

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

ENG02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS RESISTENTES A
CARBURIZAÇÃO E METAL DUSTING PARA USO EM FORNOS DE
PIRÓLISE**

Antonio Shigueaki Takimi

0349/96-2

Professor Orientador: Carlos Pérez Bergmann

Maio de 2002

ÍNDICE

X. RESUMO	3
XX. ABSTRACT	4
1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO DE COQUE	6
2.1.1. MECANISMO HETEROGÊNEO CATALÍTICO	6
2.1.2. MECANISMO HETEROGÊNEO NÃO-CATALÍTICO	7
2.1.3. MECANISMO HOMOGÊNEO NÃO-CATALÍTICO	10
2.2. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO EM ATMOSFERA CARBURIZANTE	11
2.2.1. CARBURIZAÇÃO	11
2.2.2. METAL DUSTING	14
2.3. DECOQUE	17
2.4. MECANISMOS DE PROTEÇÃO	17
2.5. LIGAS NiCrAl, SUPERLIGAS MCrAlY E INTERMETÁLICOS	20
2.6. ASPERSÃO TÉRMICA	25
2.6.1 EQUIPAMENTOS E PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5. CONCLUSÕES	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

O craqueamento térmico de hidrocarbonetos é o mais utilizado processo industrial para a produção de olefinas. Neste processo, hidrocarbonetos de maior peso molecular (~C14) são misturados com vapor d'água e aquecidos dentro de fornos tubulares, a temperaturas acima de 850°C. As moléculas destes hidrocarbonetos são quebradas e reorganizadas em alquenos de menor peso molecular (etileno, propileno, butadieno, tolueno, xilenos, entre outros).

A natureza agressiva deste ambiente, a alta temperatura e as tensões mecânicas experimentadas pelos tubos dos fornos impõem o uso de ligas de alta performance (HP40, HPX, HK40) em sua construção. Além disso, uma característica inerente deste processo é a deposição de coque no interior dos tubos, provocando a diminuição do diâmetro interno do tubo, queda de pressão e redução do fluxo de calor, levando a uma diminuição da eficiência do processo.

Apesar do excelente comportamento em altas temperaturas, as ligas de alta performance sofrem carburização quando expostas a atmosferas contendo carbono, diminuindo a ductilidade e tenacidade do material, levando a falha prematura dos tubos.

Neste trabalho, foram desenvolvidos e analisados revestimentos metálicos formadores de óxidos com o objetivo de impedir a difusão de carbono para o interior da liga HP40 e impedir a sua degradação por carburização, além de reduzir a formação de coque no interior dos tubos. Foram analisados revestimentos baseados em intermetálicos do sistema Ni-Al e revestimentos difundidos de Al 99,5% por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com EDS e ensaios de carburização acelerados em laboratório.

Os resultados mostram que revestimentos difundidos de Al 99,5% formam uma barreira eficaz contra a difusão de carbono, atribuída à formação de uma fina película de Al_2O_3 na superfície do metal. Revestimentos intermetálicos não promoveram proteção contra carburização.

ABSTRACT

Steam cracking is the most used industrial process to olefins production. In this process, higher molecular weight hydrocarbons (~C14) are mixed with water vapor and heated in tubular furnaces, at temperatures higher than 850°C. The hydrocarbons molecules are cracked and reorganized in lower molecular weight olefins (ethylene, propylene, butadiene, toluene, xylene, others).

The aggressive nature of this environment, elevated temperatures and mechanical stress experimented by tube furnace imposed the use of high performance alloys (HP40, HPX, HK40). In addition, coke deposition in internal diameter (ID) surface is a inherent characteristic of process, leading to a ID, pressure and heat flux reduction, lowering the process efficiency.

Despite their excellent high temperature behavior, high performance alloys suffer carburization when exposed to carbon-containing atmospheres, lowering the toughness and ductility and leading to premature failure of tubes.

In this work, oxide-forming metallic coatings were developed and analyzed to inhibit carbon diffusion to HP40 alloy and prevent your degradation, moreover reduce coke deposition in ID surface of tubes. Were analyzed Ni-Al intermetallic based coating and diffusion coating of 99,5% Al trough optical microscopy, scanning electron microscopy with EDS and accelerated carburization tests in laboratory.

The results show that diffusion coating of 99,5% Al constitute a efficient barrier to carbon diffusion, attributed to Al_2O_3 thin film formation in metal surface. Intermetallic coating does not promote carburization protection.

1. INTRODUÇÃO

O craqueamento é o mais importante processo industrial para a conversão de frações de hidrocarbonetos em olefinas. Ele envolve a conversão de hidrocarbonetos na presença de vapor, passando esta mistura de gases através de um forno de pirólise, aquecido por radiação a temperaturas elevadas. A natureza corrosiva deste ambiente, a alta temperatura e a tensão mecânica experimentada pelos tubos de fornos de pirólise, impõe o uso de ligas de alta *performance* em sua construção [1]. Nos últimos anos, a escolha de ligas para a aplicação em fornos de pirólise tem recaído sobre os aços austeníticos HP. Estas ligas contêm nominalmente 25% em peso de cromo (boa resistência a corrosão) e 35 % em peso de níquel (alta resistência à fluência), e são freqüentemente estabilizadas com nióbio. Ligas de níquel com 25 % de cromo ou mais são mais resistentes ao *metal dusting* e além disto, quanto maior a quantidade de níquel na liga, menor é a difusividade do carbono e maior é a difusividade do cromo para a formação da camada de óxido superficial [2].

Apesar do excelente comportamento a altas temperaturas, tais ligas sofrem carburização quando expostas a atmosferas contendo carbono. O carbono pode se dissolver na liga levando a formação de carbetos precipitados internos, que no caso de ligas de níquel, estes carbetos são altamente instáveis e ocorre a desestabilização da liga. Isto pode causar degradação de propriedades químicas e mecânicas da liga, levando a falha prematura dos tubos [3]. Além de contribuir para a carburização, o coque depositado sobre a superfície dos tubos é indesejável em vários outros aspectos pois representa a diminuição do diâmetro interno do tubo, queda de pressão interna, diminuição de fluxo de calor, levando a redução da eficiência do processo. Em adição, pode ocorrer o superaquecimento em pontos localizados na superfície dos tubos, levando a degradação do aço.

A taxa de formação de coque sobre a superfície da liga é governado por um grande número de fatores e um dos mais importantes é a atividade catalítica dos elementos de liga, que é por si mesma função da própria composição. Dependendo da concentração de níquel na liga pode ocorrer a catálise da deposição de coque, enquanto que cobre, por exemplo, não exerce nenhuma atividade catalítica [4]. Na prática, o problema do

crescimento de coque em tubos de pirólise é amenizado pelo processo periódico de decoque, ou seja, pela passagem de vapor e/ou ar a alta temperatura para gaseificar o coque. Isto resulta em um processo caro de *down-time* e induz a tensões devido aos cíclicos térmicos.

Dois tipos de coque têm sido identificados em depósitos carbonáceos retirados de tubos. Na camada mais externa encontra-se uma mistura de carbono grafite e amorfo, resultante principalmente da decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos. Na camada mais interna, observa-se a presença de aglomerados de partículas finas (cristalitos) e impurezas metálicas. Estes cristalitos são constituídos de grafite, resultante da reação heterogênea catalisada pelos constituintes do aço, tais como o ferro e o níquel [5].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO DE COQUE

Existem dois principais mecanismos de deposição de coque nas paredes internas dos tubos de craqueamento. O primeiro, envolve reações heterogêneas por rotas catalíticas a temperaturas mais baixas, formando o carbono filamentososo ou catalítico. Já o segundo, envolve reações heterogêneas por rotas não-catalíticas, formando o carbono pirolítico.

O mecanismo aqui exposto foi desenvolvido por Froment *et al.* [5] para a formação de coque durante o craqueamento de nafta. O craqueamento de outros hidrocarbonetos como etano apresentam mecanismos ligeiramente diferentes dos expostos abaixo.

2.1.1. MECANISMO HETEROGÊNEO CATALÍTICO

A fase inicial da deposição do carbono pelo mecanismo heterogêneo catalítico é a formação de uma rede porosa de coque filamentososo catalisado por partículas de níquel e de ferro, formados pela desintegração da liga de níquel a partir da falha da camada de óxido de cromo (*metal dusting*). Esta etapa envolve quimisorção, difusão e precipitação do

carbono. Por quimisorção, espécies da fase gasosa formam um complexo metal-hidrocarboneto sobre grãos de níquel na parede interna do tubo. Após, o complexo formado se decompõe em material carbonáceo que fica sobre a superfície metálica. Este carbono pode difundir e precipitar no contorno de grão, aumentando as tensões nesta região e permitindo que cristalitos de níquel sejam removidos da superfície. A força motriz para a difusão é a diferença na atividade termodinâmica entre o carbono na superfície do metal e no contorno de grão, sendo que a difusão é a etapa determinante do processo. À medida que mais carbono se deposita e conseqüentemente mais níquel é removido, mais filamentos são formados com partículas metálicas em sua ponta. Segundo a literatura [6], o coque formado em um reator industrial de craqueamento de nafta tipicamente apresenta-se como uma rede densa de filamentos de 2 e 5 μm de diâmetro e entre 20 μm e 1 mm de comprimento.

A taxa de deposição de coque nesta etapa inicial é muito alta. Em um reator do tipo eletrobalança, taxas de deposição iniciais de mais de 50 $\text{g/m}^2\text{h}$ tem sido observadas no craqueamento térmico de etano a 810°C. Após 15 minutos, entretanto, a taxa de formação de coque diminui, para atingir um valor assintótico de menos de 10 $\text{g/m}^2\text{h}$.

A estrutura do coque filamentoso é grafitica, o que implica na passagem para uma estrutura aromática via condensação e dehidrogenação de hidrocarbonetos.

2.1.2. MECANISMO HETEROGÊNEO NÃO-CATALÍTICO

Este mecanismo é o mais importante na formação do coque. A quantidade de filamentos aumenta originando uma estrutura porosa contendo vários defeitos que atuam como sítios ativos para a deposição de carbono via mecanismo heterogêneo não-catalítico. Por este mecanismo, o coque em contato com a fase gasosa origina uma série de camadas discretas e sucessivas através da reação de sítios ativos sobre o metal e precursores formados de moléculas aromáticas e compostos insaturados.

Na interface gás/coque a camada poliaromática não está completamente desidrogenada. Nesta superfície reações de abstração de hidrogênio por radicais livres da fase gasosa pode ocorrer. Hidrogênio, radicais metila e etila são as espécies mais ativas. Como conseqüência, a concentração dos sítios ativos na superfície do coque torna-se

função da composição da fase gasosa. Isto explica as observações experimentais que mostram que precursores que geram mais radicais ativos também produzem mais coque.

Nas posições dos radicais livres na superfície do coque, certas moléculas em fase gasosa (precursores do coque) reagem via mecanismos de adição. Todas moléculas insaturadas da fase gasosa são precursores potenciais. Na Figura 1, um exemplo das seqüências da reação estão mostradas tendo como precursor o 1-hexeno.

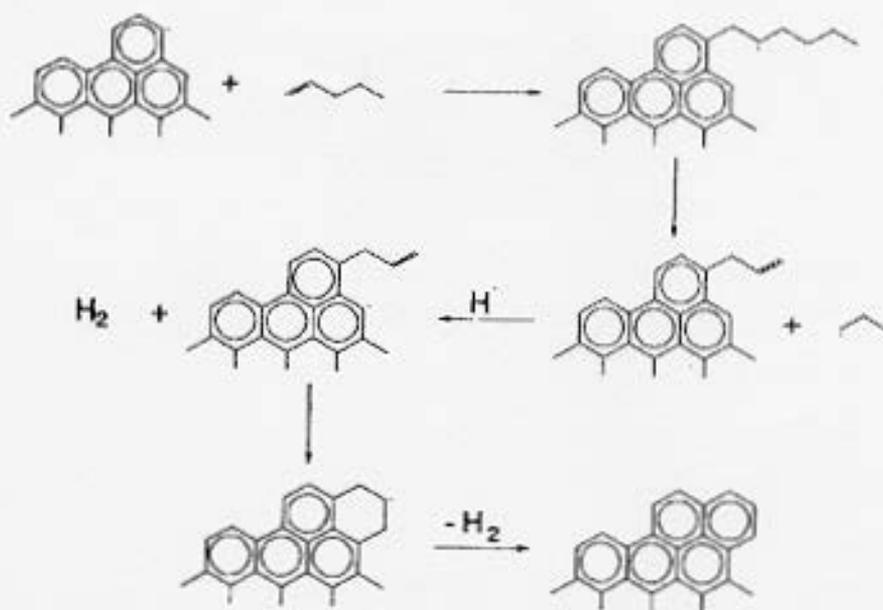


Figura 1 – Crescimento da camada de carbono [5]

A longa cadeia alifática lateral desta molécula está sujeita a decomposição. A parte remanescente da molécula reage em poucas etapas com a estrutura de anéis aromáticos, nas quais as reações de desidrogenação se processam muito rapidamente. Deste modo a estrutura aromática continua a crescer favoravelmente e os sítios de radicais livres na superfície do coque são regenerados por posterior abstração de hidrogênio.

