

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG

ESCOLA DE ENGENHARIA - EE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA - PPMec

ALEX BRITTO DA SILVA

**ESTUDO SOBRE O GRAU DE CARBURIZAÇÃO DE UMA
SUPERLIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA A PARTIR DE PÓS
DISSOCIADOS**

RIO GRANDE

2017

ALEX BRITTO DA SILVA

**ESTUDO SOBRE O GRAU DE CARBURIZAÇÃO DE UMA
SUPERLIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA A PARTIR DE PÓS
DISSOCIADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola de Engenharia, da Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl

RIO GRANDE

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Ata nº **03/2017** da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos dezessete dias do mês de julho de dois mil e dezessete, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, as quatorze horas e trinta minutos no Mini Auditório da Escola de Engenharia no Campus Carreiros da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, a que se submeteu o mestrando **Alex Britto Da Silva**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Engenharia de Soldagem e Materiais do PPMec, com o seguinte título: **ESTUDO SOBRE O GRAU DE CARBURIZAÇÃO DE UMA SUPERLIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA A PARTIR DE PÓS DISSOCIADOS** referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores Flavio Galdino Xavier e Jorge Luis Braz Medeiros, sob a presidência do Professor Luciano Volcanoglo Biehl. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Flavio Galdino Xavier: APROVADO
2. Jorge Luis Braz Medeiros: APROVADO
3. Luciano Volcanoglo Biehl: APROVADO

Foi concedido um prazo de 30 dias, para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

1.
CPF: 871.748.557-68
2.
CPF: 588.871.210-87
3.
CPF: 575.195.100-00

Alex Britto Da Silva:

Dedico este trabalho ao meu avô, Anderson de Freitas Britto, pela sua busca contínua por conhecimento, pelo suporte e pelo exemplo que me foi dado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande – FURG, à Escola de Engenharia - EE, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPMec e a CAPES pela oportunidade e incentivo para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl pela disponibilidade, pelos ensinamentos além da academia e pela confiança depositada.

Ao Prof. Dr. Jorge Luis Braz Medeiros pelo apoio na realização dos experimentos.

À todos os meu colegas de mestrado, em especial aos amigos Eduardo, Helio e Rui, pela parceria, incentivo e discussões técnicas.

Gostaria ainda de agradecer a colaboração de todos que de alguma forma despenderam seu tempo e conhecimento durante a elaboração deste trabalho.

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”

Mahatma Gandhi.

RESUMO

ESTUDO SOBRE O GRAU DE CARBURIZAÇÃO DE UMA SUPERLIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA A PARTIR DE PÓS DISSOCIADOS

Superligas de níquel, fundidas por centrifugação, possuem grande aplicação em serviços de alta temperatura, como em componentes de serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos, onde tem-se uma atmosfera rica em carbono que pode levar a degradação do material devido a difusão do mesmo para o interior da liga, fenômeno conhecido como carburização. Usualmente são empregadas ligas da classe HP nesse tipo de serviço, sendo uma das mais utilizadas a HP X que apresenta 45% de níquel e 35% de cromo em peso na sua composição, uma importante característica desses aços, é a alta presença de poros na superfície interior dos tubos, devido a defeitos na fundição por centrifugação. Essa porosidade aumenta a superfície de ataque da carburização e facilita a aderência do coque. O objetivo desse estudo foi avaliar o fenômeno da carburização em corpos de prova fabricados por metalurgia do pó, através do processo de sinterização a partir de pós dissociados, observando a possibilidade da aplicação de um processo de fabricação alternativo. Foram fabricados corpos de prova com a composição da superliga de níquel HP X, para avaliar a influência do tempo de sinterização na porosidade obtida os corpos de prova tiveram três tempos diferentes de permanência no forno, 120, 240 e 360 minutos. Então foram realizados ensaios de carburização em quatro patamares de temperatura, de 500 até 1100°C com incrementos de 200°C, para avaliar a evolução da carburização com a temperatura de ensaio. Dentre outras, foram realizadas análises da microestrutura e do mapa de distribuição do carbono através de técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, os resultados indicaram comportamentos similares de porosidade independente do tempo de sinterização e um perfil de distribuição do carbono formando precipitados nas temperaturas inferiores e intermediárias de carburização e uma distribuição uniforme nas máximas temperaturas do ensaio.

Descritores: carburização, superliga de níquel, sinterização, pós dissociados, porosidade.

ABSTRACT

STUDY ON THE CARBURIZATION DEGREE OF A SINTERIZED NICKEL SUPERALLOY FROM DISSOCIATED POWDERS

Nickel superalloys, centrifugally cast, have great application in high temperature services, such as components of hydrocarbon pyrolysis furnace coils, where there is a carbon rich atmosphere that can lead to degradation of the material due to diffusion of the same to the interior of the alloy, a phenomenon known as carburization. Usually HP alloys are used in this type of service, one of the most commonly used is HP X which presents nickel 45% and chromium 35% by weight in its composition, an important characteristic of these steels is the high presence of pores in the inner surface of the tubes, due to centrifugal casting defects. This porosity increases the attack surface of carburization and facilitates the adhesion of coke. The objective of this study was to evaluate the carburizing phenomenon in test specimens manufactured by powder metallurgy through the sintering process from dissociated powders, observing the possibility of apply an alternative manufacturing process. Samples were prepared with the composition of the HP X nickel superalloy to evaluate the influence of the sintering time on the porosity obtained. The specimens had three different oven times, 120, 240 and 360 minutes. Then carburization tests were carried out at four temperature stages, from 500 to 1100°C with increments of 200°C, to evaluate the evolution of the carburization with the test temperature. Besides these, analyzes of the microstructure and the carbon distribution map were performed through optical and scanning electron microscopy techniques, the results indicated similar behavior of porosity independent of the sintering time and a distribution profile of the carbon forming precipitates at lowers and intermediate carburizing temperatures and an uniform distribution at maximum test temperature.

Keywords: carburization, nickel superalloy, sintering, dissociated powders, porosity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni à 800°C.....	22
Figura 2 - Representação esquemática de uma serpentina de pirólise de hidrocarbonetos.....	24
Figura 3 – Representação esquemática da atmosfera circundante de tubos de fornos de pirólise de etileno.	29
Figura 4 – Nomenclatura das ligas da família H segundo o teor de Ni e Cr.	38
Figura 5 – Principais mecanismos de sinterização.....	42
Figura 6 – Estrutura analítica experimental.....	46
Figura 7 – Pós elementares de Cr, Ni e Fe.	47
Figura 8 – Misturada dos pós elementares.	48
Figura 9 – (A) Compactação da mistura e (B) corpos de prova no estado compactado.	48
Figura 10 – (A) Forno EDG 3000 e (B) corpos de prova sinterizados.	49
Figura 11 – Simulação da atmosfera carburizantes.	49
Figura 12 – Microscopia óptica dos corpos de prova sinterizados por 120min (A)antes e (B)depois do ensaio de carburização à 1100°C.	52
Figura 13 – Microscopia óptica dos corpos de prova sinterizados por 240min (A)antes e (B)depois do ensaio de carburização à 1100°C.	53
Figura 14 – Microscopia óptica dos corpos de prova sinterizados por 360min (A)antes e (B)depois do ensaio de carburização à 1100°C.	53
Figura 15 – CP-1: (A) imagem crua, (B) em processamento e (C) processada.	54
Figura 16 – CP-6: (A) imagem crua, (B) em processamento e (C) processada.	54
Figura 17 – CP-11: (A) imagem crua, (B) em processamento e (C) processada.	54
Figura 18 – Análise microestrutural: (A)CP-1, (B)CP-6, (C)CP-11, (D)CP-2, (E)CP-7, (F)CP-12, (G)CP-3, (H)CP-8, (I)CP-13, (J)CP-4, (K)CP-9, (L)CP-14, (M)CP-5, (N)CP-10, (O)CP-15,	56 56
Figura 19 – CP-1: (A)região analisada, (B)parâmetros empregados, (c)mapa de distribuição do Cr, (D)mapa de distribuição do Ni, (E)mapa de distribuição do Fe e (F)sobreposição dos mapas na região de análise.....	58

Figura 20 – CP-6: (A)região analisada, (B)parâmetros empregados, (c)mapa de distribuição do Cr, (D)mapa de distribuição do Ni, (E)mapa de distribuição do Fe e (F)sobreposição dos mapas na região de análise.....	59
Figura 21 – CP-11: (A)região analisada, (B)parâmetros empregados, (c)mapa de distribuição do Cr, (D)mapa de distribuição do Ni, (E)mapa de distribuição do Fe e (F)sobreposição dos mapas na região de análise.....	60
Figura 22 – Mapas de C: (A)CP-1, (B)CP-2, (C)CP-3, (D)CP-4 e (E)CP-5.....	62
Figura 23 – Mapas de C: (A)CP-6, (B)CP-7, (C)CP-8, (D)CP-9 e (E)CP-10.....	63
Figura 24 – Mapas de C: (A)CP-11, (B)CP-12, (C)CP-13, (D)CP-14 e (E)CP-15.....	64
Figura 25 - Medições de dureza dos corpos de prova no estado sinterizado.	65
Figura 26 - Medições de dureza dos corpos de prova após ensaio de carburização.	66
Figura 27 - Medições de dureza antes e após o ensaio de carburização.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos pós elementares.	47
Tabela 2 – Nomenclatura de identificação dos corpos de prova.	50
Tabela 3 – Percentuais de porosidade de acordo com o tempo de sinterização.	55
Tabela 4 – Medições de dureza dos corpos de prova no estado sinterizado.	65
Tabela 5 – Medições de dureza dos corpos de prova após ensaio de carburização....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
CEME-SUL	Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul
CP	Corpo de prova
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
HK	Liga de Níquel/Cromo resistente ao calor contendo cerca de 20% de Níquel e 25% de Cromo
HP	Liga de Níquel/Cromo resistente ao calor contendo cerca de 35% de Níquel e 25% de Cromo
HV	Dureza Vickers
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
VIM	Fundição por Indução a Vácuo

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	-	Graus Celsius
Cr	-	Cromo
Ni	-	Níquel
Fe	-	Ferro
C	-	Carbono
%	-	Por cento
Zr	-	Zircônio
O	-	Oxigênio
M	-	Metal
W	-	Tungstênio
Ti	-	Titânio
Co	-	Cobalto
Mg	-	Magnésio
Si	-	Silício
Al	-	Alumínio
γ	-	Fase do diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni
α	-	Fase do diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni
σ	-	Fase do diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni
δ	-	Fase ortorrômbica metaestável das ligas Fe-Cr-Ni
H	-	Hidrogênio
a_c	-	Atividade de carbono
Mo	-	Molibdênio
Nb	-	Nióbio
Ta	-	Tântalo
Y	-	Ítrio
MPa	-	Mega Pascal
μm	-	Micrometro
g	-	Grama
gf	-	Grama-força
rpm	-	Rotações por minuto
ml	-	Mililitro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1. Propriedades requeridas em ligas metálicas aplicadas em elevadas temperaturas.....	18
2.2. Atmosferas deletérias em serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos	23
2.3. Mecanismos de degradação em ligas metálicas por carburização e erosão metálica.....	28
2.4. Processos de fabricação e as principais características das superligas a base de níquel	33
2.5. Influência dos principais parâmetros a serem observados nas etapas de fabricação de componentes via metalurgia do pó	39
3. HIPÓTESES	44
4. METODOLOGIA	45
4.1. Corpos de prova.....	47
4.2. Ensaios	49
4.3. Análises.....	50
5. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	52
5.1. Microscopia óptica antes e após o ensaio de carburização	52
5.2. Avaliação da porosidade via <i>software</i> de processamento de imagens	53
5.3. Análise microestrutural via microscópio eletrônico de varredura	55
5.4. Espectroscopia de energia dispersiva empregada na avaliação da difusão dos componentes da superliga sinterizada	57
5.5. Espectroscopia de energia dispersiva empregada na avaliação da difusão do carbono no interior da superliga sinterizada	61
5.6. Medições de dureza por micro-indentação Vickers.....	65
5.7. Verificação das hipóteses	67
6. CONCLUSÕES.....	69
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
APÊNDICE 1 – MAPA EDS DO CP-1	74
APÊNDICE 2 – MAPA EDS DO CP-2	75
APÊNDICE 3 – MAPA EDS DO CP-3	76
APÊNDICE 4 – MAPA EDS DO CP-4	77

APÊNDICE 5 – MAPA EDS DO CP-5	78
APÊNDICE 6 – MAPA EDS DO CP-6	79
APÊNDICE 7 – MAPA EDS DO CP-7	80
APÊNDICE 8 – MAPA EDS DO CP-8	81
APÊNDICE 9 – MAPA EDS DO CP-9	82
APÊNDICE 10 – MAPA EDS DO CP-10	83
APÊNDICE 11 – MAPA EDS DO CP-11	84
APÊNDICE 12 – MAPA EDS DO CP-12	85
APÊNDICE 13 – MAPA EDS DO CP-13	86
APÊNDICE 14 – MAPA EDS DO CP-14	87
APÊNDICE 15 – MAPA EDS DO CP-15	88

1. INTRODUÇÃO

Materiais metálicos de construção mecânica são desenvolvidos para as mais diversas aplicações, requerendo diferentes propriedades de acordo com as solicitações mecânicas, ciclos térmicos e atmosferas de trabalho. Para atender essas demandas, as ligas metálicas são projetadas com diferentes materiais de base, elementos de liga e processos de fabricação. Componentes de serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos, são um exemplo onde propriedades específicas são requeridas devido as particularidades das condições de serviço.

Durante o craqueamento do etano, principal carga desse tipo de forno, ocorrem reações de quebras de ligações de cadeias de hidrocarbonetos, resultando em etanol e coque como subproduto. Para que ocorra o craqueamento no interior das serpentinas, as mesmas são aquecidas externamente por chama. Em condições normais a temperatura de pele dos tubos permanece em torno de 800°C, porém, durante operações de parada/partida, emergências operacionais e principalmente na execução do procedimento de decoque, que visa a retirada do coque do interior dos tubos através da queima do mesmo pela injeção de vapor, a temperatura dos tubos pode ultrapassar os 1200°C, favorecendo os mecanismos de deterioração por carburização e erosão metálica.

A carburização ocorre pela difusão do carbono, oriundo do coque aderido na superfície interna dos tubos, causando um enriquecimento de carbono, formação e precipitação de carbeto que fragilizam a liga metálica. Já erosão metálica, causa uma desintegração da liga em pequenas partículas metálicas devido a tendência de formação de grafite em determinadas condições. Além desses dois fenômenos, os componentes das serpentinas estão expostos a vibrações mecânicas e severos ciclos térmicos, demandando uma boa resistência a deformação em elevadas temperaturas.

Consagradamente, para essas aplicações, são empregados tubos de superligas de níquel fundidos por centrifugação. As superligas de níquel, com alto teor de cromo e níquel, são classificadas como aços resistentes ao calor, possuindo boa resistência em elevadas temperaturas, além da formação de uma camada de óxido protetora na superfície. No entanto, esses tubos apresentam poros na sua superfície interna, ocasionados pelo seu processo de fabricação, facilitando a carburização

desses tubos, o que justifica o estudo e o desenvolvimento de processos de fabricação alternativos e o seu comportamento quanto ao fenômeno de carburização.

O objetivo deste estudo foi avaliar, qualitativamente de forma exploratória, o fenômeno da carburização em corpos de prova fabricados via metalurgia do pó, através do processo de sinterização a partir pós dissociados, observando a possibilidade da aplicação de um processo de fabricação alternativo para componentes de fornos de pirólise de hidrocarbonetos. Foram fabricados corpos de prova com a composição da superliga de níquel HP X, que apresenta 45% de níquel, 35% de cromo e o restante do percentual em peso de ferro. Além disso foi avaliada a influência do tempo de sinterização, os corpos de prova tiveram três tempos diferentes de permanência no forno a fim de verificar possíveis diferenças na porosidade da liga obtida. Então foram realizados ensaios de carburização em quatro patamares de temperatura, para avaliar a evolução da carburização com a temperatura de trabalho, para corpos de prova com diferentes tempos de sinterização.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Propriedades requeridas em ligas metálicas aplicadas em elevadas temperaturas

Materiais resistentes ao calor e materiais para serviços em temperaturas elevadas são utilizados na fabricação de componentes, dispositivos e sistemas que operam em altas temperaturas, sob cargas térmicas severas. Geralmente, com o aumento da temperatura de trabalho, a resistência mecânica destes materiais tende a diminuir, e na maioria das vezes as falhas e danos nesses materiais são atribuídas ao superaquecimento, à fluência e à fadiga térmica ⁽¹⁾.

Essas ligas metálicas são essenciais em muitas indústrias, principalmente nas indústrias metalúrgicas, petroquímicas e de geração de energia, além das indústrias de processamento de matérias-primas, metal-mecânicas, entre outras. Para a maioria dessas indústrias o preço do combustível é o maior componente do seu custo operacional, pois necessitam de uma elevada energia térmica para seu funcionamento e melhor rendimento dos sistemas produtivos, sendo de suma importância o emprego de materiais que resistam e mantenham suas propriedades em elevadas temperaturas por períodos de tempo satisfatórios, para que não ocorram interrupções inesperadas nos processos produtivos ^{(2) (3)}.

Materiais resistentes a altas temperaturas são aplicados em ambientes e situações com as mais diversas condições químicas e mecânicas. As temperaturas podem ser relativamente constantes ou sem variações bruscas, como por exemplo em fornos de tratamentos térmicos, ou até mesmo sujeitas a condições cíclicas extremamente severas, como em motores a jato onde as lâminas da turbina podem experimentar variações de temperatura na ordem de 1000°C em segundos. As tensões de operação podem variar desde níveis muito baixos em elementos de fornos de aquecimento, por exemplo, até níveis extremamente elevados, de tensões térmicas e centrífugas combinadas, como em discos de turbinas a gás ⁽²⁾.

Para materiais resistentes ao calor empregados em serviços de elevadas temperaturas são desejadas boas propriedades mecânicas, resistência a corrosão e principalmente resistência a fluência, sendo geralmente os materiais com maior custo os que possuem melhores propriedades em temperaturas elevadas ⁽³⁾.

Costuma-se dividir o fenômeno de falha por fadiga, térmica ou termomecânica, em duas etapas distintas, conhecidas como nascimento de trinca e propagação de trinca. Afim de avaliar esses parâmetros, recentemente vários testes de fadiga de baixo ciclo em temperaturas elevadas vêm sendo realizados em corpos de prova lisos e com entalhe. O nascimento de trincas de fadiga em temperaturas elevadas, normalmente ocorre em descontinuidades microestruturais ou em defeitos próximos a superfície, tais como marcas de usinagem, fases frágeis, vazios e contornos de grão. Já a propagação de trincas, depende da severidade do carregamento cíclico e da pré-existência de defeitos ⁽⁴⁾.

Valores de resistência a oxidação inerentes das ligas aplicadas em serviços de alta temperatura são uma característica essencial desses materiais, porém muitas aplicações envolvem situações com processos corrosivos, significativamente mais complexos do que uma simples oxidação, com o agravante de que a taxa de corrosão normalmente cresce com o aumento da temperatura de trabalho. Em certos casos, de atmosferas gasosas ricas em carbono, as partículas podem apresentar tamanhos tão reduzidos que as ligas dependentes da camada de óxido de cromo para sua proteção podem não apresentar uma performance satisfatória. A oxidação é modificada, também, por contaminantes em combustíveis, além disso, a erosão também é um processo relevante na deterioração de ligas metálicas em serviços de altas temperaturas com atmosferas ricas em carbono fluidizado ⁽²⁾.

Em geral, essa questão é amenizada com o aumento de cromo na composição destes materiais, onde, com teores de cromo acima de 20% a resistência a corrosão aumenta consideravelmente. No entanto, a camada protetora formada pelo cromo possui coeficiente de dilatação diferente do material da tubulação e durante os procedimentos de partida e parada dos sistemas as variações de temperatura podem danificar essa camada, expondo o material ao ambiente e reduzindo sua vida útil ⁽³⁾.

Essas necessidades vêm levando ao desenvolvimento de diversas ligas e revestimentos para serviços em altas temperaturas, dentre essas ligas, pode-se destacar as superligas a base de níquel. A aplicação de ligas metálicas níquel-cromo datam do início dos anos 1900, quando sua característica de resistência a oxidação foi reconhecida pela primeira vez ⁽²⁾. Desde então, pesquisadores se dividiram em duas principais linhas de pesquisa, o primeiro grupo estudando formas de aumentar a resistência a deformação desses materiais, e o segundo, objetivando a melhora das

propriedades de corrosão e oxidação nesses ambientes com atmosferas severamente agressivas e altas temperaturas ^{(1) (5)}.

Do ponto de vista das propriedades mecânicas em elevadas temperaturas, as superligas de níquel se destacaram pelo fato da presença de uma microestrutura composta por uma solução sólida de níquel reforçada por pequenos intermetálicos precipitados ⁽⁶⁾. Como a composição química das superligas foi enriquecida com a adição de novos elementos, surgiram vários precipitados na sua estrutura, principalmente nos contornos de grão. Esses precipitados são essenciais como fatores determinantes nas propriedades de ductilidade, tanto sob condições de fluência como em temperatura ambiente ⁽¹⁾.

A aplicação de ligas metálicas em serviços de alta temperatura está ligada a uma série de outras propriedades mecânicas e propriedades dos materiais, como a resistência a fluência em longo prazo, fadiga térmica e termomecânica, fragilidade, ductilidade, plasticidade, limite de elasticidade, resistência a tração, condutividade térmica, coeficiente de dilatação térmica, difusão atômica e estabilidade química. É desejável ainda, que materiais empregados em serviços de altas temperaturas possuam um elevado ponto de fusão, através de uma combinação adequada de composição química e fatores estruturais, sendo empregadas em temperaturas que alcançam uma faixa entre oitenta e noventa por cento do seu ponto de fusão ⁽¹⁾.

A condição ótima de resistência a oxidação, dá-se quando é formada uma camada protetora compacta e aderida de óxido na superfície do metal. A taxa de oxidação é governada pela taxa de crescimento da camada de óxido, que por sua vez é alterada por difusão no estado sólido de cátions ou ânions através da camada. Portanto, o desenvolvimento da resistência a oxidação em ligas metálicas, está intimamente ligado ao estudo das propriedades dos diferentes óxidos formados por essas ligas ⁽⁵⁾.

A maioria dos óxidos formados pelos metais de base considerados como possíveis de serem aplicados em condições de altas temperaturas, possuem propriedades insatisfatórias por várias razões, como por exemplo alta volatilidade (WO_3 e MO_3), alta difusão aniônica (ZrO_2 e TiO_2), alta difusão catiônica (FeO , NiO e CoO), baixa temperatura de fusão e baixa energia livre de formação em relação a outros produtos da oxidação dessas ligas. Outros óxidos, como CaO e MgO , podem ser excluídos devido sua alta sensibilidade a contaminantes como água e CO_2 ⁽⁵⁾.

Os óxidos formados por terras raras são impraticáveis por formarem eutéticos de baixo ponto de fusão com os metais de base Fe, Ni e Co, sendo impossível acrescentá-los em proporções suficientes para obter sua oxidação preferencial. Restando então os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Cr_2O_3 , os dois primeiros conhecidos por suas aplicações de revestimento de ligas metálicas como camadas passivadoras, enquanto o óxido de cromo é responsável por resistência a oxidação em ligas metálicas sem revestimento utilizadas em altas temperaturas ⁽⁵⁾.

O SiO_2 pode ser utilizado como óxido protetor, porém em altas temperaturas sua volatilidade é alterada e pode ocorrer a reação com outros íons metálicos formando óxidos fundidos complexos. Já o maior problema das camadas de Al_2O_3 , é a falta de aderência em condições cíclicas de temperatura, o que pode ser reduzido com pequenas adições de ítrio ⁽⁵⁾.

Durante muito tempo pesquisadores estudaram os princípios básicos relacionados com as complexas reações entre gases e as ligas metálicas empregadas em serviços de elevadas temperaturas, as ligas mais adequadas se mostraram as compostas por Fe e Ni ou Co, protegidas por camadas de SiO_2 , Cr_2O_3 ou Al_2O_3 , em que o limite de temperatura para a aplicação dessas ligas chega até 1200°C ⁽⁵⁾.

Existem dois tipos básicos de ligas metálicas aplicadas em serviços de altas temperaturas, divididos de acordo com suas principais características e aplicações, geralmente classificados em ferríticos/martensíticos e austeníticos, contendo algumas subdivisões ^{(2) (3)}.

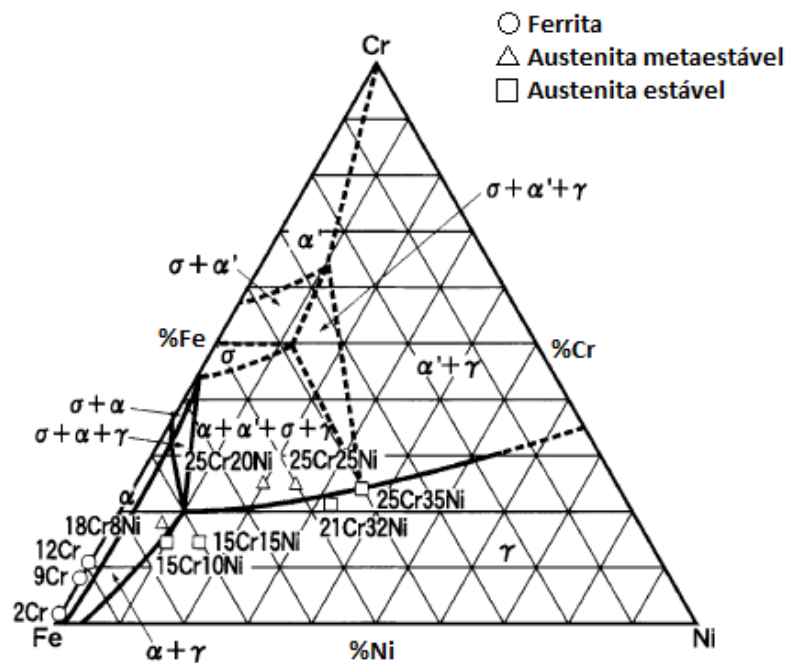
Ligas metálicas de baixa liga endurecidas por solução sólida têm sido muito utilizadas em tubos de superaquecedores de caldeiras e turbinas a vapor, a crescente demanda pelo aumento da vida útil destes componentes acarretou no desenvolvimento de ligas martensíticas de alta resistência. Já as ligas ferríticas, foram desenvolvidas especificamente para aplicações de oxidação em temperaturas elevadas e são largamente utilizadas em elementos de fornos de processo de cerâmicos, vidros e metais, possuindo baixa resistência mecânica em altas temperaturas ^{(2) (7)}.

