimento da subcontratação do Crómio Duro. As peças em questão são machos esféricos de válvulas e hastes hidráulicas, ambas pertencentes ao sector da indústria da celulose. As Figuras 5.1 e 5.2 representam as peças referidas e as zonas onde o revestimento é aplicado tracejadas a vermelho.



Figura 5.1 - Macho esférico de válvula hidráulica
(Fonte: TEandM)

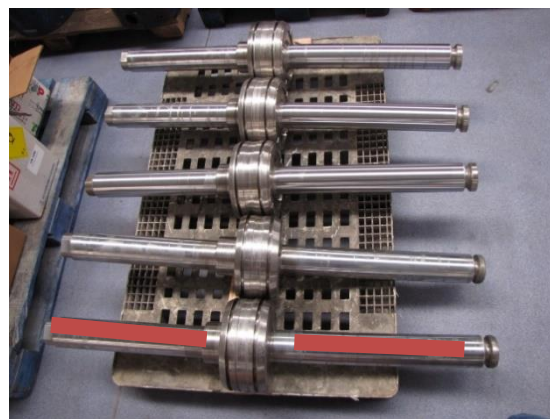


Figura 5.2 - Haste hidráulica (Fonte: TEandM)

A diferença principal no custo das aplicações de revestimento destas peças na ótica da TEandM reside na etapa da deposição de material, o que antes era realizado fora de portas em Crómio Duro, hoje tende a ser feito em fábrica por HVOF. A análise de custos que é elaborada diz respeito somente à componente direta de aplicação do revestimento nas peças, não contando os serviços adicionais como a pré-maquinação ou a retificação, referindo-se desta forma as suas diferenças de custo e as conclusões que permitem ser tiradas. As Tabelas 5.1 e 5.2 representam uma síntese e uma aproximação aos valores recolhidos através de documentação pertencente à TEandM.

Tabela 5.1 – Dados Crómio Duro Funcional

	Macho esférico	Haste hidráulica
Área revestida (mm²)	69327	107568
Espessura final (mm)	0,188	0,545
Volume revestido (mm³)	13033	58625
Custo (€)	145	350
Custo específico (€/1000mm³)	11,13	5,97

Tabela 5.2 – Dados HVOF

	Macho esférico	Haste hidráulica
Área revestida (mm²)	207981	215136
Espessura final (mm)	0.350	0.550
Volume revestido (mm³)	72793	118325
Custo (€)	476	393
Custo específico (€/1000mm³)	6,54	3,32

Através de uma análise aos valores da tabela é possível verificar que para ambas as aplicações as diferenças do custo por 1000mm³ é maior quando subcontratado o serviço de Crómio Duro Funcional. Na peça referente ao macho esférico o custo da aplicação por HVOF é aproximadamente 41% mais económico, ao passo que para a haste hidráulica a diferença alcança aproximadamente os 44%. Desta análise resulta de igual forma que a realização destas operações dentro da TEandM trará vantagens acrescidas, uma vez que permite impor um maior controlo sobre o processo e uma melhor gestão do mesmo, pois não se procede à subcontratação de serviços externos. De realçar de igual forma que as peças obtêm um revestimento que permite obter desempenhos mecânicos melhores que o Crómio Duro Funcional, menores tempos de deposição de material e maiores intervalos entre intervenções de manutenção, conforme já foi referido ao longo deste trabalho.

Por último, se for adicionada ao tema presente a futura e previsível inflação estimada para os revestimentos de Crómio Duro Funcional torna-se ainda mais evidente que a substituição de aplicações de Crómio Duro por tecnologia HVOF promete ser bastante

compensatória, não só mecanicamente, mas também como está exposto neste capítulo, a nível económico.

6. CONCLUSÕES

O regulamento REACH transporta consigo alguns constrangimentos associados às suas implementações. Para o mercado de cromagem dura haverá uma implicação socioeconómica e tecnológica resultando assim a necessidade de procurar tecnologia que sirva de alternativa à aplicação.

Uma das tecnologias que se impõe como alternativa é a deposição de material por Projeção Térmica (*Thermal Spraying*) pois assume um lugar de destaque na atualidade e, acima de tudo, o mercado aponta para um crescimento das aplicações nos anos vindouros.

A TEandM está perfeitamente capacitada para produzir revestimentos que rivalizam e superam as propriedades mecânicas e económicas do Crómio Duro Funcional, nomeadamente os cermetos WC 17Co, WC 10Co 4Cr e Cr₃C₂ 25(80Ni 20Cr). Este último é já utilizado pela TEandM como substituto direto em peças, onde anteriormente se utilizavam revestimentos de Crómio Duro, com resultados económicos bastante interessantes para a perspetiva da empresa.

O controlo de qualidade e subsequente prática de caracterização dos revestimentos foi um meio muito importante para conseguir relacionar as características dos revestimentos produzidos pelos dois tipos de tecnologias essencialmente abordadas, Eletrodeposição e Projeção Térmica.

