

Avaliação da eficácia da alumina como revestimento do aço P92 na corrosão em altas temperaturas *

Gerson Ortiz Gallo¹
Fernando Cosme Rizzo²
Axel Kranzmann³
Mauricio de Jesus Monteiro⁴
Wencke Schulz⁵
Marianne Nofz⁶
Regine Sojref⁷

Resumo

Redução na emissão de CO₂ na atmosfera é um dos desafios atuais mais importantes enfrentados por diferentes indústrias no mundo. Tecnologia de *oxicombustão*, é uma opção utilizada pelas indústrias de carvão de geração de energia para minimizar índices de concentração de CO₂ até emissão ZERO. Tubulações dos trocadores de calor que conformam aquelas plantas de energia, sofrem corrosão em contato com os gases de combustão (H₂O-CO₂) em altas temperaturas. Para aumentar a vida útil destes materiais, revestimentos protetores são uma alternativa de proteção contra a corrosão. Assim, aço P92 com e sem revestimento foi estudado com o objetivo de avaliar a eficácia de um revestimento de alumina Al₂O₃ como meio protetor contra a corrosão e o comportamento do revestimento frente a riscos produzidos na superfície da alumina antes de um tratamento de oxidação de (H₂O, CO₂, O₂, N₂, SO₂) a 650°C por 2000h. As análises foram realizadas utilizando MEV, EDS e MO. Resultados demonstraram uma significativa redução na taxa de corrosão do aço com revestimento em comparação com o aço sem revestimento. A superfície riscada de alumina promoveu a formação de óxidos ricos em Cr abaixo da região danificada e não comprometeu a resistência à corrosão, pois não houve formação de óxido externo.

Palavras-chave: Corrosão em altas temperaturas; Ligas Fe-9%Cr; Oxicombustão; Revestimento.

EVALUATION OF EFFICIENCY OF ALUMINA-COATED P92 STEEL TO HIGHTEMPERATURE CORROSION

Abstract

Reduce

CO₂ emissions at the atmosphere is one of the most important current challenges faced by different industries in the world. Oxyfuel technology is an option used by coal-fired power generation industries to minimize CO₂ concentration to zero emission. Pipes of the heat exchanger that conform those energy plants, suffer corrosion in contact with the combustion gases (H₂O-CO₂) in high temperatures. To increase the shelf life of these materials, protective coatings are an alternative protection against corrosion. Thus, P92 steel with and without coating was studied with the aim of evaluating the effectiveness of a coating of Al₂O₃ alumina as a protective medium against corrosion and the behavior of the coating against scratches produced on the surface of the alumina before a treatment of oxidation of (H₂O, CO₂, O₂, N₂,

SO₂) at 650 °C for 2000h. Analyzes were performed using MET, EDS and MO. Results showed a significant reduction in the corrosion rate of coated steel compared to uncoated steel. The scratched surface of alumina promoted the formation of Cr-rich (spinel) oxides below the damaged region and did not compromise corrosion resistance, since no external oxide formation occurred.

Keywords: High temperature corrosion; Fe-9%Cr Alloys; Oxyfuel; Coating

- ¹ Engenheiro de Petróleo, Mestre, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
Email: gerzon3112@hotmail.com
- ² Físico, Doutor, Diretor do Departamento 5.1, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha
E-mail: axel.kranzmann@bam.de
- ³ Engenheiro Metalúrgico, Doutor, Professor, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
E-mail: rizzo@puc-rio.br
- ⁴ Engenheiro Metalúrgico, Doutor, Chefe, Divisão de ensaios em materiais e produtos (DEMP), Instituto nacional de tecnologia INT, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
E-mail: mauricio.monteiro@int.gov.br
- ⁵ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha
E-mail: wencke.schulz@bam.de
- ⁶ Doutora, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha
E-mail: marianne.nofz@bam.de
- ⁷ Doutora, Departamento 9, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha
E-mail: regine.sojref@bam.de

1 INTRODUÇÃO

A presença crescente de CO₂ (Dióxido de carbono) na atmosfera tem sido considerada um dos fatores responsáveis pelo aquecimento global e representa um dos grandes desafios para a sociedade, por conta das mudanças climáticas e os diversos problemas ambientais que provoca [1][2]. Reduzir as emissões na atmosfera é um dos maiores desafios enfrentados pelas indústrias nos últimos tempos [2]. De acordo com o protocolo de Kyoto, o limite máximo permitido de CO₂ no ar é de 350 ppm, limite que foi ultrapassado em 1990 e que continua aumentando [3]; segundo reporte da NASA, até fevereiro de 2018 essas emissões já atingiram o valor de 407,6 ppm[4].

Uma das alternativas para a redução de CO₂ é através da substituição da queima de combustível fóssil por biomassa, mas essa alternativa não é muito lucrativa devido à sua baixa eficiência energética [5].