A adição de níquel estabiliza a estrutura austenítica cúbica de face centrada, aumentando a resistência mecânica, pela precipitação de carbonetos complexos, e pouco afetando a resistência a oxidação. Ligas com alto percentual em peso de cromo e níquel são mais recomendadas para serviços em temperaturas elevadas devido a

sua superioridade em resistência mecânica, oxidação e corrosão. Embora o níquel tenha um pequeno efeito na resistência a oxidação, ele contribui significativamente para o aumento da resistência a corrosão, particularmente em aplicações com baixo potencial de oxidação e onde necessita-se de resistência a carburização, como por exemplo em fornos de pirólise de petróleo ^{(2) (7)}.

A figura 1 representa o diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni com as composições típicas dos aços empregados em serviços de altas temperaturas sob a ação de tensões termomecânicas ⁽³⁾.

Figura 1 – Diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni à 800°C.



Fonte: adaptado de Masuyama, 2001 ⁽³⁾.

Aços ferríticos normalmente não contém Ni em sua composição, apresentam Cr entre 2 e 12% e são largamente utilizados por sua boa resistência. Já os materiais austeníticos comerciais estão situados ao longo da fronteira entre a fase γ e a fase composta de γ contendo α e/ou σ . A fase γ pura é rica em Ni, resultando em elevada resistência a fluência e alto custo, em contrapartida as fases compostas por γ mais α ou σ possuem um menor custo, porém, perdem em resistência a fluência ⁽³⁾.

Para faixas de temperatura entre 800 e 1000°C, são aplicadas ligas de Fe e Ni com alto percentual de Cr, o aumento em resistência dessas ligas é dado por solução sólida, propiciando o uso dessas ligas em aplicações que aliam boa

resistência mecânica e a oxidação. Para temperaturas mais elevadas, entre 1000 e 1200°C, devem ser consideradas ligas endurecidas por precipitação e fabricadas por metalurgia do pó, com Fe, Ni e Co como elementos de base e ligados com adições de Si, Cr e/ou Al. Acima de 1200°C, poucas ligas metálicas são capazes de manter suas propriedades mecânicas e sua estabilidade química, nesses casos pode-se aplicar materiais com alto ponto de fusão, como por exemplo materiais cerâmicos e compósitos grafite-grafite, pois as superligas atuais começam a perder resistência em temperaturas acima de 1250°C e fundem próximo a 1450°C ^{(1) (5)}.

2.2. Atmosferas deletérias em serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos

As condições de trabalho em serpentinas de fornos pirólise em indústrias petroquímicas são severas, constituídas de elevadas temperaturas, pressões moderadas e atmosferas ricas em carbono, demandando propriedades específicas nas ligas metálicas que compõe esses tubos, destacando-se resistência a fluência e a carburização. Por sua alta resistência a fluência em elevadas temperaturas, as superligas de níquel são as mais empregadas nesse tipo de aplicação, porém, seu alto percentual de níquel, que lhe confere tal propriedade, vem sendo apontado como facilitador da deposição de coque na superfície interna das serpentinas ^{(8) (9)}.

O coque depositado na superfície interna acarreta na redução da eficiência térmica do processo e diminui o diâmetro útil dos tubos, reduzindo assim as reações de quebra dos hidrocarbonetos, o que ocasiona uma perda de rendimento e aumento dos custos de produção. Somado a isso, o coque aderido na superfície interna das serpentinas leva ao fenômeno de carburização, que deteriora as propriedades mecânicas da liga metálica ^{(10) (11)}.

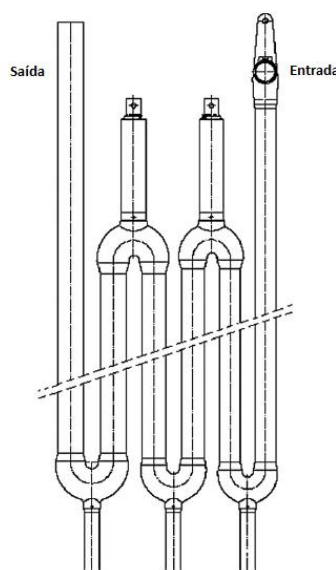
Em fornos de radiação são empregadas diferentes ligas metálicas, cada uma em uma parte específica. Usualmente, materiais de alto teor de carbono contendo elementos de liga são usados no interior da fornalha, e materiais de baixo teor de carbono e elementos de liga são empregados fora da fornalha. Os materiais de alto Ni e Cr contendo elementos de liga são aplicados nas partes onde ocorrem as maiores temperaturas ⁽¹²⁾.

A produção de etileno ocorre em plantas petroquímicas através do craqueamento do etano em fornos de pirólise, o fluxo do processo consiste em uma mistura de vapor e gases de hidrocarbonetos, na proporção de 1/3, que passa pelos tubos da serpentina dos fornos, aquecidos externamente por uma elevada fonte de calor. O objetivo desse processo, caracterizado por uma pressão relativamente baixa, é elevar a temperatura da carga o tão rápido quanto possível para atravessar a serpentina em alta velocidade resultando em um curto tempo de residência ⁽¹³⁾.

O craqueamento térmico de hidrocarbonetos, do etano ao gásóleo, é a principal fonte da produção de olefinas e aromáticos, principais matérias-primas das indústrias petroquímicas. O craqueamento térmico é sempre acompanhado da geração de coque como subproduto. O coque depositado nas paredes dos tubos das serpentinas afeta a operação dos fornos de pirólise, causando queda de pressão, redução da transferência de calor, pontos quentes e corrosão por carburização ⁽¹⁴⁾.

Geralmente, os tubos das serpentinas da zona de radiação dos fornos de pirólise são reconhecidos como os componentes mais solicitados termomecanicamente. Qualquer falha nesses tubos podem levar a uma parada geral do sistema, incêndios, explosões e/ou outras consequências catastróficas. Na figura 2 está representada uma vista esquemática de uma serpentina de pirólise de hidrocarbonetos ⁽¹⁵⁾.

Figura 2 - Representação esquemática de uma serpentina de pirólise de hidrocarbonetos.



Fonte: adaptado de Khodamorad et al., 2012 ⁽¹⁵⁾.

Normalmente existem três tipos de reações de craqueamento diferentes, em diferentes gases de alimentação e temperatura ou tempo de craqueamento. No primeiro tipo, poucas ligações C-C são quebradas e ocorrem algumas reações de desidrogenação, quebra de ligações C-H, produzindo piche. No segundo, ocorrem poucas reações de desidrogenação, a maioria das ligações C-C são quebradas resultando em hidrocarbonetos leves e radicais livres, como por exemplo etileno, etano, metil e etil. Já no terceiro tipo, o restante das ligações C-C e C-H são quebradas, depositando grandes quantidades de carbono a partir do vapor ⁽¹⁶⁾.

A formação e o crescimento de filamentos de coque necessitam de elementos catalisadores, como Fe, Ni e Co, sendo assim a camada externa de coque contém algumas partículas metálicas, porém, caso a superfície interna dos tubos esteja completamente coberta pela camada protetora de óxido, a formação do coque seria inibida pela falta de elementos catalíticos. No entanto, durante o serviço, os tubos são submetidos periodicamente a fadiga e a vibração térmicas, resultando no surgimento de micro trincas e micro vazios na camada de óxido, onde filamentos de coque nucleiam e crescem facilmente. O crescimento destes filamento de coque rompe a camada de óxido e a torna suscetível a quebra, quando a camada de óxido é quebrada o substrato da liga metálica, rica em elementos catalisadores, é exposta e como resultado cada vez mais coque é depositado na superfície interna dos tubos ⁽¹⁷⁾.

A espessa camada de grafite depositada causa redução na eficiência térmica e demanda um aumento da temperatura na parede interna do tubo, quando a temperatura alcança aproximadamente 1050°C, a camada protetora de Cr_2O_3 reage com o carbono e é danificada, promovendo a carburização. A carburização causa a expansão do volume do tubo, tornando-o mais susceptível a falha por fluência e reduzindo drasticamente sua vida útil remanescente ^{(11) (13) (16)}.

Em intervalos que podem variar de poucos dias até várias semanas, a camada aderida de coque é removida com a interrupção da alimentação de matéria-prima e a passagem de uma mistura de ar e vapor pelas serpentinas, parte do coque é queimado e parte é quebrado e arrastado pela corrente de ar e vapor, essa operação é conhecida como decoque. Durante esse procedimento os tubos são expostos a severos choques térmicos, durante os quais a temperatura alcança valores acima dos normais, levando a deformações que resultam na fluência dos tubos. Na prática a necessidade de realização do decoque é dada pelos parâmetros do processo,

particularmente pela temperatura da carga, vazão e taxa de produção. Ciclos muito curtos de decoque aceleram a falha termomecânica dos tubos, em contra partida, ciclos muito longos aumentam a taxa de carburização dos tubos, além de diminuir a produção da unidade ⁽¹³⁾.

Sem dúvida, a degradação da estrutura do material causada pela formação do coque e a carburização interna, possuem grande influência nas propriedades mecânicas das serpentinas. As diferenças de estruturas na direção da espessura da parede dos tubos causa propriedades heterogêneas no interior do material, tornando-o suscetível a falhas por fadiga e vibração térmicas. Além disso, após longos períodos de serviço, existem um grande número de micro trincas e micro vazios nucleados e propagados entre as interfaces da matriz metálica e dos carbetos ⁽¹⁷⁾.

Fraturas intergranulares ocorrem exclusivamente devido a deformação por fluência, contudo, esse fenômeno é acelerado pela carburização que enfraquece o material, ou seja, a taxa de fluência é acelerada quando o nascimento da trinca intergranular é dada pela carburização. Evidências apontam para que a causa da falha seja a exposição do tubo à temperaturas excessivamente altas durante as operações de decoque, essa exposição a elevados picos de temperatura podem ter dois efeitos deletérios. Primeiro, o aumento da taxa de fluência gera vazios nos contornos de grão, reduzindo a resistência remanescente. Em segundo, pode ocasionar a quebra da camada protetora de óxido, acelerando o ataque carburizante ⁽¹³⁾.

Os principais mecanismos de falha em componentes de serpentinas de fornos de pirólise se dão através de fraturas dúcteis, causadas pela carburização e pela fadiga térmica, e/ou fraturas frágeis, ocasionadas por choques térmicos durante procedimentos de parada/partida e operações de decoque. As fraturas dúcteis podem ser reconhecidas por apresentarem uma protuberância no tubo, com uma pequena trinca longitudinal no topo, além disso, em sua microestrutura podem ser observados vazios entre a matriz e os carbetos. Já as fraturas frágeis são reconhecidas por longas trincas longitudinais ramificadas nas extremidades, algumas vezes a falha também pode apresentar ruptura circunferencial ou “janelas” que se destacam dos tubos. Em sua microestrutura pode-se observar a quebra dos carbetos ⁽¹²⁾.

A falha dúctil por fluência é um mecanismo complexo ativado pela fadiga em condições cíclicas de operação, operações de decoque e partidas/paradas do forno. Durante a operação normal o coque se deposita no interior dos tubos, formando no

final de cada campanha uma camada espessa e resistente, levando à necessidade de realizar operações de decoque que causam quedas drásticas de temperatura. Pelo fato do coeficiente de expansão térmica do aço ser muito maior que do coque, o tubo se contrai sobre o “tubo de coque” formado no seu interior, devido à alta resistência compressiva do coque o metal não é capaz de quebrar o coque e acaba gerando altos níveis de tensão no tubo de metal. Durante o decoque a temperatura pode cair entre 100 e 200°C, causando deformações de 0,15 a 0,30% que correspondem a altos níveis de tensão, porém, no próximo decoque essa tensão terá desaparecido devido à fluência ocorrida durante a operação. Ou seja, o mecanismo de falha se dá através da compressão e relaxamento cíclico causado pela operação de decoque, sendo que a cada ciclo o tubo sofre um acréscimo de deformação por fluência até que no final da sua vida o mesmo rompe de forma dútil ⁽¹²⁾.

Conforme descrito anteriormente, durante a operação de decoque, o tubo de metal comprime o “tubo de coque” formado em seu interior. Quedas de temperatura mais drásticas podem ocorrer durante a campanha do forno, seja por interrupções no abastecimento da carga ou por paradas de emergência, chegando a variações de 500 a 1000°C que acarretam deformações de 0,75 a 1,50% gerando elevadas tensões. Tendo em vista que o material dos tubos pode estar fragilizado pela carburização e pela nitretação, os mesmos acabam apresentando fraturas frágeis que podem se estender por vários metros, tais fraturas devem-se a quebra dos carbeto/nitreto e consequentemente dos tubos como um todo. Normalmente esse tipo de fratura ocorre quando a camada de coque apresenta uma espessura elevada, os tubos já não estão no início de sua vida útil e o forno está na segunda metade de sua campanha ⁽¹²⁾.

Existem outros mecanismos de falha que contribuem de forma minoritária para a falha dos componentes em serviço, dentre eles pode-se destacar o alongamento, o superaquecimento localizado, a nitretação e a evaporação do cromo. O alongamento, ocorre devido ao aumento de volume de material ocasionado pela formação de carbeto durante a carburização, elevando os níveis de tensões internas e aumentando a taxa de fluência. O superaquecimento pode levar a fusão localizada de uma região, ou até mesmo uma fusão generalizada em casos mais severos, este fato deve-se a falhas na alimentação do processo, bloqueamento por coque e/ou problemas na chama dos queimadores dos fornos. Acima de 1100°C pode ocorrer a nitretação da superfície externa dos tubos, o nitrogênio atravessa a camada de óxido

e reage com o cromo precipitando nitretos, deixando a superfície com uma aparência polida e vítrea. As consequências dos processos de carburização e nitretação são bastante similares, em ambos os casos ocorre a formação de precipitados e o empobrecimento de cromo na matriz. Já a evaporação do cromo pode ocorrer em temperaturas de pele da serpentina acima de 1050°C em elevadas pressões de oxigênio, o empobrecimento massivo de cromo na sub superfície do material cria uma região de carbeto livres que diminui a sua resistência ⁽¹²⁾.

Assim como os tubos, os acessórios de tubulações como curvas, derivações, flanges e instrumentos de medição de grandezas, também sofrem deterioração quando aplicados em fornos de pirólise. O maior mecanismo de deterioração observado nesses acessórios é a erosão metálica, causada por partículas de coque durante a operação normal e principalmente nos procedimentos de decoque. O fenômeno de carburização também se faz presente, porém a carburização não é um fator limitante, pois os tubos irão falhar antes que a carburização atinja esses acessórios severamente, devido a maior espessura de parede dos acessórios quando comparados aos tubos de mesmo diâmetro nominal ⁽¹²⁾.

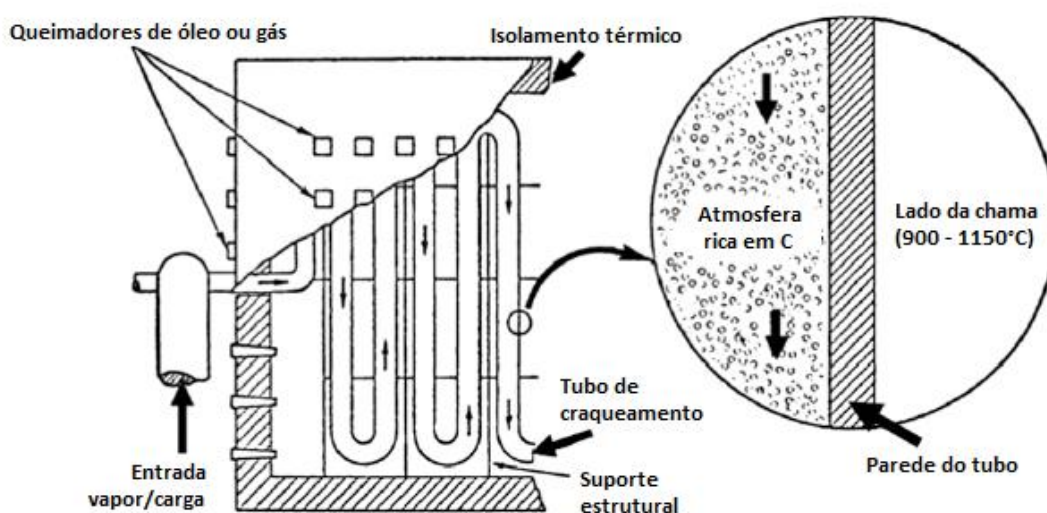
2.3. Mecanismos de degradação em ligas metálicas por carburização e erosão metálica

A carburização é um enriquecimento interno de carbono e formação de carbeto, que ocorre frequentemente em processos industriais onde ligas metálicas de Fe-Cr-Ni são aplicadas em elevadas temperaturas, acima de 800°C, em atmosferas ricas em carbono. A taxa de carburização está relacionada com a atividade do carbono contido no gás, ocorrendo quando essa atividade é menor que uma unidade, e exponencialmente proporcional ao aumento da temperatura ⁽¹²⁾.

Atmosferas severamente carburizantes, encontradas na indústria petroquímica, são normalmente do tipo redutoras, caracterizadas por um baixo potencial de oxigênio e uma alta atividade de carbono. O carbono livre gerado pelo craqueamento do etileno, representado esquematicamente na figura 3, por exemplo, difunde para o interior do material do tubo em uma taxa que depende da temperatura de operação, levando a precipitação massiva de vários tipos de carbeto ricos em cromo. Isto pode ocasionar três efeitos prejudiciais: (i) uma camada relativamente fina

de carbeto aderidos na superfície do tubo, atuando como isolante térmico e requerendo uma maior temperatura de pele do tubo para manter a mesma temperatura da carga, diminuindo a vida útil do tubo; (ii) fragilização intergranular pela precipitação de redes de carbeto nos contornos de grão; e (iii) incapacidade da liga metálica de desenvolver e manter uma camada protetora de óxido, devido ao empobrecimento de Cr na superfície ⁽⁹⁾.

Figura 3 – Representação esquemática da atmosfera circundante de tubos de fornos de pirólise de etileno.



Fonte: adaptado de Tawancy, 2009 ⁽⁹⁾.

O carbono precipitado aumenta o volume do material resultando em tensões internas, progredindo a partir da superfície interior do tubo, causando tensões compressivas na parede interna (superfície atacada pela carburização) e tensões trativas na externa (superfície não carburizada). Devido a esse mecanismo, fraturas intergranulares surgem no interior da parede do tubo ⁽¹²⁾.

Durante a carburização, o carbono proveniente da carga do forno é transferido para o interior do material por difusão e causa a precipitação de carbeto $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , onde M pode ser Cr, Fe e/ou Ni, primeiramente uma zona com $M_{23}C_6$ é formada, a qual avança para o interior do material e com o aumento da atividade do carbono é convertida em M_7C_3 ^{(11) (13) (18)}.

O fenômeno de carburização possui um comportamento não linear, podendo ser agravado em regiões que apresentam micro trincas e micro vazios em sua

microestrutura, facilitando a difusão do carbono. O superaquecimento das serpentinas acelera a difusão do carbono no interior dos tubos, causando a formação de redes de carbeto nos contornos de grão, o que fragiliza o material do tubo e promove a propagação de micro trincas ⁽¹³⁾ ⁽¹⁵⁾. A degradação dessas ligas é um problema, especialmente para tubos de craqueamento na produção de etileno através da pirólise de hidrocarbonetos em temperaturas de 900 à 1150°C e atividade de carbono menor que uma unidade ⁽¹⁸⁾.

A carburização poderia ser negligenciada em temperaturas abaixo de 1000°C para materiais com 25% ou mais de cromo em peso na sua composição, devido a formação de uma camada protetora de óxido de cromo, Cr_2O_3 , a qual é praticamente impermeável contra a difusão do carbono ⁽¹²⁾. Porém, essa camada não é completamente capaz de prevenir hidrocarbonetos leves de cadeias curtas e radicais livres de difundir para o interior do material e alcançar os metais de transição, como Fe e Ni, devido a falhas inevitáveis, como poros e fissuras, iniciando assim a formação catalítica do coque ⁽¹⁶⁾.

Existem alguns mecanismos que levam a falha dessa barreira protetora de óxido, são eles: (i) o processo periódico de formação e quebra da camada de óxido que resulta em um empobrecimento de Cr na sub superfície do material; (ii) a conversão de óxidos de Cr em carbeto não protetores em temperaturas acima de 1050°C e atividade do carbono maior que uma unidade; e (iii) defeitos estruturais na camada de óxido, como poros e trincas formados por ciclagem térmica ⁽¹²⁾.

O coque catalítico é o principal mecanismo de formação do coque em processos de craqueamento de hidrocarbonetos. Trata-se de um mecanismo complexo de simulação e modelagem difíceis. Contudo, algumas condições devem ser observadas: (i) a condição necessária para a formação do coque catalítico é a presença de elementos que podem reagir com o carbono e formar carbeto instáveis na temperatura de craqueamento; (ii) a principal característica morfológica do coque catalítico é a sua formação filamentar; (iii) o aumento da concentração do gás de reação pode promover a condição termodinâmica para a formação de filamentos de coque e o aumento da temperatura de craqueamento pode acelerar o crescimento destes filamentos ⁽¹⁶⁾.

O fenômeno de carburização é dependente da combinação entre atividade do carbono e pressão parcial de oxigênio na atmosfera de trabalho, podendo-se destacar

três principais cenários: (i) atividade do carbono menor que 1 e pressão parcial de oxigênio relativamente alta – considerada a condição ideal para a formação da película protetora de óxido, evitando a difusão do carbono, exceto na presença de trincas ou poros dessa camada; (ii) atividade do carbono menor que 1 e pressão parcial de oxigênio relativamente baixa - condição mais próxima do real e desfavorável a formação da camada protetora de óxido, a taxa de carburização dependerá da difusão e solubilidade do carbono; e (iii) a atividade do carbono é maior que 1 – esse caso favorece o acontecimento do fenômeno de erosão metálica, desintegrando a superfície da liga em pequenas partículas ⁽¹⁹⁾.

As evidências apontam que uma das causas de falhas em tubos é a atmosfera altamente redutora no interior do tubo, o baixo potencial de oxigênio e a alta atividade do carbono, devido a essa atmosfera a camada de óxido é transformada em carbetos, os quais continuam crescendo pela difusão do carbono para o interior do material. Isto acarreta na formação de uma zona empobrecida de cromo próxima a superfície, diminuindo a resistência a corrosão e permitindo uma maior difusão do carbono. Do mesmo modo, zonas empobrecidas de cromo são formadas ao longo dos contornos de grão, eventualmente levando a fraturas intergranulares ⁽⁹⁾.

O carbono possui altas solubilidade e difusibilidade em ligas Fe-Cr-Ni, além disso o carbono difunde mais rapidamente para o interior da liga do que outros elementos metálicos difundem para fora. Quando a quantidade de carbono na liga alcança o limite de solubilidade, o excesso de carbono precipita, sendo assim, a concentração crítica de carbono necessária para que ocorra a precipitação de carbetos na liga aumenta com a concentração de elementos metálicos formadores de carbetos ⁽¹⁷⁾. Além disso, a precipitação de carbetos desacelera o progresso da carburização por capturar uma parte do carbono em difusão, mas os elementos formadores de carbetos também são removidos da solução, resultando em um aumento na solubilidade do carbono ⁽²⁰⁾.

A quebra e a regeneração cíclicas da camada externa de óxido e a formação de uma zona interna de óxido, consome uma parte do cromo da matriz logo abaixo da superfície, somado a isso tem-se a baixa difusidade do cromo do interior para a superfície da liga, esses dois fatores resultam em uma região empobrecida de cromo e por consequência também causam um aumento do carbono máximo na sub superfície interna do tubo ⁽¹⁷⁾.

Deste modo, torna-se difícil manter os níveis de concentração de carbono requeridos para conservar os carbetos estáveis, como resultado, os carbetos tendem a se dissolver e uma zona livre de carbetos se desenvolve gradualmente. A dissolução dos carbetos aumenta a concentração de carbono em torno da matriz e aumenta o gradiente de concentração de carbono da sub superfície para o interior da parede do tubo. Simultaneamente, a atividade do carbono resultante do craqueamento do gás ou da combustão incompleta do coque durante operações de decoque, podem favorecer os mecanismos de difusão do carbono, então os átomos de carbono com alta difusibilidade vão avançar para o interior da parede do tubo onde a concentração de cromo é alta o suficiente para promover a formação e precipitação de novos carbetos ⁽¹⁷⁾.

A formação interna de carbetos também reflete em perda de resistência a oxidação, desde que o cromo tenha sido capturado para a formação desses carbetos. Os carbetos internos são oxidados em Cr_2O_3 e o material se desintegra, esse fenômeno é chamado de desintegração verde, do inglês *green rot*, devido a coloração do Cr_2O_3 formado ⁽¹⁸⁾.

Já o fenômeno de corrosão chamado de erosão metálica, ou em inglês *metal dusting*, também ocorre em fornos da indústria petroquímica, principalmente em atmosferas de H_2 , CO , H_2O e CO_2 produzidas pela conversão do metano para síntese de metanol, amônia e outros, e pela redução direta do minério de ferro. A erosão metálica ocorre após o carbono penetrar na liga metálica e supersaturar a solução, em atmosferas com atividade de carbono maior que uma unidade, devido a tendência de formação de grafite ⁽¹⁸⁾.