A oportunidade estratégica que esta problemática traz é salientada na direção da indústria aeronáutica que se assume como um dos setores com melhor perspetiva de mercado, acumulando-se ao facto de a TEandM já se encontrar envolvida no seio desta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Portuguesa do Ambiente. (2012). FAQ – Regulamento REACH. Acedido em 3 de março de 2016, em: [\[http://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/REACH/FAQ_REACH.pdf\]](http://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/REACH/FAQ_REACH.pdf).
2. ECHA (2014). ECHA's approach to transparency. Acedido em 5 de maio de 2016, em: [\[http://echa.europa.eu/documents/10162/13608/mb_61_2014_echa_transparency_en.pdf\]](http://echa.europa.eu/documents/10162/13608/mb_61_2014_echa_transparency_en.pdf).
3. Regulamento (CE) nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de dezembro de 2006. Jornal Oficial da União Europeia nº396/3. Registo, Avaliação, Autorização, e Restrição dos produtos químicos (REACH), Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia.
4. Associação Empresarial de Portugal (2010). Futur Compet – REACH. Acedido em 30 de março de 2016, em: [\[http://futurcompet.aeportugal.pt/Documentation/REACH.pdf\]](http://futurcompet.aeportugal.pt/Documentation/REACH.pdf).
5. ECHA (2016). Lista de Substâncias Sujeitas a Autorização no Anexo XIV do REACH. Acedido em 25 de fevereiro de 2016, em: [\[http://echa.europa.eu/pt/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list\]](http://echa.europa.eu/pt/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list).
6. Mandich, N.V. e Snyder, D.L. (2010) *Modern Electroplating*. 5ª edição, Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, Ontario.
7. Das, K, Das, S. Sharma, A. (2015) *Electroplating of Nanostructures*. 1ª edição, Os autores.
8. Plating Resources, Inc, (2006). *DuraChrome Hard Chromium plating*. Svenson. Cocoa.
9. Berger, L., Hodková, S., Kasparová, M., Zahálka, F. (2011). *Comparative Study of Thermally sprayed coatings under diferente types of wear conditions for Hard Chromium Replacement*, pp 139-154.

10. Dynachrome (2016). *Precision Hard Chrome Plating*. Acedido em 20 de junho em: [<http://www.dynachrome.com/hard-chrome.html>].
11. Moore, S. (2003) *Hard Chrome Plating...Its Past, Present and Future*. Products Finishing.
12. Rowan Technology Group (2011). Choosing a Hard Chrome Alternative. Acedido em 4 de abril de 2016 em: [<http://www.rowantechnology.com/wp-content/uploads/2012/06/Hard-Chrome-Plating-Alternatives.pdf>].
13. Faraday Technology, Inc. (2014). Chromium Plating from a Trivalent Bath using the FARADAYIC Process. Acedido em 22 de março de 2016 em: [[http://www.faradaytechnology.com/PDF%20files/Industrial%20Coatings%20&%20Fuel%20Cells/FARADAYIC\(R\)%20Process%20for%20Chromium%20Plating%20from%20a%20Trivalent%20Bath.pdf](http://www.faradaytechnology.com/PDF%20files/Industrial%20Coatings%20&%20Fuel%20Cells/FARADAYIC(R)%20Process%20for%20Chromium%20Plating%20from%20a%20Trivalent%20Bath.pdf)].
14. Faraday Technology, Inc. (2014). Replacement of toxic Hexavalent Chromium in the Plating Process. Acedido em 22 de março de 2016 em: [<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/replacement.pdf>].
15. Thermal Spray Solutions (2010). Thermal Spray – Up Close. Acedido em 21 de junho de 2016 em: [<http://thermalsprayusa.com/file/ThermalSprayUpClose.pdf>].
16. IST-Industrial Surface Technologies (2010). Thermal Coating vs Hard Chrome. Acedido em 10 de março de 2016 em; [http://www.istech.ca/TAS%20and%20HYD%20Promo%20Book%202010_pdf.pdf].
17. ASM Thermal Spray Society (2009). *Handbook of Thermal Spray Technology*. Davies and Associates, United States of America.
18. Mingxiang, X., Shihong, Z. (2013) *Comparative investigation on HVOF sprayed carbide-based coatings*.
19. Thintri Inc (2016). *Markets in Wear Coatings: Hard Chrome and its Alternatives*. Research and Markets.