Por outro lado, a demanda de energia está aumentando rapidamente devido ao crescimento da população mundial e ao contínuo aumento do consumo per capita de energia [1]. Como resultado, os combustíveis fósseis são e continuarão sendo, durante algum tempo, a principal fonte para atender a demanda global de energia, o que requer que as indústrias procurem adotar a geração desta energia de maneira limpa [6][7]. Para atender aos requisitos do protocolo de Kyoto, uma das alternativas é a tecnologia de sequestro de carbono (CCS), onde as indústrias usam combustível fóssil para geração de energia com emissões quase zero para a atmosfera [1][8][9].

Uma destas tecnologias utiliza o processo conhecido como *oxicombustão*, onde N₂ é removido do ar e o carvão é queimado apenas com oxigênio. H₂O e CO₂ também circulam neste processo ciclicamente. Esta atmosfera em conjunto com as altas temperaturas encontradas nesse processo forma um ambiente extremamente agressivo. Desta forma, torna-se necessária a utilização de ligas e/ou revestimentos que resistam à degradação imposta pelo fenômeno de corrosão em altas temperaturas.

Neste trabalho, ligas de aço P92 (Fe-9%Cr) com e sem revestimento de alumina (Al₂O₃) foram oxidadas em atmosfera que simulou a encontrada no processo de oxicombustão. Assim, foi possível avaliar a eficácia do revestimento de alumina Al₂O₃ como meio protetor contra a corrosão do aço P92. Além disso, foi estudada a influência de eventuais falhas do revestimento na característica protetora do revestimento de alumina. Com esse objetivo, riscos foram produzidos na superfície da alumina antes dos ensaios de oxidação.

2 DESENVOLVIMENTO

2,1 MATERIAIS E MÉTODOS

Um aço P92, é um aço Ferrítico-Martensítico com alta resistência à corrosão em altas temperaturas utilizada em trocadores de calor de plantas de geração de energia com composição como se mostra na (**Tabela 1**).

Diferentes amostras foram selecionadas para avaliar a eficácia de um revestimento de alumina Al₂O₃ e o comportamento frente a riscos produzidos na superfície da mesma. As comparações se realizaram com e sem recobrimento oxidadas numa atmosfera de gás *oxicombustão* mostrado na (**Tabela 2**) a 650°C por 2000h.

Tabela 1. Composição do aço P92 Ferrítico-Martensítico.

Grau	%Cr	%Ni	%C	%P	%S	%Si	%Mn
P92	9,14	0,119	0,115	0,013	0,0033	0,22	0,454
	%Mo	%V	%N	%W	%Nb	%B	%Al
	0,4	0,155	0,039	1,979	0,055	0,0022	0,011

posição do aço P92 Ferrítico-Martensítico.

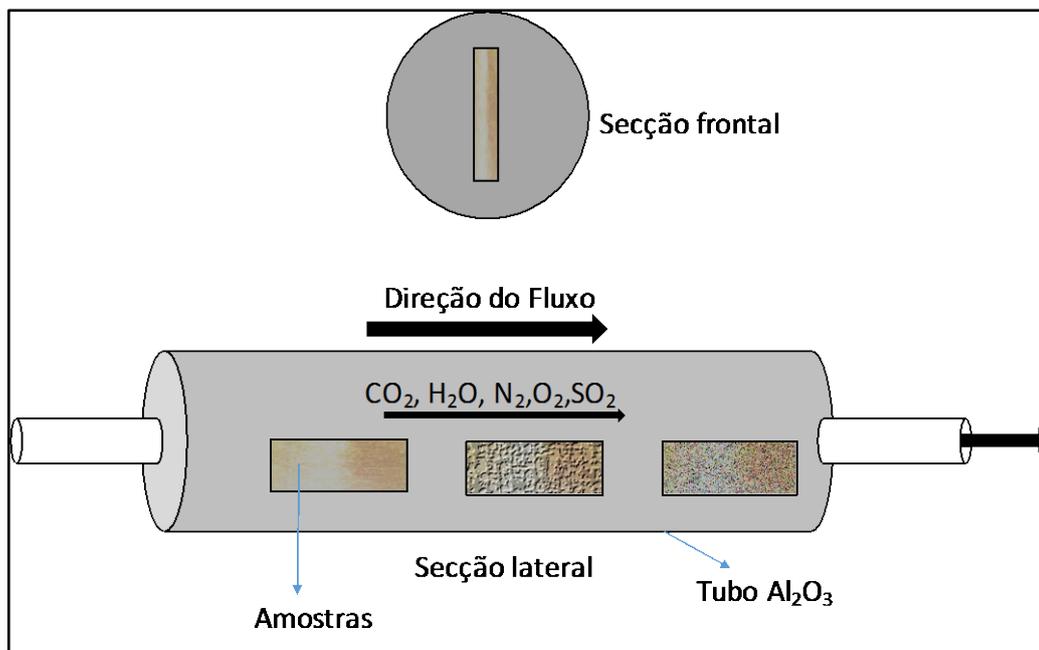
Tabela 2. Composição em %Vol do gás Oxicombustão.