A erosão metálica, nada mais é que a desintegração de ligas metálicas em pequenas partículas e grafite através de um severo fenômeno de corrosão que ocorre em temperaturas intermediárias, de 400 a 800°C, em atmosferas extremamente carburizantes com alta atividade do carbono, $a_c > 1$, e baixas pressões de oxigênio. Ligas metálicas a base de Fe e Ni são suscetíveis a esse ataque, ao se desintegrar essas partículas metálicas podem conter também óxidos e carbetos, caso o material tenha sofrido oxidação ou carburização anteriormente. Atmosferas com vazão de gases podem remover facilmente os produtos da corrosão não aderidos ao substrato, ocasionando a formação de *pits* na superfície do material. De acordo com considerações termodinâmicas, a erosão metálica poderia ser suprimida pela adição

de elementos de liga, como o Ni e o Cr, porém, em ligas com alto teor de Ni pode ocorrer a desintegração da solução sólida supersaturada, já no caso do Cr, as ligas se tornam suscetíveis ao ataque após o empobrecimento do Cr na camada sub superficial devido a sua formação de carbeto e oxidação seletivas. Desta maneira, pode-se dizer que nenhuma liga metálica é resistente a erosão metálica se não for formada uma camada de óxido protetora, resistente e aderida ao substrato ^{(21) (22)}.

O mecanismo de erosão metálica, em aços baixa liga, envolve a formação intermediária de cementita instável, seguindo os seguintes passos: (i) transferência e supersaturação de carbono na matriz metálica; (ii) formação de cementita na superfície e nos contornos de grão, agindo como barreira para a difusão do carbono e aumentando a sua atividade; (iii) nucleação do grafite na superfície, diminuindo e aproximando de 1 a atividade do carbono, a cementita então se torna instável e começa a se decompor pelo aumento da camada de grafite; (iv) na decomposição, os átomos de carbono agregam-se aos planos de grafite que crescem quase verticais na cementita, os átomos de metais migram através do grafite e se aglomeram sob a forma de finas partículas; (v) as quais catalisam a deposição de carbono a partir do gás, frequentemente na forma de filamentos a partir das partículas metálicas ^{(21) (22)}.

Em aços alta liga e em ligas a base de níquel com composição de cromo suficiente, geralmente forma-se uma camada de óxido e a erosão metálica começa localmente onde existam defeitos na camada de óxido como poros, lascas e/ou trincas. Nesses materiais a formação interna de carbeto ocorre primeiro, inicialmente os carbeto de cromo precipitam e depois outros formadores estáveis de carbeto como Ti, Nb, W, Mo, etc. Este processo causa algum retardo na supersaturação e no início da erosão metálica, mas não chega a ser considerável levando-se em conta o tempo de vida requerido ^{(21) (22)}.

2.4. Processos de fabricação e as principais características das superligas a base de níquel

Existem muitas situações que requerem aços resistentes ao calor com boa resistência a deformação, além de resistência a oxidação e carburização em temperaturas que ultrapassam os 1000°C. Os aços tipicamente indicados para tais aplicações possuem percentuais em pesos de Cr e Ni maiores que 20% cada. Eles

são normalmente produzidos por fundição centrífuga, no caso de tubos, ou fundição estática no caso de suportes e outros componentes de fornos ⁽²³⁾.

Conhecidos como superligas ou aços superausteníticos, essas ligas se baseiam nos elementos do grupo VIIIA da tabela periódica, desenvolvidas para serviços em elevadas temperaturas, onde relativamente altas tensões mecânicas são encontradas e necessita-se de uma alta estabilidade superficial, essa definição inclui ligas a base de Fe, Co e Ni. Porém, aços martensíticos possuem propriedades pobres em altas temperaturas, por isso as superligas baseadas em Fe são substituídas por superligas de Ni em aplicações severas, já as superligas de Co não possuem um bom endurecimento por precipitação, sendo aplicadas somente em serviços de baixa solicitação. Devido a essas restrições de aplicações em superligas baseadas em Fe e Co, normalmente o termo superliga se refere somente as ligas baseadas em Ni ⁽²⁴⁾.

A excelente resistência a oxidação das ligas níquel-cromo resultou, inicialmente, no seu uso em elementos de aquecimento de resistências elétricas, posteriormente, com a adição de pequenas quantidades de alguns elementos reativos obteve-se um aumento da resistência a oxidação em condições cíclicas. As superligas de níquel começaram a ser estudadas e desenvolvidas para aplicação em elementos de turbinas a gás, onde altas temperaturas são combinadas com solicitações mecânicas elevadas. Como inicialmente as propriedades dessas ligas eram muito superiores às suas antecessoras, o desenvolvimento da liga praticamente sem nenhum elemento adicional era o suficiente para atender as condições de projeto. Com o passar do tempo, as superligas de níquel se tornaram cada vez mais complexas, com a adição de vários elementos de liga diferentes e a contribuição de diferentes processos de fabricação, visando atender as mais variadas demandas de aplicações ⁽²⁾.

Com a adição de alguns elementos de liga como Al, Cr, Ti, W, Ta, entre outros, as superligas de níquel são capazes de combinar alta resistência a deformação em elevadas temperaturas e excelente resistência a oxidação e a corrosão. Sua alta performance mecânica em elevadas temperaturas deve-se, na maior parte das superligas de níquel, a presença de uma elevada fração de precipitados do tipo $Ni_3(Al,Ti)$, formando a fase chamada de γ' . Já as ligas contendo Nb ou Mo podem apresentar uma fase chamada γ'' , que também contribui para a resistência do material,

porém, trata-se de uma fase metaestável que em elevadas temperaturas se converte na fase ortorrômbica δ , que precipita nos contornos de grão e fragiliza o material ⁽²⁵⁾.

A maior preocupação no desenvolvimento de novas ligas e na definição de limites para a faixa de elementos de liga específicos, é evitar a formação de fases topologicamente compactadas, essas fases são tipicamente ricas em elementos de liga refratários e possuem uma estrutura cristalina complexa, caracterizada por camadas de átomos de empacotamento fechado com número de coordenação atômico maior que 12. Esse tipo de fase é prejudicial ao material, por causar um empobrecimento de elementos responsáveis pelo ganho de resistência da liga e/ou por servir como berço de trincas durante carregamentos cíclicos ⁽²⁶⁾.

Recobrimentos em superligas de níquel são uma forma de aumentar sua resistência a oxidação e a corrosão em elevadas temperaturas, essa necessidade levou ao desenvolvimento de recobrimentos do tipo MCrAlY, onde o elemento de base, M, pode ser Ni, Co ou Fe. O Cr e o Al, promovem a passivação e o Y (ítrio) é responsável por aumentar a aderência dessa camada de óxido. Sendo a composição dependente da proteção requerida, por exemplo, uma cobertura de CoCrAlY com alto nível de Cr e baixo Al, forma Cr_2O_3 na superfície do material e é mais resistente a corrosão em elevadas temperaturas, já uma cobertura de CoNiCrAlY com alto percentual em peso de Al e baixo Cr, forma Al_2O_3 , sendo mais efetiva contra a oxidação ⁽²⁾.

O processamento das superligas comerciais começa com a fabricação de grandes lingotes, que posteriormente são usados em um dos três principais processos a seguir: (i) refusão e subsequente fundição de precisão; (ii) refusão seguida de forjamento; ou (iii) refusão para formação de pó da superliga, que posteriormente é consolidado e sujeito a operações de forjamento. Os lingotes são fabricados através de fusão por indução a vácuo (*Vacuum Induction Melting, VIM*) em um cadinho refratário para unir os elementos e/ou fundir sucatas para formar a base da liga. Embora algumas ligas possam ser fundidas em fornos de arco elétrico, ao ar em atmosferas geradoras de escória, a fundição a vácuo é mais indicada pela capacidade de remover traços de elementos contaminantes com baixo ponto de fusão ⁽²⁶⁾.

A fundição de precisão, ou fundição por cera perdida, foi o primeiro processo aplicado em superligas para fabricação de peças com formatos complexos, incluindo lâminas e palhetas. Os fundidos podem ser monocristais, apresentar grãos equiaxiais

ou colunares, os equiaxiais solidificam uniformemente ao longo do seu volume, enquanto que os monocristais e os colunares são retirados da zona mais quente para a mais fria do forno em uma taxa controlada. Em todos os processos, a estrutura final e as propriedades do material são sensíveis as condições térmicas presentes durante a solidificação ⁽²⁶⁾.

Embora as superligas de níquel fundidas possuam boas propriedades em elevadas temperaturas, essas propriedades podem ser melhoradas através de processos de solidificação direcionada. O limite de ruptura das superligas de níquel, por exemplo, pode ser aumentado orientando-se os grãos de forma paralela a direção de aplicação dos esforços. A solidificação direcional pode ser realizada na forma de grãos colunares ou monocristais, dependendo da taxa de resfriamento. Neste tipo de processo podem ocorrer defeitos severos de origem química nos grãos do material, os dois principais tipos de defeitos são a formação de grãos equiaxiais alinhadas paralelamente com a direção de solidificação e a formação de grãos desorientados. Existem outros defeitos que podem ocorrer nesses materiais, porém, mais relacionados com a geometria e o processo de fundição, são eles a porosidade, o lascamento, gotas quentes, além de grandes ou pequenos ângulos dos grãos em monocristais ⁽²⁶⁾.

Como mencionado anteriormente, ligas forjadas são fabricadas por refusão dos lingotes fundidos por indução a vácuo, visando a formação de um segundo lingote ou pó da superliga para subsequente conformação. A segunda fusão é necessária devido as propriedades estruturais em elevadas temperaturas das superligas de níquel serem extremamente sensíveis a variações microestruturais, heterogeneidades químicas e inclusões. O forjamento a quente é um processo comum pelo qual os lingotes primários das superligas são convertidos em componentes finais, devido a sua alta resistência, intrínseca das superligas de níquel, esse processo ocorre em temperaturas próximas a 1000°C, o trabalho a quente é processado com o objetivo de refinar a microestrutura para obter propriedades isotrópicas e atingir uma forma próxima a final do componente ⁽²⁶⁾.

Processos utilizando pós vem sendo desenvolvidos para superar as dificuldades associadas com defeitos relacionados à fusão em superligas, sendo viáveis para a produção de avançados componentes policristalinos de elevada resistência. O início do processo se dá pela atomização a gás ou a vácuo do lingote

primário, em seguida os pós são coletados em uma matriz de aço, logo após as matrizes são compactadas isostaticamente para consolidação dos pós, então após algumas horas de sinterização e difusão obtêm-se um tarugo de superliga totalmente denso. O forjamento de tarugos de pós de superligas possui uma grande vantagem sobre as superligas fundidas, a microestrutura inicial. O processo de fabricação desses tarugos tende a produzir uma microestrutura fina e equiaxial, ideal para a fabricação de componentes com a forma próxima a final, porém, os processos de forjamento convencionais não são indicados para esse tipo de material devido a ductilidade associada ao alto nível de elementos de liga refratários, sendo indicado o processo de forjamento isotérmico ⁽²⁶⁾.

A otimização das propriedades mecânicas das superligas é de suma importância para diversas aplicações em engenharia, sendo dependente de um alto nível de controle e entendimento dos processos de fabricação dos componentes, pois as propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas com a microestrutura do material. Superligas de níquel possuem relativamente alto limite de escoamento e de resistência a tração, o limite de escoamento na faixa entre 900 e 1300MPa e a resistência a tração entre 1200 e 1600MPa, em temperatura ambiente. A resistência mecânica das superligas resulta de múltiplas origens microestruturais, incluindo solução sólida, tamanho de grão e a interação de discordâncias com precipitados ⁽²⁶⁾.

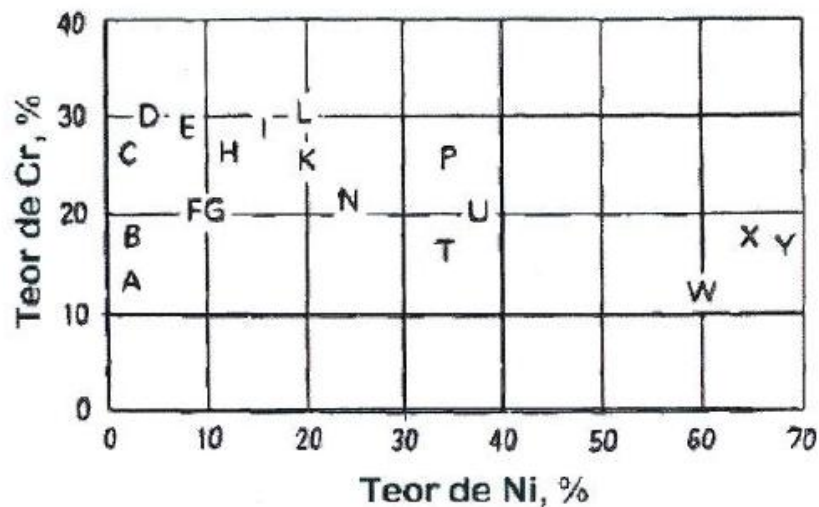
Devido a sua aplicação em longos períodos sob tensão em elevadas temperaturas, as superligas de níquel devem possuir uma alta resistência a deformação por fluência. Assim como todas as outras propriedades relacionadas com deformação plástica, a fluência também é sensível a microestrutura, além disso, elementos de liga também interferem nessa propriedade pelos seus diferentes coeficientes de difusão na liga. Uma combinação do aumento da composição de elementos de liga refratários e avanços nos processos de fabricação, resultaram em um aumento na temperatura de trabalho dessas ligas nas últimas décadas, alcançando de 85 a 90% do seu ponto de fusão ⁽²⁶⁾.

Componentes fabricados a partir dessas superligas são empregados em condições com significativas flutuações de tensões e temperaturas, esses ciclos podem ocasionar pequenas e localizadas deformações plásticas, sendo assim, os fenômenos de fadiga de baixo ciclo e baixa frequência são de interesse para o projeto desses componentes. As propriedades de fadiga são sensíveis a baixos níveis de

tensões, principalmente em temperaturas elevadas, em superligas fundidas as trincas podem iniciar em poros, carbeto ou eutéticos. Portanto, fadiga e propagação de trincas são propriedades limitantes da vida em serviço em um componente mecânico, sendo de extremo interesse o estudo e a otimização dessas propriedades ⁽²⁶⁾.

Materiais que requerem alta resistência em elevadas temperaturas, aplicados em tubos de fornos de pirólise, por exemplo, fazem parte desse pequeno grupo de ligas com alto teor de Ni e Cr, reforçados por carbeto precipitados e podendo conter alguns elementos de liga com essa mesma finalidade, além de outros elementos formadores da camada protetora de óxido, normalmente as ligas das famílias HK e HP ⁽¹³⁾. As ligas da família HP, possuem essa nomenclatura, primeiramente por serem ligas da classe H, ligas quentes ou resistentes ao calor (*hot ou heat-resistance*), sendo a segunda letra a indicação do percentual em peso de Cr e Ni da liga, especificada de acordo com a figura 4 ⁽²⁷⁾.

Figura 4 – Nomenclatura das ligas da família H segundo o teor de Ni e Cr.



Fonte: Souza Filho, 2012 ⁽²⁷⁾.

Os principais exemplos são as ligas do tipo HK40 (25%Cr-20%Ni-0,4%C) e HP40 (25%Cr-35%Ni), os quais se enquadram na classificação ASTM A297. Posteriormente, ligas HP modificadas ao Nb e ao W, além da liga HPX (35%Cr-45%Ni), ganharam espaço no mercado por suas otimizações em certas propriedades. No seu estado inicial, como fundidos, essas ligas são totalmente austeníticas e apresentam microestrutura condizente com seu processo de fabricação por fundição centrífuga, no mínimo 75% da parede do tubo consiste de grãos colunares, na direção

radial, uma zona dendrítica e a superfície interna apresenta grãos equiaxiais, devido ao gradiente de resfriamento ⁽²³⁾.

Aços austeníticos fundidos e resistentes ao calor, como as ligas da família HP, consistem em uma matriz austenítica, cúbica de face centrada em solução sólida de Fe-Cr-Ni e carbeto precipitados, caracterizados por boa resistência a deformação, advinda da distribuição uniforme de carbeto precipitados na matriz. Para promover boa resistência a deformação os carbeto devem estar finamente dispersos na matriz, o que pode ser conseguido em temperaturas relativamente baixas, porém, quando a temperatura é aumentada os carbeto tornam-se grosseiros e perdem sua função inicial. O resfriamento rápido desde temperaturas próximas ao ponto de fusão mantém uma alta concentração de C em supersaturação. Em contra partida, o resfriamento lento desde altas temperaturas promove a precipitação de redes de carbeto nos contornos de grão, fragilizando a liga e promovendo fraturas intergranulares após subsequentes exposições a elevadas temperaturas ⁽¹³⁾.

O aumento da resistência por precipitação de carbeto requer uma quantidade de C em peso de 0,3 à 0,5% da liga metálica. Essas ligas não possuem ductilidade suficiente para serem fabricadas por forjamento, por isso, normalmente, esses tubos são fundidos por centrifugação. Um importante fator microestrutural dos materiais fundidos por centrifugação é a presença de uma alta densidade de poros na superfície interna dos tubos, essa porosidade superficial é um defeito inerente do processo de fabricação e pode se estender por até 5mm de profundidade para o interior do material. O problema é que essa porosidade aumenta a superfície exposta a carburização e facilita a aderência do coque na parede do tubo ⁽¹³⁾.

2.5. Influência dos principais parâmetros a serem observados nas etapas de fabricação de componentes via metalurgia do pó

O processo de fabricação via metalurgia do pó oferece vantagens em relação aos processos convencionais de fundição e usinagem, como o baixo custo da peça acabada, relativa baixa temperatura do processo, alto percentual de utilização de material e a capacidade de controlar a microestrutura obtida. Os aços sinterizados são normalmente consolidados através de processos de sinterização por fase sólida, em temperaturas relativamente baixas e pressões moderadas de compactação ⁽²⁸⁾.

As etapas realizadas na produção de componentes por metalurgia do pó são divididas em três principais processos, a mistura dos pós elementares, a compactação e a sinterização, além de eventuais operações secundárias. Cada uma dessas etapas possui uma influência na porosidade da peça e, por consequência, nas propriedades da peça acabada ⁽²⁹⁾.

Compactados de pós metálicos estão termodinamicamente fora de equilíbrio e possuem um elevado nível de energia livre, o que os permite e facilita o processo de sinterização. Dentre as causas desse excesso de energia livre pode-se destacar fatores como a presença de redes de macro defeitos, contato imperfeito entre partículas, poros, extensos contornos de grão, redes cristalinas com micro distorções, concentração de heterogeneidades, entre outras. Essa diversidade de macro e micro defeitos no compactado verde é a responsável pelos diversos mecanismos de sinterização, sendo os mais significantes as reações químicas nas interfaces e fronteiras, difusão de superfície e volume, e processos de deslocamentos ativados termicamente ⁽³⁰⁾.

Misturas de pós metálicos de diferentes tamanhos podem aumentar a densidade do compactado em certos casos. A densidade de empacotamento em regiões com predominância de partículas pequenas, por exemplo, pode ser aumentada pela adição de partículas grandes que substituem regiões de aglomerados de poros formadas pelas pequenas partículas. Já em regiões em que predominam partículas consideradas grandes, pode-se obter um aumento de densidade pela adição de partículas menores caso as mesmas preencham os interstícios formados pelas partículas da matriz ⁽³¹⁾.

Outro aspecto importante que influencia no empacotamento das partículas é a homogeneidade da mistura, dependendo da forma das partículas e do procedimento de mistura a densidade obtida pode ser menor que a ideal. Essa análise não leva em conta as possíveis reações químicas entre partículas de diferentes elementos, contudo, a interação mecânica entre partículas grandes e pequenas durante a sinterização afeta a densificação da mistura de acordo com o seu nível de homogeneidade. Além disso o crescimento de grão, a interação entre os poros e o crescimento dos mesmos, prejudicam a densificação ⁽³¹⁾.

Na etapa de compactação, as partículas dos pós metálicos tem seu contato forçado pela pressão aplicada na matriz. Ocorre então, primeiramente, um rearranjo

das partículas seguido da deformação das mesmas, resultando no aumento da densidade da mistura. A intensidade do contato entre as partículas é dado pela intensidade da pressão aplicada e, pelas características das partículas, tais como dureza, tamanho e forma ⁽²⁹⁾.

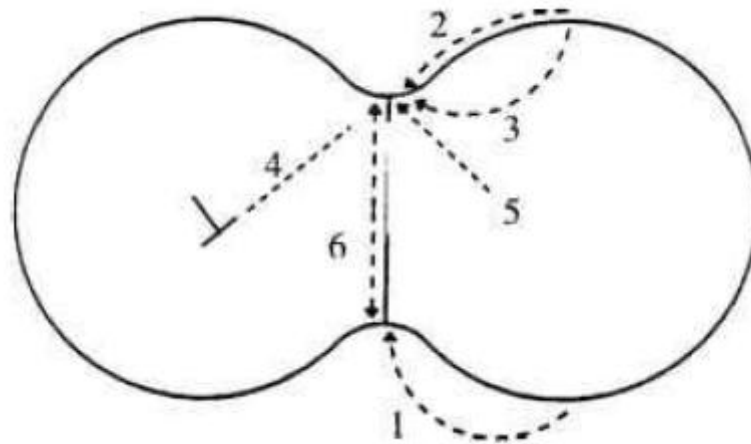
Durante a sinterização, as partículas em contato são ligadas metalurgicamente pela difusão dos elementos, conferindo propriedades físicas e mecânicas ao compactado coerente. De forma geral, a ligação entre as partículas ocorre através de meios de transporte de matéria, através de transporte de massa nas áreas em contato e por transporte de vapor através das bordas dos poros ⁽²⁹⁾.

Alguns mecanismos presentes no processo de sinterização contribuem significativamente para o aumento da densidade, outros nem tanto. Portanto, se uma peça altamente densa deve ser produzida, a mesma deve ser sinterizada em condições tais que os mecanismos de difusão através dos contornos de grão, por exemplo, sejam favorecidos, já caso seja necessário produzir um componente de estrutura porosa, deve-se favorecer os processos de difusão pela superfície ⁽³²⁾.

Quando partículas de pós metálicos são colocadas em contato, surgem forças interatômicas que levam ao aparecimento de regiões de intersecção, os chamados pescoços, podendo causar também um rearranjo dessas partículas. Pode-se dividir o processo de sinterização em quatro estágios, no primeiro estágio ocorre instantaneamente uma adesão espontânea das partículas dando início a formação dos pescoços, no segundo estágio ocorre o crescimento dos pescoços por difusão, porém as partículas ainda são distinguíveis entre si, no estágio seguinte ocorre uma espécie de transição, os pescoços já estão com dimensões maiores e os poros começam a se aproximar da forma cilíndrica, já no último estágio os poros se tornam mais isolados e tendendo a formatos esféricos, indicando o final do processo ⁽³³⁾.

Durante a formação dos pescoços entre as partículas, até mesmo em casos mais simples, com pós de um só elemento químico, existem no mínimo seis mecanismos diferentes, que contribuem para a formação de pescoços e a densificação do material, sendo eles: (i) transporte de vapor por evaporação de condensado, (ii) difusão de superfície, (iii) difusão de superfície via volume, (iv) deformação plástica via deslocamentos de discordâncias, (v) difusão em volume e (vi) difusão em volume via contorno de grão, conforme a figura 5 ⁽³⁴⁾.

Figura 5 – Principais mecanismos de sinterização.



Fonte: adaptado de Swinkels e Ashby, 1981 ⁽³³⁾.

Todos os mecanismos possuem em comum a redução da área superficial como força motriz, reduzindo assim os níveis de energia livre do sistema, sendo diferenciados pelo caminho de difusão utilizado por cada mecanismo. Certos sistemas de componentes, como os aços liga, possuem seu processo de sinterização mais complexo devido aos diferentes coeficientes de difusão dos elementos que implicam em diferentes taxas de difusão, outros como as cerâmicas, possuem coeficientes de difusão muito variáveis, seja por desvios estequiométricos ou por traços de impurezas. A aplicação de tensão ou pressão ainda pode complicar mais ainda a sinterização, criando novos mecanismos de formação de pescoços e/ou alterando os existentes ⁽³⁴⁾.

A etapa de sinterização é considerada a mais importante do processo de metalurgia do pó, devido ao elevado efeito da atmosfera de sinterização nas propriedades do material obtido. A sinterização nunca é realizada em ar ou em atmosferas ricas em oxigênio, pois a principal função da atmosfera de sinterização é proteger o material compactado do contato com o ar, evitando problemas como a oxidação do material. As principais atmosferas de sinterização empregadas são o vácuo, o argônio e o nitrogênio, sendo que propriedades diferentes são obtidas em cada uma dessas atmosferas. Quando o processo é realizado sob atmosfera de argônio, por exemplo, a resistência e a densidade aumentam com a temperatura de sinterização ⁽²⁸⁾.

Desde que os aços baixa liga sinterizados foram inseridos no mercado de peças estruturais pode-se acompanhar a evolução de um material que apresentava,

inicialmente, propriedades mecânicas pobres e baixa repetibilidade estrutural, até um estado atual de elevada confiabilidade e performance ⁽³⁵⁾.

A necessidade de aumentar a competitividade dos materiais fabricados por metalurgia do pó levou ao desenvolvimento de duas linhas de pesquisa, a primeira considerando a adição de altos níveis de elementos de liga, como Fe-Cu-Ni-Mo-C, e a segunda desenvolvendo novas maneiras de obter elevada densidade trabalhando nas etapas de compactação e sinterização. As melhorias em densidade foram alcançadas graças ao desenvolvimento de pós altamente compressíveis, o desenvolvimento de lubrificantes e o uso de elevadas pressões de compactação, entre 600 e 1000MPa. Elevadas densidades, contudo, podem ser obtidas não somente através da compactação, mas também pelo aumento da temperatura de sinterização, quanto maior a temperatura de sinterização maior é a difusibilidade dos elementos da mistura ⁽³⁵⁾.

