

AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE A ALTA TEMPERATURA DE REVESTIMENTO DE LIGAS INTERMETÁLICAS

Ana Sofia C. M. d'Oliveira

Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, CEP 81531-990, Caixa Postal 19011
sofmat@ufpr.br

Douglas A. Otto

Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, CEP 81531-990, Caixa Postal 19011
dougotto@hotmail.com

Resumo. *As metas de processamento de petróleo nacional impõem exigências técnicas maiores aos equipamentos petroquímicos em consequência da maior agressividade do óleo bruto e, principalmente, das altas temperaturas atingidas em seu processamento. Neste contexto, é de extrema importância o desenvolvimento de novos materiais que permitam a utilização desses equipamentos por um tempo mais longo e com elevada competitividade. A produção de revestimentos de ligas intermetálicas pelo processo de deposição por plasma com arco transferido já mostrou ser possível a proteção de componentes que operam nestas condições. Este trabalho avalia a estabilidade a temperatura elevada de revestimentos a base de Ni reforçados por intermetálicos de Al. Uma liga comercial foi modificada por adição de diferentes quantidades de Al (5 - 23%), permitindo o desenvolvimento de intermetálicos in-situ. Estes revestimentos foram, então, expostos à temperatura de 600 °C, 900 °C e 1200 °C em intervalos de tempo que variaram entre 15 min e 10 h, com o objetivo de posteriormente, através da relação inversa que tempo e temperatura apresentam, prever o comportamento destes revestimentos quando expostos por longos períodos a temperaturas entre 500°C e 700°C. A caracterização dos revestimentos foi realizada recorrendo a testes de microdureza, microscopia ótica e eletrônica de varredura. Resultados mostraram que os depósitos de ligas modificadas apresentam dureza mais elevada a temperatura ambiente, com a maior quantidade de Al (23%) sendo responsável pela maior dureza. Nas diferentes temperaturas testadas esta relação se manteve, no entanto com pequenas diferenças em função da temperatura de ensaio. Assim, para 600°C todos os revestimentos exibiram estabilidade nos tempos de exposição, com o aumento da temperatura de ensaio depósitos das ligas de Ni modificada tendem a apresentar comportamentos semelhantes e superiores ao da liga original.*

Palavras-chave: *ligas intermetálicas, altas temperaturas, plasma por arco transferido, indústria do petróleo, revestimentos duros.*

1. INTRODUÇÃO

O revestimento de componentes é de grande importância em aplicações que vão desde equipamentos de mineração utilizados para quebrar e moer rochas que operam em ambientes muito abrasivos até equipamentos de indústrias químicas e petroquímicas, onde condições bem mais severas e adversas são encontradas. Este trabalho se concentra nos efeitos da temperatura e do desgaste na indústria petroquímica, principalmente em unidades de craqueamento catalítico, unidades de craqueamento térmico e unidades de destilação a vácuo, conforme Graf⁽¹⁾. E, como exemplo de revestimentos, existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados, dentre estes, as superligas a base de níquel possuem seu destaque.

O objetivo da presente pesquisa é a avaliação de revestimentos a base de níquel quando expostos a altas temperaturas. Isto é possível através da análise das curvas de envelhecimento, que foram levantadas a partir de medições de microdurezas, e a partir da caracterização dos depósitos utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. Aluminóides de Níquel

Segundo Almeida⁽²⁾, os compostos intermetálicos compõem uma gama de materiais com arranjo atômico de longa distância, possuindo propriedades de grande interesse como ponto de fusão relativamente alto, comparado com o ponto de fusão de materiais metálicos, baixa densidade e boa resistência a altas temperaturas. Os intermetálicos chamados de aluminóides possuem uma característica importante na formação de uma camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3), um óxido de baixa porosidade e estável a altas temperaturas. De acordo com o diagrama de fases apresentado na Figura 1, há a possibilidade de obtenção de cinco intermetálicos ($NiAl_3$, Ni_2Al_3 , Ni_5Al_3 , $NiAl$ e Ni_3Al) sendo o intermetálico Ni_3Al obtido com adição de 12 a 14%wt de alumínio em níquel, e o intermetálico $NiAl$ com adição de 24% a 36%wt de alumínio.

