

COMPORTAMENTO DE REVESTIMENTOS REFORÇADOS POR INTERMETÁLICOS EM AMBIENTES CARBURIZANTES¹

*Feliciano José Ricardo Cangue²
Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira³*

Resumo

As crescentes exigências de materiais resistentes à corrosão e ao calor têm resultado no desenvolvimento de superligas de níquel. Por várias décadas as fases ordenadas intermetálicas têm sido de especial interesse para aplicações estruturais por combinarem alta resistência mecânica com resistência à oxidação a altas temperaturas. Neste sentido a pesquisa realizada tem por objetivo a avaliação do comportamento de revestimentos reforçados por intermetálicos em ambientes carburizantes. Para a deposição dos revestimentos usou-se o processo com crescente aplicação industrial: Plasma de Arco Transferido (PTA), técnica bastante atrativa na obtenção de revestimentos de bom desempenho submetidos a ambientes agressivos. Os revestimentos foram depositados sobre aço de baixo carbono AISI 1020 e submetidos ao processo de carburização com e sem ativador (Na_2CO_3) a temperaturas de 650 e 850°C por 6 horas. Para efeito de caracterização, revestimento sem e com reforço de intermetálicos foram submetidos ao mesmo tratamento de cementação. A avaliação inclui inspeção visual, determinação de perfis da microdureza Vickers, utilizando uma carga de 500g e avaliação dos efeitos sobre a microestrutura. Os resultados revelaram que ocorrem mudanças significativas nas propriedades dos revestimentos em função da variação da temperatura, utilização ou não do ativador.

Palavras- chave: Intermetálicos; Plasma com arco transferido; Ligas de níquel.

¹ Contribuição ao 60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de Julho de 2005, Belo Horizonte.

² Doutorando do PIPE, UFPR

³ Professora Titular do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR

1 INTRODUÇÃO

Os tubos de refinarias que operam no craqueamento térmico de hidrocarbonetos a elevadas temperaturas sofrem degradação microestrutural resultante dos mecanismos de carburização que, em geral, levam à falha da tubulação^[1]. A carburização, neste caso, decorre da quantidade de carbono disponível na pirólise de hidrocarbonetos, que chega a formar camada intensa no interior das tubulações. Esta camada de carbono é conhecida como coque^[2]. A camada de coque causa entre outros dois problemas graves para as instalações de craqueamento: 1) obstrução das tubulações, levando a paradas periódicas na produção a fim de remover o coque; 2) degradação do material da liga dos tubos devido à difusão de carbono para o interior da liga, levando a fragilização e eventual ruptura das tubulações^[3]. O desenvolvimento de revestimentos internos para as tubulações que reduzissem a difusão do carbono para o interior do material das tubulações, tem como conseqüências imediatas um aumento na eficiência da pirólise, além de resultar em maior vida útil dos equipamentos.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o comportamento de revestimentos reforçados por intermetálicos em ambientes carburizantes. Para atingir os objetivos propostos foi modificada uma liga comercial à base de níquel, da família Hastelloy C, com mistura de pós elementares de alumínio permitindo o desenvolvimento de intermetálicos *in-situ*. Para a deposição dos revestimentos usou-se o processo com crescente aplicação industrial: Plasma de Arco Transferido (PTA), técnica bastante atrativa na obtenção de revestimentos de bom desempenho submetidos a ambientes agressivos^[4,5].

2 PROCESSAMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Revestimentos a base de níquel (Ni-Cr-Mo) com adição de 25%, 30% e 35% de alumínio foram depositados sobre substratos de aço AISI 1020, utilizando-se para tanto um equipamento de PTA. A liga estudada da família *Hastelloy C* foi usada na forma de pó atomizado. Para identificar as amostras da liga (Ni-Mo-Cr) adotou-se sistema apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação das amostras

	Adição 25%Al	Adição de 30% Al	Adição de 35% Al
Não carburizada	Ni-Mo-Cr 25Al	Ni-Mo-Cr 30Al	Ni-Mo-Cr 35Al
650°C	Ni-Mo-Cr 25Al 650 C	Ni-Mo-Cr 30Al 650C	Ni-Mo-Cr 35Al 650C
850°C	Ni-Mo-Cr 25Al 850 C	Ni-Mo-Cr 30Al 850C	Ni-Mo-Cr 35Al 850C