	CO ₂	H ₂ O	O ₂	SO ₂	N ₂
%Vol	60	30	2	1	7

Para os ensaios, foram utilizadas amostras retangulares de 3mm de espessura, 10 mm de largura e 20 mm.

As amostras foram oxidadas em um forno tubular horizontal (**Figura 1**) equipado com uma câmara de reação de alumina por 2000h a 650°C em uma atmosfera semelhante típica do processo de *Oxicombustão*, com um fluxo de 0,03m/s.

O fluxo dos gases típicos da tecnologia de oxicombustão (**Tabela 2**) fluíram a uma pressão de 80 Bar a 650°C durante 2000h.



F

figura 1: Esquema do processo de oxidação com o gás oxicombustão durante 2000h a 650°C. O experimento foi realizado numa pressão de 80 Bar.

Antes dos testes de oxidação, algumas amostras foram preparadas para lhe adicionar um revestimento por imersão de alumina Al_2O_3 feito pela técnica do Sol-Gel.

2,2 Preparação do Sol Gel

Revestimentos utilizando o processo de sol gel tem sido empregado como um método de proteção contra a corrosão em altas temperaturas. Consiste na deposição de um revestimento de Boehmita (Hidróxido de Óxido de alumínio) ($\gamma - AlO(OH)$).

A (figura2) apresenta um esquema do processo de revestimento utilizando o processo sol gel.

O procedimento da preparação utilizado é descrito a seguir:

- Dispersão de boehmita em pó em etanol por agitação por 20 min a temperatura ambiente.
- Adição de aglutinante Butvar (Polyvinylbutyraltype PVB B76) e uma pequena quantidade de iso-propanol (1 wt%) no etanol para melhorar a dissolução e ter uma boa homogeneização e aderência do sol-gel. Este foi colocado durante 5-10 min em banho-maria e resfriado com gelo. A dissolução deste processo foi realizada por técnicas de ultrassom para melhores resultados de agitação. Após dissolução o sol-gel final fica com uma proporção de 15 wt% de Boehmita e 45mg de PVB por grama de sol.
- Limpeza da amostra com etanol e iso-propanol e secar ao ar.
- Imersão da amostra por 20s no sol-gel e retirada lentamente a velocidade de 170mm/min.
- Aquecimento a 120°C por 5 min com fluxo de ar. Resfriamento da amostra em temperatura ambiente.
- Aquecimento no forno a 650°C com taxa de aquecimento de 10°C /min. Resfriamento da amostra no forno.

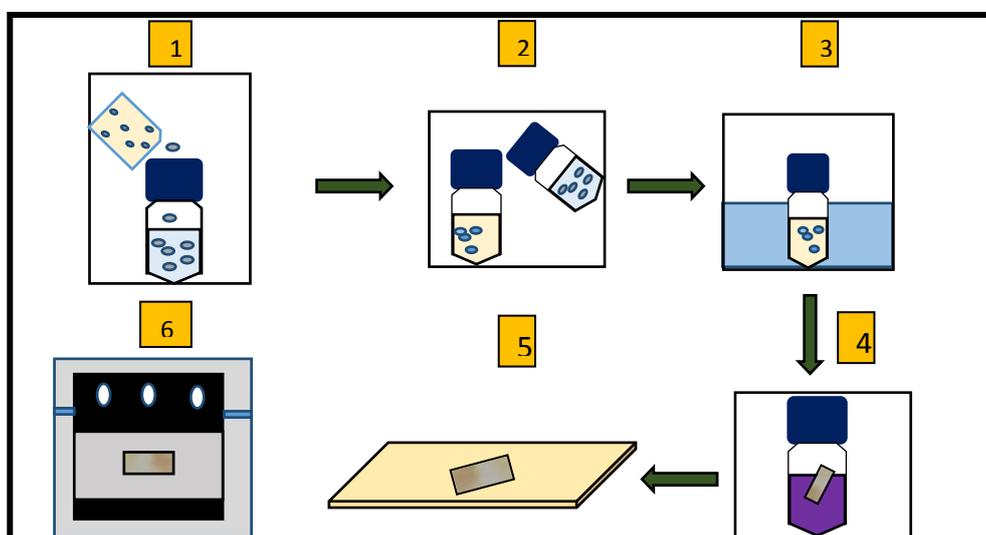


Figura 2 . Representação do processo da preparação da técnica Sol-Gel por imersão para a adição do revestimento de Alumina 1) dispersão de boehmita em etanol. 2) adição de aglutinante PVB em sol. 3) dissolução ao banho-maria. 4) imersão da amostra no sol. 5) secar amostra a temperatura ambiente. 6) primeiro-segundo aquecimento num forno 120°C por 5 min e 650°C. Por 30 min.