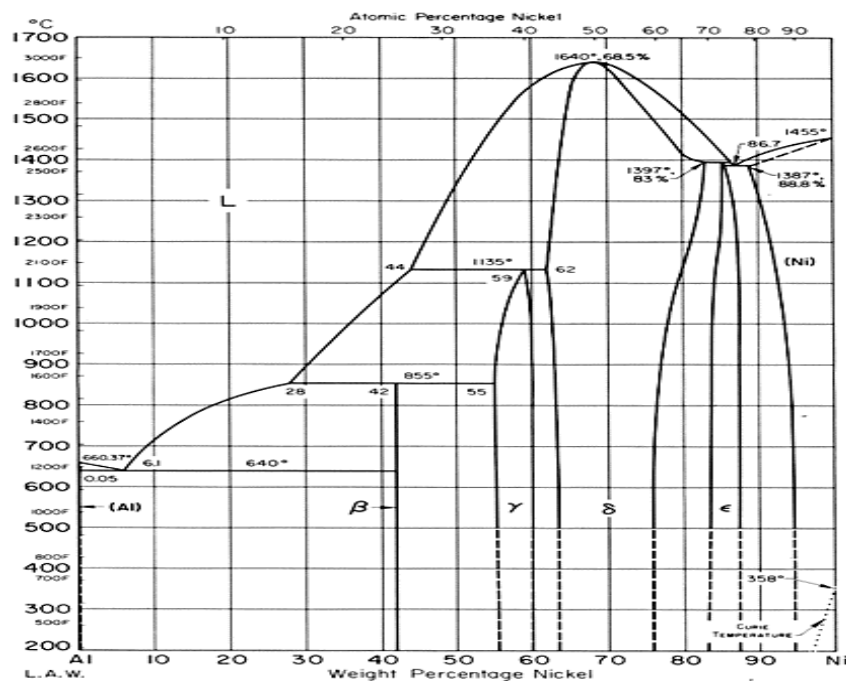


Figura 1. Diagrama de equilíbrio níquel-alumínio

A ductilidade dos compostos policristalinos a base de níquel-alumínio é baixa a temperatura ambiente, apresentando fratura completamente intergranular. E, quando esses compostos são expostos em atmosferas oxidantes, exibem uma perda severa de ductilidade a temperaturas intermediárias. Isto ocorre devido a um efeito dinâmico em que temos a aplicação de tensão sob tração e a presença de oxigênio, como observou Almeida⁽²⁾.

Dentre as vantagens encontradas no uso dos aluminóides de níquel, tem-se o seguinte:

- Apresentam resistência a oxidação e carburização em atmosferas oxidantes e redutoras até 1100°C;
- Os campos de tensão (0,2% alongamento) em compressão e tração são bons em temperaturas até 1100°C;
- A resistência à fadiga desses compostos é superior às apresentadas por superligas a base de níquel;
- Sua resistência à fluência é superior;
- Sua resistência ao desgaste em temperaturas elevadas (> 600°C) apresenta bons resultados;

f) Sua superfície pré-oxida formando uma camada de alumina, trazendo benefícios para a compatibilidade química com muitos meios.

Além disso, as ligas intermetálicas a base de níquel e alumínio possuem aplicações potenciais em pistões e válvulas (resistência ao desgaste e capacidade de desenvolver uma barreira térmica pela reação de oxidação a altas temperaturas).

2.2. O Processo de Plasma por Arco Transferido

O processo de plasma por arco transferido (PTA) foi desenvolvido a partir do processo de soldagem TIG. Se comparado com técnicas de soldagem como chama oxiacetilênica e processamento TIG, o processo de PTA confere maior taxa de deposição e diluição relativamente baixas, cita Almeida⁽²⁾.

