



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## **CARTA PATENTE Nº PI 0802041-8**

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 0802041-8

**(22) Data do Depósito:** 10/04/2008

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 24/11/2009

**(51) Classificação Internacional:** C22C 19/03; C22C 47/16; C23C 8/80; C23C 4/131; C23C 4/134.

**(54) Título:** PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO À BASE DE NÍQUEL REFORÇADO POR INTERMETÁLICOS OBTIDO PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA) QUE PROTEGE EQUIPAMENTOS EXPOSTOS AO FENÔMENO DE CARBURIZAÇÃO E EROSÃO METÁLICA

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua Dr. Faivre, 405, 1º andar, Centro, Curitiba, PR, BRASIL(BR)

**(72) Inventor:** FELICIANO JOSÉ RICARDO CANGUE; ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO D'OLIVEIRA.

**Prazo de Validade:** 10 (dez) anos contados a partir de 26/02/2019, observadas as condições legais

**Expedida em:** 26/02/2019

Assinado digitalmente por:  
**Alexandre Gomes Ciano**

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO À BASE DE NÍQUEL REFORÇADO POR INTERMETÁLICOS OBTIDO PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA) QUE PROTEGE EQUIPAMENTOS EXPOSTOS AO FENOMENO DE CARBURIZAÇÃO E EROSÃO METÁLICA.**

[001] Um processo, que se enquadra na área de Ciências e Engenharia de materiais, de desenvolvimento de revestimento pela modificação de uma liga à base de níquel reforçada por intermetálicos desenvolvidos *in situ*, isto é, durante a deposição usando o Plasma com Arco Transferido foi desenvolvido. O revestimento processado, que pode ser utilizado em equipamentos de pirólise de hidrocarbonetos e outros equipamentos sujeitos ao fenômeno de carburização e erosão metálica, exhibe as seguintes propriedades: boa resistência à difusão do carbono a temperaturas, boa soldabilidade, permitindo o processamento de depósito de elevada dureza, sem defeitos de soldagem, resistência a temperaturas de até 900 °C

[002] **Estado da Técnica.** A corrosão à alta temperatura é um dos principais problemas de deterioração de materiais. Esta produz alterações prejudiciais e indesejáveis dos elementos estruturais nas indústrias de tratamento térmico, refinarias. Entre os problemas de degradação destacam-se os modos de carburização e erosão metálica que envolvem a precipitação, absorção e difusão do carbono para o interior da liga, na presença de vapores de gases ricos em carbono. A carburização é caracterizada pela formação de carbonetos internos na matriz metálica, bem como nos contornos de grãos que reduzem a ductilidade, fragilizam e levam ao aparecimento de trincas na liga em regime de trabalho, comprometendo assim a confiabilidade e reduzindo a vida útil do substrato. Atualmente, não há

uma fórmula exclusiva para deter os problemas relacionados com a carburização e erosão metálica. A tecnologia moderna tem se direcionado para a busca de materiais suficientemente resistentes à difusão do carbono para serem revestidos em aços de reconhecida resistência à fluência.

[003] O revestimento foi desenvolvido a partir da modificação de liga da família Hastelloy C de composição em peso Ni Bal; Mo 17; Cr 16,5; Fe 5,5; W, 4,5; Co Max2; C 0,1; Mn 0,9; P 0,4; S 0,3; Si 0,9, pela adição de 24-26% Al, em peso, em relação à liga original. A adição de alumínio visou alterar o equilíbrio termodinâmico da liga para formar intermetálicos à base de Ni-Al e camada superficial de alumina, o que pode resultar em maior resistência contra a carburização. A granulometria do pó de alumínio, que foi misturado com a superliga à base de níquel, variou entre 90 à 150 um, separado por peneiras.

[004] A mistura da liga de níquel atomizado e dos pós de alumínio foi homogeneizada no período de uma hora, a 130 a-160 rpm (rotações por minuto), evitando fragmentação de pós. Em seguida foi submetida ao procedimento de secagem à temperatura de 110 °C por uma hora. Imediatamente após a secagem realizou-se o processamento dos revestimentos pelo processo de deposição por Plasma com arco Transferido (PTA), sobre placas de aço ao carbono não pré-aquecido de dimensões 100x100x12,7mm, retiradas de uma barra laminada sobre as quais foram depositados os revestimentos. As superfícies do substrato, antes de serem utilizadas, foram lixadas com uma esmerilhadora, para a retirada de eventuais graxas, óleos e demais resíduos oriundos dos processos de laminação, armazenagem e transporte.