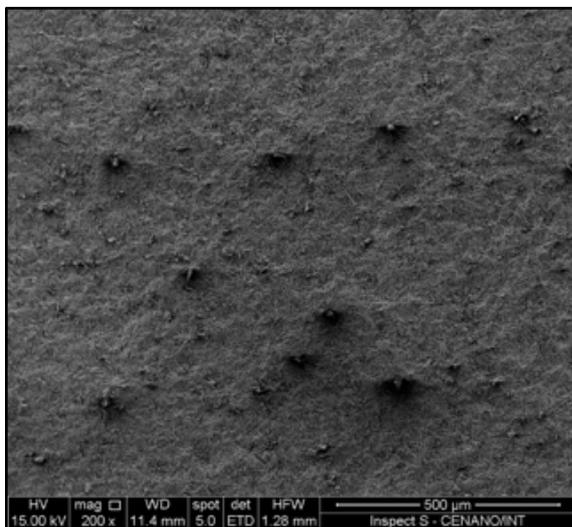
Após os ensaios de oxidação, as superfícies das amostras foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e microscopia ótica (MO).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

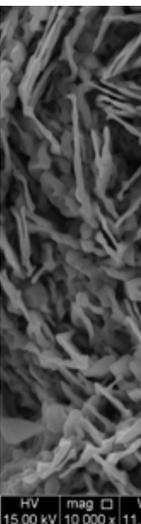
3,1 AMOSTRA P92 SEM REVESTIMENTO

Foi oxidada a 650°C por 2000h numa atmosfera típica do processo oxidação, composta em sua maioria por CO₂ e H₂O. Após a oxidação, uma sequência de óxidos é formada, sendo que a superfície contém óxidos de ferro, enquanto óxidos ricos em cromoprotetores, como espinélio (FeCr₂O₄) e Cr₂O₃ formam-se no interior da camada oxidada.

Nesta amostra, observa-se a formação de alguns nódulos (**Figura 3-A**). Os nódulos representam alguma instabilidade no crescimento dos óxidos de ferro, hematita e magnetita, que são produzidos durante a oxidação devido ao movimento dos íons de ferro migrando para fora. [10]. Não foi observada a presença de descamação ou ruptura do filme na superfície nas condições mencionadas anteriormente.



A



B

Figura 3. Superfície do aço p92 oxidado com gás oxidação a 650°C por 2000h. A) operando a 15 kV com uma magnificação de 200x. B) operando a 15 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 10000 x.

Formações com formato de agulha (*whiskers* em inglês) (**Figura 3-B**). Segundo a literatura, em óxidos formados até 610°C, agulhas pontudas e perpendiculares à

superfície correspondem a formações de hematita características da superfície da camada externa do óxido.[11]

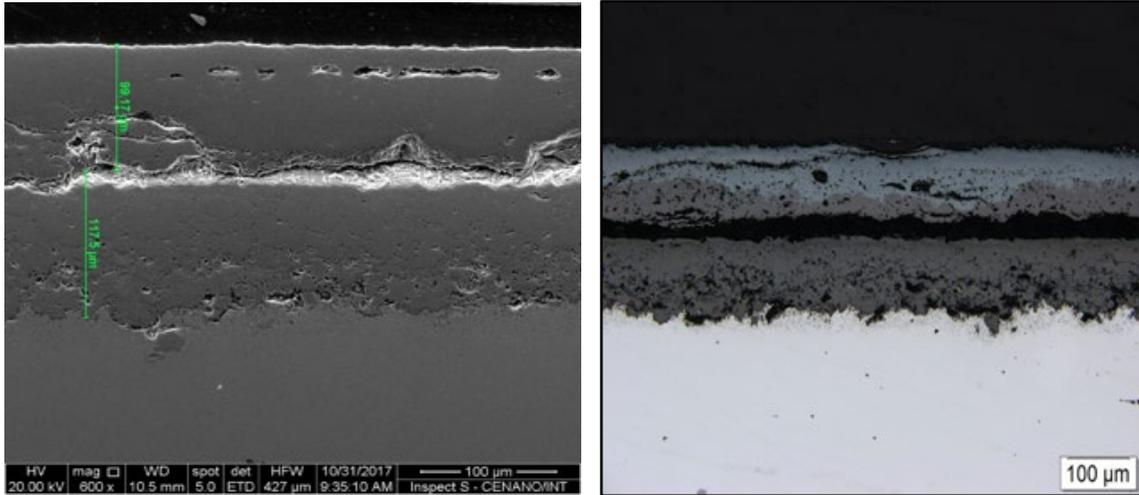


Figura 4) (MEV) esquerda e (MO) direita. Seção transversal de amostra do aço P92 oxidada a 650°C por 2000h. Camada interna: óxidos contendo Ferro e Cromo; Camada externa: óxidos de Ferro.

A taxa de oxidação deste aço cresce progressivamente até a temperatura de 650°C, após o que diminui gradualmente à medida que a temperatura é aumentada[12]. As camadas de óxido consistem em magnetita, hematita e cromo-espinélio. A camada externa cresce pela difusão externa de cátions de ferro migrando para fora e a camada interna de (cromo- espinélio) cresce para dentro por difusão de ânions de oxigênio.