Sabendo-se que o processo PTA permite a deposição de um grande espectro composicional de revestimentos metálicos e compósitos e, que se pode depositar revestimentos soldados de alta qualidade em taxas de deposição moderados com baixos custos de produção os principais parâmetros que se deve dar atenção para controlar a qualidade do revestimento são a taxa de deposição do pó, a velocidade de deslocamento da tocha, o fluxo dos gases do processo, a corrente do arco e a distância entre peça e bico constritor. Por seu consumível estar na forma de pó, a utilização de um maior espectro de composições de revestimento é possível. Além disso, a morfologia de suas partículas também influencia no processo. Como seu custo de produção, entretanto, é elevado por serem produzidas por atomização, seu uso é restrito.

3. MATERIAIS, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

Os revestimentos de Ni reforçados por intermetálicos foram desenvolvidos in-situ, isto é, quando de deposição pelo processo de plasma com arco transferido (PTA). O equipamento utilizado é do modelo 300M da Deloro Stellite, onde se utilizou um substrato de aço baixo carbono (AISI/SAE 1020) de dimensões 100x75x13mm para revestir. As ligas depositadas são da família Hastelloy C, uma superliga a base de níquel (Ni-Cr-Mo-W), cuja composição química é descrita na Tabela 1, e demais ligas obtidas pela a adição de 5%wt Al, 12,4%wt Al e 23%wt Al à liga comercial.

Tabela 1. Composição química da liga a base de níquel. Valores fornecidos pelo fabricante

| | Ni | Mo | Cr | Fe | W | Co | C | Mn | P | S | Si |
|-----|-------|----|------|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| %wt | 53,48 | 17 | 16,5 | 5,5 | 4,5 | Máx. 2 | 0,1 | 0,9 | 0,4 | 0,3 | 0,9 |

Os parâmetros de deposição dos revestimentos analisados foram baseados em trabalhos anteriores de Graf⁽³⁾ e estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de deposição no PTA

| Descrição | Valores |
|--|---------|
| Gás central (arco piloto) (l/min) | 2 |
| Gás de proteção (l/min) | 12 |
| Gás de carregamento (l/min) | 2,5 |
| Distância entre tocha e substrato (mm) | 7 |
| Intensidade de corrente (A) | 150 |
| Velocidade de deslocamento (cm/min) | 10 |

Além disso, outro parâmetro a ser considerado é taxa de alimentação do pó a qual foi mantida fixa em termos de volume. O efeito da exposição à alta temperatura foi avaliado inicialmente por testes de microdureza, onde se realizaram 10 impressões para cada condição, permitindo o cálculo de um valor significativo para a dureza através da média destas medidas. Para efeitos comparativos, revestimentos na condição como depositado também foram avaliados. Alterações na microestrutura

foram analisadas recorrendo-se a microscopia ótica e eletrônica de varredura.

Os revestimentos foram expostos às temperaturas de 600°C, 900°C e 1200°C, por períodos de tempo de 15min, 30min e 45 min, 1h, 1h e 30min, 2h, 4h, 6h, 8h e 10h.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Figura 2 apresenta os valores médios de microdureza medidos no cordão do revestimento para diferentes proporções de alumínio adicionadas a liga Hastelloy C e na condição como depositado.