Este mecanismo explica a formação de um depósito constituído de camadas grafíticas contendo átomos de carbono com hibridização sp². O conteúdo de hidrogênio do depósito é muito baixo, que concorda com as observações industriais. Várias outras seqüências de reação, por exemplo como mostrado na Figura 2, produzindo estruturas grafíticas cruzadas. O cross-linking das camadas aromáticas explica como as amostras de

camadas de coque de fornos industriais são extremamente duras e difíceis de serem perfuradas.

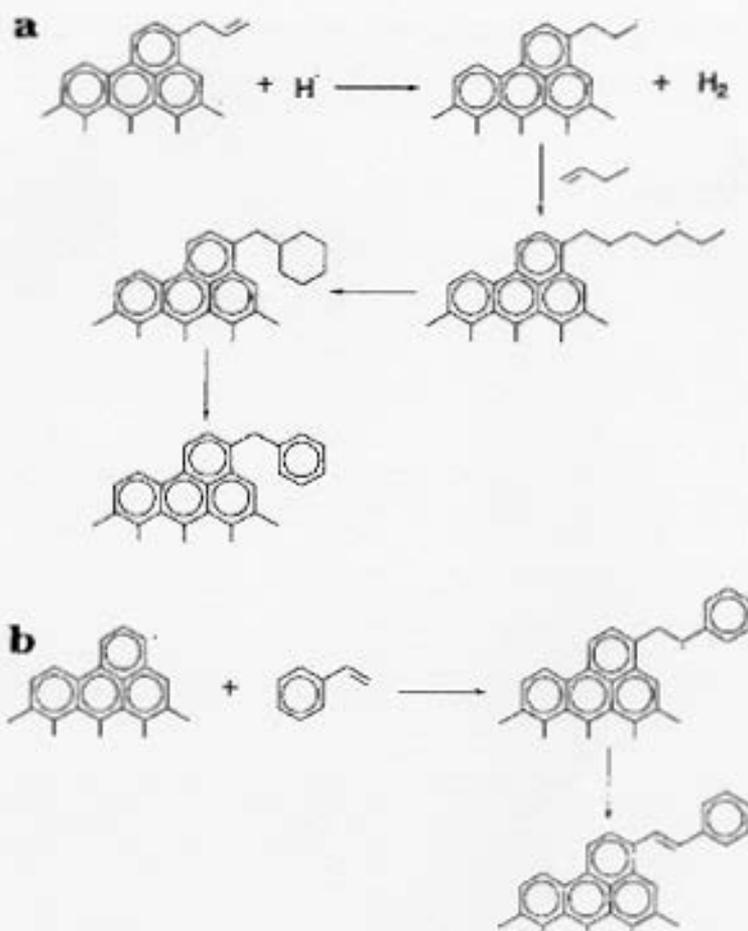


Figura 2 – a) Cross-linking com carbono sp^3 e b) cross-linking com carbono sp^2 . [5]

Está claro que o número de reações possíveis é extremamente grande. Todas moléculas da fase gasosa são a princípio potenciais precursores de formação de coque. Desde que o número de espécies na mistura reacional é muito grande, especialmente quando há o craqueamento de precursores líquidos, é impossível levar em conta todas estas reações no desenvolvimento de um modelo que descreva a formação do coque.

Radicais livres contribuem para a formação de coque por reações de terminação com os macro radicais do coque. Esta contribuição é de pouca importância, de qualquer forma, como está livre de uma comparação à concentração de radicais livres na mistura

reacional (tipicamente 10^{-6} a 10^{-3} %wt) com o coque formado, que é da ordem de 0,1%wt. Radicais livres atuam principalmente nas reações de abstração de hidrogênio.

A quantidade de coque formado depende do material base, ou seja, da sua composição, das condições operacionais aplicadas durante o craqueamento, do decoque e também do tipo e composição do hidrocarboneto. Kopinke et al. [31] determinaram experimentalmente uma escala para a tendência de formar coque a partir de radiotraçadores (^{14}C). Acetileno, antracenos, naftênicos cíclicos e aromáticos exibem uma alta tendência para a formação do coque. O etileno, apesar de não ser o mais reativo, contribui significativamente pois está presente em alta concentração. Sob idênticas condições, etano origina mais coque do que propano ou n-butano. No craqueamento de etano, radicais hidrogênio, metila, vinila e etila são significativos pois são radicais pequenos e, portanto, mais ativos para a formação do coque. No craqueamento de cadeias parafínicas longas, radicais alila são formados e estes radicais são mais estáveis e conseqüentemente menos reativos. Cargas contendo iso-parafinas originam mais coque que a correspondente carga parafínica. Em função disto, também ocorre uma diferenciação quanto à quantidade de coque formado quando a nafta contém mais alifáticos do que aromáticos, sendo menor no último caso.

2.1.3. MECANISMO HOMOGÊNEO NÃO-CATALÍTICO

Este terceiro mecanismo implica na formação de um aromático polinuclear na fase gasosa via reações de radicais livres. Estas grandes moléculas crescem na fase gasosa para formar gotas de piche que podem estar líquidas ou eventualmente sólidas nas condições em que se encontra o forno. Parte das gotas atingem as paredes do tubo. Algumas ricocheteiam na fase gasosa, mas é mais provável que elas fiquem aderidas à superfície do forno e sejam incorporadas na camada de coque, já que a superfície externa das gotas não é completamente desidrogenada. Então, as reações de abstração de hidrogênio pelos radicais na fase gasosa são possíveis e a camada de coque pode crescer.

Este mecanismo é considerado importante somente no craqueamento de precursores líquidos pesados ou quando a temperatura excede 900°C .

2.2. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO EM ATMOSFERA CARBURIZANTE

Existem dois processos de degradação do material dos tubos intrinsecamente associados à deposição de coque nos tubos de craqueamento de hidrocarbonetos: Carburização e *Metal Dusting*.

2.2.1. CARBURIZAÇÃO

A carburização é a formação de carbetos internos que ocorre a temperaturas superiores a 700 °C, quando a atividade do carbono na fase metálica ainda é pequena ($a_c < 1$). O carbono difunde para dentro da matriz metálica através de rachaduras e falhas na camada de óxidos formando carbetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 (M-Cr, Fe, Ni) nos contornos de grão, levando a degradação das propriedades mecânicas como a tenacidade e a ductilidade, especialmente em baixas temperaturas. A carburização das paredes internas dos tubos de pirólise também dão origem a trincas devido ao aumento de volume devido a formação dos carbetos internos, podendo levar a falhas catastróficas [3].

Dependendo da pressão parcial de oxigênio e da atividade de carbono na fase gasosa, podemos dividir a ocorrência do fenômeno de carburização em dois casos principais [4]:

CASO 1: A atividade de carbono é menor do que 1 ($a_c < 1$) e a pressão parcial de oxigênio é relativamente alta ($P_{O_2} \sim 10^{-20}$ atm)

Se P_{O_2} é maior do que a pressão parcial de equilíbrio para a formação do óxido de cromo ($P_{O_2} \sim 10^{-20}$ atm), uma camada protetora de óxido de cromo é formada. Não há ocorrência de carburização de ligas formadoras de Cr_2O_3 nestas condições. Entretanto, pode ocorrer carburização se o carbono penetrar através dos contornos de grão e porosidades da camada de óxido ou se a camada de óxido falhar (trincar) devido a tensões mecânicas normalmente associadas a diferença de coeficientes de expansão térmica entre o óxido e o metal. Além disso, o Cr_2O_3 não oferece proteção em

temperaturas muito elevadas. Sob condições típicas de pirólise (temperaturas superiores a 1050°C) o equilíbrio termodinâmico favorece a transformação de Cr_2O_3 em Cr_2C_3 .

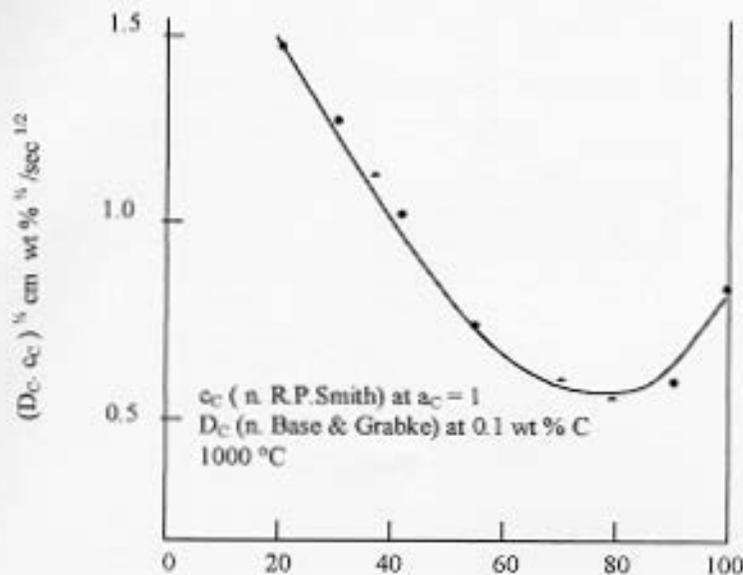
Existe ainda a possibilidade de o Cr_2O_3 sofrer evaporação em altas temperaturas em atmosferas contendo vapor d'água. Na presença de oxigênio e vapor d'água espécies voláteis de $\text{CrO}_2(\text{OH})$ são formados também. A evaporação do Cr_2O_3 ocorre segundo a reação $\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{3}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_{3(\text{g})}$

A evaporação do Cr_2O_3 não ocorre durante a pirólise dos hidrocarbonetos, mas pode ocorrer durante o decoque.

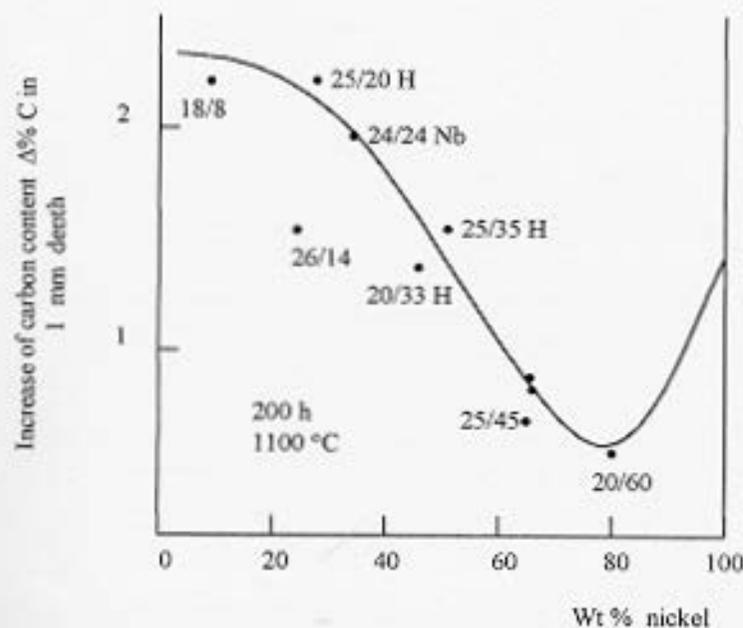
CASO 2: A atividade de carbono é menor do que 1 ($a_c < 1$) e a pressão parcial de oxigênio é baixa ($P_{\text{O}_2} < 10^{-20}$ atm)

Se a atividade de carbono é inferior a unidade mas a pressão parcial de oxigênio é menor do que a pressão parcial de equilíbrio para a formação de Cr_2O_3 , a camada protetora de óxido não se forma e o carbono pode penetrar no material sem qualquer restrição. A taxa de carburização depende somente da difusividade de carbono no material e da solubilidade do carbono no mesmo.