2.2 Processamento

Antes da mistura, os pós foram levados ao forno durante 1 hora à temperatura de 110°C para secagem. Seguiu-se a mistura durante 1 hora utilizando um misturador a 150 rpm. O material de substrato foi o aço AISI 1020 de dimensões 100x100x 12,7 mm³ sobre o qual foram depositados os revestimentos duros à base de níquel que sofreu primeiro o jateamento abrasivo para limpeza. No processo de deposição foi empregada a liga na forma de pó com granulometria entre 45 à 180µm, o qual constitui-se de uma liga homogênea. Cada processo de

deposição foi controlado por parâmetros pré-selecionados. Os parâmetros empregados no processo PTA estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros empregados no processo PTA

<i>Descrição</i>	<i>Valores</i>
Gás central (arco piloto)	2 l/min
Fluxo de gás de proteção (Ar/H)	12l/min
Gás de carregamento	2,5 l/min
variação da distância da pistola	7 mm
Velocidade de avanço	100 mm/min
Taxa de alimentação	Fixo em volume do pó

Após o processamento retirou-se corpos de prova e em seguida lixadas.

2.3 Carburização

Com objetivo de avaliar a estabilidade da liga quanto à carburização a alta temperatura, cada amostra foi levada ao forno onde por um período de 6 horas foi exposta a um ambiente carburizante. Utilizou-se como cimento grânulos de carvão vegetal e como ativador o carbonato de sódio (Na_2CO_3) que torna o meio mais agressivo, argila refratária foi utilizada para vedar a circulação do ar e assim evitar a combustão do cimento. A porcentagem, em peso, do ativador foi de 20%. A peça foi resfriada ainda na caixa fechada, ao ar, para evitar a combustão do cimento.

2.4 Microdureza superficial e análise metalográfica

Os revestimentos foram caracterizados inicialmente por inspeção visual, seguido por microdureza e microscopia ótica. Após o processo de carburização, as amostras foram preparadas para metalografia. Para averiguar se os revestimentos sofreram mudança microestrutural em função da temperatura do ensaio (650 e 850°C), do tempo e do meio avaliou-se a microdureza destas antes e depois da carburização. Perfis de microdureza Vickers (500g) foram realizados na seção transversal a partir da superfície externa estando a primeira indentação localizada a 125µm da superfície externa. As colunas de impressões guardaram um afastamento de no mínimo 2,5 vezes a diagonal das impressões anteriores (ABNT NBR 6672/81). As amostras metalográficas foram polidas. Utilizou-se a solução 50ml HCl+10gCuSO₄ + 50ml H₂O para revelar as microestruturas [6].

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O efeito das variáveis estudadas sobre o perfil de microdureza e microestrutura será avaliado em seguida.

3.1 Perfil de microdureza

As Figuras 1 - 4 mostram os perfis de microdurezas, analisando a influência das seguintes variáveis: composição, temperatura, e meio.

Na Figura 1 pode-se observar que de um modo geral a adição de alumínio resulta em maiores durezas seguindo tendência observadas anteriormente^[4]. Valores médios identificam que a adição de 25% de alumínio leva a maiores durezas em relação as demais misturas.