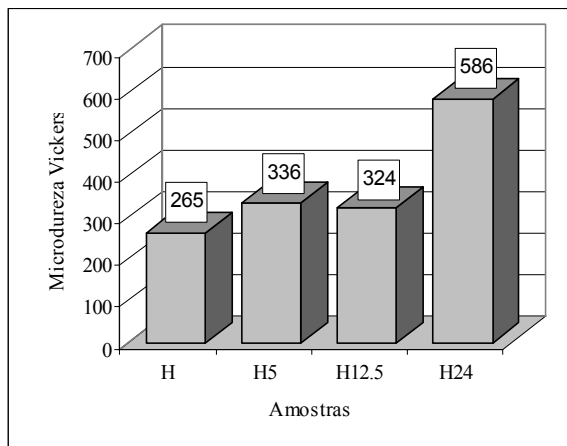


Figura 2. Microdurezas obtidas nos cordões como depositados

A variação de microdureza entre o revestimento da liga original e os que foram adicionados de 5 e 12,4%wt Al não foi tão significativo quanto à adição de 23%wt Al. Isto pode ser atribuído a um endurecimento por solução sólida quando da adição de 5 e 12,4%wt Al e a alguma alteração mais significativa na estrutura após a adição de 23%wt Al.

4.1. Exposição à Alta Temperatura

Com os ensaios de exposição à alta temperatura, foi possível avaliar a variação da dureza em função do tempo para as diferentes temperaturas de teste. Este procedimento de “envelhecimento acelerado” foi desenvolvido anteriormente, conforme descrito por Graf⁽¹⁾.

Primeiramente, pode-se observar através da Figura 3 que o revestimento sem adição de alumínio tende a ser estável pelo comportamento aparentemente constante em temperaturas de 600 e 900°C.

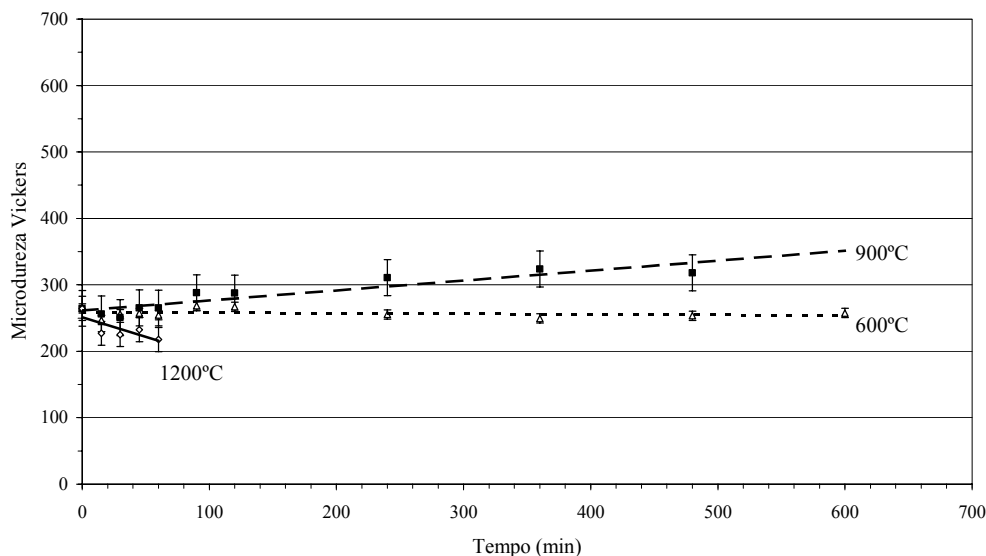


Figura 3. Efeito da exposição à alta temperatura no revestimento da liga de níquel original

Depois de acrescentado 5%wt Al a liga, a dureza medida apresentou maiores valores do que o revestimento que utilizou a liga original inclusive para 1200°C, como apresentado na Figura 4.