[005] Os parâmetros utilizados no PTA são os seguintes: gás central (arco piloto): 2 l/min, fluxo de gás de proteção (Ar) 12 l/min, gás de carregamento 2,5l/min, variação da distância da pistola 7mm, intensidade da corrente 130-170A, velocidade de avanço 100 a 200 mm/min, taxa de alimentação: fixa em volume de pó. O PTA é um equipamento de deposição por soldagem e não existe, para o PTA, em nível mundial, uma base de dados que permita a seleção adequada de parâmetros de deposição, tendo em vista o número de variáveis a serem consideradas, aliadas à seleção de material, que na forma de pó permite uma maior flexibilidade na formulação e na customização de ligas.

[006] Os cordões, depois de processados, passaram por uma inspeção visual a olho nu. O objetivo dessa inspeção foi, essencialmente, procurar as diferenças entre o seu aspecto superficial e da presença ou não de trincas e poros.

[007] Os cordões processados por PTA foram seccionados com o auxílio da cortadora metalográfica, no sentido transversal à deposição para a retirada de corpos de prova (CP). Antes do ensaio de carburização ou exposição à temperatura, foram lixadas mecanicamente em politriz, para eliminar as irregularidades superficiais que surgem durante o processo de corte, utilizando-se lixas de carboneto de silício, com granulometria que variou de 180 à 1200um, garantindo assim a mesma condição em resumo de todos os procedimentos.

[008] Na condição como depositado os revestimentos exibem bom acabamento superficial, com ausência de trincas, porosidades ou outros defeitos de soldagem. De destaque, a integridade dos cordões apesar da presença de fases intermetálicas, NiAl, conhecida por sua

baixa tenacidade. A adição de alumínio elevou a dureza dos revestimentos e em relação à liga original, que se mantém ao longo do cordão e na sua secção transversal.

[009] Os corpos de prova de revestimentos foram seccionados, lixados, polidos e foram submetidos ao ensaio de oxidação, ao ar, a 400 °C durante 2 horas para que os efeitos de carburização se manifestem mais intensamente.

[010] Os corpos de prova foram colocados na caixa metálica feita de aço com volume interno 102 x 75 x 44 mm<sup>3</sup> e espessura de 13 mm, desenvolvida para essa finalidade, na presença de grânulos de carvão vegetal misturada com 20% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com 99% de pureza, como ativador, que torna o meio carburizante. O procedimento consistiu em colocar, em primeiro lugar, uma espessura de 20-30 mm de grânulos de carvão no fundo da caixa sobre a qual foi colocada a primeira camada de corpos de prova, distanciadas entre si de 20-30 mm e das paredes da caixa 20-30 mm. Sobre a primeira fila de corpos de provas foi colocada (outra camada de cimento, pisada levemente e finalmente, colocou-se a tampa, também do mesmo material. A Figura 1 apresenta o fluxograma resumido de todos os procedimentos.

[011] Para avaliar o desempenho dos revestimentos, primeiro quantificou-se a resposta dos revestimentos de liga de níquel comercial à temperatura e em ambientes carburizantes e com isso identificar separadamente o efeito da temperatura e da difusão do carbono sobre os revestimentos. Verificou-se que os perfis de microdureza se mantiveram constantes em toda a extensão do revestimento e para as condições testadas: como depositado, exposição a 650 °C e a 850 °C por 6 horas em mufla sem atmosfera controlada. Não ocorreram

modificações de fases, que gerassem variações nas propriedades após a exposição a estas temperaturas, como ilustrado na Figura 2. No entanto, em ambiente carburizantes, verifica-se um aumento da dureza com a temperatura, por sua vez incrementado com o aumento da agressividade do meio. Comportamento atribuído à facilidade de difusão do carbono na matriz austenítica de níquel presente em todas as temperaturas de teste, como ilustrado na Figura 3.