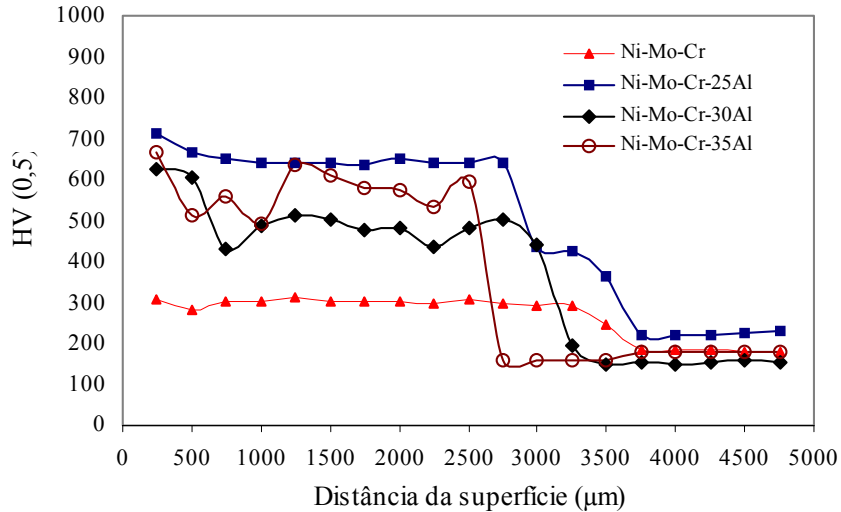


Figura 1. Perfil de microdureza das revestimentos como depositados.

Efeito da exposição a alta temperatura e ambiente carburizante. A Figura 2 apresenta o comportamento de liga com adição de 25% à temperatura de 650°C e 850°C.

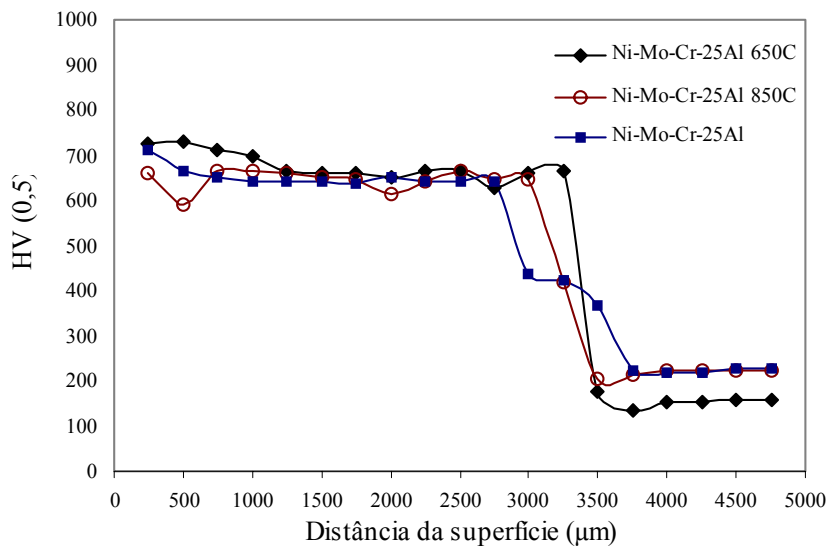


Figura 2. Perfil de microdureza das revestimentos com adição de 25% de alumínio.

Trabalhos anteriores^[5] mostraram que a exposição da liga à base de níquel usada com base neste trabalho na temperatura de 650°C não afeta a dureza da liga e que até pequeno. O pico de dureza ocorre a cerca de 1000°C.

A resposta de revestimento com 25% de alumínio a 650 e 850°C em ambiente carburizante é possível observar que as diferenças não são expressivas; uma pequena tendência para aumento de dureza junto da superfície do revestimento exposto a 650°C pode ser observado.

Liga com adição de 30% de Alumínio. A Figura 3 apresenta o comportamento de liga com adição de 30% à temperatura de 650°C e 850°C.