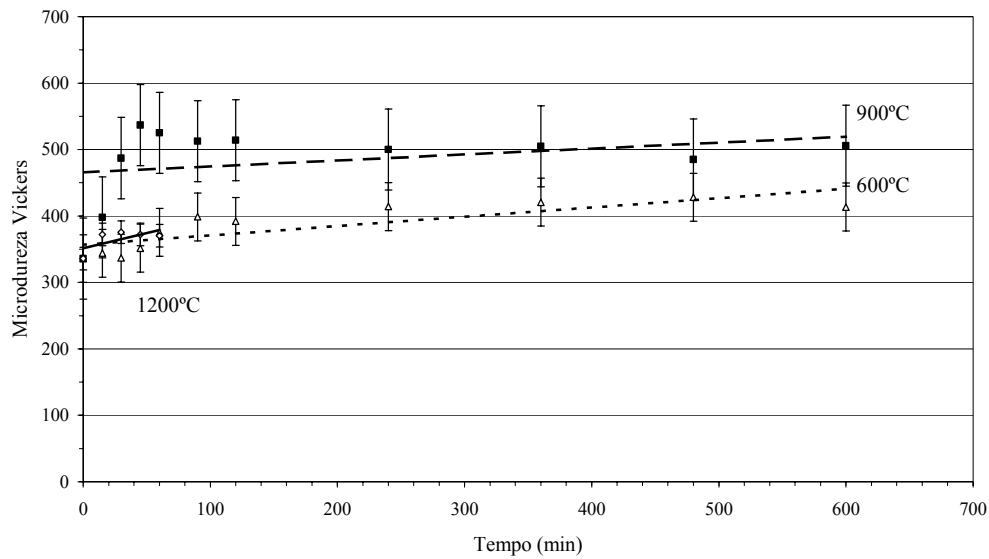


Figura 4. Efeito da exposição à alta temperatura no revestimento da liga de níquel original adicionada em 5%wt Al

E, de acordo com a Figura 5, os resultados encontrados demonstram que os revestimentos adicionados em 12,4%wt Al possuem, também, a capacidade de se tornarem estáveis a altas temperaturas, como demonstra a constância dos valores de dureza medidos após diferentes intervalos de tempo de exposição e a cada temperatura.

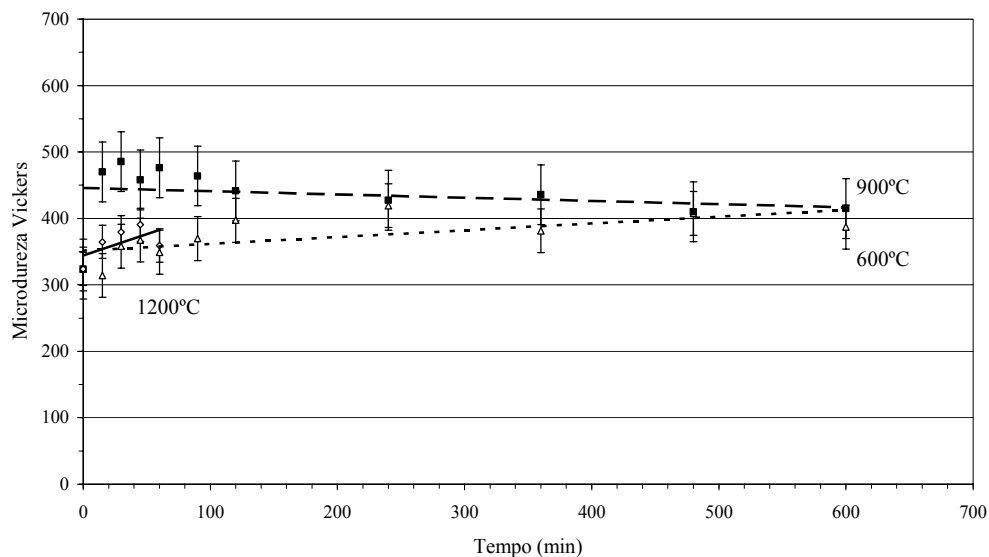


Figura 5. Efeito da exposição à alta temperatura no revestimento da liga de níquel original adicionada em 12,4%wt Al

Para o revestimento obtido com a liga de níquel acrescentado de 23%wt Al (ver Figura 6), observou-se uma alteração de dureza em função da temperatura de teste. De fato, para a temperatura de 600°C verifica-se um aumento de dureza em relação aos demais revestimentos.