As duas camadas distintas são observadas na (**Figura 4**), uma interna e outra externa. A interna contém uma camada maior com dimensões de $\pm 117,5\mu\text{m}$ e a externa com $\pm 99,17\mu\text{m}$. Além disso, também se pode observar uma interface que divide as duas camadas com uma região mais clara que se corresponde à superfície original.

A observação por microscopia ótica (**Figura 4-B**) permitiu distinguir as diferentes camadas de óxidos formadas (interna e externa) com dois contrastes de cores. A camada mais externa, que corresponde à região em contato com o maior potencial de oxigênio é formada por hematita (Fe_2O_3) com o contraste cinza claro, seguida por Magnetita (Fe_3O_4) com contraste cinza-escuro. A camada interna com um contraste mais escuro se refere ao óxido rico em cromo caracterizado como espinélio, FeCr_2O_4 .

3,2 AMOSTRA P92 COM REVESTIMENTO

O aço P92 com revestimento de alumina oxidado. Foram detectados alguns aglomerados dispersos sobre a camada de alumina (**Figura 5**). Se observa uma superfície com a presença de uma pequena fissura e regiões com nódulos mais

pronunciados. O vale delimitado em vermelho, é comumente observado em revestimentos de alumina, mas que não representa uma desvantagem ao revestimento.

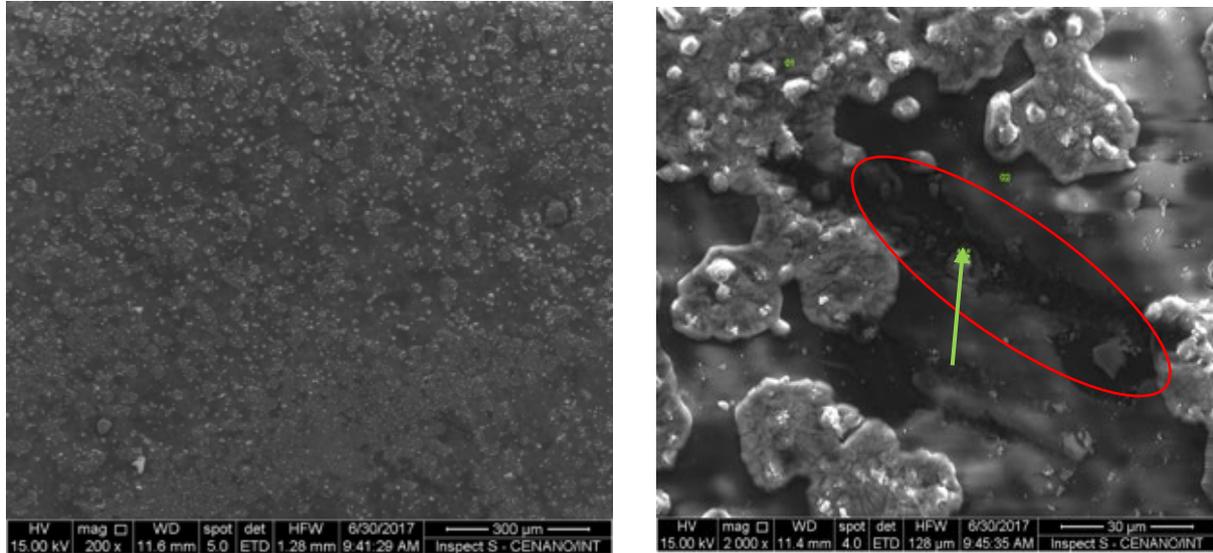


Figura 5. Micrografia da amostra com revestimento de alumina obtida por MEV operando a 15 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de a) 200 x e b) 2000x.

Segundo reportado por Nofz, M. *et al.* [13] vales formados em camadas de alumina são normalmente preenchidas por Mn e S/O. O enxofre e o oxigênio tem origem na composição do gás de *Oxycombustão* (S/O) enquanto o Mn provém da composição da liga. Deste modo, íons de Mn se difundem para fora, reagindo com o enxofre e oxigênio que penetram no revestimento [14]. Este processo promove como um bloqueio ao transporte de moléculas de gás a través da fissura e oferecem proteção contra a corrosão [13].

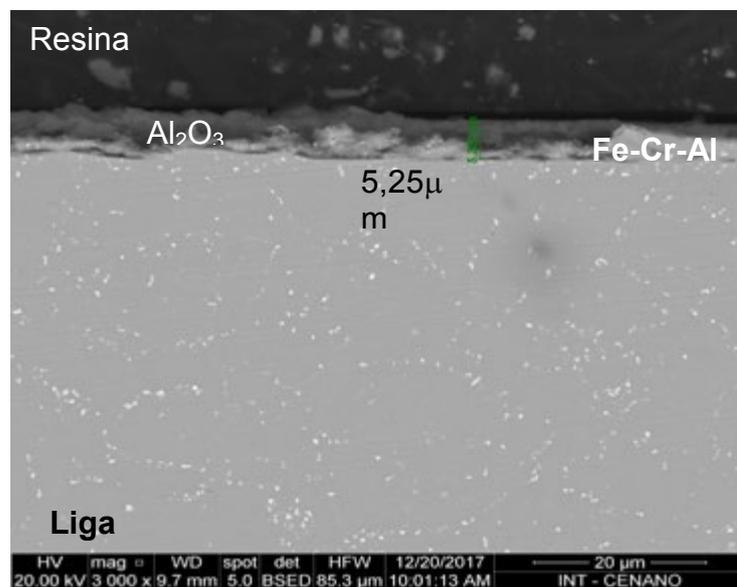


Figura 6. (MEV) seção transversal do aço P92 com revestimento de Al_2O_3 e oxidada a 650°C por 2000h. Operando a 20 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 3000 x.