A difusividade e solubilidade de carbono depende da composição da matriz metálica após a precipitação de carbeto de cromo, isto é, na liga Fe-Ni remanescente. O produto $D_c \cdot C_c$ mostra um mínimo para $\text{Ni/Fe} = 4/1$. Para temperaturas superiores a $1050-1100^{\circ}\text{C}$ e atividade de carbono igual a unidade ($a_c = 1$), a carburização depende da difusividade e solubilidade do C e diminui com o aumento de Ni em ligas de alta temperatura até um mínimo de $a_{\text{Ni/Fe}} = 4/1$. A alta resistência a carburização de ligas de Ni comparada as ligas de Fe está na baixa solubilidade e coeficiente de difusão do carbono nas ligas de alto Ni. A difusão do C é mínima em Ni-Fe quando o teor de níquel é de 80% (Figura 3)



a)



b)

Figura 3 - Quantidade de carbono depositado em função do teor de níquel (em relação ao teor de Fe-Ni no aço). a) raiz quadrada da difusividade do carbono x solubilidade do carbono, o qual determina a velocidade de difusão do carbono no caso de óxidos não protetores, b) dados de testes de carburização com vários aços Cr-Ni a 1100 °C, aumento do teor de carbono em 1 mm de espessura após 200 h [3].

A progressiva carburização leva a deterioração das propriedades mecânicas do material dos tubos devido a formação dos carbeto internos. Além disso, a formação de carbeto de cromo leva a uma diminuição da quantidade de cromo livre disponível para a formação da camada protetora de óxido, acelerando o processo de deterioração e diminuindo a resistência à fluência do material.

2.2.2. METAL DUSTING

O *metal dusting* é o fenômeno de desintegração de metais e ligas em uma "névoa" de grafite e finas partículas metálicas, e dependendo do material também podemos encontrar óxido e carbeto dispersos na névoa. Em materiais formadores de óxidos protetores, o fenômeno inicia-se localizadamente e leva a formação de pits e buracos, muito semelhante à corrosão por pits.

O *metal dusting* ocorre para atividades de carbono maiores do que a unidade ($a_c > 1$) na fase gasosa em contato com a superfície metálica. Nestas condições existe uma forte tendência para a formação de grafite ($a_c=1$ em equilíbrio com grafite), o que leva a desintegração do metal tanto via formação intermediária de carbeto instáveis em aços de baixa liga, ou por crescimento interno de grafite como no caso de ligas à base de níquel e de cobalto [7].

O fenômeno de metal dusting ocorre basicamente em 5 etapas descritas abaixo, para ligas de alto cromo (e.g. HP alloys), e esquematizada na Figura 4.

- formação de defeitos no filme de óxido, permitindo a passagem de carbono da atmosfera carburizante e dissolução na fase metálica;
- o carbono dissolvido difunde e provoca a precipitação de carbeto estáveis, principalmente $M_{23}C_6$;
- após a precipitação dos carbeto, a concentração de carbono e a atividade elevam-se para valores de $a_c > 1$, então
- dependendo da composição da matriz a desitegração do material é iniciada, através da formação de carbeto instáveis no caso de aços com baixo Ni ou por crescimento direto de grafite para aços com alto Ni e ligas a base de Ni;

e) as partículas metálicas geradas pela desintegração do metal base atuam como catalisador para a deposição de carbono e coque filamentosos surge do pit formado.

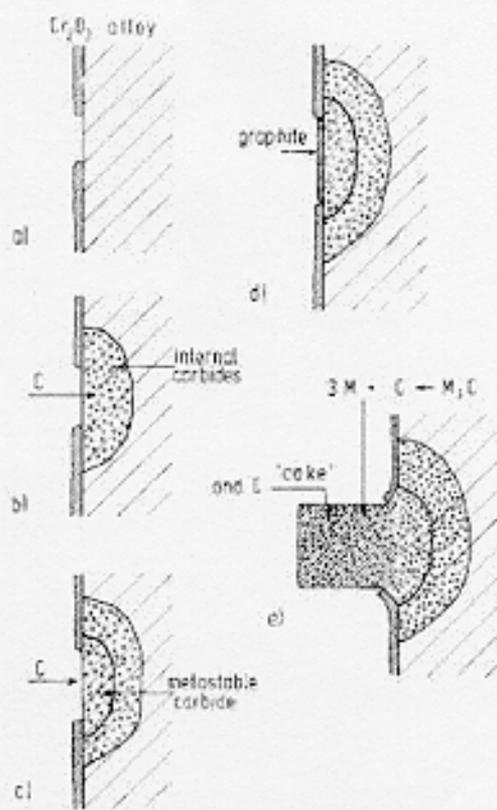


Figura 4 – Etapas do processo de metal dusting [7]

Os filamentos de carbono crescem do resultado de reações heterogêneas catalisados por Fe ou Ni metálico. O mais provável mecanismo (Figura 5) envolve a difusão de carbono através da parte mais quente das partículas do catalisador (no caso, grãos da ligas metálicas) na qual ocorre a degradação do hidrocarboneto, para a parte mais fria, onde ocorre a precipitação. O excesso de carbono acumulado na partícula exposta por difusão superficial pela periferia das partículas para formar uma película externa no filamento. A precipitação seqüencial provoca o crescimento do filamento [6]. A morfologia dos filamentos pode ser observada na Figura 6.

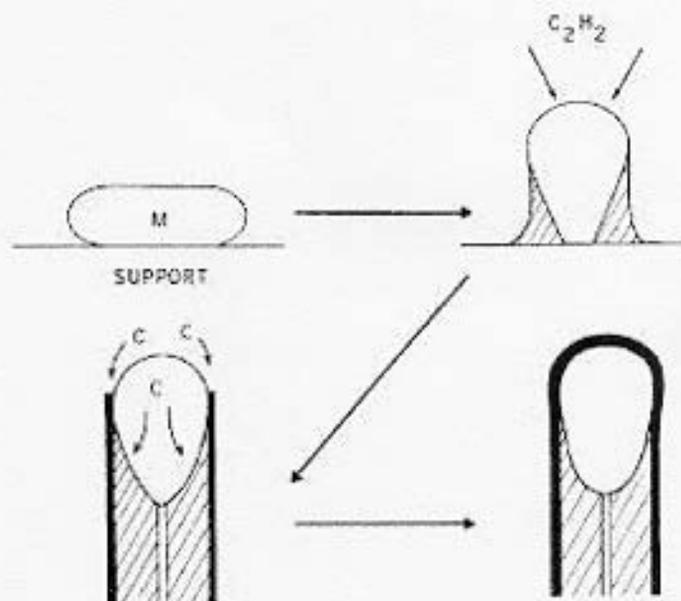


Figura 5 – Mecanismo provável da formação e crescimento dos filamentos [6]

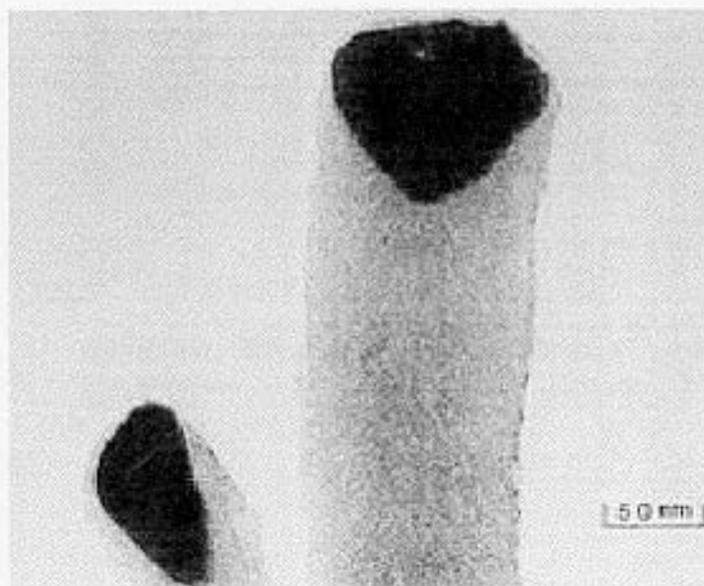


Figura 6 – Morfologia dos filamentos formados durante a pirólise de nafta em fornos de etileno [6]

2.3. DECOQUE

O decoque (decoking, em inglês) é um processo periódico de remoção do coque formado internamente nos tubos de pirólise durante o craqueamento térmico dos hidrocarbonetos. Ele consiste na injeção de vapor d'água e ar no interior dos tubos, em temperaturas da ordem de 600-800°C com a finalidade de oxidar o coque depositado. Este procedimento é repetido toda vez que se é observado uma diminuição da pressão e fluxo do sistema, causado pela diminuição do diâmetro útil dos tubos de pirólise pelo depósito de coque.

Foi observado experimentalmente que após o decoque, a quantidade de coque catalítico aumenta durante o próximo processo de craqueamento, sendo que esta característica foi atribuída à superfície oxidada dos tubos após o decoque e de regiões carbonetadas. Também se constatou que processos incompletos de decoque contribuem para um aumento na deposição de coque nos próximos processos de craqueamento pois o coque remanescente permite a ancoragem e crescimento do coque pirolítico localmente sobre a superfície, o que pode ocasionar danos pontuais ao metal base pela concentração de carbono enriquecido com partículas de níquel ou de ferro [8].

A remoção do coque com vapor e/ou ar forma uma superfície oxidada de grande área superficial que, seguindo-se a operação de craqueamento, é facilmente reduzida formando pequenos grãos metálicos altamente reativos que atuam como catalisadores da formação de coque. Estas partículas permanecem ativas durante o craqueamento na camada mais externa do coque depositado [8].

A reatividade do coque catalítico e pirolítico é diferente e deve ser levada em consideração durante os processos de decoque.

2.4. MECANISMOS DE PROTEÇÃO

Os mecanismos de proteção contra a formação e deposição de coque no interior nos tubos de pirólise baseiam-se na inibição ou retardamento da formação de coque catalítico, que possui uma taxa de crescimento exponencial, ao passo que a deposição de coque pirolítico possui uma taxa de crescimento linear, e não pode ser evitada, mesmo

utilizando-se superfícies inertes (quartzo e cobre, por exemplo) [9,10]. Este comportamento está ilustrado na Figura 7.

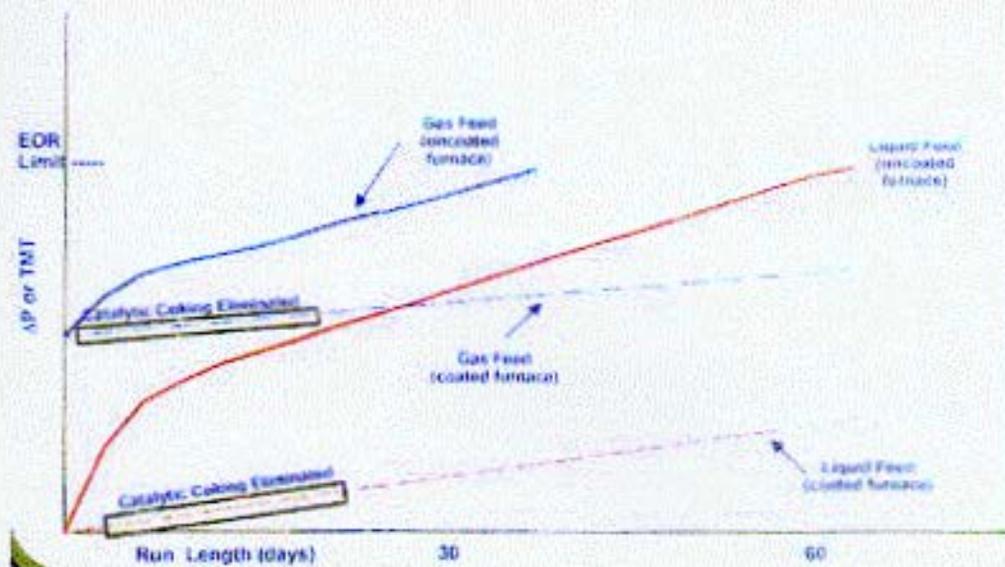


Figura 7 - Deposição de coque em superfície inerte (onde verifica-se a inibição da formação do coque catalítico) e em ligas HP. [10]

A inibição da formação de coque catalítico é conseguida através do impedimento da difusão do carbono para o interior do metal base, inibindo por consequência o fenómeno de carburização e *metal dusting*. A inibição da difusão do carbono para o interior do metal base é conseguida ou através da deposição de um revestimento, ou pela formação de uma camada de óxido protetor através da oxidação seletiva de um dos elementos de liga do metal base, já que a difusividade de carbono através de óxidos é muito pequena [1,3,5, 6,7,10,16,26,53]. Todas as tecnologias de revestimentos protetores atualmente disponíveis no mercado para inibir a formação de coque baseiam-se na formação de um filme de óxido através da oxidação seletiva de um dos seus elementos de liga (principalmente Al, Si ou Ti) ou na deposição de uma fina película de óxido na superfície interna dos tubos de pirólise [26,54].