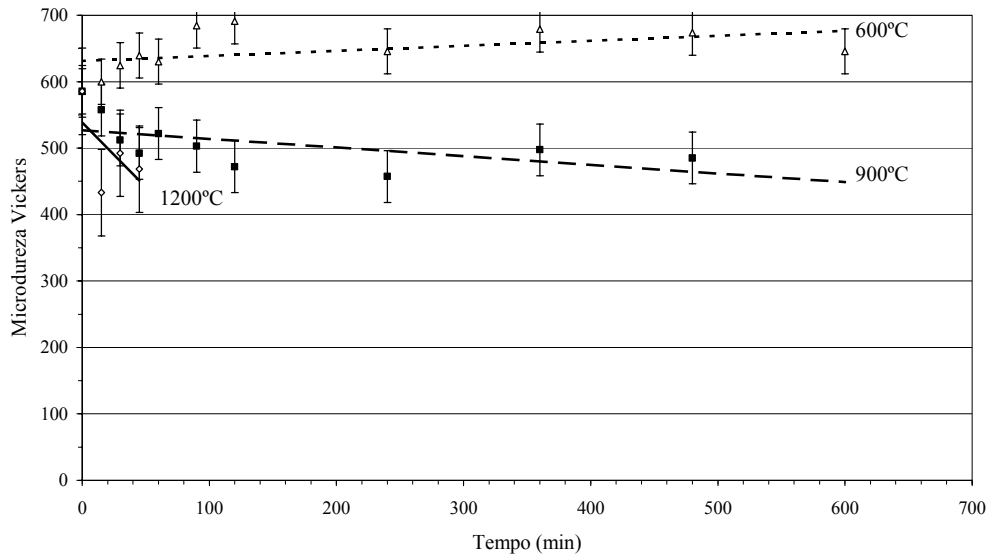


Figura 6. Efeito da exposição à alta temperatura no revestimento da liga de níquel original adicionada em 23%wt Al

4.2. Análise de Microestrutura

Melhor entendimento dos resultados anteriores pode ser obtido pela análise de microestrutura. Variações na microestrutura na condição como depositado já foram discutidas e analisadas por Almeida⁽²⁾. Para os revestimentos com adição de alumínio observa-se que na temperatura de 900°C surge uma nova fase de precipitados a qual pode ser responsável pela variação nos valores de dureza medidos.

A 1200°C, uma queda de dureza pode ser atribuída à solubilização de precipitados, conforme ilustra a Figura 7, 8, 9 e 10.

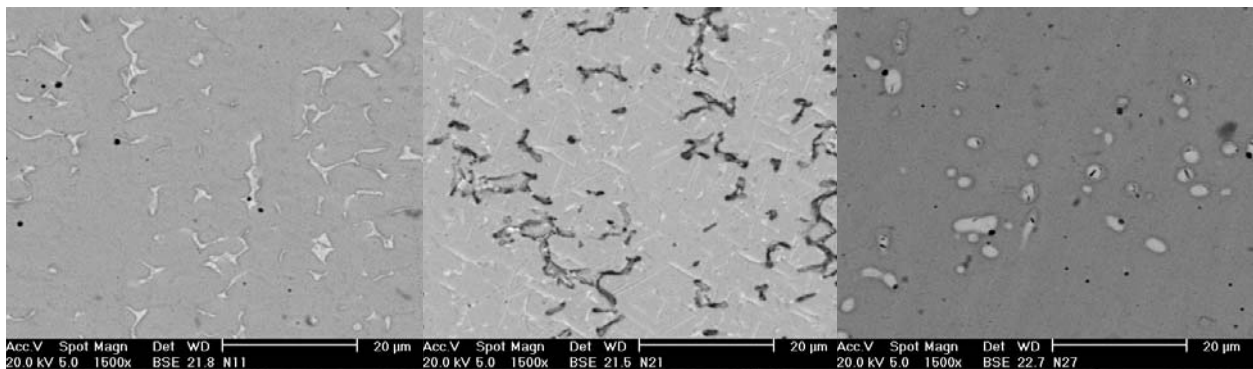


Figura 7. Microestruturas do revestimento original a 600°C/10h, 900°C/10h e 1200°C/2h