Os principais marcos na evolução da metalurgia do pó, no que diz respeito ao desenvolvimento de novos sistemas com elementos de liga, foram a adição do cobre, os novos sistemas complexos de Cu-Ni-Mo e adição de elementos com alta afinidade ao oxigênio. Já em relação aos processos, pode-se citar o desenvolvimento de novos procedimentos de mistura, a compactação a quente e a alta velocidade, além dos avanços de controle e temperatura de sinterização ⁽³⁵⁾.

Em relação ao níquel, apesar de assim como o cobre possuir uma baixa afinidade com o oxigênio, comparado com o ferro, sua baixa difusidade no ferro requer o uso de elevadas temperaturas e tempos de sinterização para a obtenção da difusão necessária. Já materiais com alta afinidade com o oxigênio, como Cr, Mn ou Si, foram introduzidos devido ao seu baixo preço e por melhorarem as propriedades dos aços tanto quanto os caros elementos de liga ⁽³⁵⁾.

3. HIPÓTESES

De acordo com o exposto pode-se notar que a maior causa da deterioração dos componentes da superliga de níquel HP X e suas similares, todas fabricadas pelo processo de fundição centrífuga, para aplicações em serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos, são as imperfeições superficiais presentes nestes materiais devido a presença de uma alta densidade de poros na sua superfície ⁽¹⁹⁾.

A fim de explorar um método de fabricação alternativo que possua um melhor acabamento superficial, sendo capaz de dificultar o processo de deposição e acúmulo de coque e por consequência minimizar o fenômeno da carburização, lançou-se mão da sinterização a partir de pós dissociados, por ser capaz de atender a demanda de qualidade superficial, além de ser economicamente mais atrativa que a fundição e que a sinterização através de pós pré-ligados.

Sendo a fabricação via metalurgia do pó capaz de produzir um bom acabamento superficial, procurou-se obter a menor porosidade possível, avaliando a influência do tempo de sinterização na porosidade, com os materiais e métodos disponíveis, com o intuito de comprovar a teoria de que as falhas superficiais são as principais agentes causadoras da redução da vida útil de componentes de serpentinas de fornos de hidrocarbonetos, por facilitarem a formação do coque catalítico e a difusão do carbono para o interior do material, e que portanto, quanto melhor a qualidade superficial, menor será a velocidade do ataque carburizantes, avaliando ainda a difusão do carbono de acordo com a temperatura do ataque carburizante.

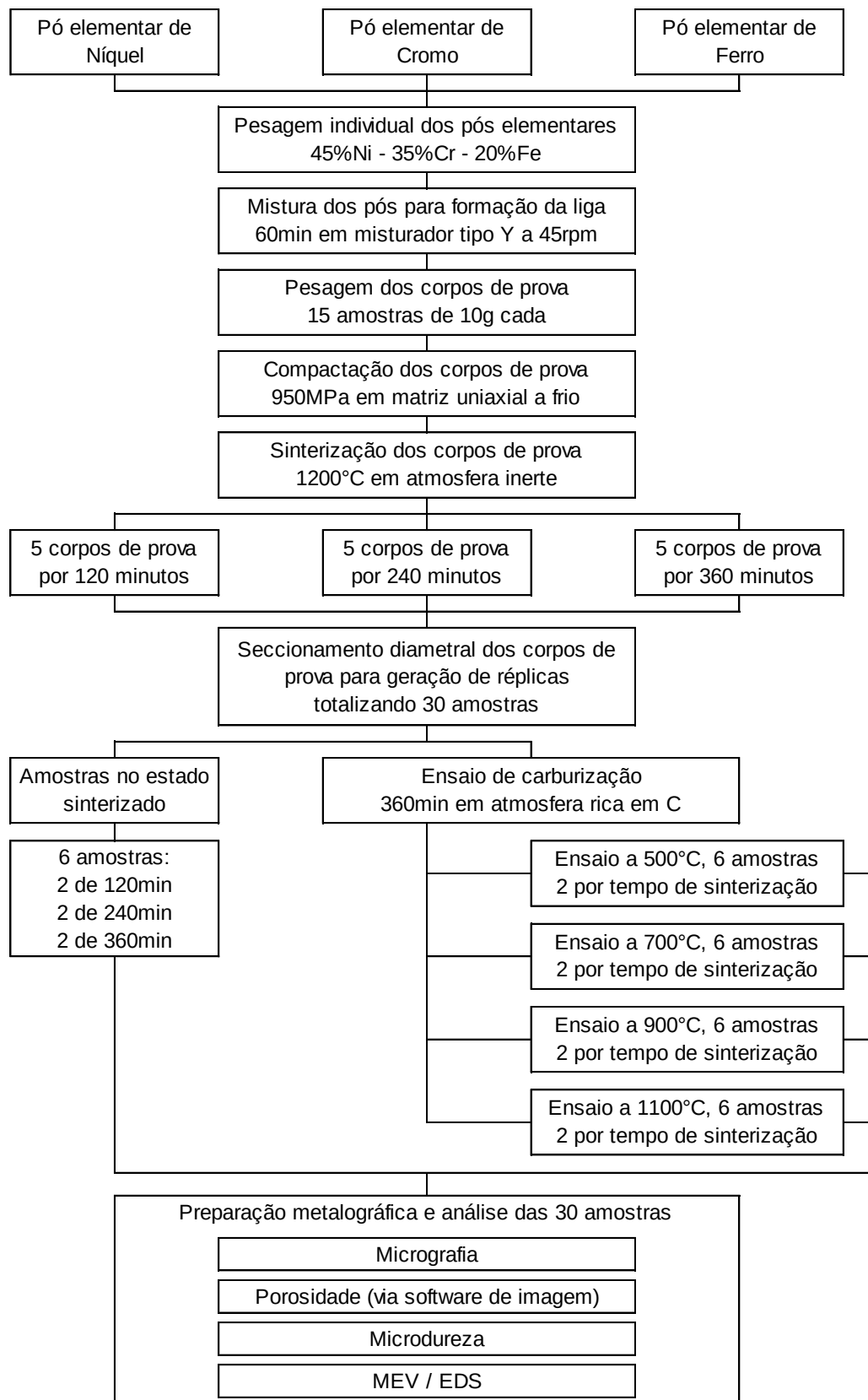
4. METODOLOGIA

Neste capítulo será abordada de forma detalhada a metodologia experimental aplicada na produção, ensaios e análises realizadas neste estudo, mas inicialmente, a fim de transmitir uma visão global dos procedimentos adotados serão elencados de forma resumida as principais etapas e então será exibida a figura 6, que apresenta a estrutura analítica experimental do estudo.

As principais etapas, em ordem cronológica, foram as que seguem:

- ✓ Obtenção dos corpos de prova com a composição da liga HPX através do processo de sinterização de pós dissociados, produzindo amostras com três tempos de sinterização diferentes para avaliar a influência do tempo de sinterização na porosidade do material;
- ✓ Realização do ensaio de carburização, a fim de simular a atmosfera rica em carbono encontrada nas serpentinas dos fornos de pirólise de hidrocarbonetos. Foram realizados ensaios em quatro patamares de temperatura diferentes, de 500 até 1100°C com incrementos de 200°C, para avaliar a influência da temperatura na difusão do carbono;
- ✓ Seccionamento diametral dos corpos de prova para preparação metalográfica, ataque químico e análise da difusão do carbono para o interior da superliga na direção da espessura dos corpos de prova;
- ✓ Utilização de microscopia óptica para verificação da porosidade em *software* de análise de imagens, análise microestrutural e mapeamento da distribuição dos elementos químicos de interesse via microscópio eletrônico de varredura com espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS) e medição de dureza por micro-indentação para comparar mecanicamente os corpos de prova com tempos de sinterização diferentes.

Figura 6 – Estrutura analítica experimental.



Fonte: próprio autor.

4.1. Corpos de prova

A fabricação dos corpos de prova foi realizada com o emprego de pós elementares de cromo, níquel e ferro, expostos na figura 7, sendo suas características exibidas a seguir na tabela 1.

Figura 7 – Pós elementares de Cr, Ni e Fe.



Fonte : próprio autor.

Tabela 1 – Características dos pós elementares.

	Cromo	Níquel	Ferro
Fabricante	Citra do Brasil	Citra do Brasil	Höganäs
Tamanho médio de partícula [μm]	< 300	< 27	< 150
Pureza [%]	98,00	99,98	99,00
C_{máx} [%]	0,01	0,008	0,01

Fonte: próprio autor.

Os pós foram pesados nas proporções em peso da superliga de níquel HPX (35%Cr-45%Ni-20%Fe), com a balança analítica marca MARTE da fabricante SHIMADZU modelo AY-220 com capacidade máxima de 220g, mínima de 0,01g, erro de 0,001g e desvio padrão de 0,0001g.

Então os pós elementares foram misturados através de um misturador tipo “Y” por 50 minutos conectado a um motor elétrico a 45rpm para homogeneização da liga, conforme figura 8.

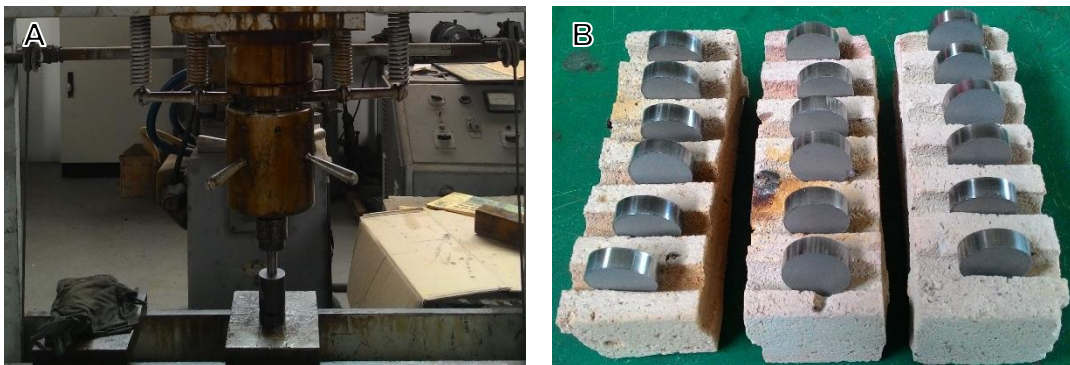
Figura 8 – Misturada dos pós elementares.



Fonte: próprio autor.

Logo em seguida, a mistura homogeneizada foi pesada em amostras individuais de 10g cada, que foram compactadas a frio em uma matriz uniaxial de duplo efeito, segundo a norma ASTM B925-15 seção 7, com uma pressão de 950MPa, como mostrado a seguir na figura 9.

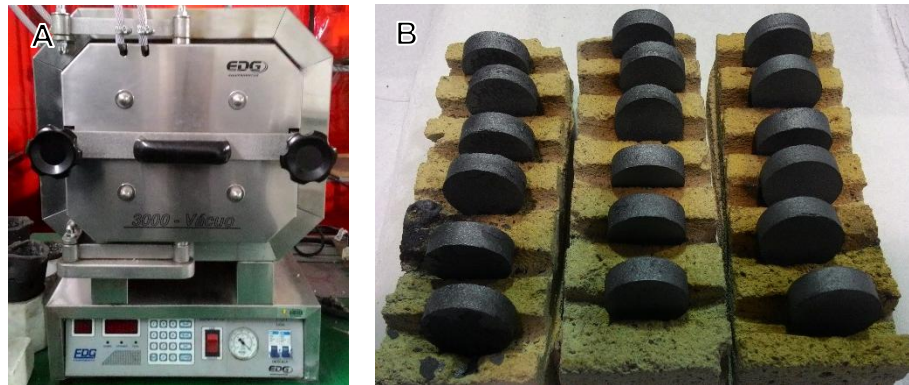
Figura 9 – (A) Compactação da mistura e (B) corpos de prova no estado compactado.



Fonte: próprio autor.

O compactado verde foi então submetido ao processo de sinterização a uma temperatura de 1200°C, em forno resistivo do tipo mufla modelo EDG 3000, no entanto, foram fabricados corpos de prova com três tempos de sinterização diferentes, 120, 240 e 360 minutos, afim de avaliar a influência do tempo de sinterização na porosidade obtida. Na figura 10 pode-se observar o forno utilizado e os corpos de prova após o processo de sinterização.

Figura 10 – (A) Forno EDG 3000 e (B) corpos de prova sinterizados.



Fonte: próprio autor.

4.2. Ensaios

Os corpos de prova foram divididos em cinco grupos, o primeiro já apto para preparação metalográfica e análises, já os quatro seguintes foram submetidos à ensaios de carburização em isotermas de 500°C, 700°C, 900°C e 1100°C, por 360 minutos cada, antes de se unirem ao primeiro grupo. O ensaio de carburização foi executado em forno elétrico resistivo com atmosfera rica em carbono, simulada através do emprego do granulado para cementação em caixa Duferrit do Brasil KG 6.2 onde os corpos de prova foram imersos, conforme exibido na figura 11.

Figura 11 – Simulação da atmosfera carburizantes.



Fonte: próprio autor.

Então os corpos de prova sofreram um seccionamento diametral com o objetivo de replicar o número de amostras, além de permitir a observação da porosidade interna obtida nos corpos de prova com diferentes tempos de sinterização e da difusão do carbono para o interior do material na direção da sua espessura.

4.3. Análises

Para o seguimento do estudo mostrou-se necessária a identificação dos corpos de prova, para uma melhor organização das análises que cada corpo de prova sofreu e para uma fácil referência de corpos de prova com tempos de sinterização e temperaturas de carburização diferentes. A seguir tem-se a tabela 2 que apresenta a nomenclatura de cada corpo de prova de acordo com a características de fabricação e condição dos ensaios sofridos.

Tabela 2 – Nomenclatura de identificação dos corpos de prova.

	Sem ensaio de carburização	Temperatura do ensaio de carburização			
		500°C	700°C	900°C	1100°C
Sinterizados por 120min	CP-1	CP-2	CP-3	CP-4	CP-5
Sinterizados por 240min	CP-6	CP-7	CP-8	CP-9	CP-10
Sinterizados por 360min	CP-11	CP-12	CP-13	CP-14	CP-15

Fonte: próprio autor.

Os corpos de prova, após o seccionamento diametral, passaram pelo processo de embutimento e preparação metalográfica, sendo observadas as indicações da norma ASTM B933 constantes no apêndice X2. Após lixados, os corpos de prova foram polidos com alumina e água potável em uma politriz manual. Foi realizado então um ataque químico com o reagente MURAKAMI (10g de ferricianeto de potássio e 10g de hidróxido de potássio em 100 ml de água) em temperatura ambiente por 5 minutos. Este reagente ataca preferencialmente a camada carburizada em relação a matriz.

Para a avaliação da influência do tempo de sinterização na porosidade do material foram comparados os CP-1, CP-6 e CP-11, corpos de prova não carburizados

e sinterizados por 120, 240 e 360min, respectivamente. Como trata-se de uma comparação e não de uma determinação exata da porosidade, foram utilizadas imagens desses corpos de prova obtidas através do microscópio óptico de luz refletida Olympus GX 51S, tratadas pelo *software* livre de processamento de imagens *ImageJ*, que possui a capacidade de contar o número de pontos e calcular a área de determinadas regiões, no caso os poros, e retornar com o um percentual da área total da imagem analisada.

Todos os corpos de prova foram observados através do microscópio eletrônico de varredura MEV/EDS JEOL JSM - 6610LV, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul – CEME SUL, para avaliação de sua microestrutura e tiveram a distribuição dos seus elementos mapeados via espectroscopia de energia dispersiva para avaliação da difusão de cada elemento da superliga, além da difusão do carbono nas amostras carburizadas nas diferentes temperaturas de ensaio.

Medições de dureza pelo método de micro-indentação Vickers foram realizados nos CP-1, CP-6, CP-11, CP-5, CP-10 e CP-15, visando avaliar a influência do tempo de sinterização e da difusão do carbono na dureza dos referidos corpos de prova. Para a realização das medições procurou-se as regiões da matriz do sinterizado, evitando descontinuidades e proximidades com os poros. Foram realizadas 10 medições em cada corpo de prova, de acordo com a ASTM E384 sobre a realização de testes de dureza e a ASTM B933 de testes de micro-indentação em componentes produzidos por metalurgia do pó, as medições foram realizadas através do equipamento Micro Mardness Tester de marca SHIMADZU modelo HMV-2T por 10 segundos com uma carga de 25gf.

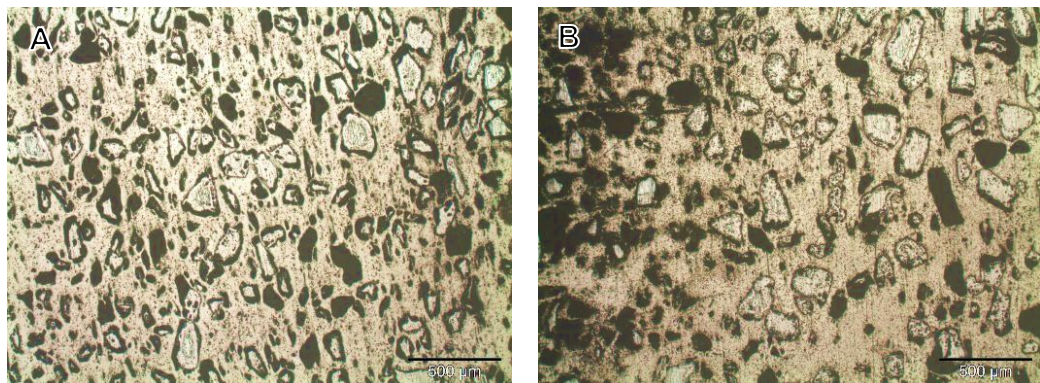
5. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1. Microscopia óptica antes e após o ensaio de carburização

Os corpos de prova no estado sinterizado CP-1, CP-6 e CP-11, apresentaram uma boa difusão dos elementos constituintes, com exceção do cromo, o mesmo apresentou a formação de regiões de aglomerados de cromo, possivelmente devido à dificuldade de difusibilidade imposta pelo seu elevado tamanho de partícula em relação ao ferro e ao níquel, sugerindo a necessidade de peneiramento do pó elementar de cromo ou aumento do tempo e/ou energia de sinterização ⁽³⁰⁾.

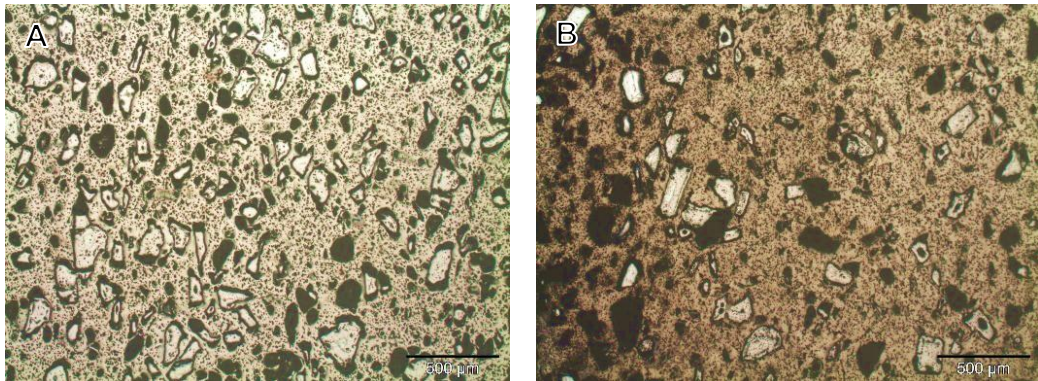
Já nos corpos de prova CP-5, CP-10 e CP-15, que sofreram ensaio de carburização à 1100°C, pode-se observar uma tonalidade mais escura em relação aos respectivos no estado sinterizado, indicando que houve difusão de carbono para o interior da liga ⁽¹⁹⁾. As figuras 12, 13 e 14, a seguir, apresentam as imagens de microscopia óptica dos corpos de prova antes e depois do ensaio de carburização para os diferentes tempos de sinterização empregados.

**Figura 12 – Microscopia óptica dos corpos de prova sinterizados por 120min
(A)antes e (B)depois do ensaio de carburização à 1100°C.**



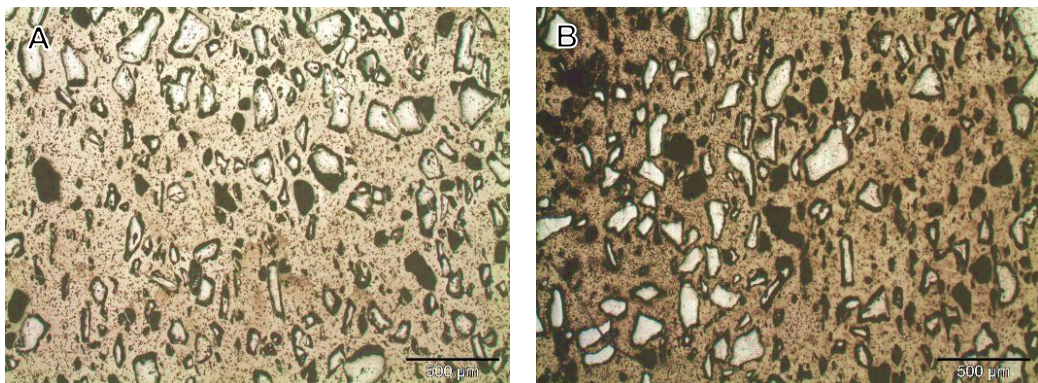
Fonte: próprio autor.

**Figura 13 – Microscopia óptica dos corpos de prova sinterizados por 240min
(A)antes e (B)depois do ensaio de carburização à 1100°C.**



Fonte: próprio autor.

**Figura 14 – Microscopia óptica dos corpos de prova sinterizados por 360min
(A)antes e (B)depois do ensaio de carburização à 1100°C.**

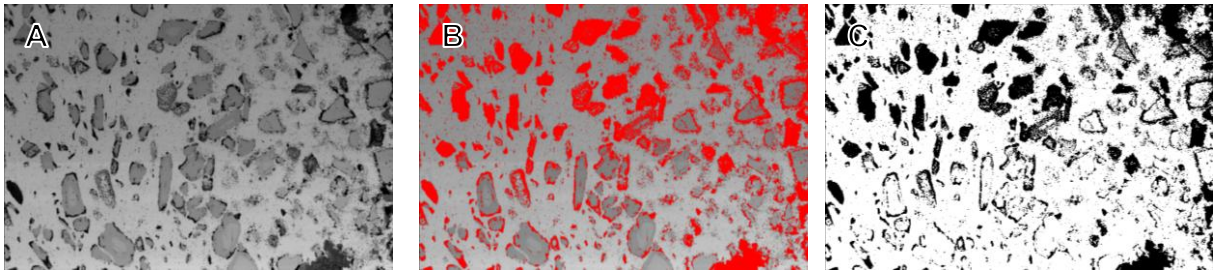


Fonte: próprio autor.

5.2. Avaliação da porosidade via *software* de processamento de imagens

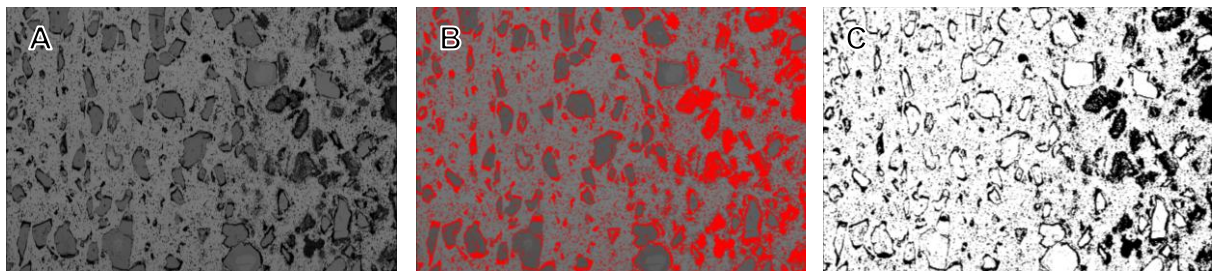
Para a avaliação da influência do tempo de sinterização na porosidade obtida foram analisados os corpos de prova CP-1, CP-6 e CP-11, através de software livre de processamento de imagens, conforme apresentado nas figuras 15, 16 e 17, a seguir.

Figura 15 – CP-1: (A) imagem crua, (B) em processamento e (C) processada.



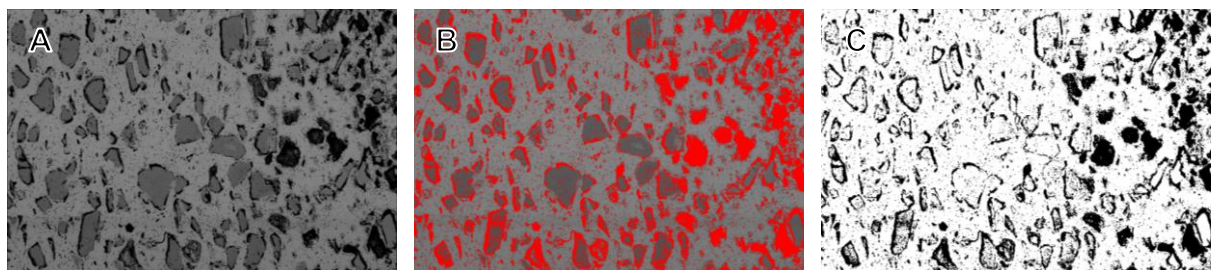
Fonte: próprio autor.

Figura 16 – CP-6: (A) imagem crua, (B) em processamento e (C) processada.



Fonte: próprio autor.

Figura 17 – CP-11: (A) imagem crua, (B) em processamento e (C) processada.