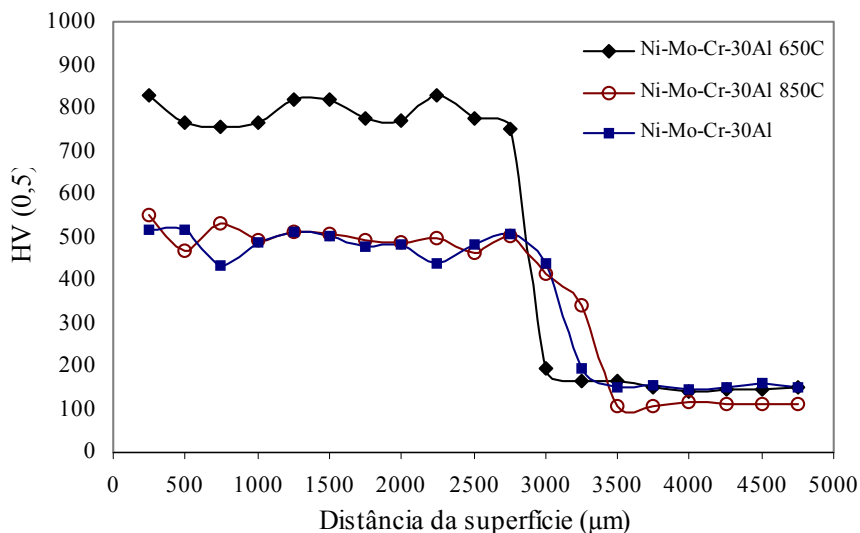


Figura 3. Perfil de microdureza dos revestimentos com adição de 30% de alumínio.

Um aumento no teor de alumínio para 30% provoca mudanças significativas com um aumento de dureza para aproximadamente 800HV no revestimento exposto a ambiente carburizante a temperatura de 650°C tal comportamento pode ser associado a uma supersaturação da liga que resulta num pico de dureza nesta faixa de temperatura. As menores durezas medidas após exposição a 850°C e a temperatura ambiente confirmam esta hipótese. Não se observou efeitos do ambiente carburizante sobre os perfis de microdureza.

Liga com adição de 35% de Alumínio. A Figura 4 apresenta o comportamento de liga com adição de 35% à temperatura de 650°C e 850°C.

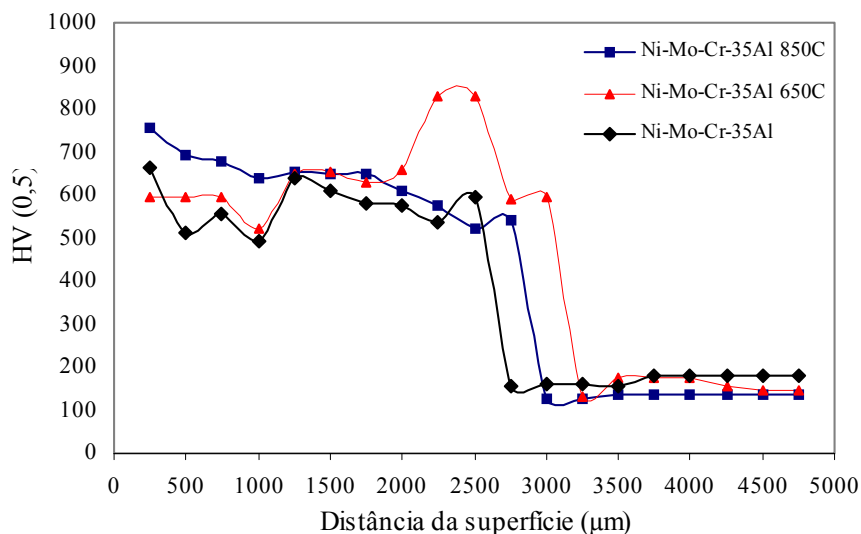
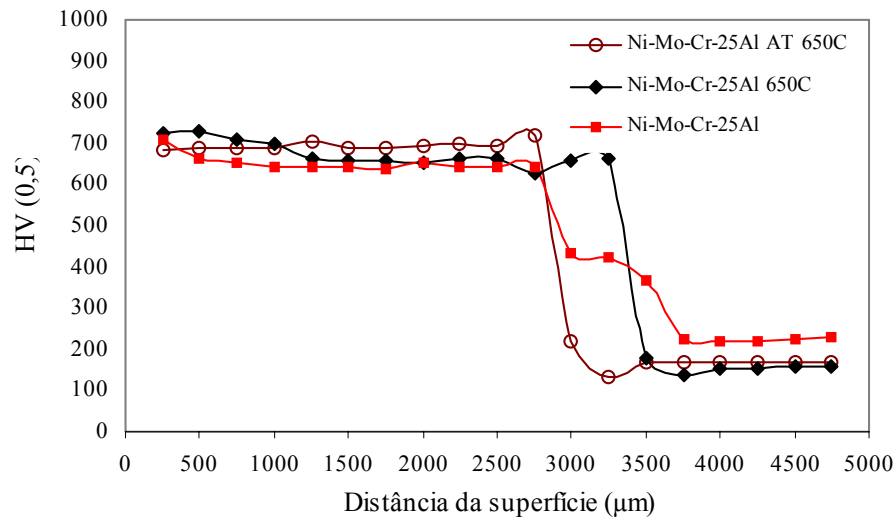