A camada de alumina, embora porosa, atua como uma barreira, reduzindo a entrada dos gases e reduzindo a pressão parcial do oxigênio na interface entre o revestimento e o metal (**Figura 6**). Isto favorece a formação de uma fina camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), que mesmo em dimensões nanométricas pode impedir a difusão do ferro e outros elementos da liga para formar óxidos na camada externa. Por outro lado, nas regiões onde a alumina não for contínua, é possível a formação de nódulos ou formações de óxido de ferro[14].

Conforme M. Nofzet al.[15] a formação de aglomerados de alumina é devido a uma fraca estabilidade do sol de Bohemita; enquanto a formações de nódulos na superfície do revestimento pode decorrer da presença de pequenos agregados nos sóis preparados.

3,3 AMOSTRA P92 COM REVESTIMENTO E RISCADO.

Aço P92 possui dois riscos após a deposição de alumina, antes do tratamento de oxidação, realizados para avaliar o comportamento do revestimento como meio protetor quando sujeito a um dano, antes ou durante a operação.

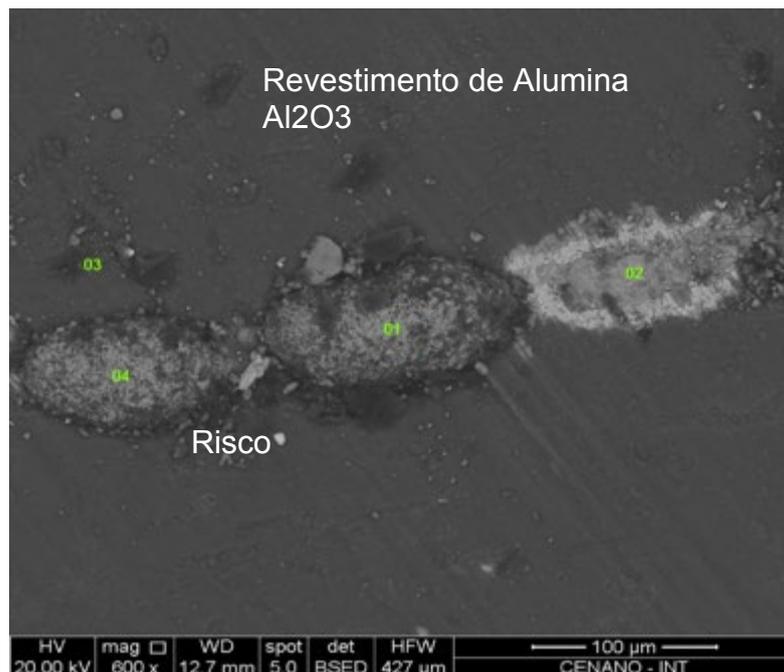


Figura 7. MEV da superfície do aço P92 com revestimento de alumina e riscado antes da oxidação a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxicombustão.

A superfície lisa com um defeito no meio da imagem (**Figura 7**), correspondendo ao risco propositalmente feito na superfície do revestimento de alumina para avaliar seu efeito no comportamento de oxidação. Uma análise MEV/EDS na superfície revelou a composição do revestimento de alumina e a região riscada (**Figura 9 e 10**)

Ao se analisar a seção transversal, na região contendo os riscos, pode-se observar o efeito produzido pelos mesmos após o tratamento de oxidação por 2000h a 650°C (**Figura 8**). Diferentemente do que ocorre na região sem defeito, há formação de óxido, indicando que o processo de oxidação não foi completamente impedido.

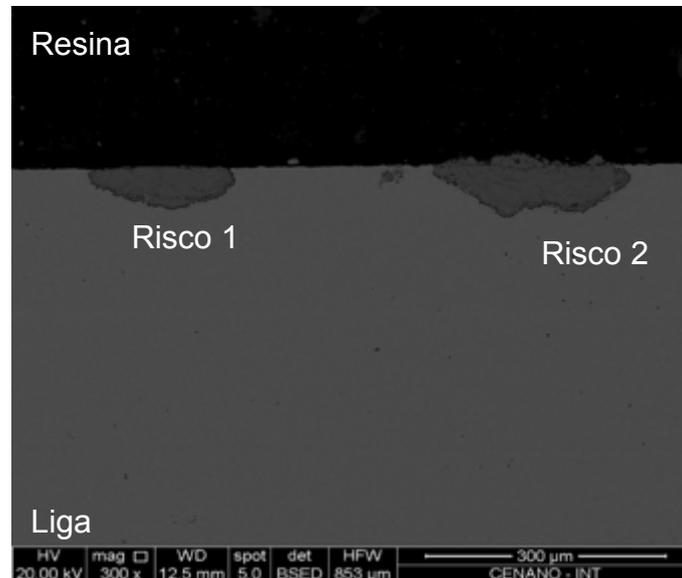


Figura 8. (MEV) seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina e riscado antes da oxidação a 650°C por 2000h.