[012] A estabilidade do revestimento modificado pela adição de 25% Al quando exposto à temperaturas de 650 °C e 850 °C (Figura 4) foi confirmada pelos perfis de microdureza medidos e está associado à estabilidade das fases desenvolvidas. Análises por microscopia ótica, eletrônica de varredura e difração de raios X identificam uma estrutura colunar de solidificação que não sofre modificação em relação à condição como processada.

[013] Os ensaios de carburização desse revestimento, conduzidos em meio sólido (em caixa) em tempos até 400 horas, apresentaram estabilidade de comportamento frente à difusão de carbono, mais especificamente quanto à dificuldade do carbono penetrar no revestimento, como mostra a Figura 5.

[014] A caracterização consistiu do levantamento do perfil de microdureza, análise das micrografias da microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia, difração de Raios-X e XPS /ESCA (*x-ray Photoelectron Spectroscopy/electronspectroscopy for chemical analysis*). A efetividade do processo de desenvolvimento do revestimento, matéria inventiva, é confirmada pela estabilidade dos perfis de microdureza após exposição a temperatura em ambientes

carburizantes e oxidantes, figura 4 e 5. Este comportamento é consequência da incapacidade de penetração do C no revestimento como reforçado pela ausência de composto de carbono imediatamente abaixo da superfície externa do revestimento como identificado pela técnica de XPS confirmado o revestimento como uma barreira efetiva a difusão do carbono. A melhoria do desempenho em ambientes carburizantes é ainda reforçada pela ausência de incrustações à base de carbono após teste de carburização na superfície dos revestimentos reforçados por intermetálicos, como caracterizado por microscopia ótica.

[015] O revestimento desenvolvido pode ser aplicado em tubulações de refinarias que operam na pirólise de substâncias orgânicas a elevadas temperaturas, onde componentes expostos a ambientes carburizantes ou sobre os quais ocorre a deposição do coque que causam o fenômeno conhecido como carburização e erosão metálica.

## Reivindicações

**1 – Processo de desenvolvimento de revestimento à base de Níquel reforçado por intermetálicos obtido pela técnica de deposição por Plasma com Arco Transferido (PTA) que protege equipamentos expostos ao fenômeno de carburização e erosão metálica, caracterizado por**

desenvolvimento de revestimento processado por PTA, com síntese de fases simultânea a deposição de misturas de pós resultantes da modificação da liga base de níquel da família Hastelloy C de composição em peso Ni Bal.; Mo 17; Cr 16,5; Fe 5,5; W, 4,5; Co Max2; C 0,1 Mn 0,9; P 0,4; S 0,3 ; Si 0,9, pela adição de 24-26% Al, em peso, em relação à composição original da liga.

**2 - Processo de desenvolvimento de revestimento à base de Níquel reforçado por intermetálicos obtido pela técnica de deposição por Plasma com Arco Transferido (PTA) que protege equipamentos expostos ao fenômeno de carburização e erosão metálica, de acordo com a**

reivindicação 1, caracterizado pela variação de parâmetros de deposição como corrente de deposição entre 130A e 170A, velocidade de avanço da tocha entre 100 e 200mm/min e taxa de alimentação fixa em volume de pó.

**3 - Processo de desenvolvimento de revestimento à base de Níquel reforçado por intermetálicos obtido pela técnica de deposição por Plasma com Arco Transferido (PTA) que protege equipamentos expostos ao fenômeno de carburização e erosão metálica, de acordo com as**

reivindicações 1e 2, caracterizado pela customização de liga de Ni recorrendo a adição de pós de Al, após homogeneização esta mistura é depositada e forma revestimentos estáveis em temperaturas de até 850 °C.



**4 - Processo de desenvolvimento de revestimento à base de Níquel reforçado por intermetálicos obtido pela técnica de deposição por Plasma com Arco Transferido (PTA) que protege equipamentos expostos ao fenômeno de carburização e erosão metálica,** de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pela proteção de componentes que operam em ambientes carburizantes em temperatura de até 850 °C em tempos de exposição de até 400 horas em ensaios de laboratório.

