

## CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS CARBONO 1020, GALVANIZADO E INOXIDÁVEL 304 QUANDO EXPOSTOS EM AMBIENTE CORROSIVO DE CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO\*

Letícia Soares Monteiro<sup>1</sup>  
Elaine Cristina Pereira<sup>2</sup>  
Arthur Ribeiro Figueiredo<sup>3</sup>  
Sérgio Neves Monteiro<sup>4</sup>

### Resumo

Os aços carbono, galvanizado e inoxidáveis são de uso comum em fábricas de papel e celulose, principalmente em meio de caldeira de recuperação. O ambiente na caldeira de recuperação apresenta alguns fatores que podem ocasionar a aceleração à corrosão desses metais como pH elevado, presença de cloretos e sulfetos e alto teor de oxigênio e condensado de vapor. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização dos aços carbono 1020, galvanizado e inoxidável 304 em ambiente de caldeira de recuperação. Para tal, foram realizadas análises de microscopia confocal, eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e microdureza, no qual foi possível constatar que os aços carbono e galvanizado apresentaram corrosão uniforme, sendo que dentre os três materiais o que apresentou uma maior oxidação no meio estudado foi o aço carbono, além de uma menor dureza. Já o aço inoxidável apresentou uma maior resistência à corrosão devido à formação de uma menor espessura de camada de óxido de qualidade mais protetora em relação aos demais. Sendo assim, os aços inoxidáveis se mostraram mais apropriados à utilização em ambientes de caldeiras de recuperação.

**Palavras-chave:** Caracterização; corrosão; aço carbono 1020; aço galvanizado; aço inoxidável 304.

### CHARACTERIZATION OF 1020 CARBON STEELS, GALVANIZED AND STAINLESS 304 WHEN EXPOSED IN CORROSIVE ENVIRONMENT OF RECOVERY BOILERS

#### Abstract

Carbon, galvanized and stainless steels are common in pulp and paper mills, especially in the recovery boiler environments. The recovery environment may have some factors that can cause an acceleration in the corrosion of these metals as high pH, presence of chlorides and sulfides and oxygen dissolved and vapor condensate. Therefore, the present work has a characterization of 1020 carbon, hot and galvanized steel 304 in a recovery environment. Optical, confocal, scanning electron (SEM), X-ray diffraction (XRD) and microhardness parameters, it was not necessary to verify that the carbon and galvanized steels are uniform corrosion, and three materials of the middle oxidizing in the middle studied, the middle carbon, beyond a minimum hardness. It has already been created a resistance to corrosion with greater intensity of layer of oxide of oxide of greater resistance in relation to the others. Therefore, stainless steels are most commonly used in recovery boiler environments.

**Keywords:** Characterization; Corrosion; Carbon Steel 1020; Galvanized Steel; Stainless Steel 304.

<sup>1</sup> Engenheira Metalúrgica e de Materiais pela UENF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande, mestrando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Física, Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professora Associada, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professor Titular do Instituto Militar de Engenharia.

## 1 INTRODUÇÃO

As caldeiras de recuperação são de grande importância para o processo kraft em fábricas de papel e celulose, pois além de aproveitar os produtos químicos, Na(OH) e Na<sub>2</sub>S (licor branco), utilizados pela a digestão da celulose, são responsáveis pela geração de energia para toda a fábrica, com cerca de 12 GWh por ano, de acordo com a revista “O papel” (2017). Sendo assim, é de grande importância que haja tanto uma produção quanto uma manutenção preventiva sobre os riscos que podem ocasionar falhas para o ambiente e para a segurança da própria indústria, além de sua crucial função econômica [1, 2].

É de conhecimento que as caldeiras de recuperação devem ser monitoradas constantemente devido aos riscos de explosões e falhas em serviço. Dentre as falhas mais comuns, a corrosão é a que se destaca devido a alguns fatores como pH elevado, altas pressões, alto teor de oxigênio dissolvido, teores elevados de cloretos presentes no licor negro e em condensados de vapor. O meio de caldeira é responsável por diferentes formas de corrosão, são eles a presença de cloretos que ocasiona pites no aço inoxidável, sulfatos que se incrustam na superfície dos materiais e provocam alvéolos nos aços carbono e dissolução da camada de galvanização em aços galvanizados, além da própria corrosão uniforme provocada pelo meio atmosférico.

Devido aos fatores ambientais e de processamento em que os aços carbono, galvanizado e inoxidável estão submetidos, resolveu-se estudar a causa desses materiais se apresentarem em cinco anos de operação um elevado grau de corrosão.