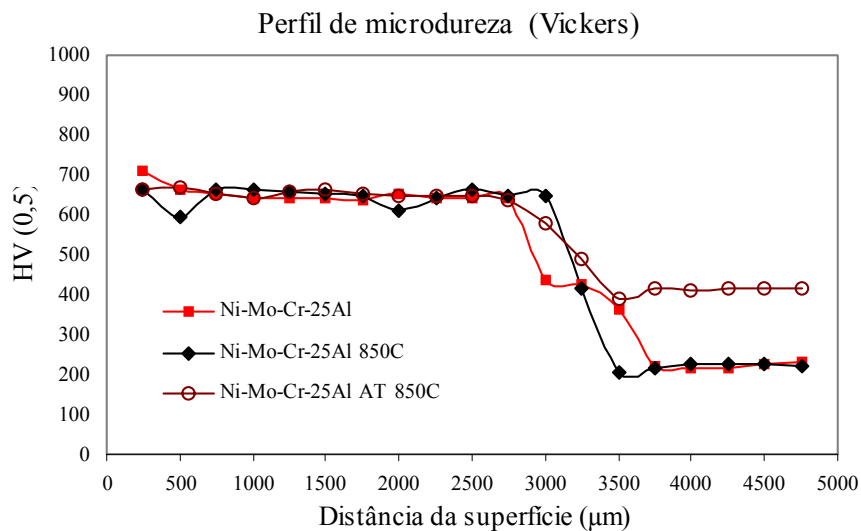
Figura 4. Perfil de microdureza das revestimentos com adição de 35% de alumínio

Revestimentos com teores de alumínio de 35% apresentam uma grande dispersão nas medidas de microdureza. No entanto é possível observar que após exposição a 850°C em atmosfera carburizante ocorre um aumento de dureza junto da superfície, denunciando o provável efeito de difusão de carbono no revestimento

Agressividade do meio. Com intuito de avaliar o comportamento dos revestimentos modificados pelo alumínio em um meio mais agressivo, os revestimentos com 25% de alumínio foram expostos a ambiente carburizante ao qual foi adicionado um ativador (AT), semelhante ao utilizado em tratamentos de cementação em caixa.



a)



(b)

Figura 5. Perfil de microdureza dos revestimentos com adição de 25% de alumínio, analisando o efeito ativador (AT) a) a 650°C e b) 850°C.

Os perfis de dureza medidos após exposição a 650 e 850°C neste ambiente mais agressivo estão apresentados na Figura 5 a e b. É interessante observar que o efeito da temperatura predomina sob o efeito do meio como reflete a inalteração do valor das medidas de dureza. Para maior clareza a Figura 6 apresenta o valor médio de dureza medido no revestimento, onde se confirma esta observação.

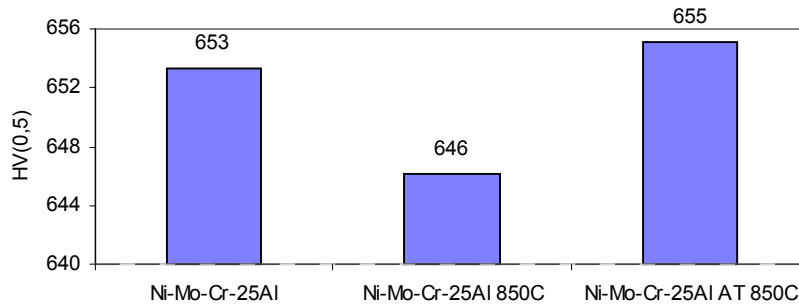


Figura 6. valor médio de 10 primeiras medidas de dureza (HV).