12

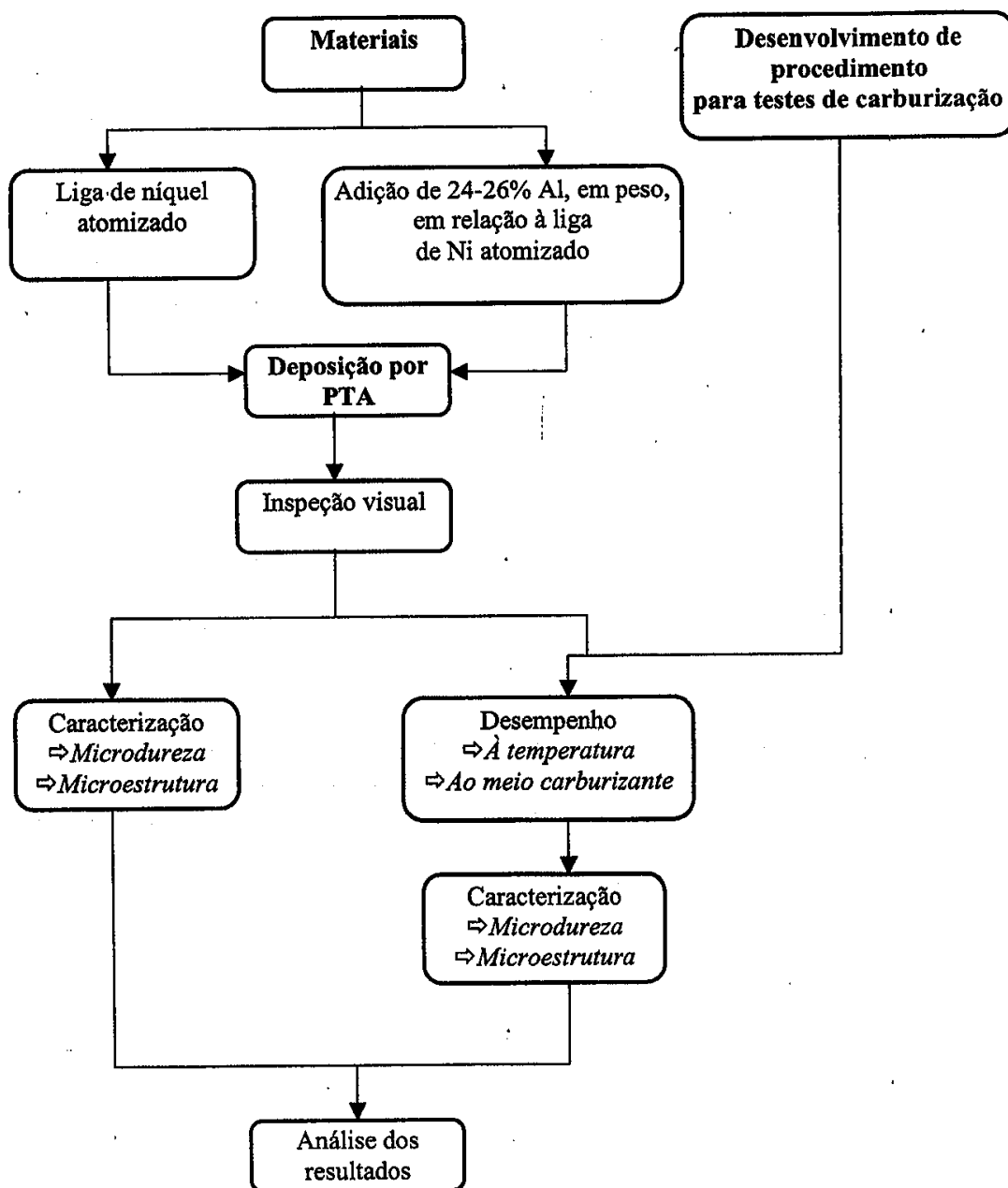


Figura 1

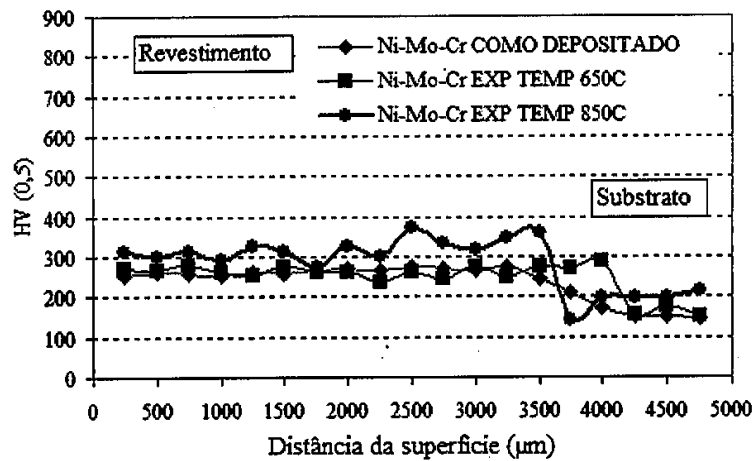


Figura 2.

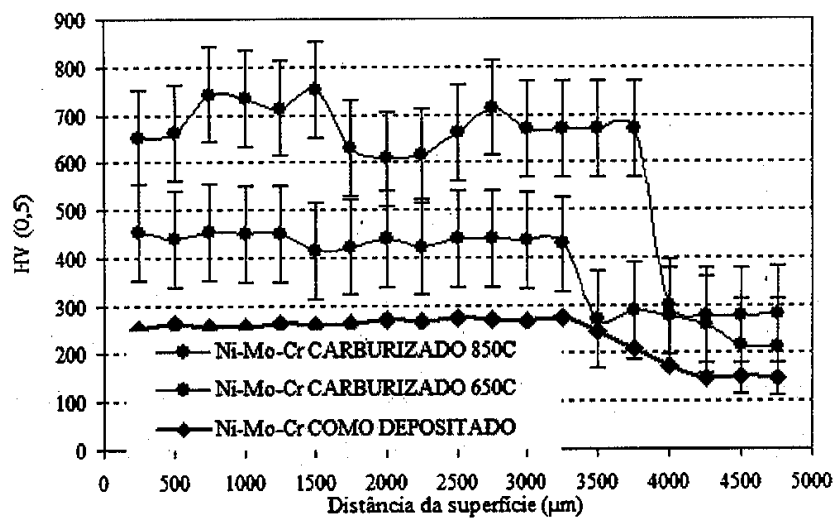