Outra forma de inibir a formação de coque catalítico é através do emprego de aditivos químicos que suprimem a formação de coque (inibidores). Os inibidores de coque atuam de modo a passivar os sítios cataliticamente ativos no metal através de interações

químicas e/ou a formação de uma fina barreira para isolar fisicamente os sítios metálicos dos precursores do coque, e/ou interferir nas reações dos radicais que levam a formação do coque pirolítico bloqueando os sítios ativos de radicais na superfície [25]. Compostos sulfurados, como os sulfetos (ácido sulfídrico, H_2S), dimetil sulfeto (DMS), dimetil disulfeto (DMDS), mercaptanas, e polisulfetos, tem sido usado convencionalmente como prática industrial para tratar os fornos de pirólise. Compostos sulfurados têm sido geralmente usados para controlar a formação de CO e controlar a formação de coque. Acredita-se que o enxofre forma uma camada passivadora de sulfeto do metal base e que esta camada de sulfeto isola os precursores de coque em fase gasosa dos sítios ativos do metal na superfície, resultando na redução da formação de coque [25].

Os ésteres de fosfato atuam como passivadores sob certas condições. Quando a superfície metálica do forno de pirólise estiver livre de depósitos, o inibidor é introduzido no equipamento em fase vapor misturado com o fluxo de ar, vapor d'água, gás inerte como N_2 , hidrocarbonetos gasosos ou uma mistura destes. Se o inibidor possui alta estabilidade oxidativa, estabilidade hidrolítica e pode estar presente na forma de vapor diluído, o inibidor decompõe-se ou degrada-se em altas temperaturas em um padrão específico quando em contato com a superfície metálica do tubo. Os fragmentos da decomposição unem-se para formar um filme que possui a propriedade de suprimir a formação de coque (na forma de um filme passivador). O inibidor é normalmente injetado como uma mistura juntamente com o fluxo de ar, vapor, gás inerte como N_2 , hidrocarbonetos ou uma mistura destes. A injeção do inibidor pode ser mantida após a introdução da nafta. Além disso, a injeção do inibidor pode ser iniciada e mantida durante a injeção da nafta, sem que haja a necessidade de pré-passivar a superfície do tubo que estará em contato com a nafta.

Um outro tipo de inibidor de formação de coque atua na formação de uma fina camada de coque cataliticamente inativo através do craqueamento de compostos orgânicos como o butadieno e o benzeno. Esta camada de coque inativo atua como uma barreira física para isolar os precursores do coque ativo do contato direto com o sítios ativos na superfície do tubo. Esta tecnologia de inibidores de formação de coque através do craqueamento de hidrocarbonetos aromáticos está descrito na Patente No. 5,733,438 [55].

2.5. LIGAS NiCrAl, SUPERLIGAS MCrAlY e INTERMETÁLICOS

Dentre a vasta gama de materiais passíveis de serem depositados por aspensão térmica, as superligas MCrAlY, os intermetálicos NiAl e FeAl e as ligas de NiCrAl possuem lugar de destaque por serem muito utilizados na indústria aeroespacial na proteção de componentes de motores a jato contra a oxidação em altas temperaturas.

O campo das ligas resistentes a oxidação em altas temperaturas teve o seu grande desenvolvimento advindo da necessidade de se aumentar a eficiência dos motores a jato através do aumento da temperatura máxima de operação. O aumento da temperatura de operação dos motores (sejam eles terrestres, marítimos ou aéreos) exigiu o desenvolvimento de ligas metálicas capazes de resistir aos elevados esforços termomecânicos a que são submetidos os componentes, ao mesmo tempo em que se exigiu maior resistência a oxidação destes materiais.

Todas as ligas resistentes à oxidação em altas temperaturas (800-1300°C) desenvolvem uma finíssima camada de óxido protetor na superfície, que previne a posterior oxidação do metal por possuir um coeficiente de difusão de oxigênio muito baixa. Esta camada de óxido, além de impedir a difusão do oxigênio para a liga, previne também a difusão de outros átomos, como o carbono, podendo ser utilizadas para proteger os tubos dos fornos de pirólise contra carburização e formação de coque catalítico [52].

Na literatura especializada sobre formação de coque, muita ênfase tem sido dada para o desenvolvimento de ligas que possuem como principal elemento de liga o cromo, que possuem excelente resistência a fluência, e que protege o metal base através da sua oxidação e formação de uma camada protetora de Cr_2O_3 . Entretanto, o Cr_2O_3 apresenta problemas quando submetidas a temperaturas superiores a 900°. A camada de óxido cresce muito rapidamente com trincamento intermitente, sofre sublimação e conversão a carboneto em altas temperaturas e trincamento durante ciclos térmicos, expondo o metal base ao meio e permitindo a difusão de carbono para o interior da liga e posterior formação do coque [9]. A Figura 8 ilustra a morfologia de uma superfície oxidada com falha na camada de óxido após oxidação isotérmica prolongada e posterior ciclo térmico brusco [34], e a Figura 9 mostra um detalhe desta superfície.

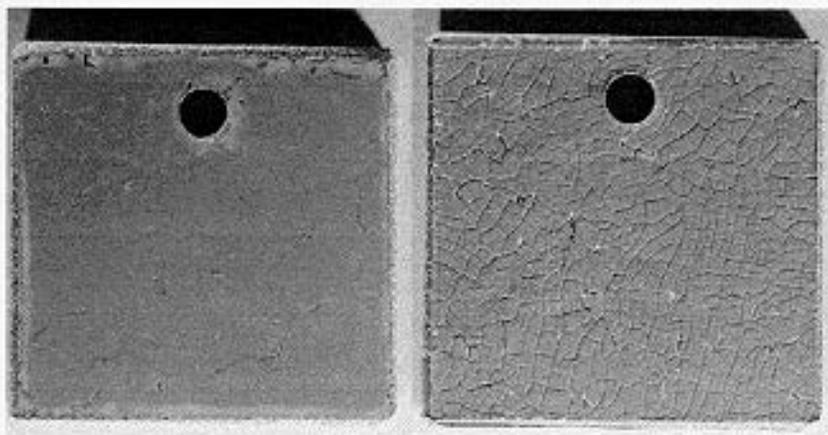


Figura 8 – Aspecto da superfície de uma amostra oxidada e submetida a ciclos térmico bruscos ($500^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [34].

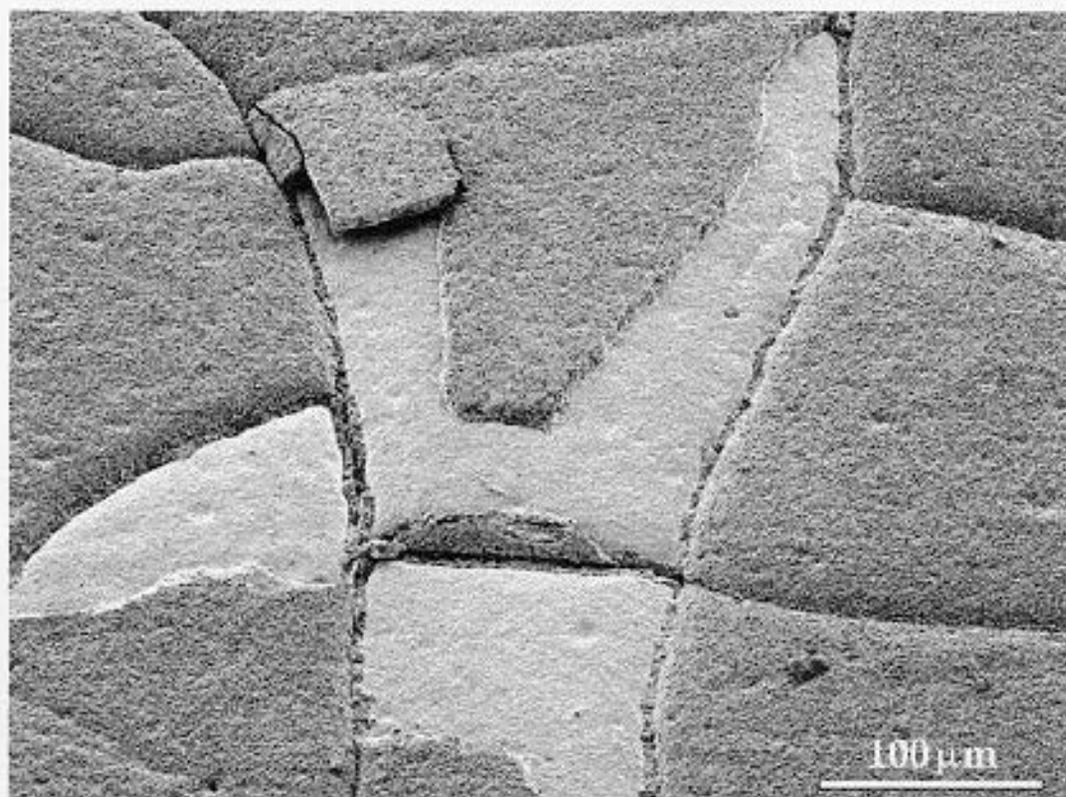


Figura 9 – Detalhe da falha do filme de óxido após ciclos térmicos [34].

Outro problema associado com a falha da camada de óxidos é que na sua regeneração, o cromo do metal base é consumido aos poucos, levando a problemas sérios a longo prazo, onde a concentração deste metal vai diminuindo até atingir o valor

críticos de 12%wt, onde abaixo deste valor o metal base não consegue mais formar a camada de óxido protetor, tornando o metal base suscetível aos fenômenos de carburização e *metal dusting*, aumentando grandemente a taxa de deposição de coque [10]. A Figura 10 ilustra este problema.

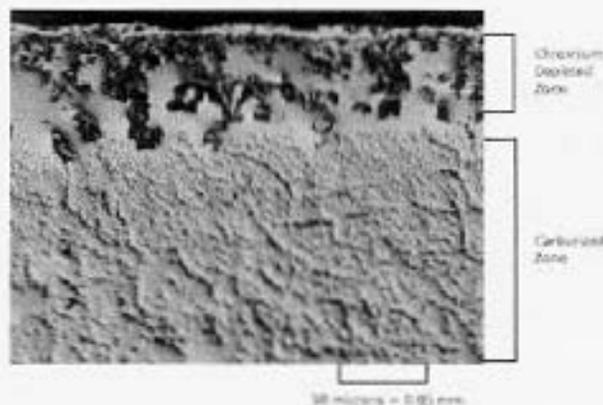


Figura 10 – Formação de uma região de baixa concentração de cromo [10]

Em vista a estes problemas, as indústrias do setor e centros de pesquisas internacionais iniciaram intensas pesquisas na utilização de ligas metálicas com Al na sua composição e que desenvolvem uma fina camada de Al_2O_3 ao invés de Cr_2O_3 . O óxido de alumínio é muito mais estável termodinamicamente do que o Cr_2O_3 (só é reduzido pelo carbono em temperaturas superiores a $1600^\circ C$ e baixíssima pressão de oxigênio), possui uma taxa de crescimento menor e é mais aderente ao metal base, e assim como o óxido de cromo impede a difusão de carbono ao metal base, eliminando assim o problema de carburização e formação de coque catalítico. Além disso, a pressão de oxigênio necessária para a oxidação do Al em uma liga NiCrAl é muito menor do que a necessária para formar o filme de óxido em uma liga HP.

Ligas que possuem Al na sua composição e que formam Al_2O_3 na superfície foram desenvolvidas em um primeiro momento para a indústria aeroespacial para a proteção contra oxidação dos componentes submetidos a temperaturas superiores a $1000^\circ C$. Inicialmente foram utilizadas ligas a base de Fe aluminizadas superficialmente, mostrando muito bons resultados. Mais tarde ligas à base de Co e Ni foram submetidas ao tratamento de aluminização, mostrando resultados superiores aos obtidos inicialmente [35]. Ligas de

Ni aluminizadas pelo processo de *pack cementation* são usadas nos dias de hoje em motores a jato comerciais e militares.