Este resultado mostra que existe dificuldade para a difusão de carbono nos revestimentos avaliados, sugerindo que possam ser utilizados com barreira à permeabilidade da mesma preservando assim equipamentos expostos à deposição do coque.

3.2 Microestrutura

O efeito da adição do alumínio na microestrutura dos revestimentos depositados é apresentado nas Figuras 7-18.

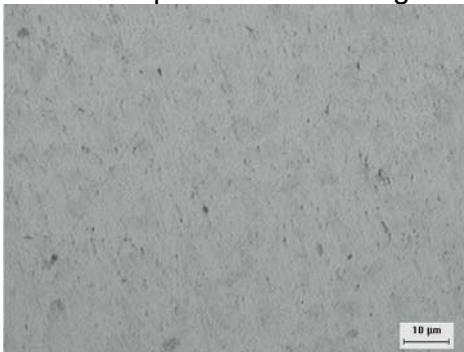


Figura 7. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr, como depositado.

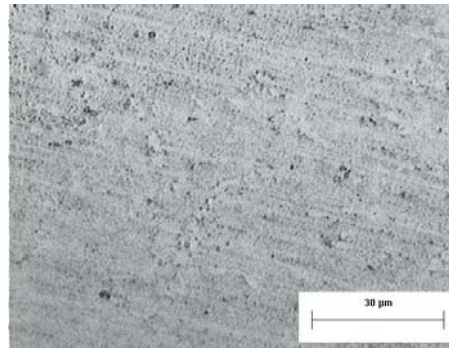


Figura 8 - Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-25Al, como depositado.

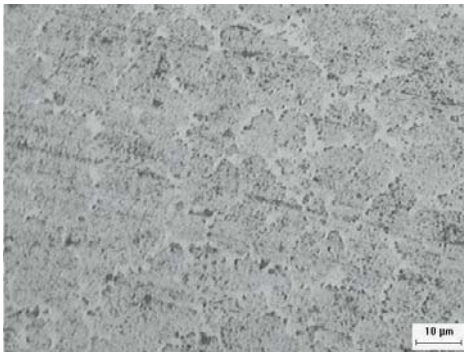


Figura 9 - Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-30Al, como depositado.

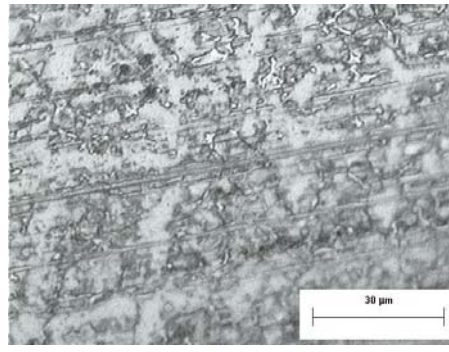


Figura 10 - Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-35Al, como depositado.

Efeito temperatura de Tratamento: As Figuras 11-16 referem-se de amostras submetidas ao meio carburizante a temperaturas de 650 a 850°C.

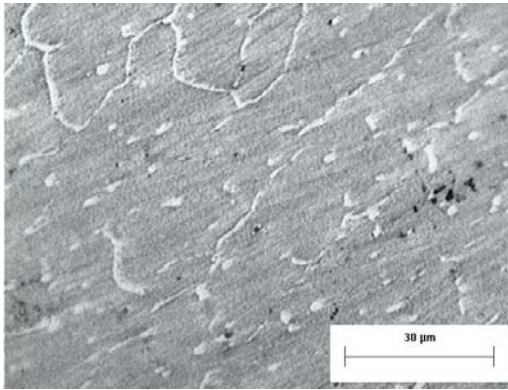


Figura 11. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr 25 -650C.