Figura 3

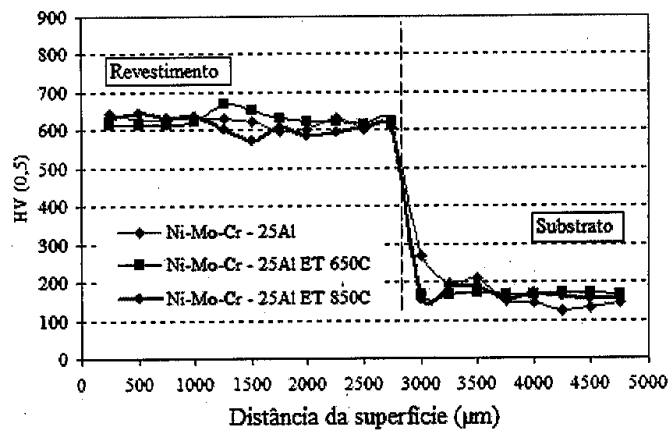


Figura 4

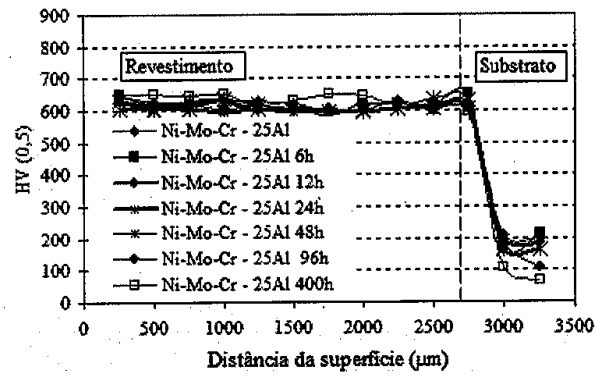


Figura 5