Fonte: próprio autor.

Pode-se observar uma maior porosidade na região mais próxima à borda dos corpos de prova (lado direito das imagens), tal fato é reflexo da etapa de compactação, onde os pós começam a se acomodar e fechar os espaços existentes na mistura. Os pós no centro da matriz possuem maior mobilidade para se moverem e se acomodarem da melhor forma possível, já os pós que se encontram na superfície possuem uma menor mobilidade e interação com os adjacentes, não sendo capazes de fechar os poros totalmente, com a técnica, o tempo e a pressão de compactação empregados ⁽²⁸⁾.

Observou-se que os corpos de prova produzidos nos três tempos de sinterização estudados, tiveram um comportamento similar quanto a porosidade. Os

percentuais de porosidade foram muito próximos, apresentando um desvio padrão de 0,42, o que indica que o tempo de 120 minutos de sinterização é o suficiente para uma boa difusão dos elementos, abrindo espaço para estudos da avaliação da etapa de compactação dos pós na porosidade resultante. Os resultados de porosidade estão apresentados a seguir na tabela 3.

Tabela 3 – Percentuais de porosidade de acordo com o tempo de sinterização.

	Porosidade
CP-1 (Sinterizado por 120min)	23,39 %
CP-6 (Sinterizado por 240min)	23,05 %
CP-11 (Sinterizado por 360min)	22,55 %
Média	23,00 %
Desvio Padrão	0,42

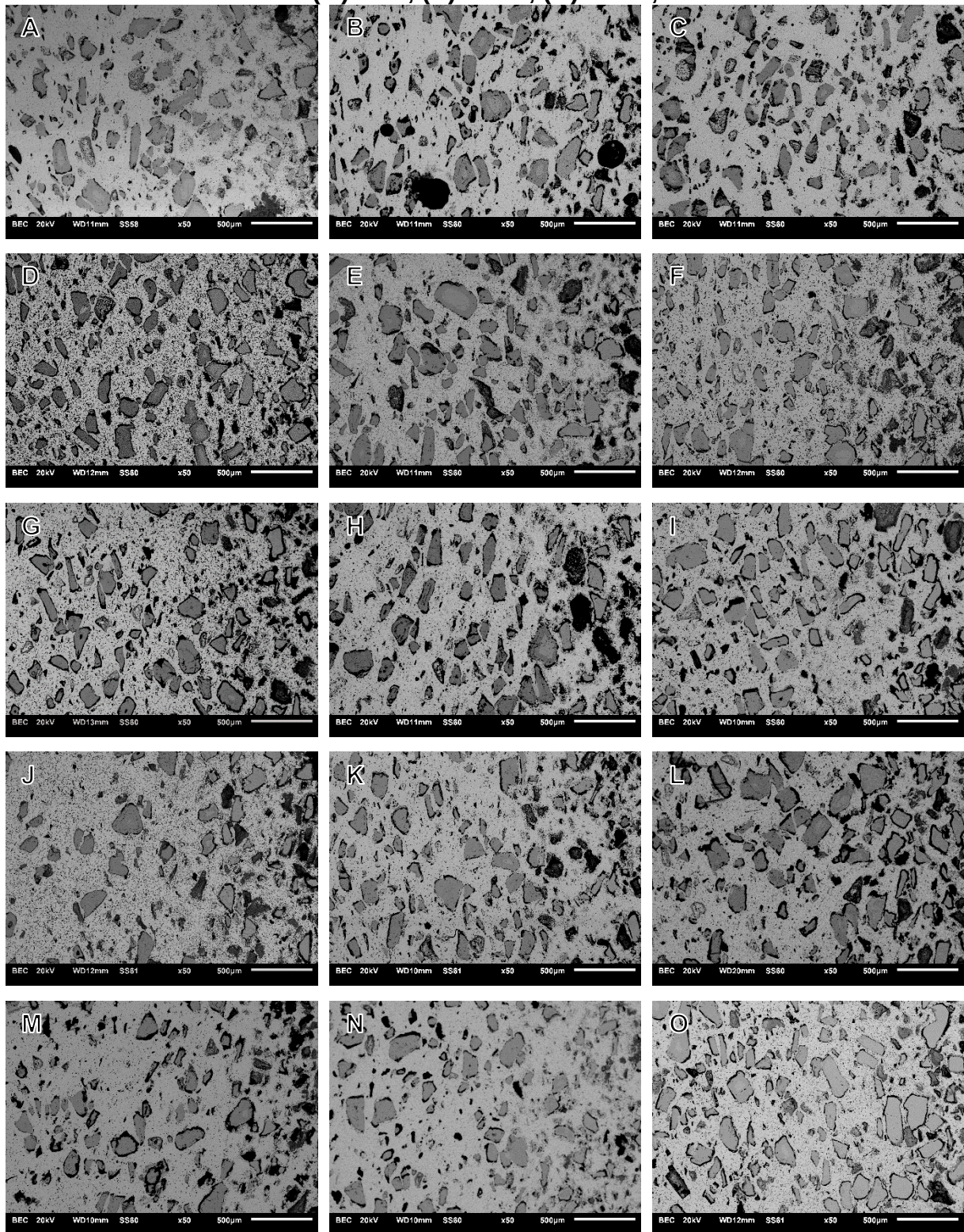
Fonte: próprio autor.

5.3. Análise microestrutural via microscópio eletrônico de varredura

A figura 18, exposta a seguir, apresenta a microestrutura representativa de cada corpo de prova, sendo as imagens da primeira coluna referentes aos corpos de prova sinterizados por 120 minutos, a segunda coluna os sinterizados por 240 minutos e a terceira os sinterizados por 360 minutos. Na primeira linha de imagens encontram-se os corpos de prova sem ataque de carburização, na segunda linha os ensaiados a 500°C, na terceira aqueles ensaiados a 700°C, na quarta a 900°C e na quinta e última linha os corpos de prova que sofreram ensaio de carburização a 1100°C.

Através dessas imagens observou-se que os ensaios de carburização aparentemente não modificaram a microestrutura dos corpos de prova, em princípio não se percebe nenhuma alteração no formato e no tamanho dos grão, nem mesmo a formação de carbeto precipitados, indicando a necessidade de uma análise por espectroscopia de energia dispersiva para observar o comportamento dos elementos constituintes da liga metálica e da difusão do carbono no seu interior ⁽¹⁹⁾.

Figura 18 – Análise microestrutural: (A)CP-1, (B)CP-6, (C)CP-11, (D)CP-2, (E)CP-7, (F)CP-12, (G)CP-3, (H)CP-8, (I)CP-13, (J)CP-4, (K)CP-9, (L)CP-14, (M)CP-5, (N)CP-10, (O)CP-15,



Fonte: próprio autor.

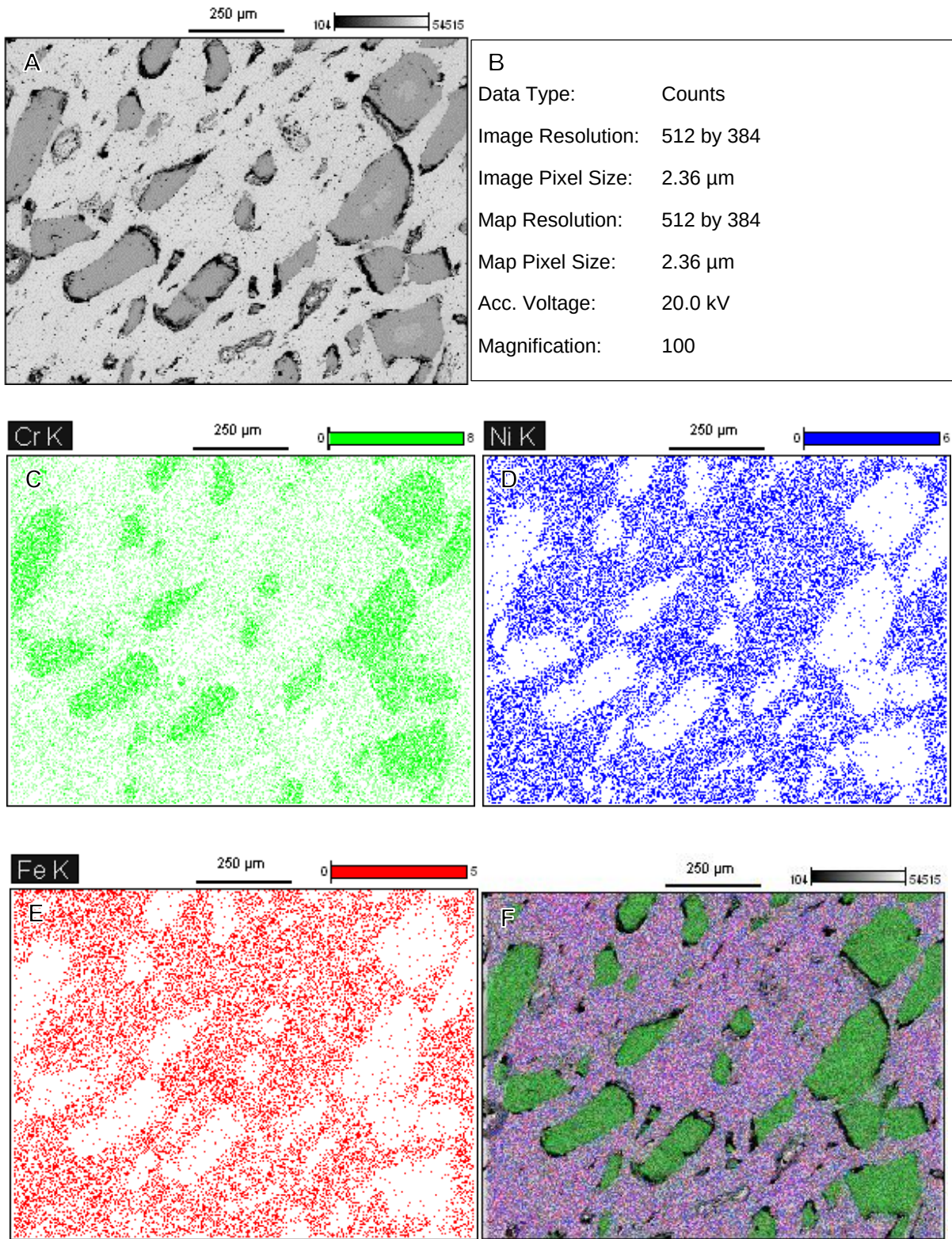
5.4. Espectroscopia de energia dispersiva empregada na avaliação da difusão dos componentes da superliga sinterizada

Foram realizados mapas de distribuição dos elementos químicos constituintes da superliga de níquel HPX, sinterizada a partir de pós dissociados, para comprovar as observações realizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura sobre o comportamento de difusão do cromo, do níquel e do ferro.

Os mapas obtidos por espectroscopia de energia dispersiva, dos corpos de prova CP-1, CP-6 e CP-11, todos no estado sinterizado sem a realização dos ensaios de carburização, estão expostos a seguir nas figuras 19, 20 e 21. Apresentando a imagem da região analisada, os parâmetros empregados na análise, os mapas dos elementos separadamente e por último com os três elementos sobrepostos. Encontram-se ainda nos apêndices de 1 à 15, os mapas de distribuição dos elementos da superliga e de difusão do carbono em todos os corpos de prova estudados.

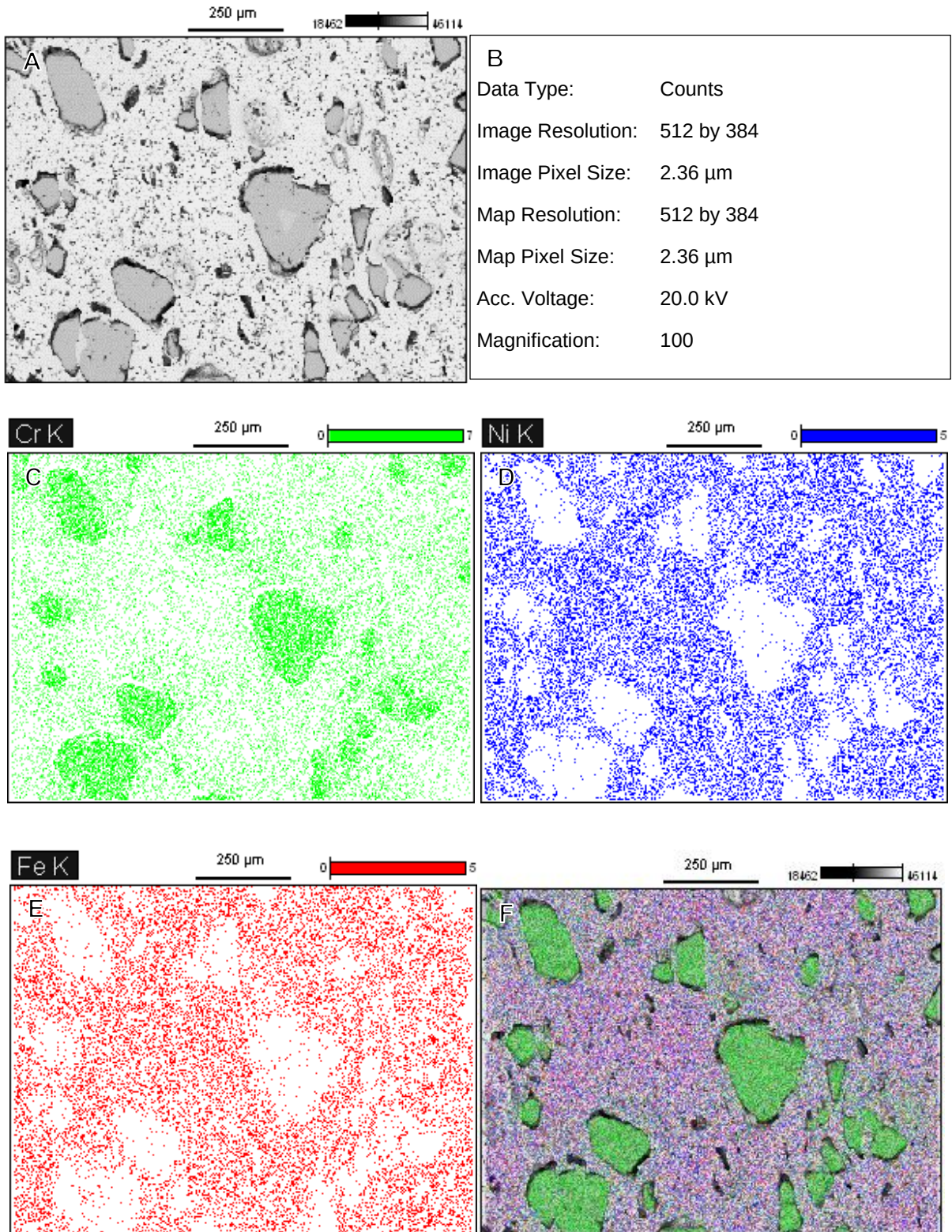
Comprovou-se que em todos os corpos de prova, independentemente do tempo de sinterização, formaram-se ilhas de cromo em meio a matriz do material, indicando uma baixa difusibilidade do cromo por questões de tamanho e morfologia da partícula ⁽¹⁹⁾.

Figura 19 – CP-1: (A)região analisada, (B)parâmetros empregados, (c)mapa de distribuição do Cr, (D)mapa de distribuição do Ni, (E)mapa de distribuição do Fe e (F)sobreposição dos mapas na região de análise.



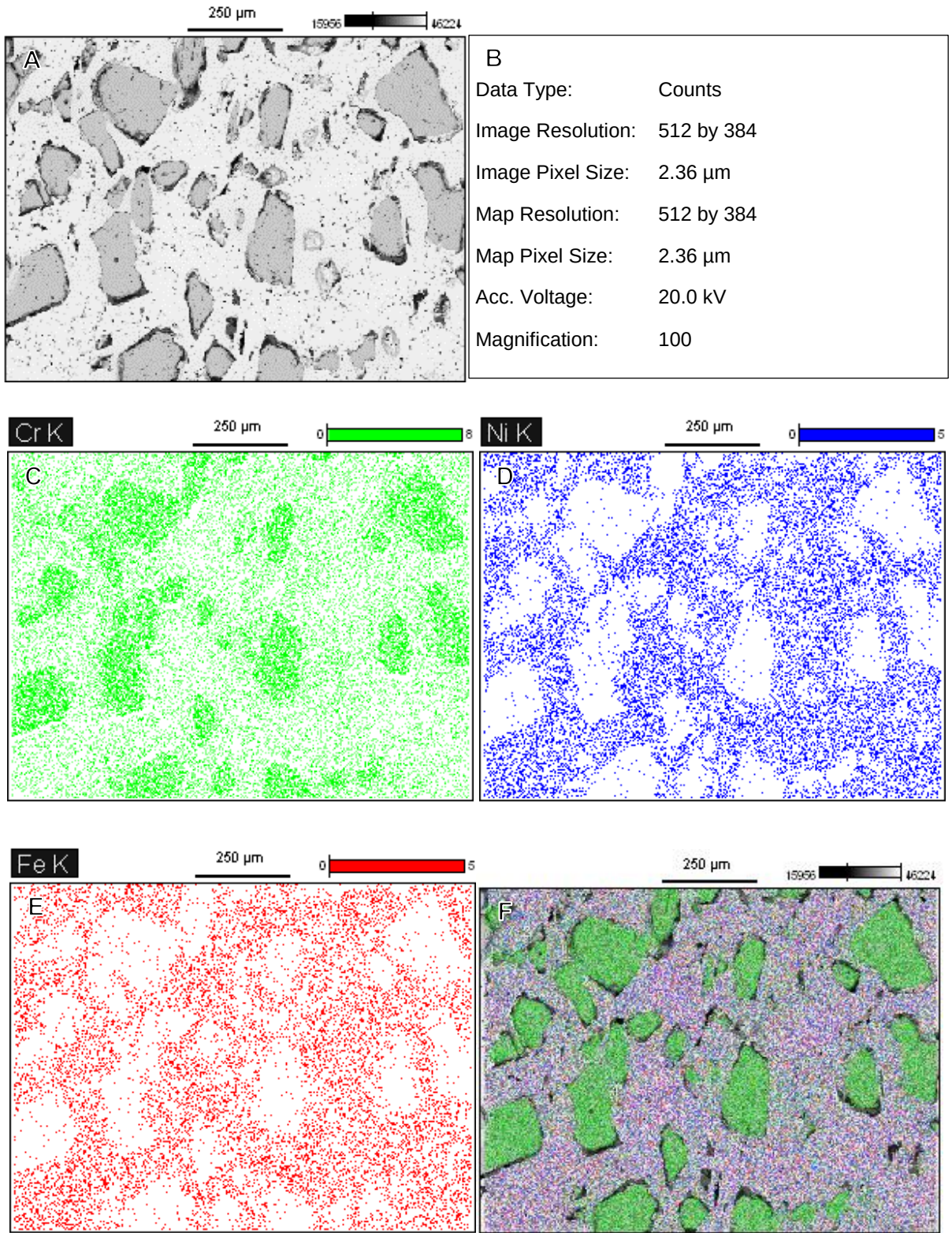
Fonte: próprio autor.

Figura 20 – CP-6: (A) região analisada, (B) parâmetros empregados, (c) mapa de distribuição do Cr, (D) mapa de distribuição do Ni, (E) mapa de distribuição do Fe e (F) sobreposição dos mapas na região de análise.



Fonte: próprio autor.

Figura 21 – CP-11: (A)região analisada, (B)parâmetros empregados, (c)mapa de distribuição do Cr, (D)mapa de distribuição do Ni, (E)mapa de distribuição do Fe e (F)sobreposição dos mapas na região de análise.



Fonte: próprio autor.

5.5. Espectroscopia de energia dispersiva empregada na avaliação da difusão do carbono no interior da superliga sinterizada

A análise por espectroscopia de energia dispersiva foi empregada também para a identificação do comportamento do carbono antes e após os ensaios de carburização nas temperaturas de 500°C, 700°, 900°C e 1100°C.

A seguir tem-se as figuras 22, 23 e 24, que apresentam os mapas de carbono das amostras desde o estado sinterizado até após o ensaio de carburização de temperatura mais elevada, dos corpos de prova sinterizados por 120, 240 e 360 minutos, respectivamente.

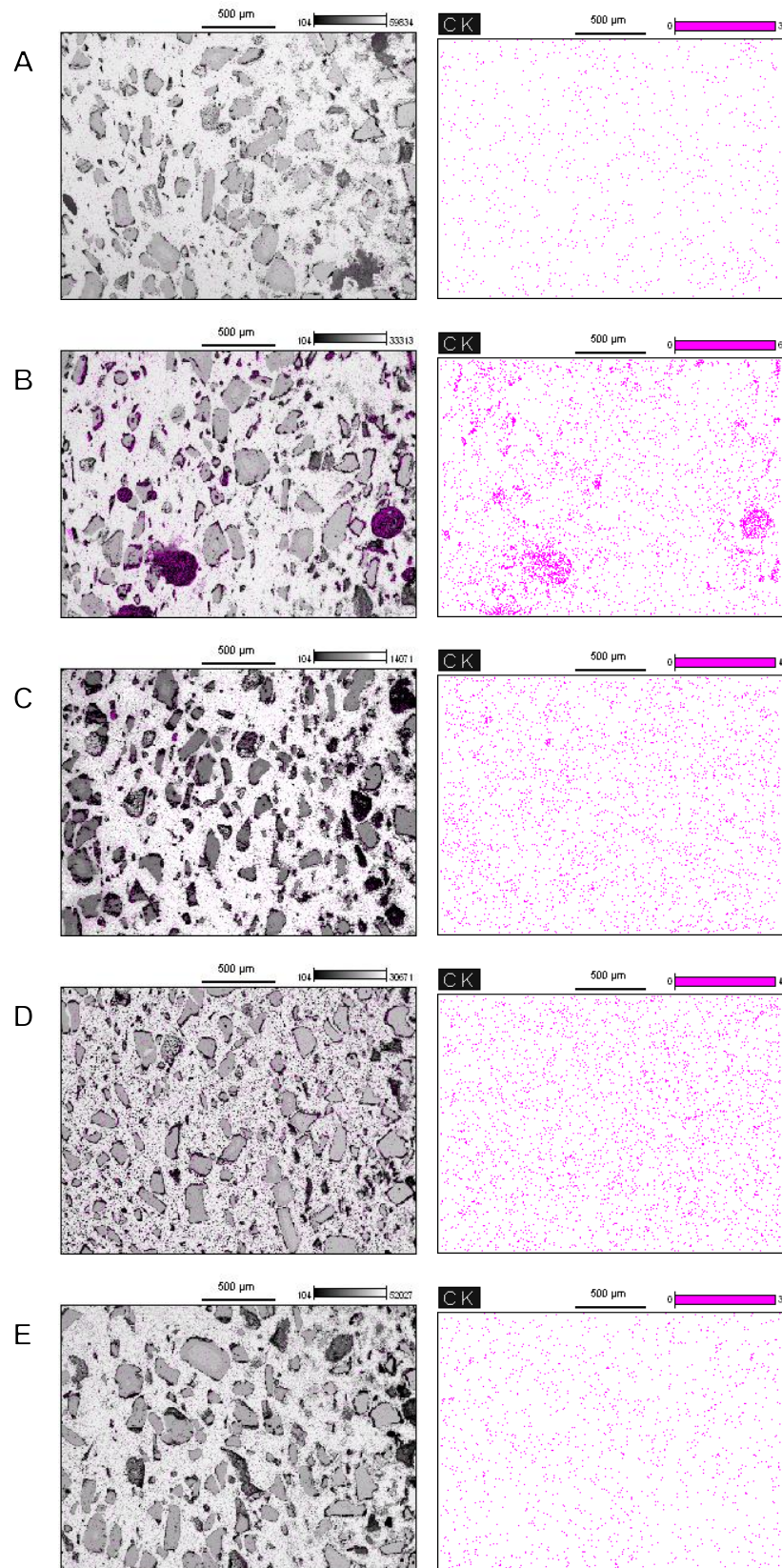
Observou-se que, assim como na porosidade, na difusão do carbono os corpos de prova com tempos de sinterização diferentes apresentaram um comportamento bastante similar.

Notou-se que o carbono, inicialmente disposto uniformemente na matriz, ao ser exposto a uma atmosfera rica em carbono e com o aumento da temperatura, ainda nas temperaturas intermediárias do ensaio, tende a migrar para os poros e contornos de grão, devido ao fornecimento de energia na forma térmica que propicia uma maior mobilidade atômica e faz com que o carbono migre para regiões com maiores níveis de energia formando carbeto precipitados ⁽¹⁹⁾.

Já nas temperaturas mais elevadas do ensaio de carburização, observou-se que o carbono voltou a se apresentar de forma dispersa na matriz. O que ocorreu foi uma espécie de tratamento de solubilização, pois o material sofreu um maior aporte de energia térmica e ao ser retirado diretamente do forno acabou experimentando um gradiente de temperatura muito elevado, não permitindo que houvesse tempo para a migração do carbono para as áreas de maior energia livre.