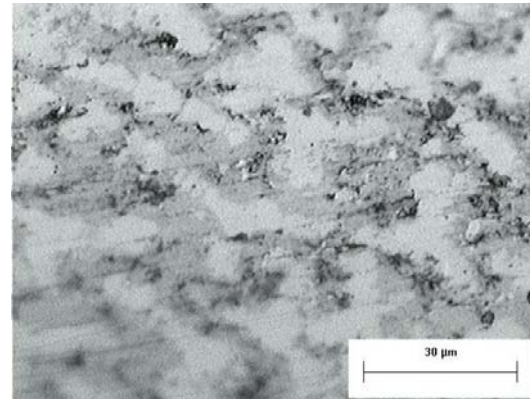


Figura 12. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr 30 - 650C.

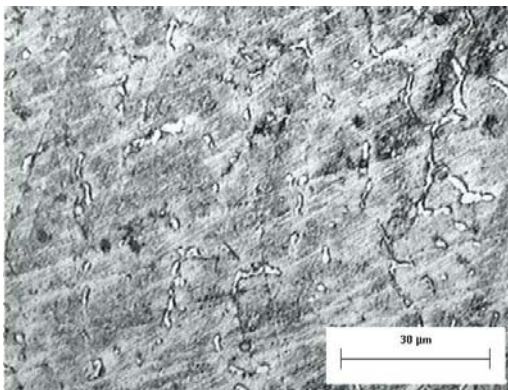


Figura 13. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr 35 -650C

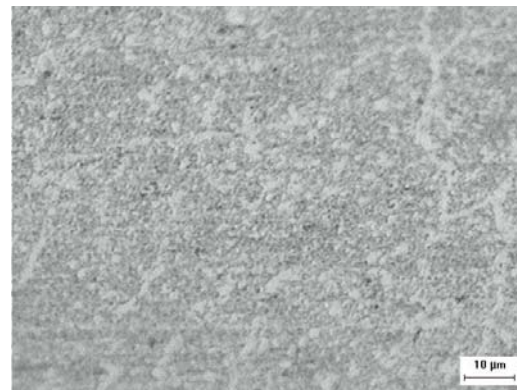


Figura 14. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-25Al 850 C.

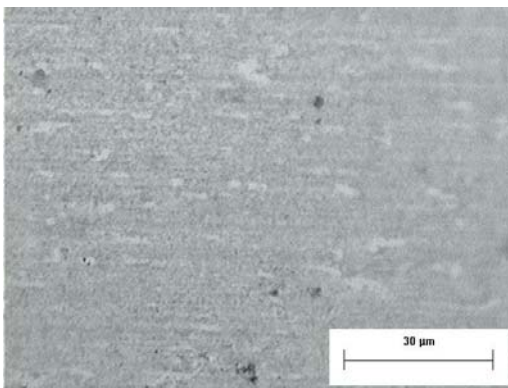


Figura 15. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-30Al 850 C

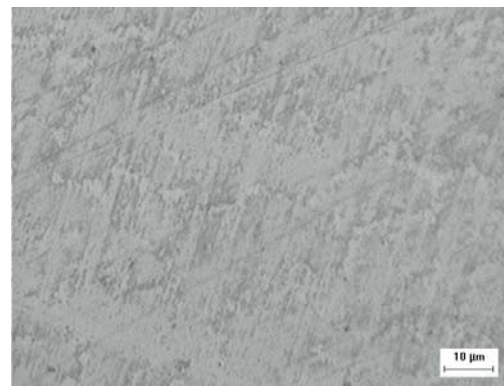


Figura 16. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-35Al 850 C

Efeito Ativador. As Figuras 17-18 são de amostras a carburização mais agressiva.

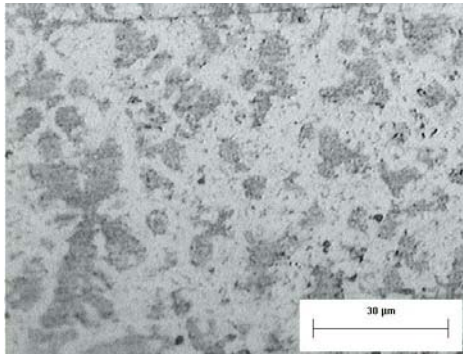


Figura 17. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-25Al, carburizada a 850°C.