Observa-se também que a oxidação causada pelos riscos ocorreu de forma distinta. Nos dois casos, observa-se a formação do espinélio, crescendo para o interior do metal. No entanto, enquanto o risco 1 produziu apenas espinélio, o risco 2 permitiu a formação de óxido de ferro na região acima do revestimento, como pode ser confirmado na análise por EDS realizado nas duas seções. Uma explicação para esta diferença seria o risco 1 ter resultado numa menor profundidade, permitindo que a quantidade de alumina presente após o risco ser suficiente para a formação de uma fina camada de Cr_2O_3 , impedindo a passagem de íons Fe para fora do material, enquanto o risco 2 removeu mais alumina do que o necessário para esta proteção.

Risco 1

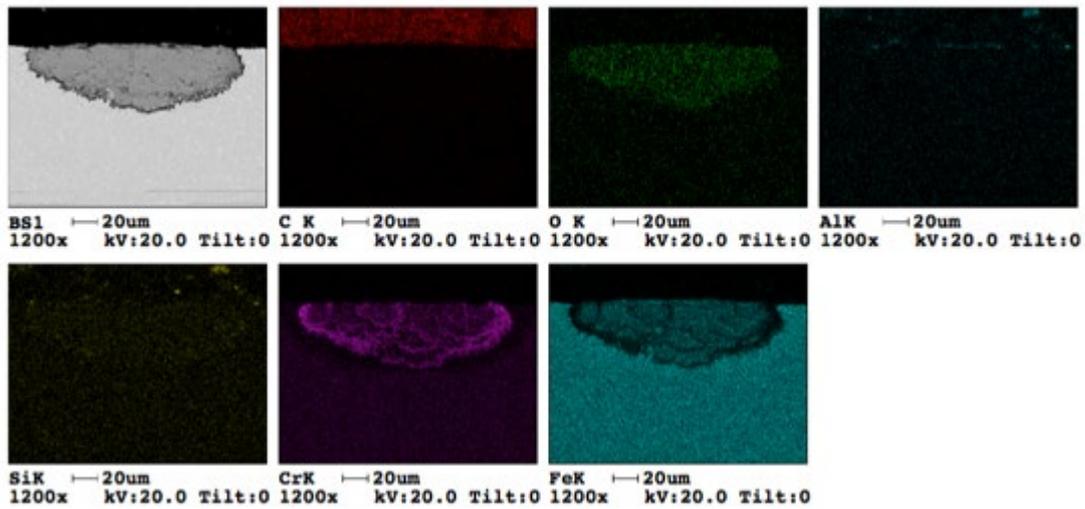


Figura 9. Mapeamento MEV/EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina risco 1 e oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxidocombustão

Risco 2

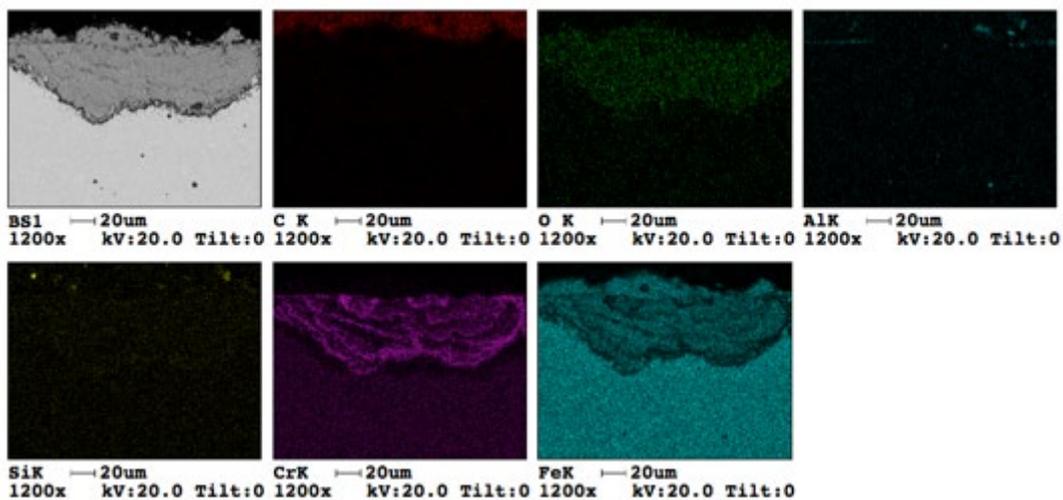


Figura 10. Mapeamento MEV/EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina risco 2 e oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxidocombustão