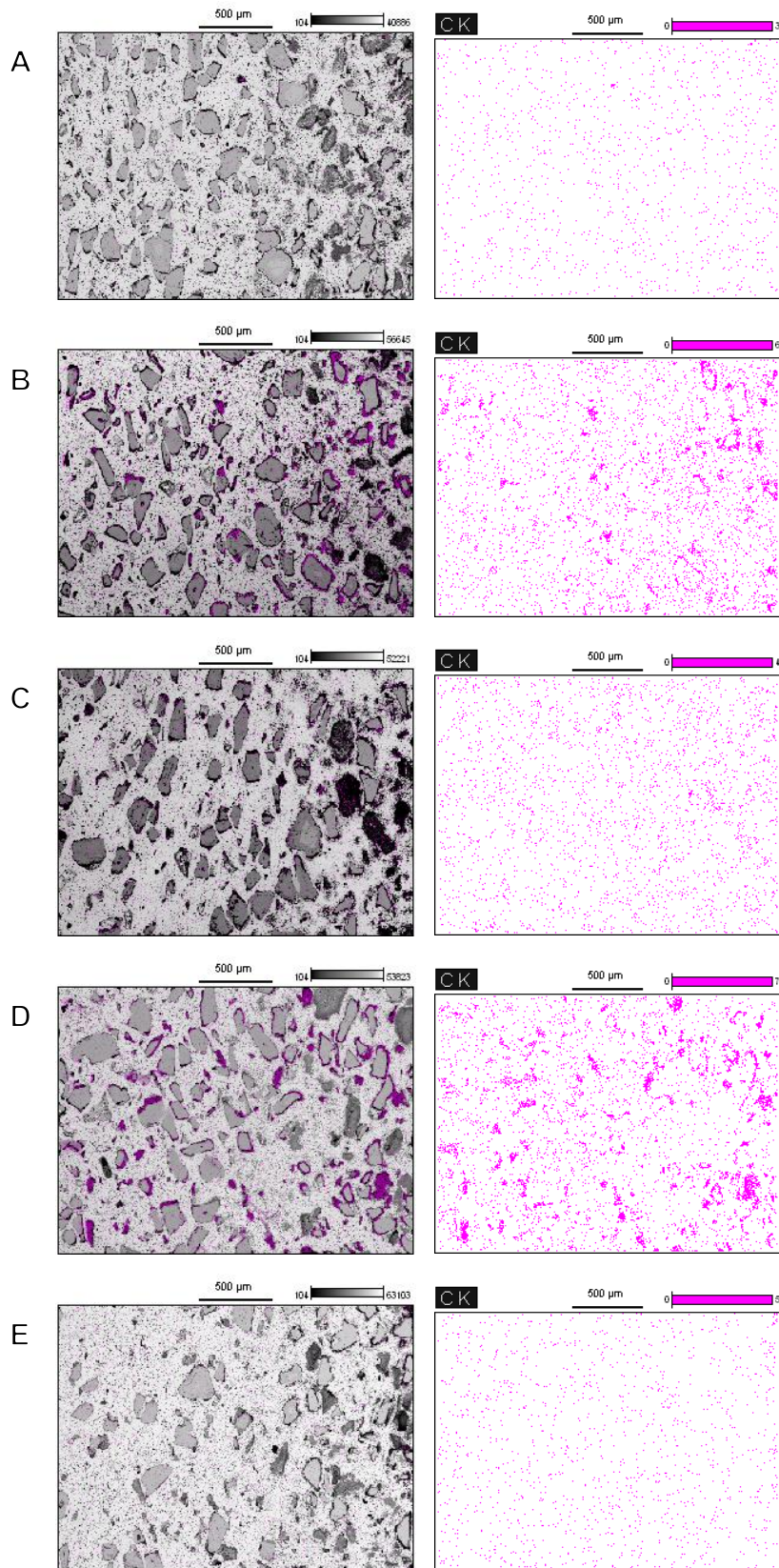
Além disso, não verificou-se um gradiente bem definido de difusão do carbono, da borda para o interior do material. Esse fato se justifica pela oxidação ocorrida durante a sinterização e a falta de oscilações de temperatura durante os ensaios de carburização, grande causadora da quebra da camada protetora de Cr_2O_3 , que é a principal porta de entrada para a difusão do carbono ⁽¹⁰⁾.

Figura 22 – Mapas de C: (A)CP-1, (B)CP-2, (C)CP-3, (D)CP-4 e (E)CP-5.



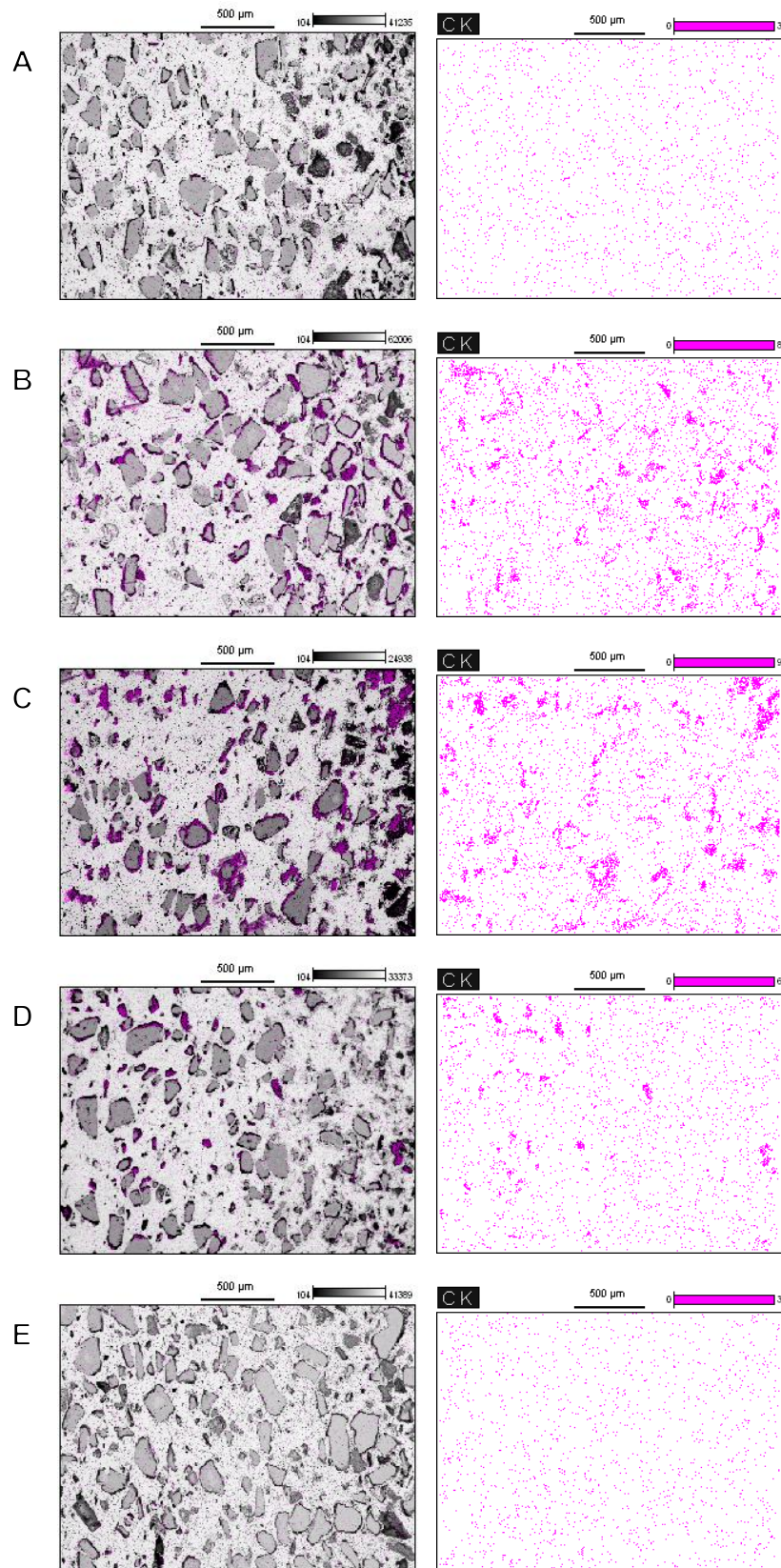
Fonte: próprio autor.

Figura 23 – Mapas de C: (A)CP-6, (B)CP-7, (C)CP-8, (D)CP-9 e (E)CP-10.



Fonte: próprio autor.

Figura 24 – Mapas de C: (A)CP-11, (B)CP-12, (C)CP-13, (D)CP-14 e (E)CP-15.



Fonte: próprio autor.

5.6. Medições de dureza por micro-indentação Vickers

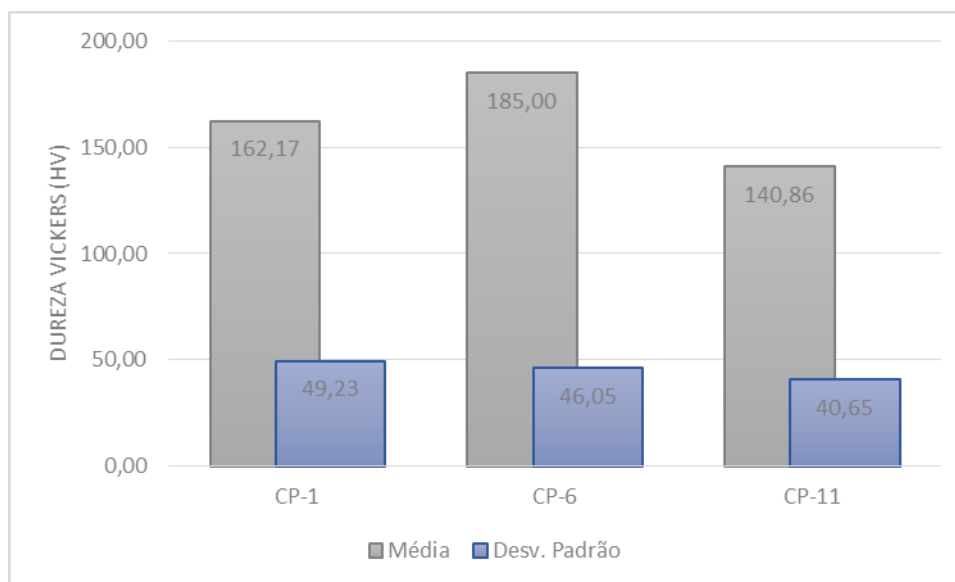
Foram realizadas medições de dureza por micro-indentação nos corpos de prova CP-1, CP-6 e CP-11, a fim de avaliar a influência do tempo de sinterização na dureza de cada corpo de prova. Assim como na porosidade, o tempo de sinterização não se mostrou uma variável de influência na dureza, além disso as medições possuem um alto desvio padrão, devido à dificuldade de realizar as medições em regiões contínuas da matriz. Os resultados estão expostos na tabela 4 e na figura 25, apresentados a seguir.

Tabela 4 – Medições de dureza dos corpos de prova no estado sinterizado.

	Dureza média	Desvio padrão
CP-1 (Sinterizado por 120min)	162,17 HV	49,23
CP-6 (Sinterizado por 240min)	185,00 HV	46,05
CP-11 (Sinterizado por 360min)	140,86 HV	40,65

Fonte: próprio autor.

Figura 25 - Medições de dureza dos corpos de prova no estado sinterizado.



Fonte: próprio autor.

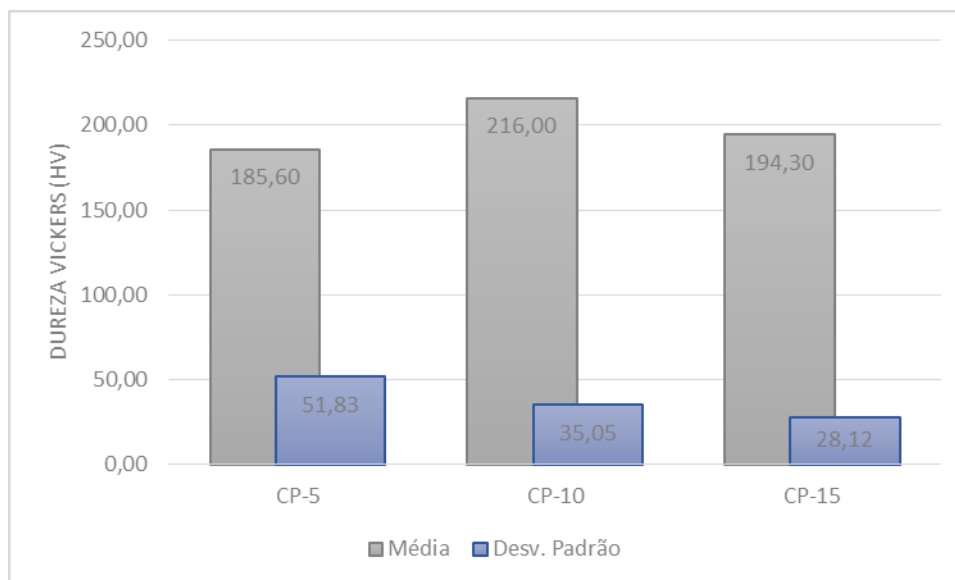
Também foram realizadas medições de dureza nos corpos de prova CP-5, CP-10 e CP-15, após o ensaio de carburização a 1100°C. Os resultados foram semelhantes aos anteriores, porém, com um acréscimo nos valores de dureza pelo ingresso do carbono da matriz, conforme tabela 5 e figuras 26 e 27 ⁽⁹⁾ ⁽²⁸⁾.

Tabela 5 – Medições de dureza dos corpos de prova após ensaio de carburização.

	Dureza média	Desvio padrão
CP-5 (Sinterizado por 120min)	185,60 HV	51,83
CP-10 (Sinterizado por 240min)	216,00 HV	35,05
CP-15 (Sinterizado por 360min)	194,30 HV	28,12

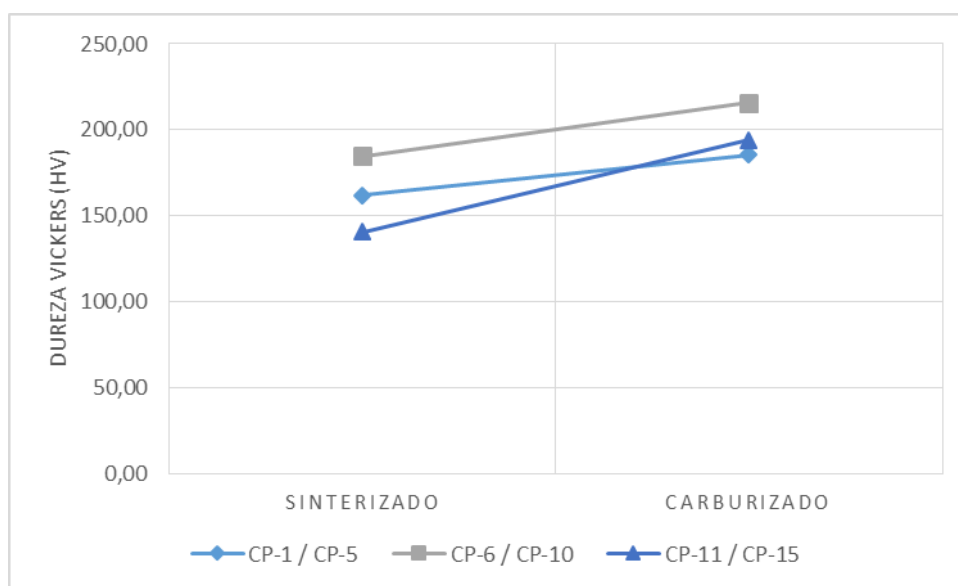
Fonte: próprio autor.

Figura 26 - Medições de dureza dos corpos de prova após ensaio de carburização.



Fonte: próprio autor.

Figura 27 - Medições de dureza antes e após o ensaio de carburização.



Fonte: próprio autor.

5.7. Verificação das hipóteses

Através dos resultados obtidos, verificou-se que o tempo de sinterização, ao contrário do esperado, não interferiu na porosidade obtida dos corpos de prova e na dureza dos mesmos, indicando que a sinterização por 120 minutos é o suficiente para a fabricação dos corpos de prova. Observou-se ainda que a temperatura do ensaio de carburização não teve influência direta na quantidade de carbono difundido para o interior do material, alterando apenas a distribuição do carbono na matriz, em temperaturas inferiores e intermediárias ocorreu a precipitação de carbeto, já nas máximas temperaturas de teste o carbono se distribuiu uniformemente na matriz.

Tais resultados indicam que para uma redução da porosidade deve-se partir para a otimização das etapas de seleção e compactação dos pós, observando o tamanho partícula e morfologia dos pós elementares utilizados e/ou o peneiramento dos pós de maiores dimensões, para facilitar o rearranjo das partículas durante a compactação. Já na etapa de compactação dos pós, o uso de lubrificantes e/ou da compactação a quente deve ser estudado com o intuito de reduzir a quantidade de poros próximos a superfície. Além disso, a sinterização em vácuo poderia reduzir a oxidação apresentada durante a sinterização em atmosfera inerte ⁽²⁸⁾ ⁽³⁰⁾.

Quanto ao ensaio de carburização, seria necessário o desenvolvimento de um ensaio de longa duração, que simule as variações temperatura experimentadas pelas serpentinas de pirólise de hidrocarbonetos e com atmosfera rica em carbono fluidizado, para que ocorra a quebra da barreira protetora de Cr_2O_3 e o ingresso do carbono na matriz, de maneira mais próxima da situação real.

6. CONCLUSÕES

Através dos experimentos e resultados das análises produzidas neste estudo pode-se concluir que:

- ✓ A morfologia e tamanho de partícula do pó elementar de cromo utilizado, bem como sua inerente dificuldade de difusão devido a formação de óxidos, dificultou sua total difusão durante a sinterização;
- ✓ O não uso de lubrificantes e/ou da compactação a quente, resultou na geração de poros próximos a superfície dos corpos de prova;
- ✓ A sinterização em atmosfera inerte não teve um resultado satisfatório, causando a oxidação dos corpos de prova;
- ✓ Os corpos de prova fabricados com diferentes tempos de sinterização apresentaram um comportamento bastante similar no que tange à porosidade;
- ✓ O tempo de sinterização de 120 minutos se mostrou suficiente para promover uma boa adesão entre as partículas dos pós elementares;
- ✓ O carbono difundido no interior da liga variou sua distribuição de acordo com a temperatura do ensaio de carburização, porém, não ocorreu um aumento considerável do ingresso de carbono nos corpos de prova com o aumento da temperatura de carburização;
- ✓ Levando-se em conta as técnicas aplicadas e recursos disponíveis, pode-se observar que é possível o desenvolvimento e aplicação de superligas de níquel sinterizadas a partir de pós dissociados como alternativa aos procedimentos de fabricação usuais, mais caros e que também apresentam algumas desvantagens técnicas inerentes da sua fabricação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, sugerem-se os seguintes pontos:

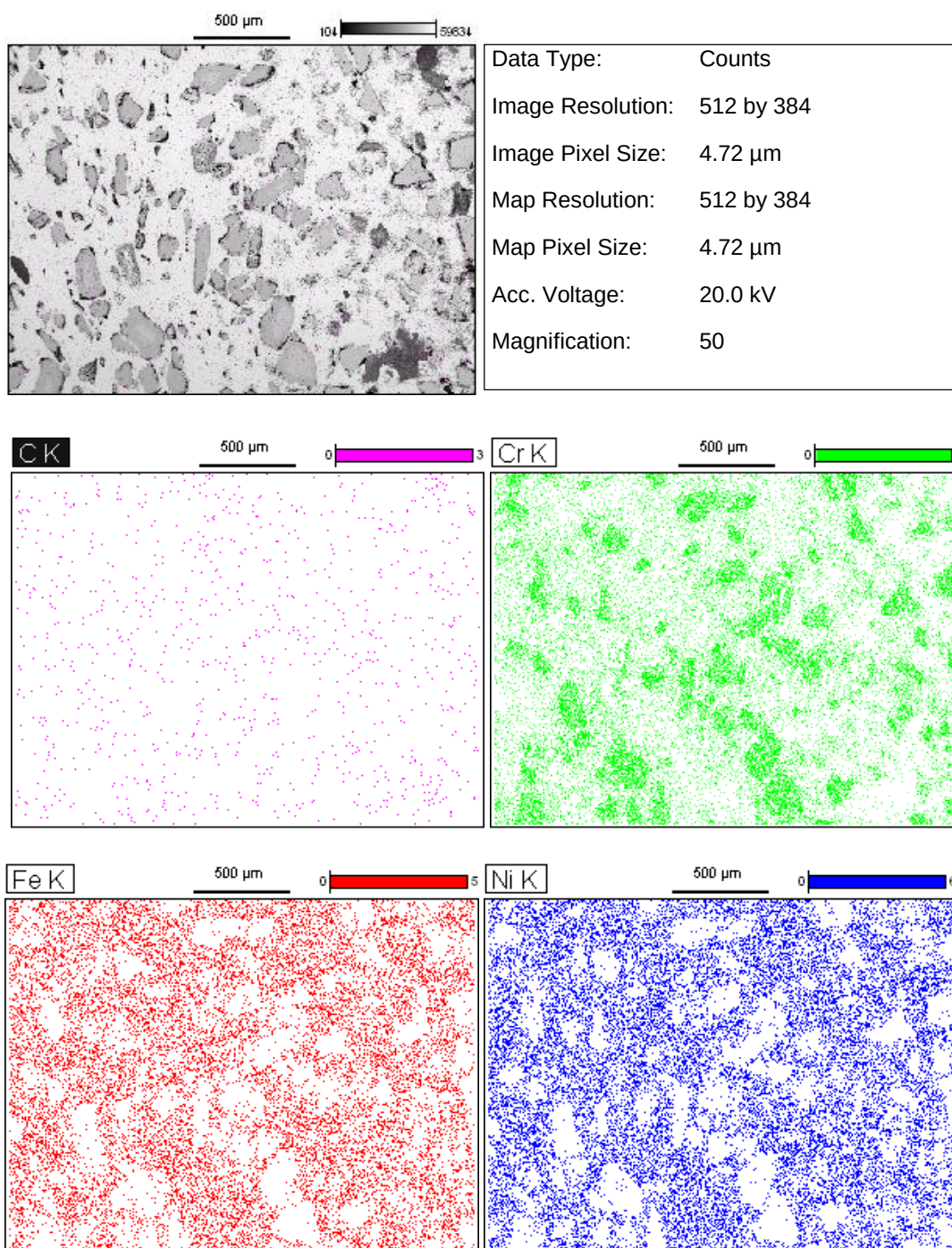
- ✓ A obtenção de corpos de prova da superliga HP X fundida por centrifugação, para posterior comparação com a superliga sinterizada a partir de pós dissociados;
- ✓ O estudo da influência do tamanho e morfologia dos pós elementares no processo de fabricação via metalurgia do pó;
- ✓ Variação das técnicas de compactação da mistura de pós elementares visando reduzir a porosidade na superfície dos corpos de prova;
- ✓ O desenvolvimento de um ensaio de carburização de longa duração, que simule as variações temperatura experimentadas pelas serpentinas de pirólise de hidrocarbonetos e com atmosfera rica em carbono fluidizado;
- ✓ A aplicação de recobrimentos cerâmicos em corpos de prova sinterizados a partir de pós dissociados para melhorar a proteção superficial contra o ingresso do carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

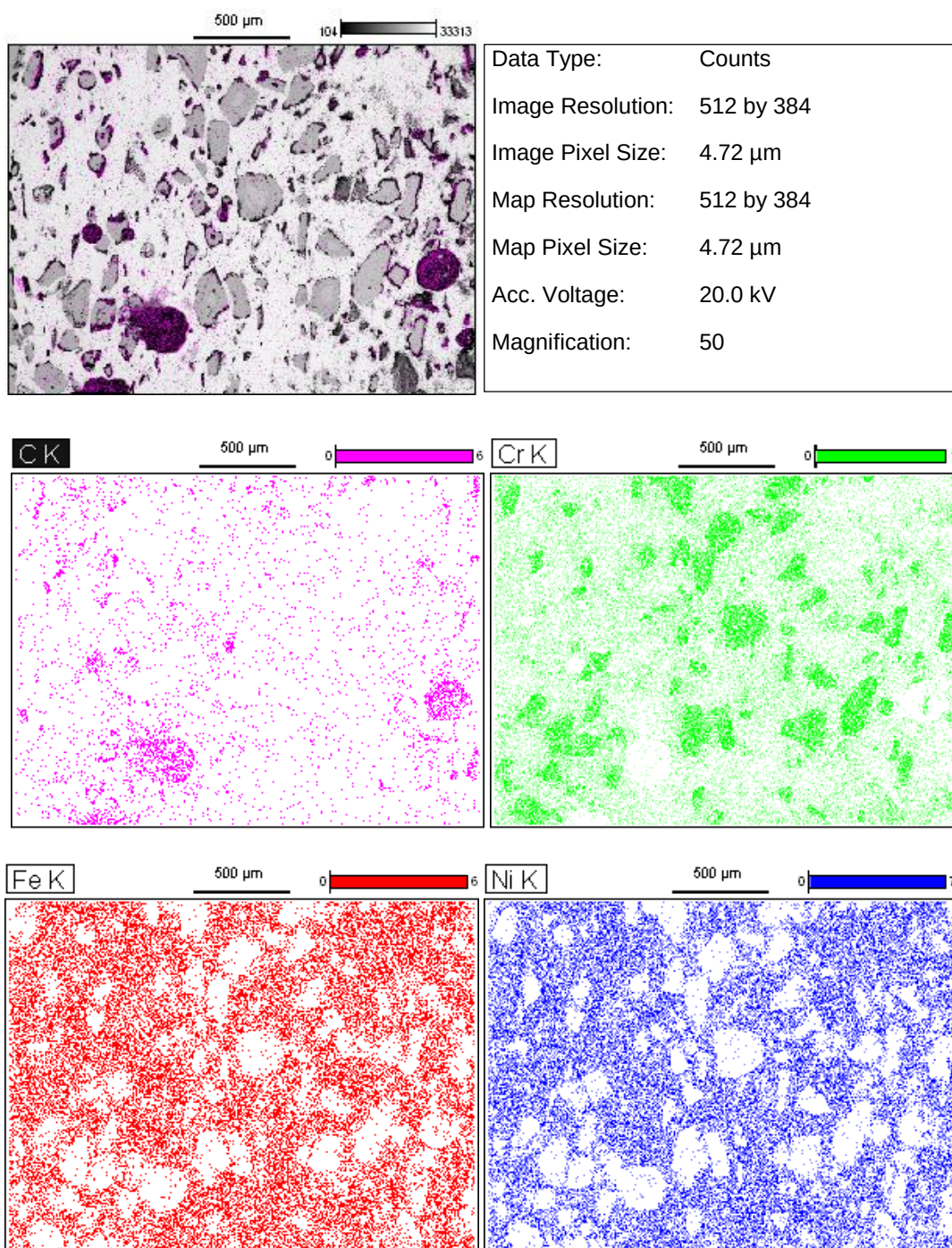
1. BŁACHNIO, Józef. The effect of high temperature on the degradation of heat-resistant and high-temperature alloys. In: **Solid State Phenomena**. 2009. p. 744-751.
2. MEETHAM, G. W. High-temperature materials—a general review. **Journal of materials science**, v. 26, n. 4, p. 853-860, 1991.
3. MASUYAMA, Fujimitsu. History of power plants and progress in heat resistant steels. **ISIJ international**, v. 41, n. 6, p. 612-625, 2001.
4. WOODFORD, David A. Gas phase embrittlement and time dependent cracking of nickel based superalloys. **Energy Materials**, v. 1, n. 1, p. 59-79, 2006.
5. WALLWORK, G. R.; HED, A. Z. Some limiting factors in the use of alloys at high temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 3, n. 2, p. 171-184, 1971.
6. EPISHIN, Alexander; LINK, Thomas. Mechanisms of high-temperature creep of nickel-based superalloys under low applied stresses. **Philosophical Magazine**, v. 84, n. 19, p. 1979-2000, 2004.
7. BSAT, Suzan; HUANG, Xiao. Corrosion Behaviour of Alloy 800H in Low Density Superheated Steam. **ISIJ International**, v. 56, n. 6, p. 1067-1075, 2016.
8. YAN, Jingbo et al. Cyclic carburizing behaviour of Al modified high Si-containing HP40 alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 161-168, 2013.
9. TAWANCY, H. M. Degradation of mechanical strength of pyrolysis furnace tubes by high-temperature carburization in a petrochemical plant. **Engineering Failure Analysis**, v. 16, n. 7, p. 2171-2178, 2009.
10. MA, Lifeng et al. Effect of pre-oxidization on the cyclic coking and carburizing resistance of HP40 alloy: with and without yttrium modification. **Corrosion Science**, v. 75, p. 193-200, 2013.
11. GRABKE, H. J.; JAKOBI, D. High temperature corrosion of cracking tubes. **Materials and corrosion**, v. 53, n. 7, p. 494-499, 2002.
12. JAKOBI, D.; GOMMANS, R. Typical failures in pyrolysis coils for ethylene cracking. **Materials and Corrosion**, v. 54, n. 11, p. 881-887, 2003.
13. UL-HAMID, Anwar et al. Failure analysis of furnace radiant tubes exposed to excessive temperature. **Engineering Failure Analysis**, v. 13, n. 6, p. 1005-1021, 2006.
14. NIAEI, A. et al. The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in industrial cracking furnaces. **Applied Thermal Engineering**, v. 24, n. 14, p. 2251-2265, 2004.