Dentre as várias composições possíveis para ligas contendo Al, as ligas contendo Ni-Cr-Al são as que desenvolvem um óxido com melhores características. Nestas ligas, o Al compete com o Cr para formar o filme de óxido. A camada mais externa é composta por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido ao efeito estabilizante do Cr, que evita que o oxigênio difunda para o metal base, agindo como uma armadilha, evitando a formação de óxidos internos de Al_2O_3 e permitindo que átomos de Al possam difundir através da camada de óxidos intermediária até a interface óxido/metal, permitindo a formação de uma camada completa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície [38]. A camada de óxidos intermediária é composta por Al_2O_3 , Cr_2O_3 e NiO, podendo ou não estarem em solução sólida.

Entretanto, o estabelecimento de uma camada composta unicamente por Al_2O_3 na superfície da liga depende de vários fatores práticos como o tamanho de grão da liga, pureza (principalmente presença de enxofre, que possui ação deletéria), acabamento superficial e grau de encruamento (camada de Bielby), filme de óxido inicialmente presente, pressão parcial de oxigênio e o modo como a temperatura é variada (ciclos térmicos) [55].

O próximo passo no desenvolvimento destas ligas foi a constatação de que a adição de terras raras (como ítrio e cério) promove uma melhora muito significativa da adesão destes filmes, através da sua segregação na interface metal/óxido, formando óxidos de formato acicular nos contornos de grão, estes se estendendo desde o metal base até a camada de óxido, contribuindo para o ancoramento da camada de óxido protetor [38]. Outro grande passo no desenvolvimento destas ligas foi o da constatação de que a presença de contaminantes (notoriamente o enxofre) exerce um forte efeito deletério das propriedades mecânicas dos filmes. Ligas de alta pureza, com teores muito baixos de enxofre mostraram um aumento significativo da adesão e resistência a ciclos térmicos [36].

Em seguida, o surgimento da classe de superligas MCrAlY (M = Ni, Co, Fe ou combinação destes) promoveu um aumento bastante significativo na eficiência dos motores a jato através da possibilidade de trabalhar em temperaturas mais elevadas. Nos dias de hoje, o estado da arte em barreiras térmicas para motores a jato é a utilização

conjunta de um *bond coat* de MCrAlY e um *top coat* de $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$. Hoje em dia existem inúmeras variações das ligas MCrAlY, projetadas para temperaturas cada vez mais elevadas e para composições de metal base específicas.

Os trabalhos referentes à aplicação destas superligas em ambientes carburizantes mostram que eles apresentam resultados muito bons, inclusive quando a amostra era submetida a deformação por fluência [53]. Os autores citam ainda os efeitos benéficos da adição de dispersóides na liga, atribuindo a ação destes como centros nucleadores de novos óxidos na superfície. Em várias referências, as amostras submetidas a ambientes de He contaminado com CO e CH_4 em temperaturas superiores a 1000°C mostraram resistência a carburização superior das superligas MCrAlY frente a superligas de níquel (IN617, MA956 e MA757) [54]. Os autores atribuem a maior resistência à carburização pela formação de um filme de óxido de alumínio aderente e contínuo no lugar de um filme de óxido de cromo. Cabe aqui ressaltar que em nenhum trabalho a resistência à carburização destas ligas foi comprovada, bem como evidências sobre a real existência do referido óxido na superfície do metal.

Intermetálicos são um tipo de fase formada quando átomos de dois ou mais metais se combinam a uma razão aproximadamente fixa para produzir uma estrutura cristalina diferente dos dois metais individuais. Compostos intermetálicos tendem a se formar quando existe uma forte atração entre os átomos dos dois componentes [57].

Atualmente, especial atenção tem sido dada ao intermetálicos formados com o alumínio, tais como TiAl, NiAl, FeAl e NbAl. Estes intermetálicos possuem boa resistência mecânica em altas temperaturas e boa resistência a oxidação devido a corrosão seletiva do alumínio e formação de um filme protetor de alumina na superfície. Entretanto, estes compostos intermetálicos sofrem de baixa ductilidade e fratura frágil em baixas temperaturas, limitando o seu campo de aplicação [51].

Por formarem um filme de Al_2O_3 quando oxidados, estes compostos intermetálicos podem ser utilizados como revestimentos resistentes a oxidação em alta temperatura e como *bond coat* para barreiras térmicas, assim como na confecção de componentes submetidos a elevados esforços termomecânicos em altas temperaturas (componentes de turbinas a jato). Esta capacidade dos compostos intermetálicos de formarem um filme contínuo e aderente de óxido na superfície faz com que eles possam ser utilizados como

revestimentos protetores para inibir a difusão do carbono aos tubos dos fornos de pirólise e, conseqüentemente inibir a formação de coque catalítico e degradação dos tubos por carburização. Entretanto, estes materiais apresentam uma taxa de crescimento da camada de óxido superior ao das superligas MCrAlY, mas ainda assim menor do que a taxa de crescimento de ligas de Cr, como os aços HP. A adição de terras raras e elementos como o Ta diminuem a taxa de crescimento da camada de óxido e aumentam a adesão destes ao substrato [38].

A deposição de um filme de alumínidos sobre uma superfície pode ser realizada de várias formas, como a formação do mesmo em uma liga de níquel através da difusão de alumínio metálico, deposição da liga por PVD, sputtering ou aspersão térmica.

2.6. ASPERSÃO TÉRMICA

A técnica de aspersão térmica consiste na deposição um material (metais, cerâmicas, polímeros ou compósitos) sob a forma de *spray* (pulverização de pequenas gotas) sobre uma superfície previamente preparada. Este material que inicialmente pode se encontrar na forma de pó, fio ou vareta é alimentado em uma pistola de aspersão que possui uma fonte de calor, cuja origem pode ser plasma, combustão de gases ou arco elétrico (dependendo do tipo de equipamento). A fonte de calor tem a função de fundir o material a ser depositado. Os gases do plasma, ar comprimido, os gases de combustão devido as suas altas temperaturas se expandem violentamente acelerando as partículas do material fundido e/ou semi-fundido contra a superfície do substrato. Ao atingirem a superfície do substrato em um estado altamente energético, as partículas incidentes se arrefecem e aderem a esta superfície formando o revestimento.

Pode-se dizer que o campo de aplicação desta técnica se encontra em três grandes categorias:

- 1) Na melhoria da performance de partes e componentes de máquinas pela união das propriedades do material base e do revestimento para obter uma combinação de características que não são possíveis com materiais homogêneos.
- 2) No uso ótimo de elementos ou compostos que são caros, raros ou difíceis de se obter.

3) Na inovação de produtos técnicos através da introdução de novos materiais, como por exemplo: metais ou ligas, ou ligas com grãos cerâmicos dispersos cujo tamanho de partícula e quantidade podem variar facilmente; pós cerâmicos misturados, incorporando grãos cerâmicos com fibras para reforçar a resistência dos revestimentos, e cerâmicas combinadas com plásticos para obter revestimentos de alta porosidade.

Podemos citar como uma categoria especial, a obtenção de um ou mais compostos que se decompõe ou reagem a partir de um composto inicial, devido às altas temperaturas envolvidas e demais características desse processo.

As mais comuns aplicações para os revestimentos produzidos por esta técnica são os que seguem [58]:

l) Modificação da superfície do material, preservando as propriedades do corpo. Aqui podem ser citadas as seguintes finalidades:

- **Barreiras Térmicas (Thermal Barrier Coatings):** barreiras térmicas são chamadas revestimentos com baixa condutividade térmica e alto ponto de fusão. São usados assim para o isolamento térmico em motores, usados contra a oxidação, para aumentar a eficiência de combustão e isolamento térmico em motores, turbinas, fornos, naves espaciais, etc.

- **Restauração Dimensional:** tem por finalidade restabelecer as formas e dimensões iniciais de peças que tiveram desgaste por fricção, abrasão, erosão, corrosão ou ainda para acertar as dimensões finais de peças as quais tiveram erros dimensionais na sua manufatura.

- **Proteção Contra o Desgaste:** o desgaste é função do sistema tribológico envolvido nas condições de serviço. Revestimentos contra o desgaste tem a finalidade de adequar a superfície do material do qual é feita a peça ou componente ao agente ou meio que determina o desgaste.

- **Proteção Contra a Corrosão:** a corrosão é causada pelo meio em que se encontra uma determinada peça ou componente, pode ser evitada por revestimentos espessos inertes a corrosão.

- **Superfícies com Propriedades Elétricas Especiais:** para criar superfícies eletricamente isolantes ou condutoras.
- **Revestimentos Lubrificantes:** para aplicação em rolamentos ou engrenagens, onde não é possível aplicar lubrificante tradicional, podendo-se citar como exemplo a indústria aero-espacial.
- **Implantes Médicos:** revestimentos biocompatíveis para próteses usadas na reimplantação de ossos e para partes submetidas a fricção, como por exemplo na recuperação da articulação do fêmur.

II) **Revestimentos Auto-Sustentáveis ou Cascas (*Free-Standing Bodies* ou *Free-Substrate Coatings*):** para a produção de peças próximos da dimensão do molde e mesma geometria (*near-net shape*), com materiais de alta pureza, alto ponto de fusão ou na produção de peças de difícil conformação devido a sua geometria e/ou tamanho.

2.6.1. EQUIPAMENTOS E PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO

Hoje existem vários tipos de equipamentos disponíveis no mercado que podem ser classificados de acordo com o tipo de fonte de calor empregado para o aquecimento do material de partida.

Combustion Flame Spray (Thermospray Process) - emprega como fonte de calor uma mistura de ar comprimido ou oxigênio com uma grande variedade de gases combustíveis (acetileno, propileno, propano, hidrogênio, etc). Geralmente, este tipo de equipamento produz revestimentos de baixa performance, e não são empregados onde alta densidade e revestimentos com grande força de adesão são requeridos. As razões para estas deficiências são a relativa baixa velocidade imprimida às partículas e a baixa temperatura atingida pela chama, não excedendo 3100°C. Este equipamento tem como principais vantagens sua simplicidade e baixo custo de operação. Podem ser utilizadas metais, algumas cerâmicas, polímeros e compósitos como material de partida.

Wire Flame Spray (Metalização) - assim como o thermospray process, este equipamento emprega ar comprimido ou oxigênio e gases combustíveis. A principal diferença entre estes equipamentos está na forma em que se encontra o material de partida. Como o próprio nome diz, este equipamento utiliza somente materiais metálicos na forma de arames, com diâmetros apropriados. Devido a principal característica do processo, que é a de que somente o material que é fundido é projetado contra o substrato, os revestimentos produzidos por este equipamento possuem propriedades físicas um pouco superiores ao produzidos por thermospray. Mas ele também peca pela baixa velocidade de impactos das partículas (em torno de 150 m/s).

Wire Arc Spray - Este equipamento difere do Wire Flame Spray na forma com que o material de partida é fundido e projetado contra o substrato. Neste equipamento, dois arames (material de partida) com polaridades opostas são colocados em contato para formarem um arco elétrico, devido à diferença de potencial existente entre os dois arames, e fundirem-se. Um jato de ar comprimido passa entre os dois arames no ponto onde ocorre a formação do arco elétrico, impulsionando o material fundido até o substrato. Os revestimentos produzidos por este tipo de equipamento possuem propriedades mecânicas mais elevadas do que os produzidos pelo Wire Flame Spray porque suas partículas atingem maiores velocidades (da ordem de 200 a 300 m/s).

High Velocity Oxy-Fuel Flame (HVOF) - é uma nova classe de equipamento que imprime altíssimas velocidades de impacto às partículas (entre 650-1000 m/s). Em geral os revestimentos produzidos por este tipo de equipamento possuem baixa porosidade (entre 0,1 e 5%) e grande força de adesão (vários revestimentos superam facilmente 10.000 psi). Este equipamento é baseado na queima da mistura O₂-combustível dentro de uma câmara de combustão a altas pressões. Os gases são acelerados por nozzles especiais a velocidades de até 3000 m/s. O material na forma de pó pode ser injetado axialmente (como no Jet-Kote ou Metco Diamond Jet) ou radialmente (Tafa JP-5000). O tempo de residência na chama é muito pequeno (poucos milissegundos), o que faz com que os revestimentos possuam baixa quantidade de óxidos. As desvantagens deste tipo de

equipamento é a relativa baixa temperatura da chama, o que impossibilita o uso de muitos óxidos cerâmicos, e o grande consumo de gases.