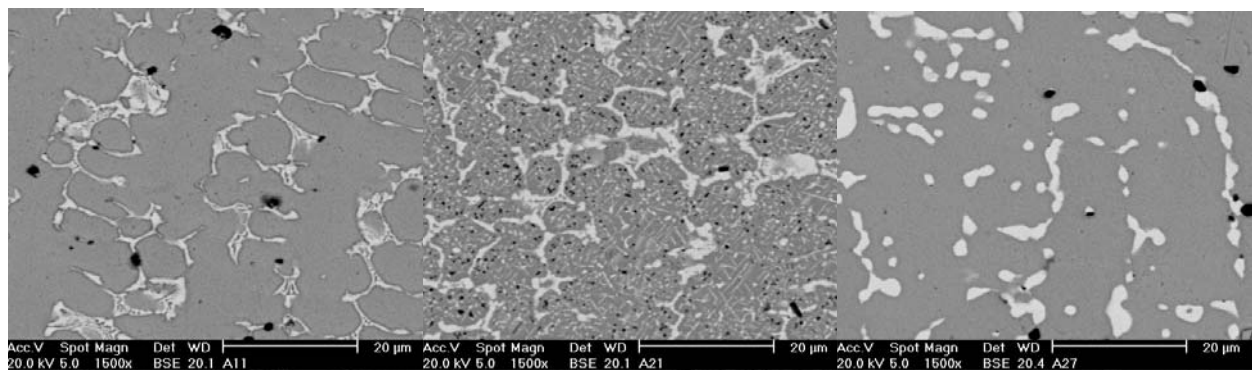


Figura 8. Microestruturas do revestimento original adicionado em 5%wt Al a 600°C/10h, 900°C/10h e 1200°C/2h

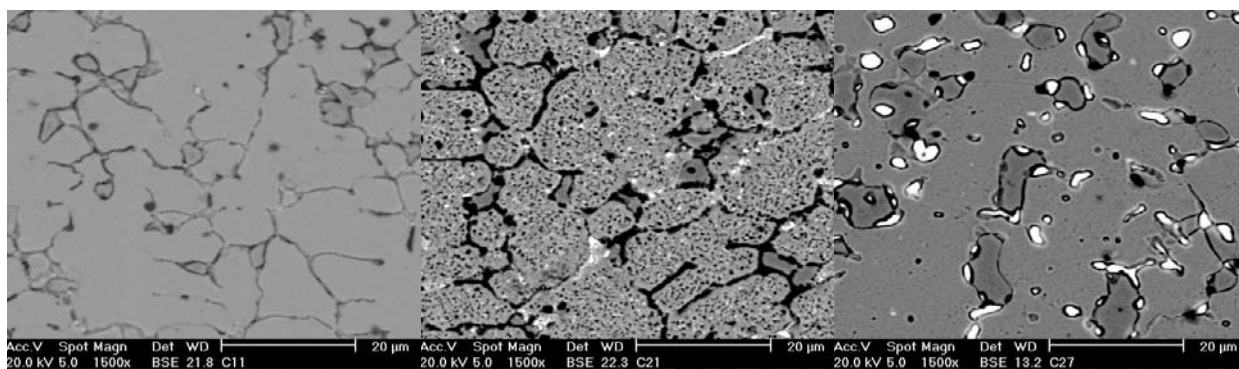


Figura 9. Microestruturas do revestimento original adicionado em 12,4%wt Al a 600°C/10h, 900°C/10 e 1200°C/2h