-
20. Zipperian, D.C. (2011). *Metallographic Handbook*. 1ª edição, PACE Technologies, Tucson.
 21. Buehler Sum-Met (2007). *The Science Behind Materials Preparation*. 1ª edição BUEHLER, United States of America.
 22. Samuels, L.E. (2003). *Metallographic polishing by mechanical methods*. 4ª edição. ASM International.
 23. Legg, K., Sauer, J. (2000). *Use of Thermal Spray as an Aerospace Chrome Plating Alternative*. Rowan Technology Group.
 24. U.S. Department of Defense (2007) *Validation of HVOF Thermal Spray Coatings as a Replacement for Hard Chrome Plating on Hydraulic/Pneumatic Actuators*. ESTCP.
 25. Bolelli, G., Giovanardi, R., Lusvardi, L., Manfredini, T. (2006). *Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement*. Elsevier.
 26. Berndt, C.C., Ibrahim, A. (2006). *Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating*. Elsevier.
 27. Forn, A., Matthaus, G., Picas, J.A., (2006) *HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves*. Elsevier.
 28. Castro, R. M., et al, (2014). *Revestimento WC depositado por Aspersão Térmica (hvoF) como alternativa ao cromo duro eletrodepositado aplicados em equipamentos hidráulicos*. Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica. Vol. 19 nº 2. Pp. 27-42.
 29. Takami, A., Possamai, L, Bergmann, C.P. *Revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro*. Acedido em 25 de maio de 2016 em: [\[http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME715/Artigos%20para%20Semin%C3%A1rio/revestimento-aspersao-termica-cromo-duro.pdf\]](http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME715/Artigos%20para%20Semin%C3%A1rio/revestimento-aspersao-termica-cromo-duro.pdf).
 30. ECHA (2016). Statistics on received applications. Acedido em 6 de julho de 2016 em: [\[http://echa.europa.eu/pt/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/applications-for-authorisation/received-applications\]](http://echa.europa.eu/pt/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/applications-for-authorisation/received-applications).

31. CTAC (2014). Socio-economic analysis. Acedido em 5 de abril de 2016 em: [<http://echa.europa.eu/documents/10162/c94c6360-2815-4aa6-b4e2-e7d0be7b49ed>].
32. Agência Portuguesa do Ambiente (2016). Implementação nacional. Acedido em 6 de julho de 2016 em: [<http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=85&sub2ref=417&sub3ref=448>].
33. CTAC (2014). Analysis of Alternatives. Acedido em 4 de abril de 2016 em: [<http://echa.europa.eu/documents/10162/89194cca-2211-4e36-b60c-3c66a0115c5e>].
34. Baumol, W.J. (2007). *Economic Theory (Measurement and ordinal utility)*. The New Encyclopaedia Britannica. 3ª edição.
35. Aviation Week Network (2013). EU Chemical Ban Effects European MROs. Acedido em 10 de março de 2016 em: [<http://aviationweek.com/awin/eu-chemical-ban-effects-european-mros>].
36. CTAC Consortium (2015). Press Release. Acedido em 24 de abril de 2016 em: [<http://www.jonesdayreach.com/Press%20Release/Press%20Release%20CTAC%20Consortium.pdf>].
37. Thintri Inc (2016). *Markets in Wear Coatings: Hard Chrome and its Alternatives*. Research and Markets.
38. Magalhães, V.S.M. *Superfícies Adaptadas ao Atrito – Análise das Técnicas de Tratamento Superficial, das Aplicações Industriais e do Impacto Económico*. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra, Coimbra, pp. 37-39.
39. NASF (2012). Impact of REACH Regulation on the Global Finishing Market. Acedido em 29 de março em: [<http://www.pfonline.com/articles/impact-of-reach-regulation-on-the-global-finishing-market>].
40. Spraytime (2013). Thermal spray wear coatings find growing markets and greater competition. Acedido em 2 de abril de 2016 em:

[<http://itsa2.awsmarketing.org/wp-content/uploads/2016/03/Spraytime-Q1-2013.pdf>].

41. CTAC (2014). Socio-economic analysis. Acedido em 5 de abril de 2016 em: [<http://echa.europa.eu/documents/10162/c94c6360-2815-4aa6-b4e2-e7d0be7b49ed>].
42. GRS – Global Reference Solution (2016). Acedido em 11 de abril de 2016 em: [<https://solutions.dnb.com/grs/>].

APÊNDICE A

Equipamento de preparação e análise metalográfica.



Serra automática *BUEHLER IsoMet
4000 Linear Precision Saw*



Polidora *BUEHLER Alpha & Beta
Grinder and Polisher + BUEHLER
Vector Power Head*



Microscópio *Carl Zeiss Microscope
Axio Scope A1 + Software Professional
Imaging for Microscopy*

Equipamento para ensaio de macrodureza



Durómetro *INDENTEC 4150LK*
Rockwell Hardness Tester

Equipamento para ensaio de Microdureza



Microscópio *SHIMADZU Microhardness*
Tester

Equipamento para ensaio de tração



Estufa *BMT Oven Model VENTICELL 55*



Máquina de Tração *Zwick/Roell Z050 +
Software testXpert II*