Plasma Spray - um arco d.c. não transferido é formado entre o eletrodo de tungstênio-thoriado e o nozzle de cobre, ambos refrigerados a água, através de uma descarga de alta frequência. Quando os gases primário e secundário passam através deste arco, a alta temperatura ioniza estes gases, e então eles são acelerados para a saída do nozzle, onde é injetado o pó (Figura 11). Na região onde ocorre a injeção de pó, a temperatura do plasma atinge de 12.000 a 14.000°C, conforme o tipo de gases e os parâmetros utilizados. Este é o mais versátil equipamento de aspersão térmica, podendo ser aplicado com ele desde polímeros até metais refratários como tungstênio, passando por compósitos e cerâmicos. Sua velocidade média de impacto é da ordem de 300 m/s, o que possibilita a produção de revestimentos densos e fortemente aderidos ao substrato.

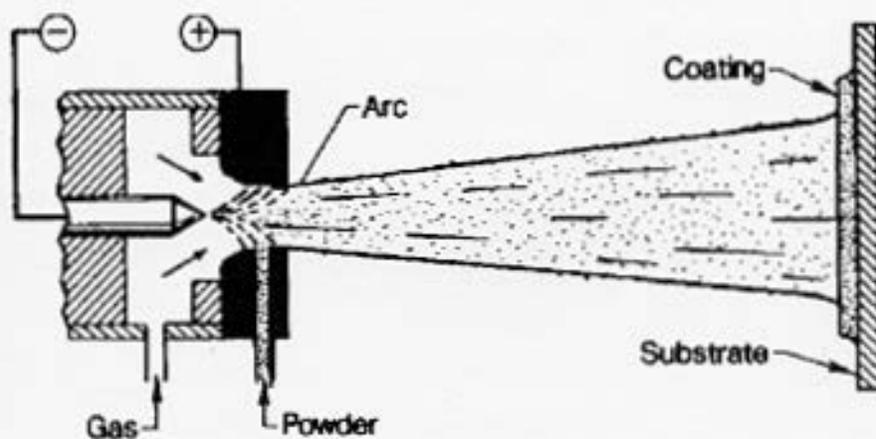


Figura 11 - Esquema básico do funcionamento de uma pistola de plasma spray.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Baseado na sua capacidade de formação de um filme de Al_2O_3 , um intermetálico do sistema Ni-Al foi selecionado para este estudo. O intermetálico selecionado (Ni-5Al)

utilizado para a deposição dos revestimentos foi o AL-1037 (-106 +45 μm), e o pó de alumínio utilizado para o revestimento difundido em HP40 foi o Al-104 (-90 +45 μm), ambos fabricados pela Praxair Surface Technologies para aplicação por plasma spray. O pó AL-1037 é um pó do tipo clad, onde o núcleo da partícula é alumínio e este é envolto por uma camada de níquel, que reagem entre si durante o aquecimento na chama da pistola para formar o intermetálico. O substrato empregado para os testes com o intermetálico Ni-5Al foi um aço baixo carbono AISI 1008, de formato cilíndrico com dimensões 20 X 12,5 mm (L x diâmetro). O aço AISI 1008 foi escolhido pela facilidade de avaliação da quantidade de carbono difundido, realizado através de análise metalográfica, partindo da técnica de avaliação do teor de carbono em função da área de perlita que se observa nas micrografias, pois a quantidade de perlita varia linearmente de 0% para o ferro puro, a 100% para o aço com 0,8% de carbono. Assim, por exemplo, o campo micrográfico de um aço recozido com 0,40% de carbono deve apresentar 50% de perlita e 50% de ferrita. Além disso, como os testes são realizados em um curto período de tempo (até 20H), os problemas relacionados com a interdifusão não são significativos para o sistema Fe-Ni5Al, conforme pré-testes realizados.

O substrato para a avaliação dos revestimentos difundidos de Al 99,5% foi uma liga HP40, retirado de um tubo de forno de pirólise. A Tabela I fornece a composição química da liga HP40 utilizada.

Tabela I – Composição química da liga HP40

	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Mo	Nb	Co	P	S	Cu
wt%	35	25	34,7	0,43	1,9	0,95	0,1	1,0	0,63	0,019	0,011	0,26

Aqui, ao contrário do primeiro caso, o substrato deve ser igual ao utilizado nas plantas industriais, já que para a formação da película de Al_2O_3 , o alumínio deve estar em solução sólida com o Ni do substrato. A curva de tratamento térmico utilizado está mostrada na Figura 12, realizada em atmosfera controlada ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) para a oxidação seletiva do Al [26]. O tratamento térmico é realizado no mesmo reator de pirólise, somente não é colocado o hidrocarboneto na mistura, como será visto a seguir.

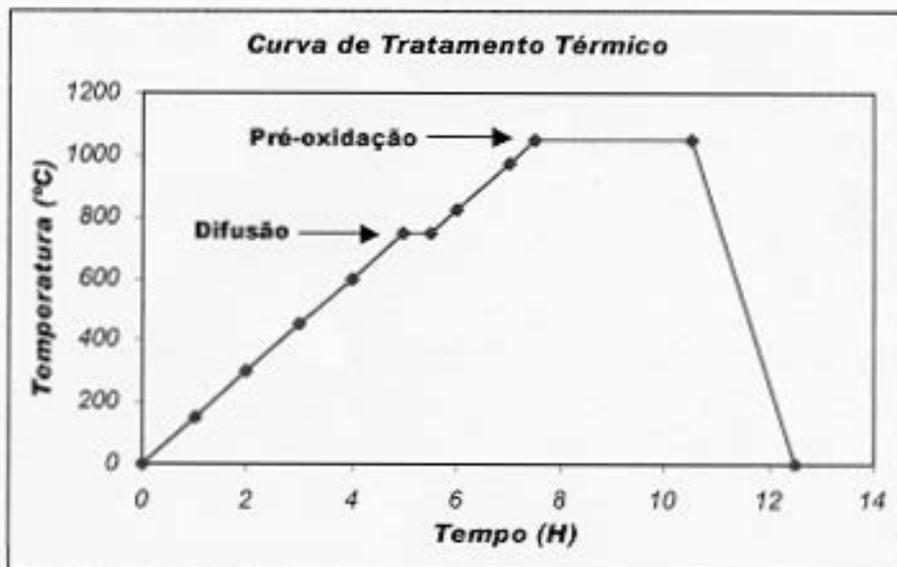


Figura 12 – Curva de tratamento térmico para os revestimentos de Al 99,5%

Os revestimentos de Ni-5Al foram pré-oxidados em forno elétrico com atmosfera oxidante, a uma temperatura de 950°C durante 10 horas.

Os revestimentos depositados através de um equipamento de aspensão térmica a plasma (plasma spray) Miller SG-100, operando com uma mistura de Ar/He. Os parâmetros de deposição estão listados na Tabela II.

Tabela II – Parâmetros De Deposição

PARÂMETROS	Ni-5Al	Al 99,5%
Tensão	43 V	40 V
Corrente	700 A	600 A
Distância de Deposição	7,5 cm	7,5 cm
Taxa de Alimentação	10 g/min	15 g/min

Os ensaios acelerados de carburização foram realizados em um reator de pirólise laboratorial desenvolvido no LACER para simular as condições de operação de uma planta industrial. Um diagrama esquemático do reator está mostrado na Figura 13.

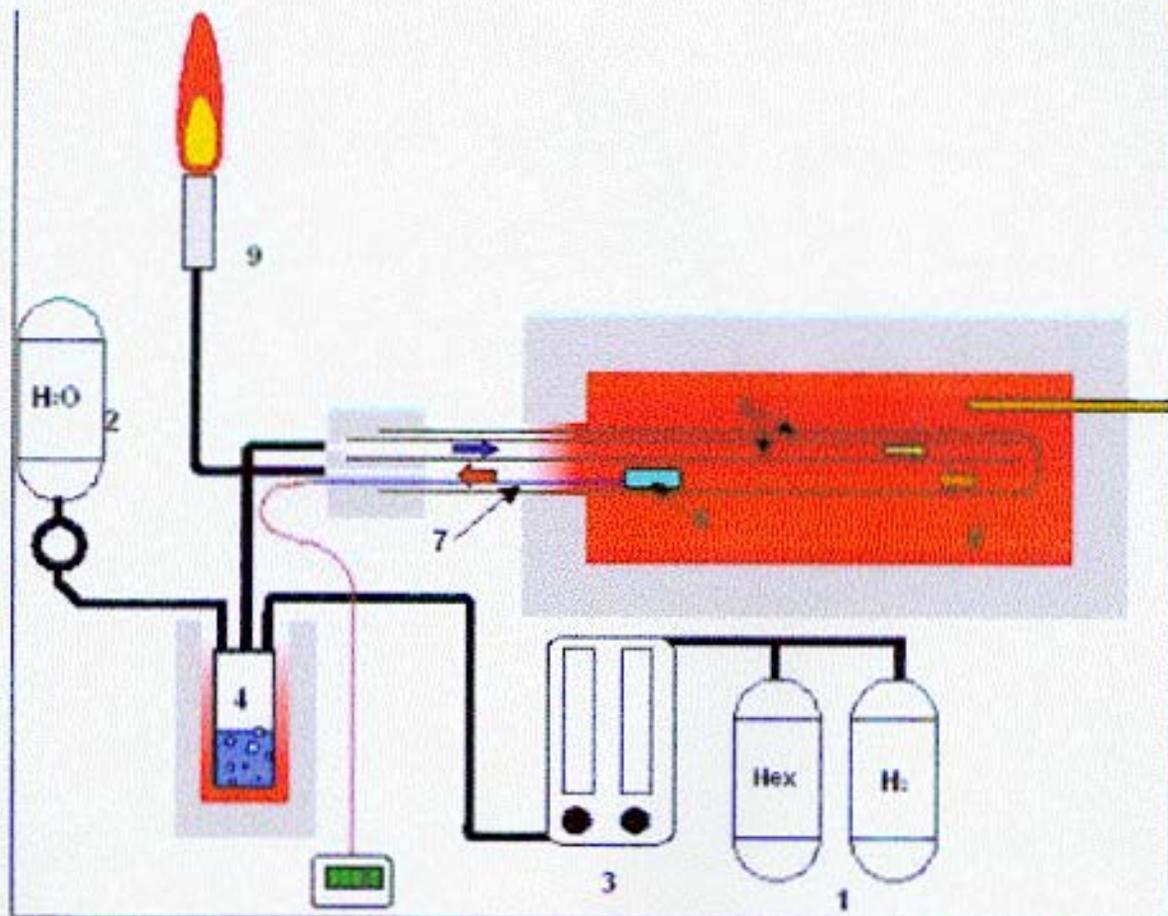


Figura 13 – Diagrama esquemático do reator de pirólise laboratorial desenvolvido para os ensaios de carburização acelerados [1- reservatórios de hexano e hidrogênio; 2 - reservatório de água; 3 - fluxômetros; 4 - evaporador; 5 - câmara de pirólise, constituída pelos dois tubos de quartzo concêntricos; 6 - amostra em teste; 7 - termopar; 8 - forno elétrico; 9 - queimador dos gases de saída da câmara de pirólise]

O reator também é utilizado para os tratamentos térmicos de difusão do Al 99,5% na liga HP40 e pré-oxidação seletiva, já que se pode controlar a composição da atmosfera e a pressão parcial de O_2 (PO_2). A diferença é que nestes tratamentos térmicos não é adicionado o hidrocarboneto a ser pirolisado, apenas H_2 e H_2O em proporções adequadas para se obter uma $PO_2 < 10^{-23}$ atm a $1050^\circ C$ (valores obtidos em um diagrama Richardson-Ellingham), suficientes para reduzir o Cr_2O_3 e oxidar seletivamente o Al em Al_2O_3 [59].

Os testes de carburização foram realizados utilizando-se uma mistura de H_2 e n-hexano com vapor d'água, como em [20]. Desta forma, os testes reproduzem as

condições encontradas durante a pirólise de nafta em fornos industriais ($PO_2 < 10^{-22}$ atm e $a_c > 3$ a uma temperatura de 950°C). Atividades de carbono e pressões parciais de oxigênio para valores intermediários de temperatura podem ser encontrados na referência citada.

Em ambos os casos (pré-oxidação e testes de carburização), as amostras são colocadas em portas amostras construídas com Al_2O_3 Alcoa A1000, conformadas por colagem de barbotina em moldes de gesso, e após sinterização introduzidas no interior do tubo do reator.