15. KHODAMORAD, S. H. et al. Analysis of ethylene cracking furnace tubes. **Engineering Failure Analysis**, v. 21, p. 1-8, 2012.
16. LI, C. S.; YANG, Y. S. A glass based coating for enhancing anti-coking and anti-carburizing abilities of heat-resistant steel HP. **Surface and Coatings Technology**, v. 185, n. 1, p. 68-73, 2004.
17. WU, X. Q. et al. Structure degradation of 25Cr35Ni heat-resistant tube associated with surface coking and internal carburization. **Journal of materials engineering and performance**, v. 7, n. 5, p. 667-672, 1998.
18. GRABKE, Hans Jürgen. Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. **Materiali in tehnologije**, v. 36, n. 6, p. 297-306, 2002.
19. BIEHL, Luciano Volcanoglo. **Estudo da carburização de tubos de ligas de Fe-Cr-Ni aplicadas em fornos de pirólise**. 2002. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
20. SHEN, L. M.; GONG, J. M.; LIU, H. S. Carburisation layer evolution of Fe–Cr–Ni alloy in furnace after long term service: experimental study and numerical prediction. **Materials at High Temperatures**, v. 31, n. 2, p. 148-154, 2014.
21. GRABKE, H. J.; KRAJAK, R.; PAZ, JC Nava. On the mechanism of catastrophic carburization: 'metal dusting'. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1141-1147-1145-1150, 1993.
22. TOH, C. H.; MUNROE, P. R.; YOUNG, D. J. Metal dusting of Fe–Cr and Fe–Ni–Cr alloys under cyclic conditions. **Oxidation of metals**, v. 58, n. 1-2, p. 1-21, 2002.
23. WHITTAKER, M.; WILSHIRE, B.; BREAR, J. Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels, HK40 and HP40. **Materials Science and Engineering: A**, v. 580, p. 391-396, 2013.
24. MEETHAM, G. W. Trace elements in superalloys—An overview. **Metals Technology**, v. 11, n. 1, p. 414-418, 1984.
25. BLAVETTE, D.; CADEL, E.; DECONIHOUT, B. The role of the atom probe in the study of nickel-based superalloys. **Materials characterization**, v. 44, n. 1, p. 133-157, 2000.
26. POLLOCK, Tresa M.; TIN, Sammy. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. **Journal of propulsion and power**, v. 22, n. 2, p. 361-374, 2006.
27. SOUZA FILHO, Celso Donizetti de. **Carburização na liga HP modificada utilizada em fornos de pirólise**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

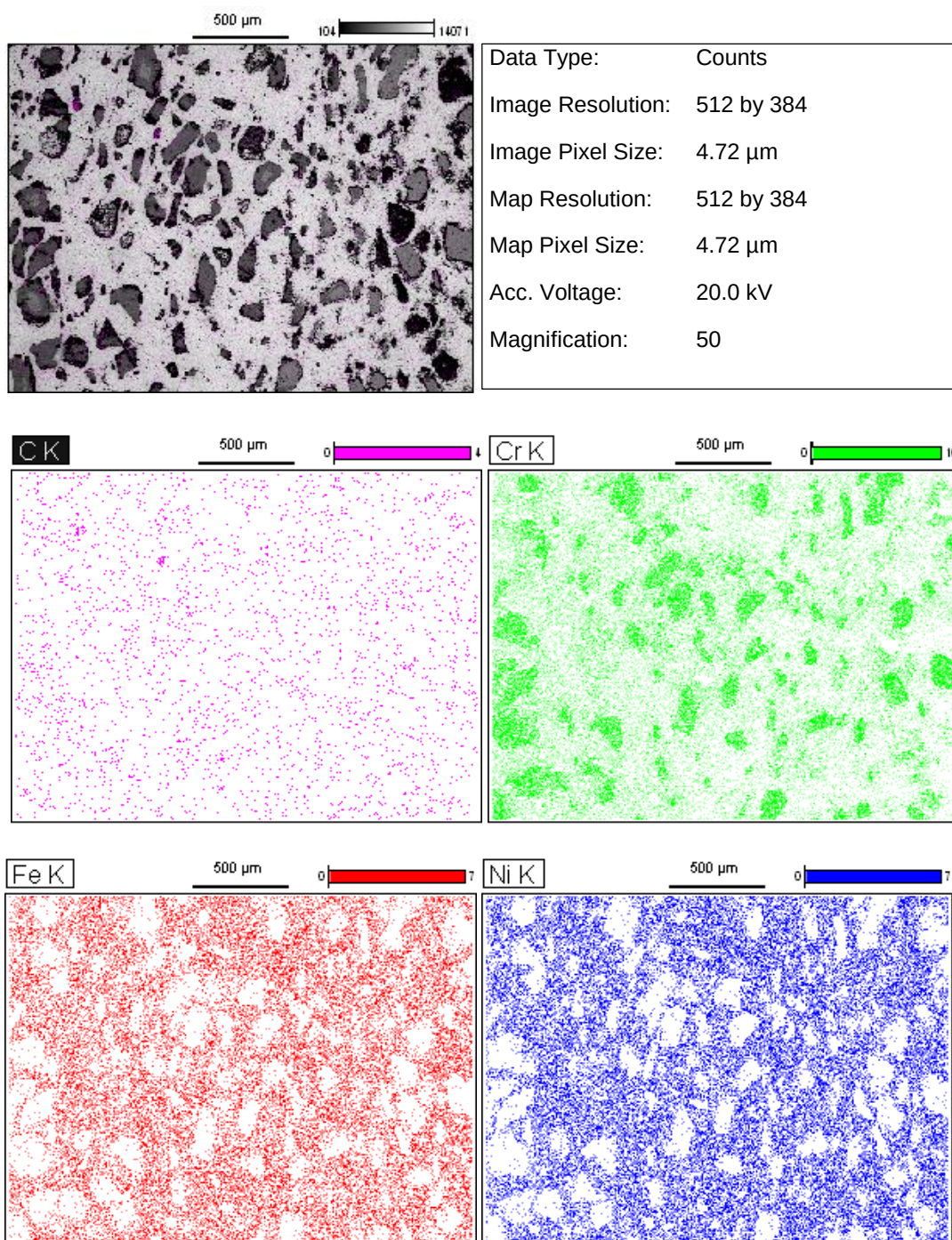
28. KURGAN, Naci. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. **Materials & Design**, v. 52, p. 995-998, 2013.
29. MURPHY, Thomas F. Measuring degree-of-sinter using metallographic methods. **PM2TEC2002**, Orlando (FL), USA, p. 16-21, 2002.
30. FEDORCHENKO, I. M.; SKOROKHOD, V. V. Theory and practice of sintering. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 6, n. 10, p. 790-805, 1967.
31. GERMAN, R. M. Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, n. 5, p. 1455-1465, 1992.
32. JERNOT, J. P. et al. Sintering diagrams for cobalt, nickel and iron. **Materials Research Bulletin**, v. 17, n. 6, p. 815-822, 1982.
33. SWINKELS, F. B.; ASHBY, M. F. A second report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 2, p. 259-281, 1981.
34. ASHBY, M. F. A first report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 3, p. 275-289, 1974.
35. TORRALBA, José M.; DE ORO, Raquel; CAMPOS, Mónica. From sintered iron to high performance PM steels. In: **Materials science forum**. Trans Tech Publications, 2011. p. 3-11.