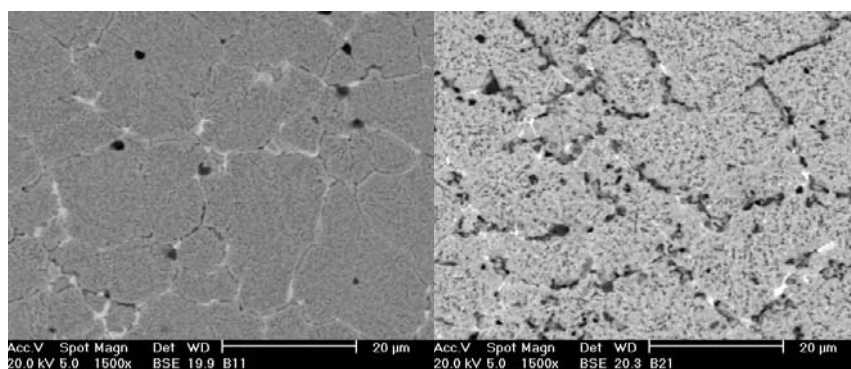


Figura 10. Microestruturas do revestimento original adicionado em 23%wt Al a 600°C/10h e 900°C/10

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a adição de alumínio à liga da família Hastelloy C contribui para um aumento de sua dureza a temperatura ambiente e para uma maior estabilidade a alta temperatura.

6. AGRADECIMENTOS

Este artigo conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, com recursos financeiros disponibilizados através do PRH-24. Os autores agradecem a professores, funcionários e alunos do Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais (LaMaTS), a empresa Deloro Stellite e de todos que ajudaram para a concretização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

1. GRAF, K. **Estabilidade a alta temperatura de revestimentos de Hastelloy C depositados por PTA**. 2004. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
2. ALMEIDA, V.A.B. **Desenvolvimento in-situ de intermetálicos Ni/Al**. 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
3. GRAF, K.; KUWABARA, E.Y.; d'OLIVEIRA, A.S.C.M. Plasma transferred arc hardfacing with a Ni-based alloy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, THEIR PROCESSES AND APPLICATIONS, 2002, Munich.

HIGH TEMPERATURE STABILITY EVALUATION OF INTERMETALLIC REINFORCED COATINGS

Ana Sofia C. M. d'Oliveira

Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, CEP 81531-990, Caixa Postal 19011
sofmat@ufpr.br

Douglas A. Otto

Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, CEP 81531-990, Caixa Postal 19011
dougotto@hotmail.com

***Abstract.** The processing of Brazilian crude oil requires more rigid control to the equipments where it is processed. This is due to the more aggressivity of the national crude and to the higher temperatures required for processing. These features launch several technical challenges among which is the development of new materials that are adequate to the processing demands allowing for longer services life and better competitiveness. In-situ intermetallic reinforced alloy development by Plasma Transferred Arc hardfacing has been shown to be an important deal to answers to the new processing demands. This continues the previous development and evaluates the high stability of intermetallics Ni/Al reinforced Ni based alloy coatings. Deposits were done using an atomized Ni based alloy modified by Al additions (5%, 12,4% and 23%). High temperature stability was evaluated by exposing coatings to 600°C, 900°C and 1200°C and for different time intervals that varied between 15 min and 10 h. It is aimed, in a subsequent stage of this research based on the inverse relationship of time and temperature, to predict service life of components that operate at temperature in the range of 500°C and 700°C. Results showed that the richer Al deposit exhibited the higher measured hardness at room temperature and after high temperature exposure. Regarding the temperature range tested, at 600°C all deposits can be considered stable reflected a constant hardness, as temperature increased, modified coatings exhibited superior characteristics from those produced with the original alloy. Coatings characterization was done by microhardness evaluation and microstructure analyses through optical and scanning electronic microscopy before and after high temperature exposure.*

***Keywords:** intermetallic alloys, high temperatures, plasma transferred arc, petroleum industry, coat hardfacing.*