Sendo assim, o estudo tem como objetivo avaliar os fatores que levaram à corrosão dos metais, com intuito de observar materiais com maior resistência para operação em ambiente de caldeira.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

Os materiais utilizados neste trabalho foram os aços carbono 1020, galvanizado por imersão a quente e inoxidável 304. Estes materiais foram obtidos das instalações da caldeira de recuperação, em uma fábrica de papel e celulose, após 5 anos em operação em caldeira de recuperação de fábrica de papel. As amostras de aço carbono, galvanizado e inoxidável utilizadas neste trabalho foram cedidas pela Suzano Papel e Celulose, unidade Mucuri-BA. Enquanto que as atividades experimentais foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), no setor de Metalurgia Física (SMF), ambos pertencentes à Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) e também no Instituto Militar de Engenharia (IME). Estes aços foram retirados, após 5 anos, em operação em diferentes setores da fábrica, para investigação das causas da aceleração da corrosão, com o intuito de evitar o avanço da corrosão nas caldeiras de recuperação da fábrica. Os aços citados correspondem ao sétimo andar da caldeira da linha 1 de recuperação química da fábrica da Suzano. Este andar é a região onde fica localizado os sopradores que são responsáveis por aquecer os superaquecedores. Esses aços ficam em contato direto com os gases voláteis que foram liberados a partir do licor negro e com o condensado de vapor que são liberados a partir dos sopradores.

Sendo assim, foram retirados materiais dessa região da caldeira para caracterização, são eles uma cantoneira de aço carbono 1020, as grades do piso da caldeira de aço galvanizado, e o corrimão de guarda corpo de aço inoxidável 304.

As especificações técnicas de acordo com a norma ASTM A36, com relação à composição química, para os aços carbono 1020 e aço inoxidável 304 são citadas na tabela 1. Já as propriedades mecânicas dos aços citados acima podem ser observadas na tabela 2. Com relação ao aço galvanizado, este foi produzido conforme a norma NBR 6223 que utiliza técnica de revestimento de zinco por imersão à quente em aços ao carbono ou ferro fundido sendo a espessura média de composição física é de 100 µm. É importante ressaltar que o processo de galvanização a quente não provoca mudanças nas propriedades mecânicas do aço, apenas se restringindo a um aumento de resistência à corrosão para os aços galvanizados em relação ao aço carbono.

Tabela 1. Especificação Técnica para o Aço 1020 e Aço Inoxidável 304

Elementos	Composição Química (%)	
	Aço Carbono 1020	Aço Inoxidável 304
<b>Carbono</b>	0,26	0,08
<b>Manganês</b>	-	2
<b>Fósforo</b>	0,04	0,045
<b>Enxofre</b>	0,05	0,03
<b>Silício</b>	0,40	0,75
<b>Cobre</b>	0,20	-
<b>Níquel</b>	-	8 – 10,5
<b>Cromo</b>	-	18 - 20
<b>Nitrogênio</b>	-	0,10

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Preparação da Amostra

Inicialmente os três tipos de aço foram cortados na máquina de corte miniton da marca Struers, posteriormente foram embutidas tanto com a peça na posição transversal quanto na posição longitudinal com auxílio do equipamento de embutimento da marca Arotec PRE-30Mi. Em seguida, as peças passaram pelo processo de lixamento e polimento. Na etapa de lixamento, as amostras foram submetidas a cinco lixas com diferentes granulometrias, seguindo a sequência 100 mesh, 200 mesh, 400 mesh, 600 mesh e por fim, para um acabamento superficial, a lixa de 1200 mesh.

### 2.2.2 Caracterização dos Produtos de corrosão

As amostras de aço carbono 1020, galvanizado e inoxidável foram analisadas com relação à sua microestrutura e os produtos de corrosão originados com auxílio dos microscópios confocal e eletrônico de varredura (MEV). Além disso, os produtos de corrosão foram caracterizados também pela técnica de difração de raios X (DRX). Por fim, para uma avaliação das propriedades mecânicas dos materiais foi realizado o ensaio de dureza.