4 CONCLUSÕES

1. O aço P92 com revestimento de alumina (Al_2O_3) via sol-gel apresentou significativa redução na taxa de corrosão em comparação com o aço sem revestimento, oxidados por 2000h a 650°C em atmosferas típicas do processo de oxidocombustão, ricas em CO_2 e H_2O .
2. Para as condições de trabalho investigadas, o revestimento de alumina pode resultar num significativo aumento da vida útil para aços empregados em ambientes a altas temperaturas em atmosferas contendo CO_2 e H_2O .
3. Os resultados obtidos sugerem que revestimento de alumina por sol gel

oferecem uma boa proteção para aços Fe-Cr utilizados em aplicações a altas temperaturas em atmosferas ricas em CO₂- H₂O.

4. O risco feito propositalmente na superfície do material com revestimento de alumina, promoveu a formação de óxidos ricos em Cr (espinélio) abaixo da região danificada. A formação do FeCr₂O₄-espinel não comprometeu a resistência à corrosão, pois não houve formação de óxido externo, que poderia acelerar o processo de degradação do material. Uma hipótese para esta proteção seria a formação de uma camada nanométrica de Cr₂O₃ na interface, que impediria a difusão de íons Fe para o exterior.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PUC-Rio e ao Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) pelo apoio ao projeto.

REFERÊNCIAS

1. MCCULLOCH, I; KEELING, S; MALISCHEK; STANLEY, T. **20 Years of Carbon Capture and Storage**, Accel. Futur. Deploy, 115, 2016.
2. SHEPPARD, M. **Carbon Capture and Sequestration**, 2010.
3. HUENERT, D; SCHULZ, W; KRANZMANN, A. **Corrosion of steels in H₂O-CO₂ atmospheres at temperatures between 500°C and 700°C** Session : ICPWS XV / 06 .Electrochemistry and Corrosion in High Temperature Water Recommendation : accepted for oral, 2008.
4. NASA. **Global Climate Change: Vital Signs of the Planet**, 2018.
5. DUARDO, E.L.E; ORA, S.I.L; UNIFEI, E; U. FEDERAL; NEST T. **Análise comparativa da utilização da biomassa com tecnologias convencionais de geração aplicando a eficiência ecológica**, 2004.
6. OLSZEWSKI, T. **Oxidation mechanisms of materials for heat exchanging components in CO₂/H₂O-containing gases relevant to oxy-fuel environments**, 2012.
7. STURGEON, D.W; CAMERON, E.D; FITZGERALD, F.D. **Demonstration of an oxyfuel combustion system**, Energy Procedia. 1, 471–478, 2009.
8. TRANIER, J.P; DUBETTIER, R; DARDE, A; PERRIN, N. **Air Separation, flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems**, Energy Procedia. 4, 966–971, 2011.
9. COELHO, D.M. **Corrosão De Aços a 600°C Em Condições Simples E Dupla Utilizando Atmosferas Oxyfuel Steel Corrosion At 600°C in Single and Dual**, 2014.

10. YU, C; NGUYEN, T.D; ZHANG, J; YOUNG, D.J. **Corrosion of Fe–9Cr–(Mn, Si) alloys in CO₂–H₂O–SO₂ gases**, Corros. Sci. 98, 516–529 , 2015.
11. CHANDRA , K; KRANZMANN, A; NEUMANN, R.S; ODER, G; RIZZO, F. **High Temperature Oxidation Behavior of 9–12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry Oxyfuel Environment**, Oxid. Met. 83, 291–316, 2015.
12. CHANDRA, K; KRANZMANN, A; NEUMANN, R.S; RIZZO, F. **Comparative Study on High Temperature Oxidation of T92 Steel in Dry and Wet Oxyfuel Environments**, Oxid. Met. 84, 463–490, 2015.
13. NOFZ, M; DÖRFEL I; SOJREF, R; WOLLSCHLÄGER, N; MOSQUERA-FEIJOO, M; SCHULZ, W; KRANZMANN, A. **Thin Sol–Gel Alumina Coating as Protection of a 9% Cr Steel Against Flue Gas Corrosion at 650°C**, Oxid. Met. 1–18, 2017.
14. Wollschläger,N; Nofz, M; Dörfel, I; Schulz, W; Sojref, R; Kranzmann, A. **Exposition of sol-gel alumina-coated P92 steel to flue gas : Time-resolved microstructure evolution , defect tolerance , and repairing of the coating**,1–11, 2017.
15. NOFZ, M; DÖRFEL I; SOJREF, R; WOLLSCHLÄGER, N; MOSQUERA-FEIJOO, M; KRANZMANN, **A Microstructure, smoothening effect, and local defects of alumina sol-gel coatings on ground steel**, J. Sol-Gel Sci. Technol. 81 (2017) 185–194, 2017.