APÊNDICE 1 – MAPA EDS DO CP-1

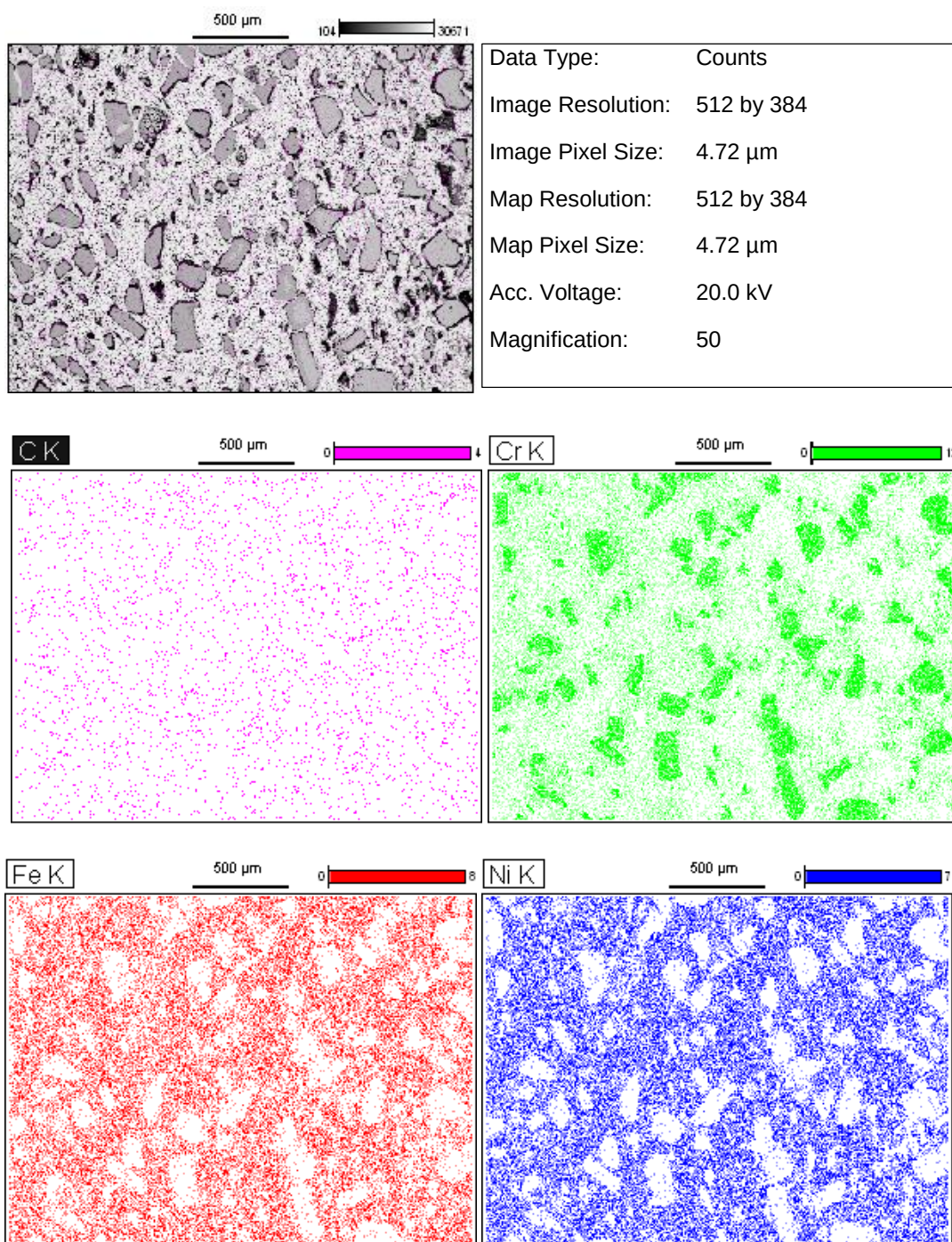
APÊNDICE 2 – MAPA EDS DO CP-2



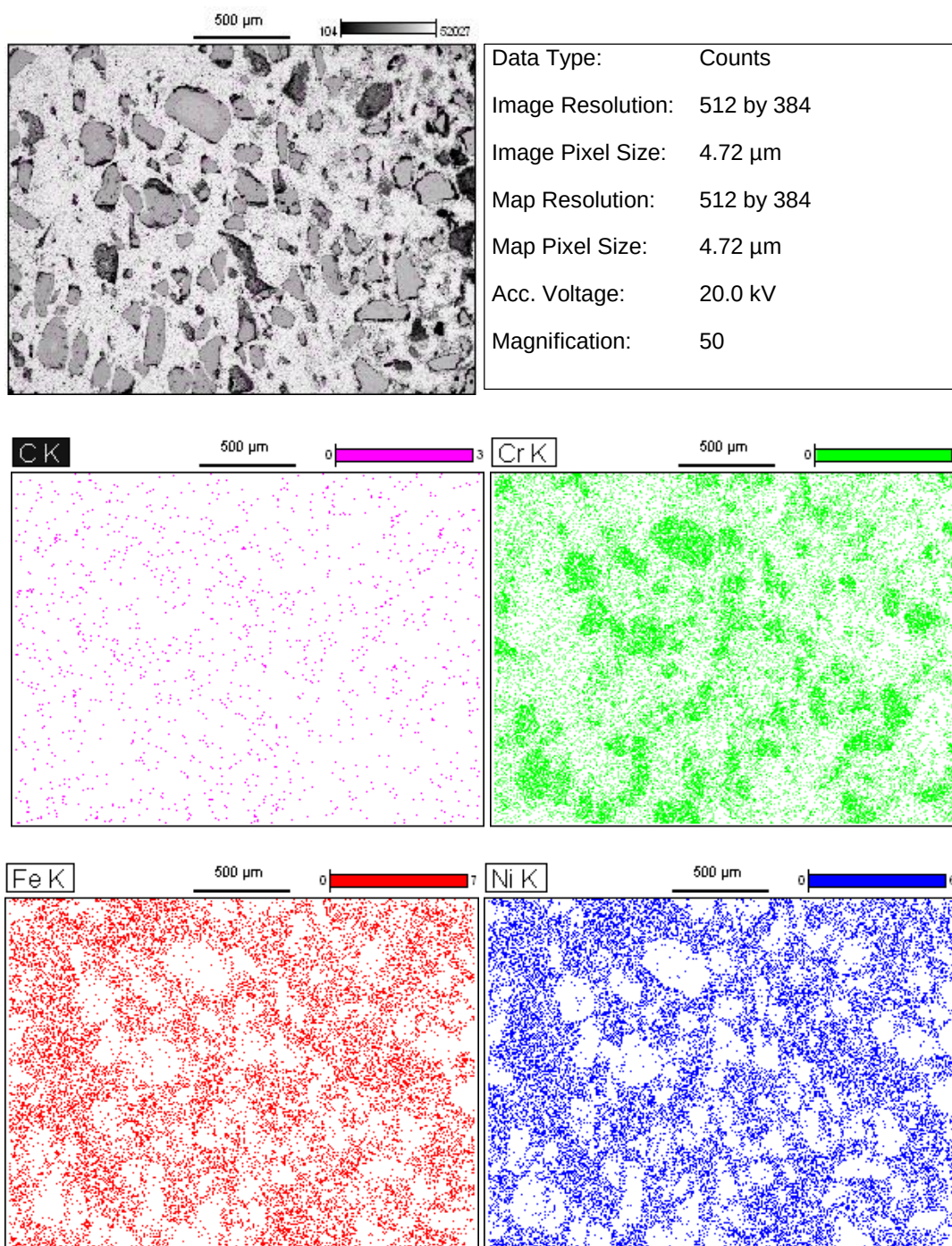
APÊNDICE 3 – MAPA EDS DO CP-3



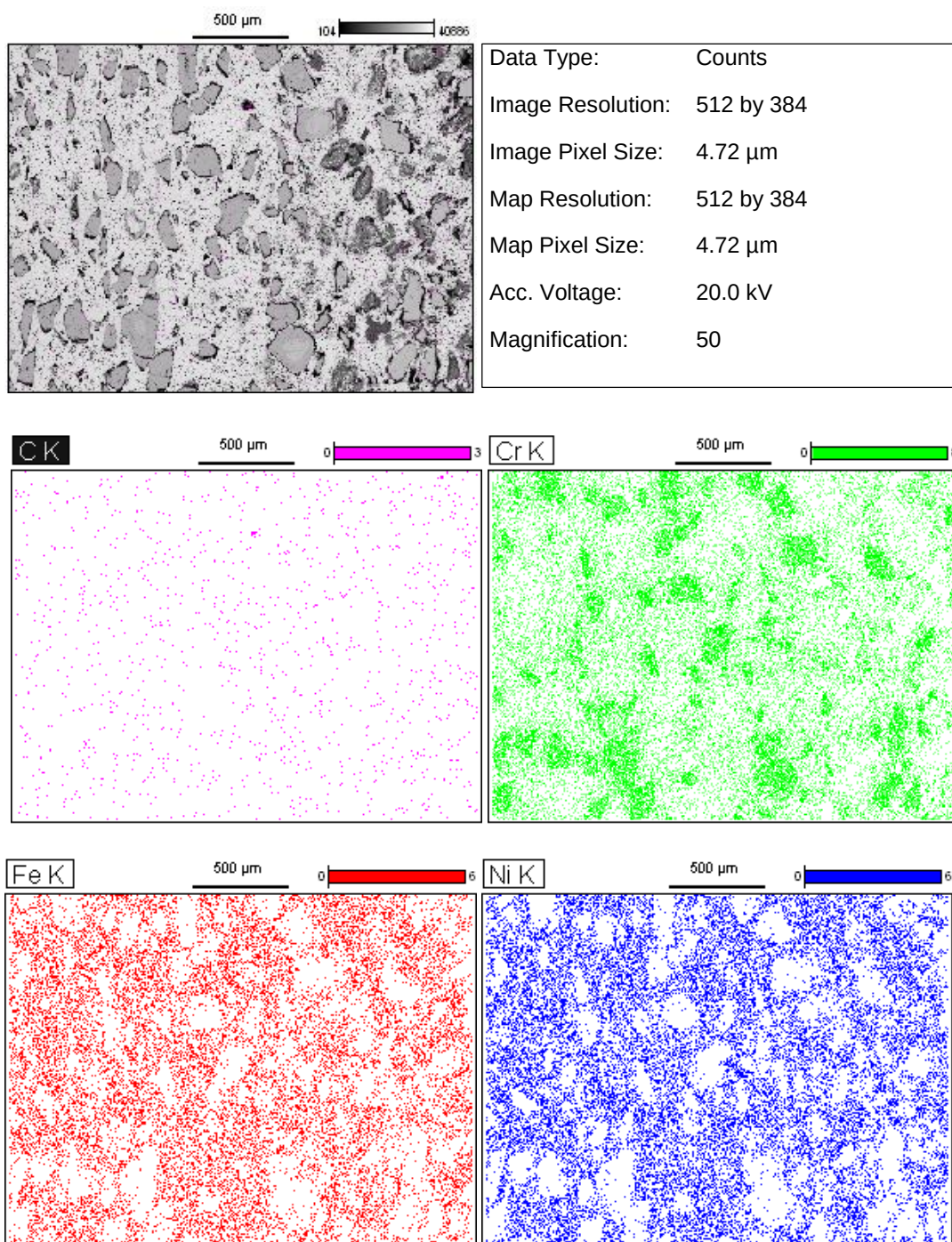
APÊNDICE 4 – MAPA EDS DO CP-4



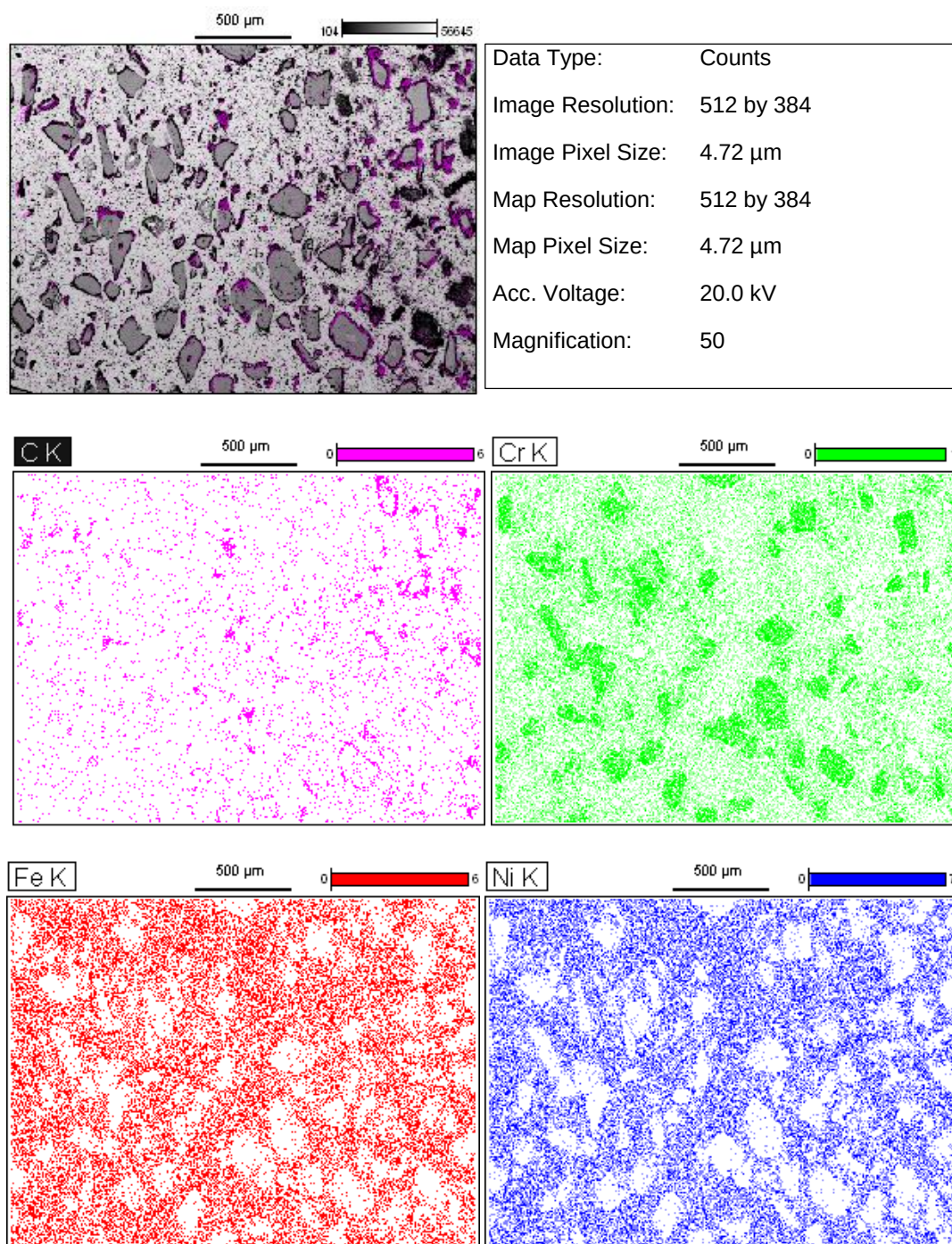
APÊNDICE 5 – MAPA EDS DO CP-5



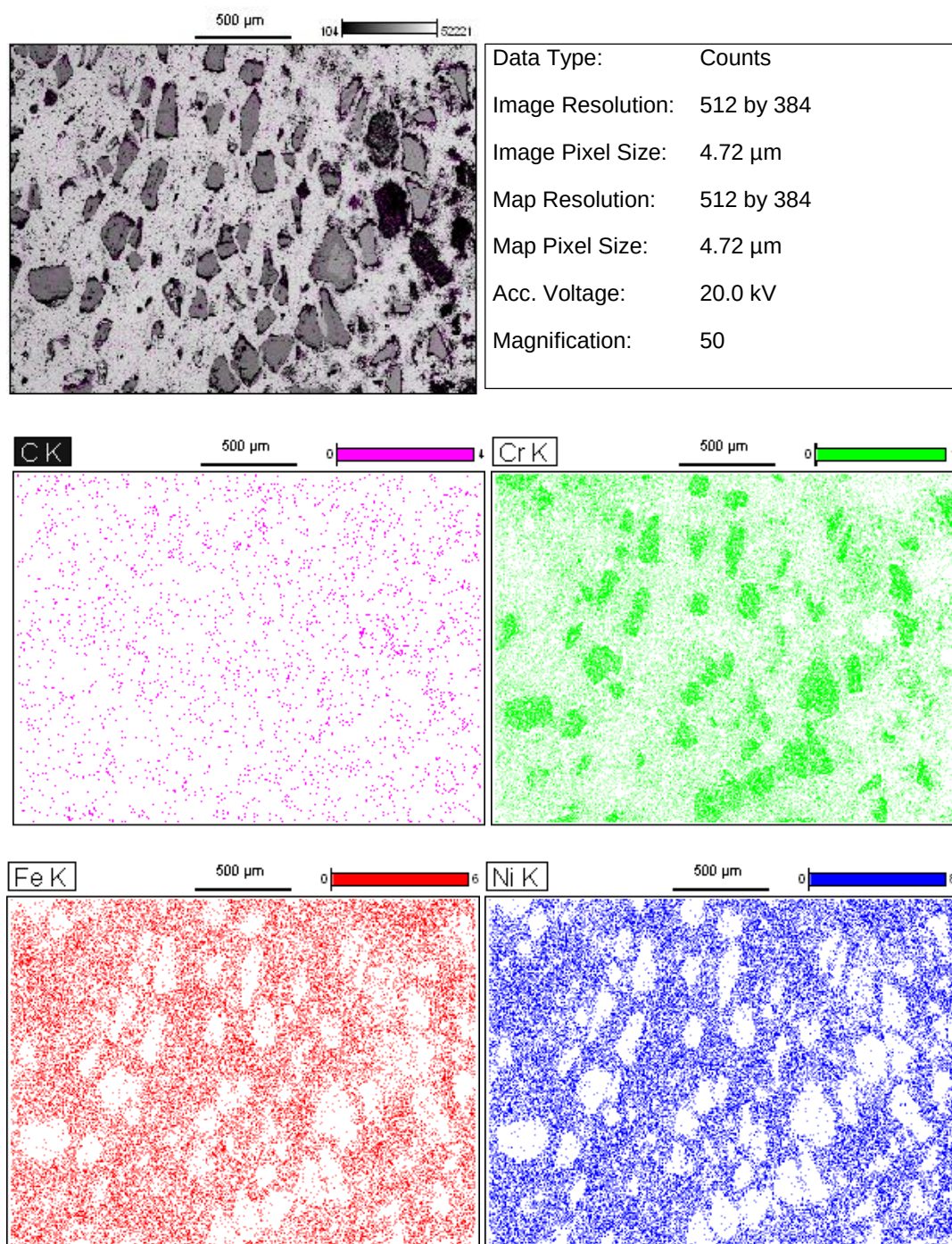
APÊNDICE 6 – MAPA EDS DO CP-6



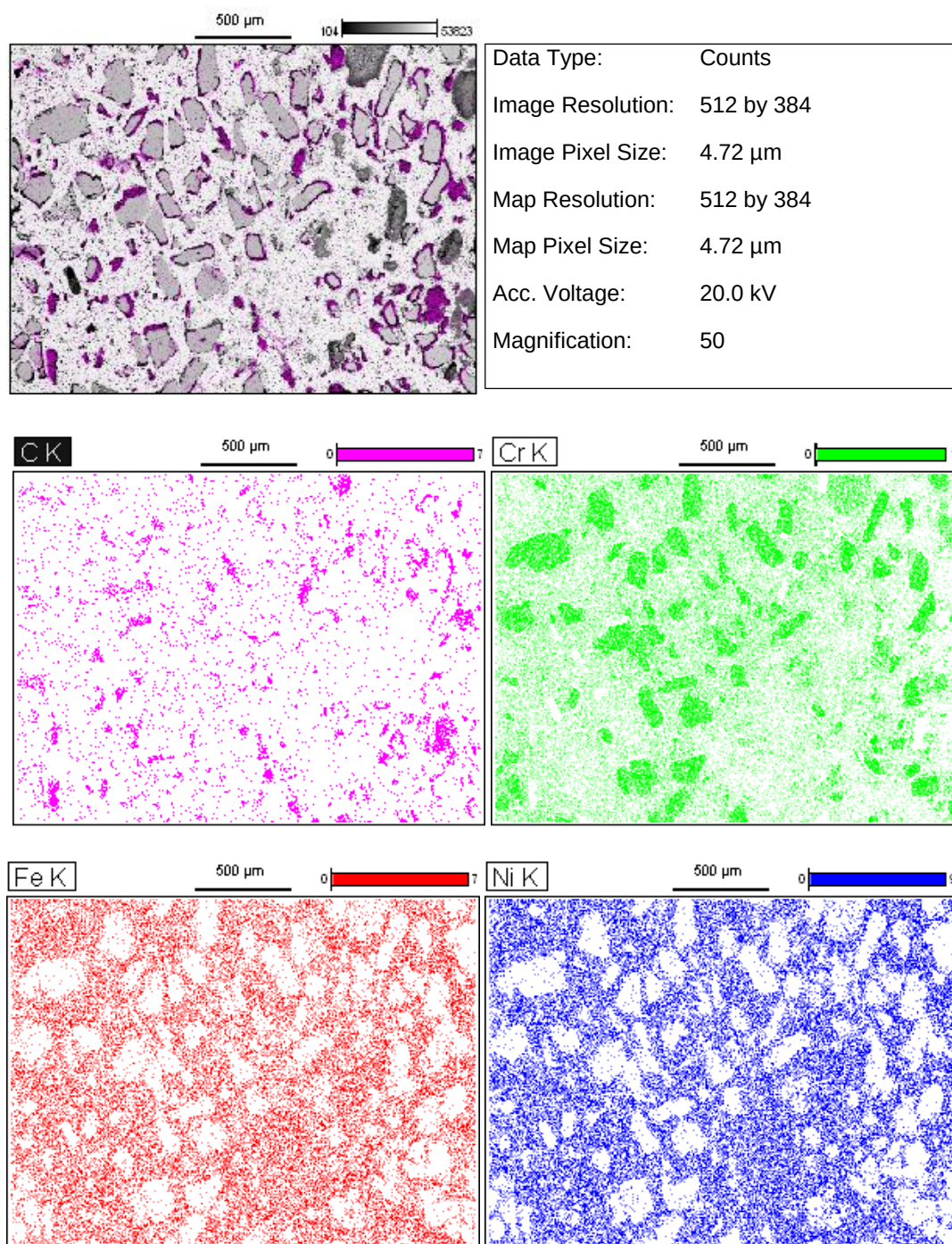
APÊNDICE 7 – MAPA EDS DO CP-7



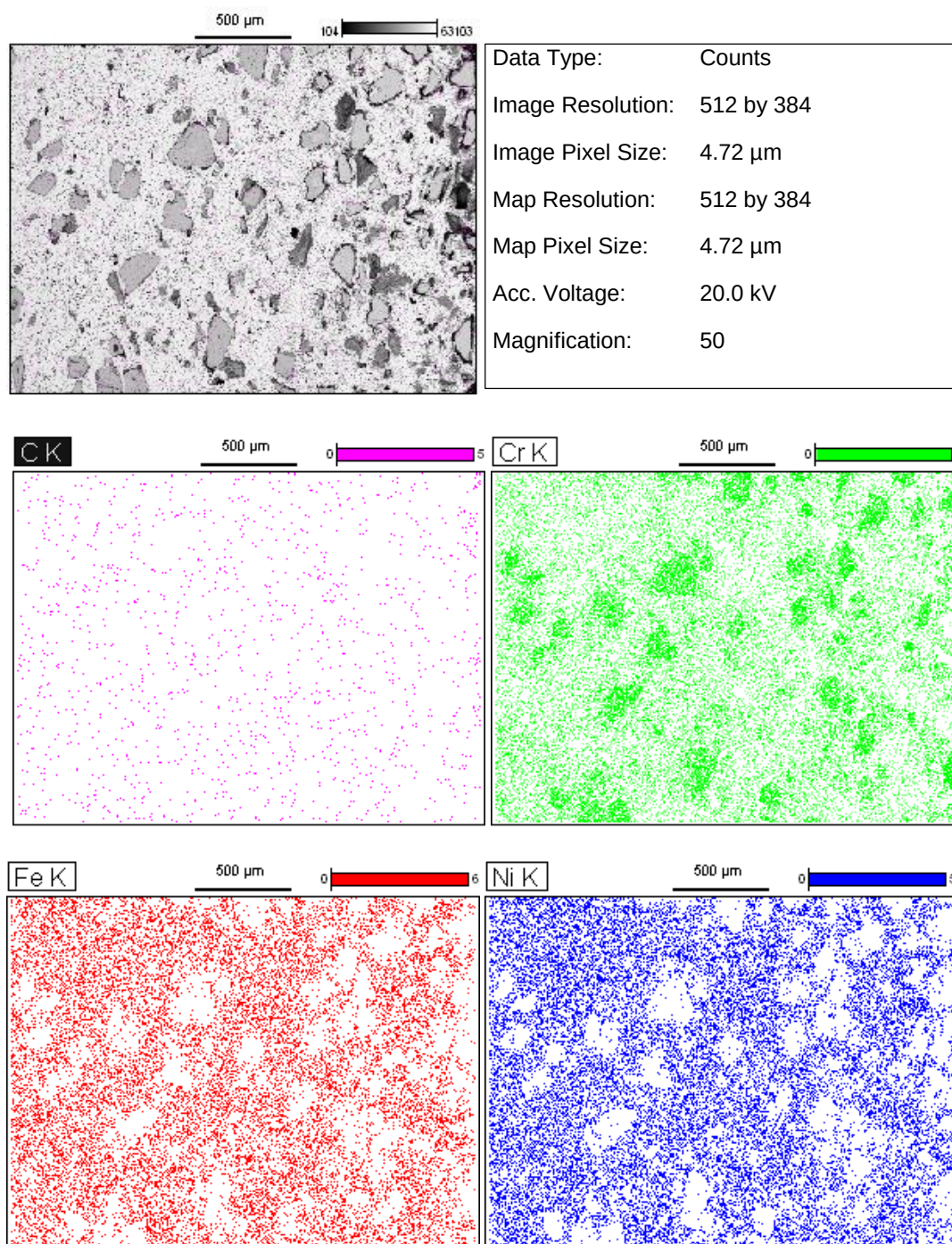
APÊNDICE 8 – MAPA EDS DO CP-8



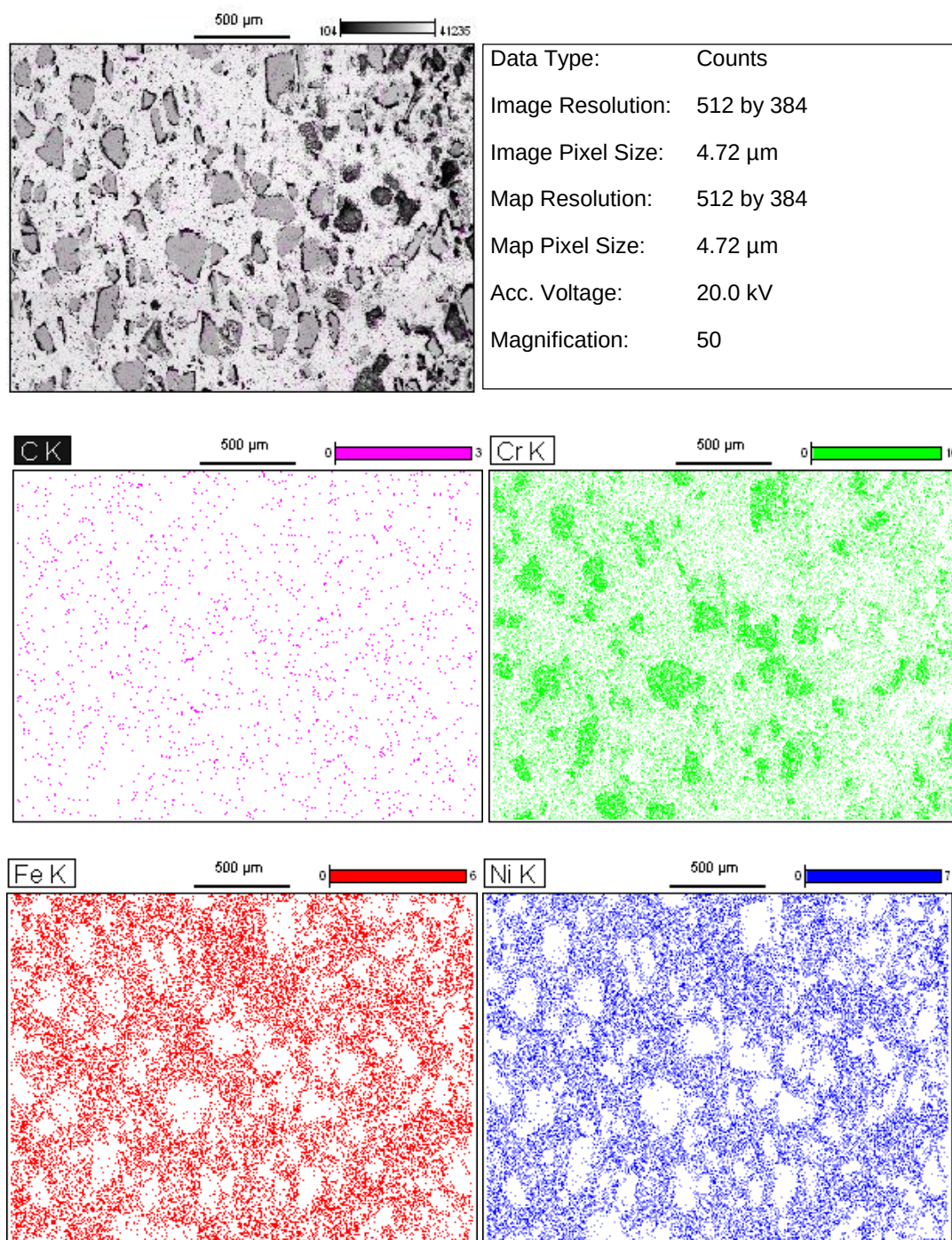
APÊNDICE 9 – MAPA EDS DO CP-9



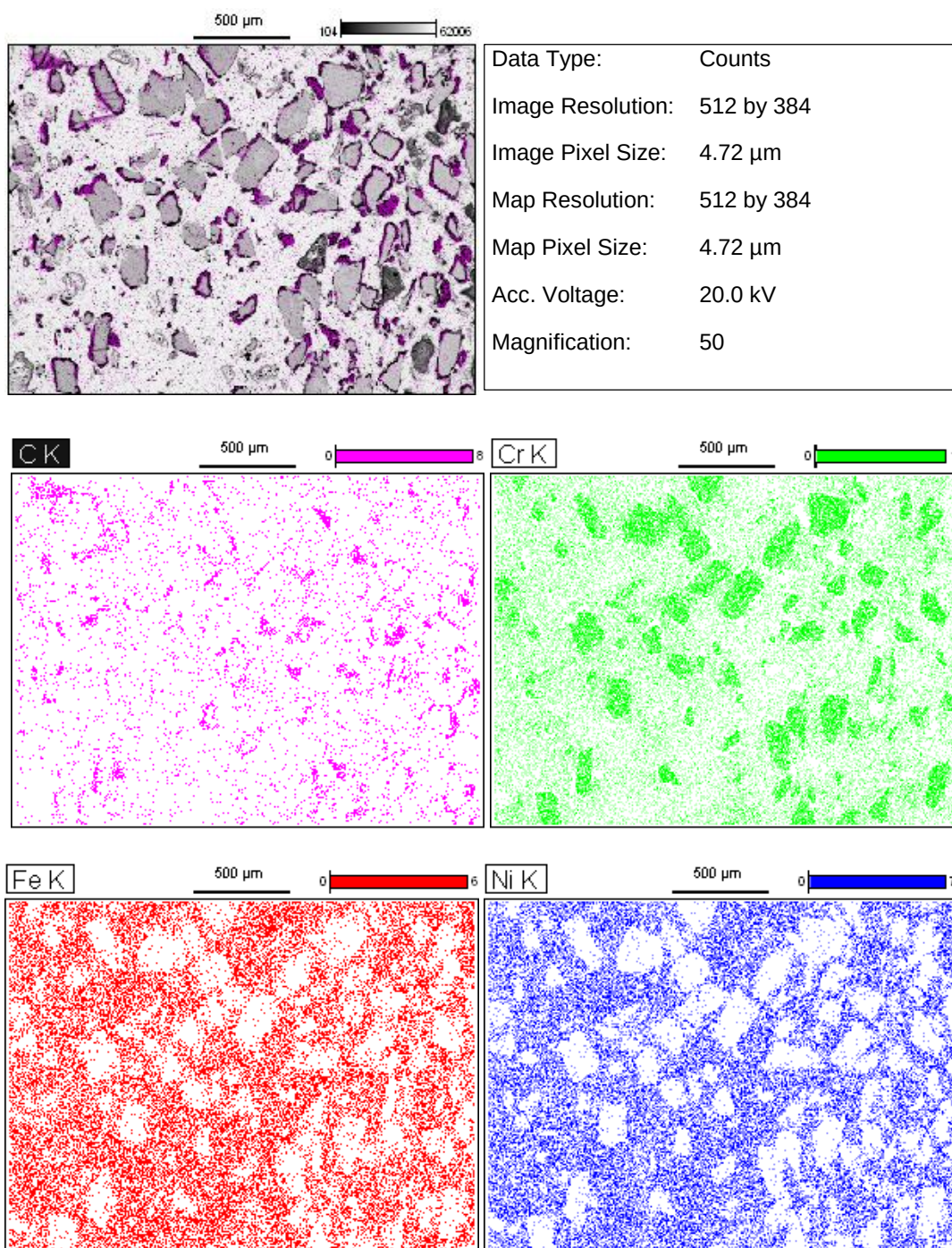
APÊNDICE 10 – MAPA EDS DO CP-10



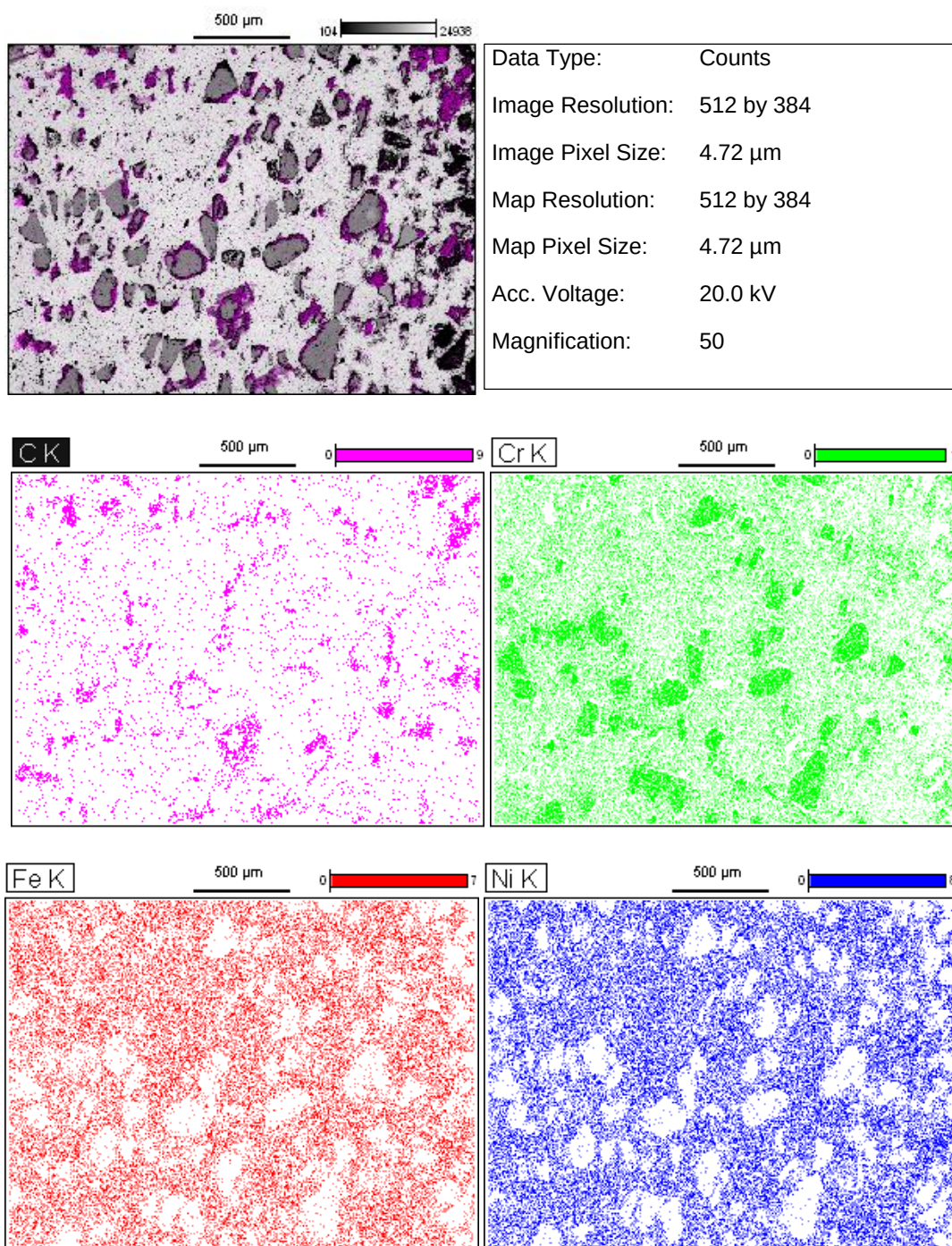
APÊNDICE 11 – MAPA EDS DO CP-11



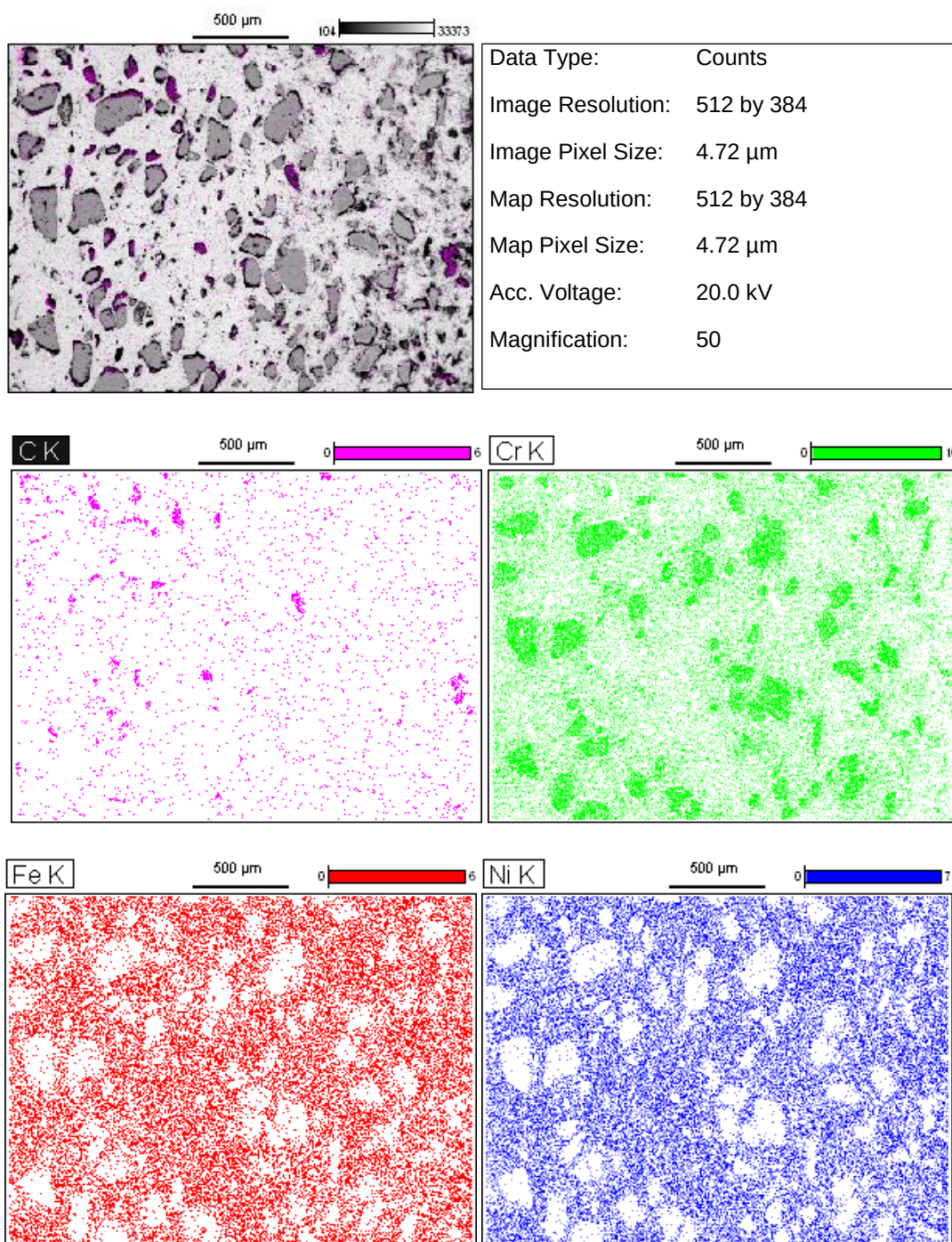
APÊNDICE 12 – MAPA EDS DO CP-12



APÊNDICE 13 – MAPA EDS DO CP-13



APÊNDICE 14 – MAPA EDS DO CP-14



APÊNDICE 15 – MAPA EDS DO CP-15