Após o ensaio de carburização acelerada, as amostras foram cortadas na metade de seu comprimento, preparadas metalograficamente (Nital 2% para amostras de Ni-5Al e Murakami 5% para Al 99,5% difundidos em HP40) para revelar a microestrutura presente. Foram realizadas análises metalográficas para identificação de constituintes microestruturais em um microscópio ótico Olympus, e análise por microscopia eletrônica de varredura com auxílio de EDS para a determinação qualitativa das concentrações de Al no revestimento Al 99,5% difundido em HP40 e concentração de C após ensaios de carburização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 14 mostra os revestimentos de Ni-5Al após a pré-oxidação em atmosfera oxidante. Observa-se uma espessa camada de óxidos de níquel (NiO) produzida na superfície do intermetálico e a sua estrutura altamente irregular, originada da grande taxa de crescimento deste óxido e da estrutura do revestimento depositado. Além disso, pode-se observar a formação de óxidos internos no revestimento.

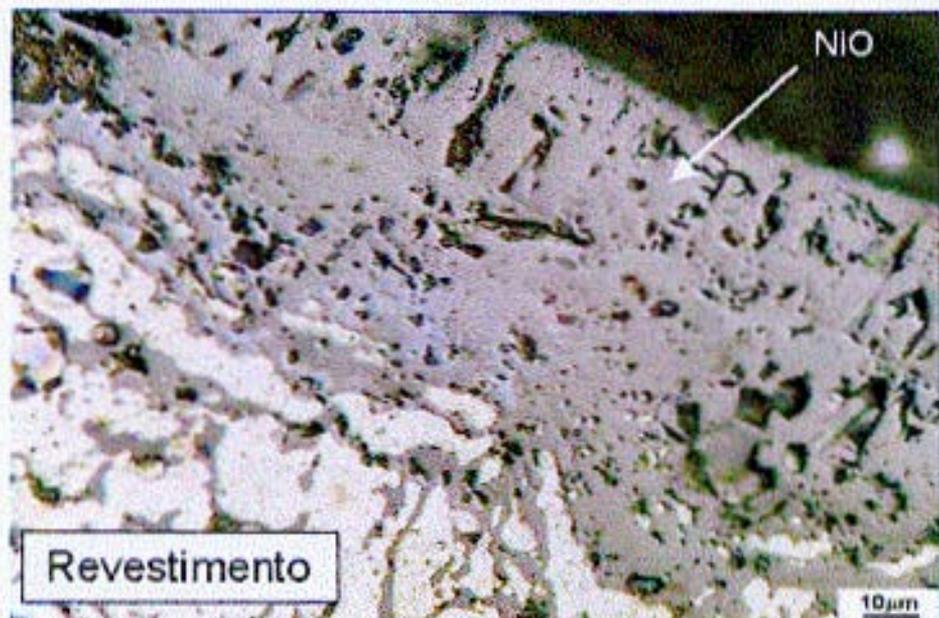


Figura 14 – Revestimento Ni-5Al oxidado durante 10H a 950°C em atmosfera oxidante

A presença de NiO (confirmada por análises de EDS) é contraditória à maioria das referências citadas neste trabalho, que citam a formação de uma película de Al_2O_3 quando estes intermetálicos são oxidados. Algumas hipóteses consideradas para explicar esta contradição levam a acreditar que isto se deve a uma falta de homogeneidade do material aspergido, já que se trata de uma liga Ni-5Al tipo clad que reage durante o voo da partícula na deposição para formar o intermetálico do sistema NiAl. O uso de parâmetros otimizados deve solucionar este problema, ou também o uso de ligas Ni-5Al pré-ligadas (a reação de formação do intermetálico é realizada na fábrica, antes de embalar os pós). Não foram realizados testes para comprovar esta hipótese.

A Figura 15 mostra a microestrutura dos revestimentos de Al 99,5% difundidos no substrato de HP40. Pode-se observar a formação de uma camada de intermetálicos, criando uma espécie de interface entre a região rica em Al e o substrato.

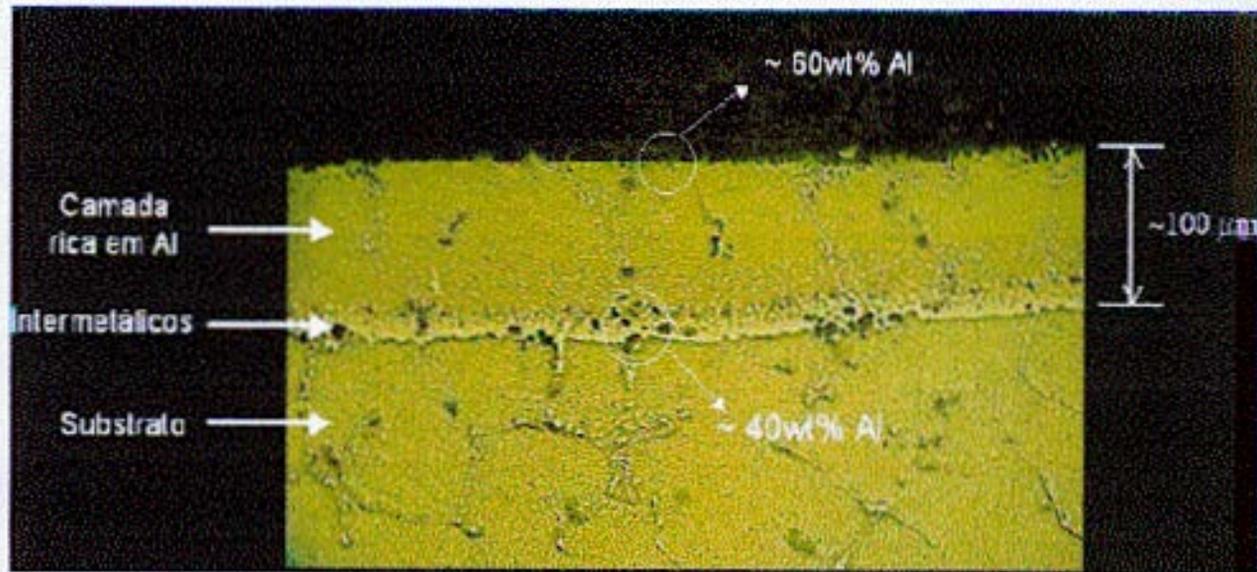


Figura 15 – Revestimento de Al 99,5% difundido em HP 40

Como os tratamentos térmicos de pré-oxidação foram realizados em atmosferas contendo PO_2 menor do que 10^{-22} atm, espera-se a formação de uma fina película de Al_2O_3 na superfície da camada rica em Al. Esta película de Al_2O_3 , por ser mais estável termodinamicamente em relação ao Cr_2O_3 (segundo o diagrama de Richardson-Ellingham [59], o Cr_2O_3 pode ser reduzido a Cr^0 a $1000^\circ C$ em uma atmosfera de PO_2 igual a 10^{-22} atm, enquanto que a Al_2O_3 , na mesma pressão parcial, só é reduzida a aproximadamente $1500^\circ C$), pode proteger o tubo contra carburização mesmo em condições de operação mais agressivas, onde os tubos dos fornos podem atingir $1100^\circ C$. Não foi possível visualizar esta película de Al_2O_3 através de microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados dos testes de carburização acelerados podem ser vistas através da Figura 16, onde estão mostrados os dois revestimentos após um ensaio de carburização de 20h a $950^\circ C$, em uma atmosfera com PO_2 de 10^{-22} atm e $a_o > 3$.

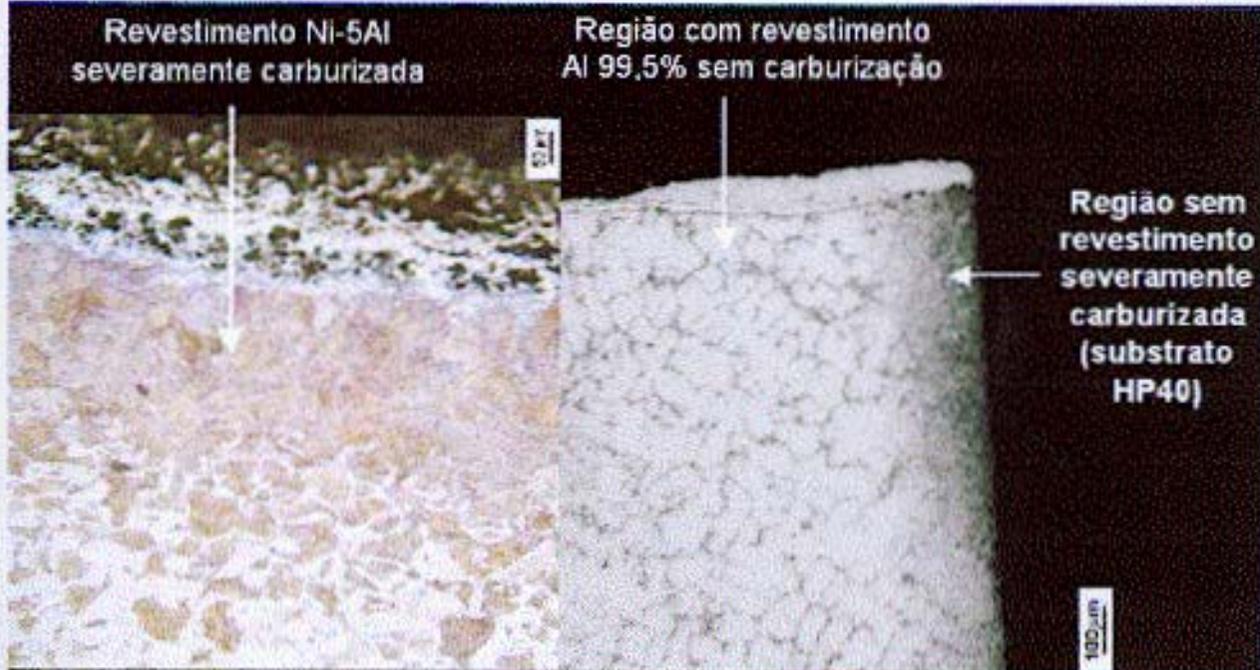


Figura 16 – Revestimentos de Ni-5Al (esquerda) e Al 99,5% (direita) após 20H de ensaio em reator de pirólise

Pode-se observar claramente que o revestimento de Ni-5Al não promoveu proteção contra a difusão de carbono ao metal base, além de catalisar a formação de coque na sua superfície, como pode-se verificar através da Figura 17.



Figura 17 – Formação de coque catalítico sobre revestimentos de Ni-5Al. Amostras de Al 99,5% não apresentam formação de coque catalítico na sua superfície (amostra na parte mais inferior da figura)

A ação catalítica das amostras de Ni-5Al pode ser atribuída a formação de NiO na superfície destes revestimentos após o tratamento de oxidação, devido a falta de homogeneidade do material aspergido, como citado anteriormente. Nas condições do teste, o NiO é reduzido a Ni metálico (NiO é reduzido a Ni metálico a apenas 550°C quando $PO_2 = 10^{-22}$ atm), e este possui uma poderosa ação catalítica na formação de coque catalítico [6,7,26].