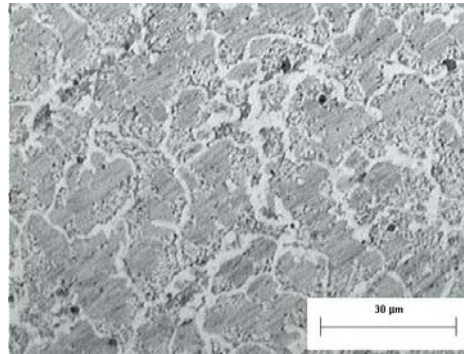


Figura 18. Microestrutura da liga Ni-Mo-Cr-25Al, carburizada a 850°C.

Analisando as Figuras 7 -18 observa-se que a presença de alumínio nestes teores provoca mudança significativa conforme já sugerido pela literatura ^[4] espera-se encontrar algumas fases intermetálicas e carbonetos. Na Figura 17 observa-se estrutura dendrítica, com solução rica em níquel na região dendrítica (γ) e regiões interdendríticas ricas em elementos de liga como Cr, Mo e W. Observa-se que o meio carburizante não altera a microestrutura.

4 CONCLUSÕES

Avaliando os resultados pode-se concluir:

1. Os resultados mostram que os depósitos de ligas modificadas apresentam durezas mais elevadas a elevadas temperaturas.
2. Dos revestimentos utilizados, o que melhor apresentou barreira à difusão do carbono foi de 25% de Alumínio tratado a 850°C.
3. Ocorrem mudanças significativas nas propriedades dos revestimentos em função da temperatura mas não da agressividade do meio.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro, ao bolsista Paulo Chiquito e ao professor Dr. Ramón S. C. Paredes pela colaboração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LAI, G.Y. **High-temperature corrosion of engineering alloys**. Indiana: ASM International, p.47-72, 1990.
2. GUINET, M.; MAGNOUX, P.; Organic Chemistry of coke formation. **Applied Catalysis A: General** 212, p. 83-96, 2001.
3. GREG, F. et al. Formation of pyrolytic carbon during the pyrolysis of ethane at high conversions. *Carbon* 39, p. 15-23, 2001
4. ALMEIDA, V.; D ´OLIVEIRA, A.S.C.M.; Ni/Al intermetallics plasma transferred arc Processing. **Transactions of Materials and Heat treatment**, v.25, n. 5, oct. p. 948-951, 2004.
5. GRAF, K.; D ´OLIVEIRA, A.S.C.M.; Influence of high temperature exposure on the wear performance of a Ni based alloy PTA coating.. **Transactions of Materials and Heat treatment**, v.25, n. 5, oct. p. 152-126, 2004.

6. TSAU, C.; JANG, J.S.; YEH, J.; The microstructures and mechanical properties of niobium-modified Ni-25Al-27Fe intermetallics. **Intermetallics** 5, p. 433-441, 1977

PERFORMANCE OF INTERMETALLIC REINFORCED COATINGS EXPOSED TO CARBURIZING ENVIRONMENTS

*Feliciano José Ricardo Cangue²
Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira³*

Abstracts

For several decades the ordered intermetallic phases have been of special interest for structural applications, because they combine good high temperature tensile strength with oxidation resistance even at high temperatures. Significant improvements in microalloying and metallurgical techniques have enable an industrial production of Ni₃Al. The present work is of oil industry interest, specifically in evaluation of materials displayed to the coke deposition. Coke formation onto tubular coils reduces the furnace throughput and causes nonproductive outages for decoking activities. The aim of this work is to evaluate high temperature carbon diffusion in modified Ni-Cr-Mo-W coatings, deposited by Plasma Transferred Arc process (PTA). PTA process is a technique with an excellent reliability, allowing for good performance under aggressive environments. The Ni based alloy coatings were deposited on low-carbon steel AISI 1020 submitted to carburization environment at 650 and 850°C both for 6 hours. Deposits were characterized before and after exposure to carburizing environments, through microstructure evaluation and Vickers microhardness profiles under 500g.

Key-words: Intermetallic; PTA; Nickel-base alloys.