Como se pode observar na Figura 16, os revestimentos de Al 99,5% formaram uma barreira eficaz contra a difusão de carbono através dos mesmos. Na lateral da amostra, que não estava protegida, pode-se observar uma penetração significativa de carbono a uma profundidade de 100µm, enquanto que logo abaixo do revestimento não observa-se nenhuma formação de carbeto de cromo.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões quanto a proteção de revestimentos depositados por plasma spray de Ni-5Al e revestimentos de Al 99,5% difundidos em substratos de HP40:

- **Quanto aos revestimentos de Ni-5Al depositados sobre aço AISI 1008**
 - i) Estes revestimentos produzem espessa camada de NiO após tratamento de pré-oxidação em atmosfera oxidante, com uma estrutura contendo grande número de defeitos (poros abertos e fechados);
 - ii) Revestimentos de Ni-5Al depositados por plasma spray não são eficientes como barreira contra difusão de carbono;
 - iii) Apresentam atividade catalítica devido a redução do NiO a níquel metálico quando expostas a atmosferas redutoras como as presentes durante a pirólise de nafta;

- **Quanto aos revestimentos de Al 99,5% difundidos em substratos de HP40**
 - i) Tratamento térmico de difusão em atmosfera controlada produz microestrutura uniforme, contendo uma camada de intermetálicos entre a região rica em Al e o substrato;
 - ii) Pré-oxidação em atmosfera redutora ($PO_2 < 10^{-22}$ atm a 1050°C) provoca a oxidação seletiva de Al e formação de uma fina película de Al_2O_3 na superfície da região rica em Al;
 - iii) Revestimentos de Al 99,5% difundidos em substrato de HP40 promoveu uma eficaz barreira contra a difusão de carbono

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MITCHELL, D. R., G., YOUNG, D. J., KLEEMANN. Carburization of Heat-Resistant Steels. *Materials and Corrosion*, 49, 231-236, 1998.
2. KLÖWER, J., GRABKE, H. J. , LORENZ-MÜLLER, E. M. Metal Dusting of Nickel-Base Alloys. *Materials and Corrosion*, 49, 328-329, 1998.
3. RAHMEL, A. , GRABKE, H. J., STEINKUSCH, W. Carburization - Introductory Survey. *Materials and Corrosion*, 49, 221-225 (1998).
4. ALSTRUP, I., TAVARES, M. T., BERNARDO, C. A., SORENSEN, O. and ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Carbon Formation on Nickel and Nickel-Copper Alloy Catalysts. *Materials and Corrosion* 49, 367-372 (1998).
5. KOPINKE, F.-D., ZIMMERMANN, G., REYNIERS, G. C., FROMENT, G. F. Relative Rates of Coke Formation from Hydrocarbons in Steam Cracking of Naphtha. 3. Aromatic Hydrocarbons., 32, 2620-2625, 1993.
6. BENNETT, M., J., Carbon Deposition: A Major Technological Problem. *Materials and Corrosion*, 49, 345-351, 1998.
7. STRAUB, S. , GRABKE, H. J. , Role of Alloying Elements in Steels on Metal Dusting. *Materials and Corrosion*, 49, 321-327, 1998.
8. STEURBAUT, C., GRABKE, H. J. STOBBE, D., VAN BUREN, F., R., KORF, S. J., DEFRANCO, J. Kinetic Studies of Coke Formation and Removal on HP40 in Cycled Atmospheres at High Temperatures. *Materials and Corrosion*, 49, 352-359, 1998.
9. BERGERON, M.P., MAHARAJH, E., McCALL, T.F. A Low Coking Environment for Pyrolysis Furnaces – CoatAlloy™. Prepared for Presentation at the 1999 AIChE Spring National Meeting, March 14-18, 1999.
10. MITCHELL, D. R. G. , YOUNG, D. J. A Kinetic and Morphological Study of the Coking of Some Heat-Resistant Steels. *Journal of Materials Science*, 29, 4357-4370, 1994.

11. KLÖWER, J. HEUBNER, U. Carburisation of Nickel-Base Alloys and its Effects on the Mechanical Properties. *Materials and Corrosion*, 49, 237-245 (1998).
12. GRABKE, H. J. , KRAJAK, R. , PAZ NAVA, J. C. On the Mechanism of Catastrophic Carburization: Metal Dusting. *Corrosion Science*, v. 35, n. 5-8, p. 1141-1150, 1993.
13. PIPPEL, E. , WOLTERS DORF, J. , SCHNEIDER, R. Micromechanisms of Metal Dusting on Fe-base and Ni-base Alloys. *Materials and Corrosion*, v. 49, 309-316, 1998.
14. MITCHELL, D. R. G. , YOUNG, D. J. A Kinetic and Morphological Study of the Coking of Some Heat-Resistant Steels. *Journal of Materials Science*, 29, 4357-4370, 1994.
15. GRABKE, H., J., Thermodynamics, Mechanisms and Kinetics of Metal Dusting. *Materials and Corrosion*, 49, 303-308, 1998.
16. MARTINZ, H., -P., PRANDINI, K., KÖCK. W., SPORER, D. Carburization of High Temperature PM-Materials. *Materials and Corrosion*, 49, 246-251, 1998.
17. RAMANARAYANAN, T. A., PETKOVIC, R.A., MUMFORD, J. D., OZEKICIN, A. Carburization of High Chromium Alloys. *Materials and Corrosion*, 49, 226-230, 1998.
18. GANSER, B., WYNNS, K. A., KURLEKAR, Operational Experience With Diffusion Coatings on Steam Cracker Tubes. *Materials and Corrosion*, 50, 700-705, 1999.
19. BENNETT, M., J., New Coatings for High Temperature Materials Protection. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2 (4), 800-805, Oct.-Dec., 1984.
20. BROWNE, J., BROUTIN, P., ROPITAL, F. Coke Deposition Under Steam Cracking Conditions – Study of the Influence of the Feedstock Conversion by Micropilots Experiments. *Materials and Corrosion*, 49, 360-366, 1998.
21. FIGUEIREDO, J., L. Carbon Deposition Leading to Filament Growth on Metals. *Materials and Corrosion*, 49, 373-377, 1998.

22. GEERT, C., R., GILBERT, F., F., Coke Formation in the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 4. Modeling of Coke Formation in Naphtha Cracking. *Ind. Eng., Chem., Res.*, 33, 2584-2590, 1994.
23. CHUN, C. M., RAMANARAYANAN, T. A., MUMFORD, J., D. Relationship Between Coking and Metal Dusting. *Materials and Corrosion*, 50, 634-639, 1999.
24. REYNIERS, M., G., FROMENT, G. F., Influence of Metal Surface and Sulfur Addition on Coke Deposition in the Thermal Cracking of Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 773-785, 1995.
25. SHENEIDER, A. , VIEFHAUS, H., INDEN, G., GRABKE, H. J., MULLER-LORENZ. Influence of H₂S on Metal Dusting. *Materials and Corrosion*, 49, 336-339, 1998.
26. G., GRABKE, H. J., MULLER-LORENZ. Protection of High Alloy Steels Against Metal Dusting by Oxide Scales. *Materials and Corrosion*, 49, 317-320, 1998.
27. CHRIST, H.-J. Experimental Characterization and Computer Based Description of the Carburization Behavior of the Austenitic stainless steel AISI 304L. *Materials and Corrosion*, 49, 258-265, 1998.
28. ITOH, Y., SAITOH, M., ISHIWATA, Y. Influence of High-Temperature Protective Coatings on the Mechanical Properties of Nickel-based Superalloys. *Journal of Materials Science.* , 34, 3957-3966, 1999.
29. GRABKE, H. J., GUTHRIE, J.E. Points to be Considered in Carburization Testing of Alloys. *Materials and Corrosion*, 49, 278-281 , 1998.
30. WEI, Q., PIPPEL, E. , WOLTERS DORF, J., GRABKE, H. J. Microprocesses of Coke Formation in Metal Dusting. *Materials and Corrosion.* 50, 628-633, 1999.
31. KOPINKE, F.-D., ZIMMERMANN, G., REYNIERS, G. C., FROMENT, G. F. Relative Rates of Coke Formation from Hydrocarbons in Steam Cracking of Naphtha. 2. Paraffins, Naphthenes, Mono-, Di-, and Cycloolefins, and Acetylenes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 56-61, 1993.

32. KOPINKE, F.-D., ZIMMERMANN, G., REYNIERS, G. C., FROMENT, G. F. Coke Formation in the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 4. Modeling of Coke Formation in Naphtha cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2584-2590, 1994.
33. GOWARD, G.W. Progress in Coatings for Gas Turbine Airfoils. *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), pg. 73-79.
34. TOLPYGO, V.K., CLARKE, D. R. Alumina Scale Failure Resulting From Stress Relaxation. *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999), pg. 1-7.
35. WOOD, G.C., STOTT, F.H. The Development and Growth of Protective α -Al₂O₃ Scales on Alloys. *High Temperature Corrosion. NACE*, 1981, pg. 227-250.
36. SMIALEK, J.L. Nonprotective Alumina Growth in Sulfur-Doped NiAl(Zr). NASA Technical Memorandum TM-2000-209800. National Aeronautics and Space Administration, March 2000, USA.
37. KANE, R.H., FLOREEN, S. Some Effects of Environment on High Temperature Mechanical Behaviour of Alloys. *High Temperature Corrosion. NACE*, 1981, pg. 413-420.
38. MOON, D. P. Role of Reactive Elements in Alloy Protection. *Materials Science and Technology* 5, pg. 754-764. The Institute of Metals, 1989.
39. HERMANEK, F. All About Emcrawlees. Praxair Communication.
40. BARRET, C.A. 10000-Hour Cyclic Oxidation Behaviour at 982°C (1800°F) of 68 High-Temperature Co-, Fe-, and Ni-Based Alloys. NASA Technical Memorandum TM-107394. National Aeronautics and Space Administration, June 1997.
41. LORMAN, V., LAHOUCHE, L., ROCHAL, S.B., ROELANDT, J.M., VALLINO, N. Duplex Structure Formation and Adherence Properties of Oxide Scale on a Metal. *Surface and Coatings Technology* 111 (1999), pg. 22-28.

42. WANG, J.S., EVANS, G. Effects of Strain Cycling on Buckling, Cracking and Spalling of a Thermally Grown Alumina on a Nickel-Based Bond Coat. *Acta Materialia* Vol. 47, No. 2, pg. 699-710, 1999.
43. LIU, P.S., LIANG, K.M. A New Way to Evaluate the High-Temperature Oxidation Life of Aluminide Coatings on Co-Based Superalloys in Air. *Surface and Coatings Technology* 126 (2000), pg. 64-68.
44. SHILLINGTON, E.A.G., CLARKE, D.R. Spalling Failure of a Thermal Barrier Coating Associated With Aluminum Depletion in the Bond Coat. *Acta Materialia* Vol. 47, No. 4, pg. 1297-1305, 1999.
45. SMIALEK, J.L., Sulfur Impurities and the Microstructure of Alumina Scales. NASA Technical Memorandum TM 107375. National Aeronautics and Space Administration, 1996.
46. KIRCHER, T.A., McMORDIE, B.G., RICHARDS, K. Use of Experimental Designs to Evaluate Formation of Aluminide and Platinum Aluminide Coatings. *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), pg. 24-29.
47. FISHER, G., DATTA, P.K., BURNELL-GRAY, J.S., CHAN, W.Y., SOARES, J.C. The Effects of Active Elements Addition on the Oxidation Performance of a Platinum Aluminide Coatings at 1100°C. *Surface and Coatings Technology* 110 (1998), pg. 24-30.
48. GELL, M. JORDAN, E., VAIDYANATHAN, K., McCARRON, K., BARBER, B., SOHN, Y.H., TOLPYGO, V.K. Bond Strength, Bond Stress and Spallation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings. *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999), pg. 53-60.
49. CZECH, N., JUEZ-LORENZO, M., KOLARIK, V., STAMM, W. Influence of the Surface Roughness on the Oxide Scale Formation on MCrAlY Coatings Studied in Situ by High Temperature X-ray Diffraction. *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), pg. 36-42.

50. BRANDL, W., TOMA, D., GRABKE, H.J. The Characteristics of Alumina Scales Formed on HVOF Sprayed MCrAlY Coatings. *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), pg. 10-15.
51. TOMA, D., BRANDL, W., KÖSTER, U. Studies on the Transient Stage of Oxidation of VPS and HVOF Sprayed MCrAlY Coatings. *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999), pg. 8-15.
52. KOFSTAD, P. High Temperature Corrosion in Single-Reactant Gaseous Environments. *High Temperature Materials Corrosion in Coal Gasification Atmospheres*. Elsevier Applied Science Publishers, 1984, pg. 1-57.
53. GRABKE, H. J. High Temperature Corrosion in Complex, Multi-Reactant Gaseous Environments. *High Temperature Materials Corrosion in Coal Gasification Atmospheres*. Elsevier Applied Science Publishers, 1984, pg. 59-82.
54. BIRKS, N. MEIER, G. H., PETTIT, F. S. High-Temperature Corrosion Resistance. *Journal of Metals*, p.28-31, Dec., 1987.
55. U.S. Patent No. 6,093,260 – Surface Alloyed High Temperature Alloy. *Surface Engineered Products*, Westaim Corporation, 2000.
56. U.S. Patent No. 5,733,438 – Coke Inhibitors for Pyrolysis Furnace. *Nalco/Exxon Energy Chemicals*, 1998.
57. CALLISTER Jr, W. D.. *Fundamentals of Materials Science and Engineering – An Interactive e-text (CD-ROM)*, Fifth edition, 2001. John Wiley and Sons, Inc.
58. LIMA, R. S. *Microestruturas de Aluminas Depositadas por Aspersão Térmica a Chama*. *Dissertação de Mestrado, PPGEMMM, UFRGS*, 1995.
59. DARKEN, L. S., GURRY, R. W. *Physical Chemistry of Metals*, 2nd edition. McGraw-Hill Book Company, 1953.