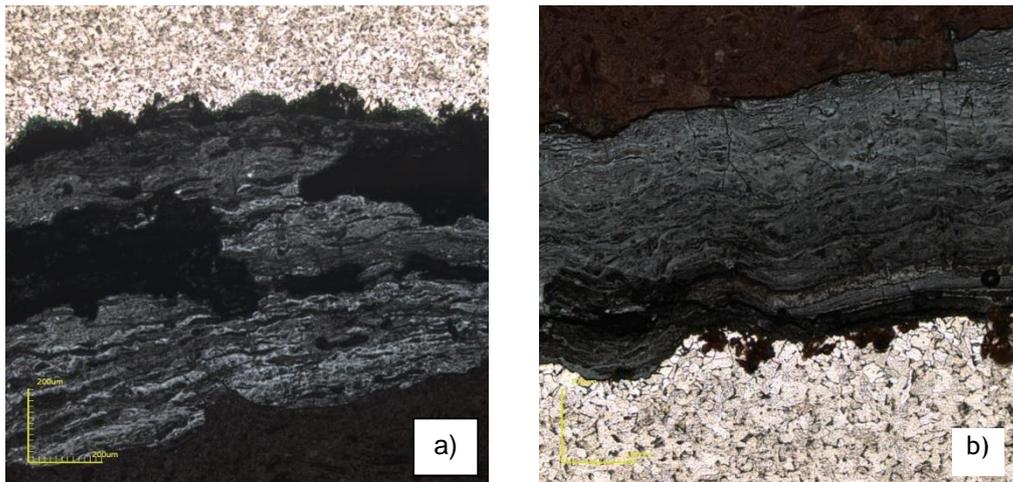
A técnica de microscopia Confocal tem como objetivo realizar um escaneamento seriado para criar seções de 250 nm de espessura em amostras com grandes espessuras. Outra técnica de microscopia utilizada foi correspondente à análise de microscopia eletrônica de varredura, realizada no Laboratório de Materiais Avançados/UENF por meio do equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550. A caracterização das fases correspondentes ao óxido formado na superfície dos metais foi realizada com auxílio do Difratoograma de Raios X (DRX). Com relação à preparação das amostras, foi realizado de forma diferente em relação aos outros ensaios. No caso dos aços carbono e galvanizado, foram raspadas a superfície dos mesmos e moídos com auxílio de peneiras em temperatura ambiente de forma a obter os óxidos na forma de um pó bem fino. Para o aço inoxidável, por a corrosão ser mais localizada, foi cortada com auxílio da máquina Miniton, uma parte da estrutura lisa e oxidada para sua caracterização. As amostras de óxido de ferro referentes à superfície dos aços carbono e galvanizado foram analisados em um difratômetro com tubo de Cu com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA com varredura do tipo contínua, com uma faixa de ângulo de difração  $10 < 2\theta < 80^\circ$  e velocidade de 0,025 graus/s. No caso das amostras de óxido de ferro referente ao aço inoxidável, foi realizada em um equipamento com fonte de Co com voltagem de 40 kV e corrente de 45 mA. Os difratogramas foram plotados pelo software especializado e a identificação das fases foi realizada com auxílio do banco de dados do programa JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterização do Aço Carbono 1020

O processo de corrosão de um metal se dá principalmente a partir de uma diferença de potencial na presença de um eletrólito [3]. Para uma melhor investigação das possíveis causas de corrosão no aço carbono 1020 é de grande importância à análise da microestrutura presente. A figura 1 ilustra a micrografia do aço carbono e sua respectiva camada de oxidação, em diferentes magnificações. O produto de corrosão pode ser observado nas figuras 1 a e b, na qual é possível visualizar que esta apresenta uma espessura irregular em toda sua superfície externa, que se apresenta com maior espessura devido a incrustações de cloreto existentes no condensado de vapor causando uma corrosão mais acelerada em determinadas regiões.

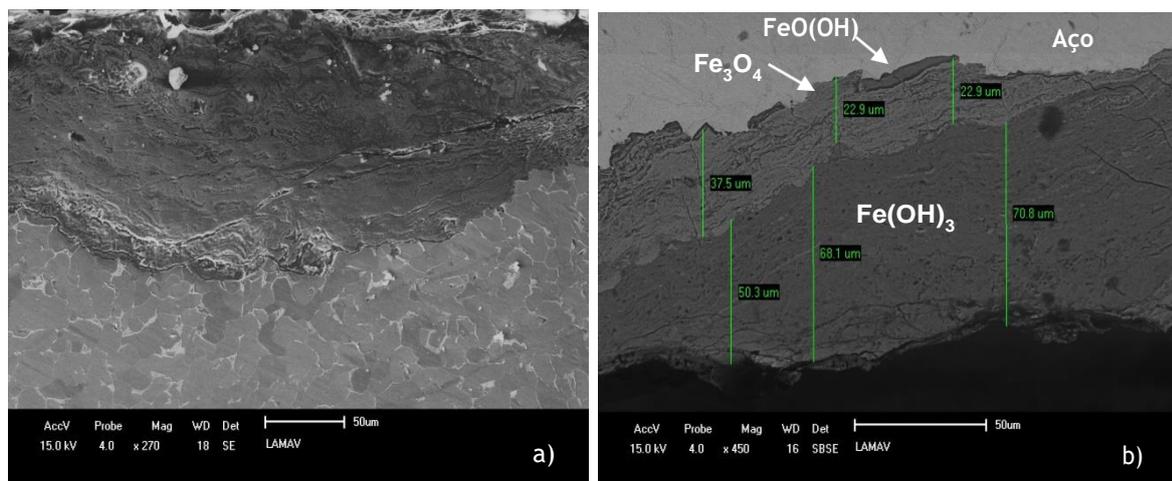
Além disso, esta camada de óxido mais externa apresenta uma superfície porosa, enquanto na parte mais interna o filme formado é mais contínuo e compacto. A região que diferencia a camada interna da externa é visível devido à presença de uma ruptura paralela à superfície do aço. De acordo com Martínez et al. (2018) [4], essa parte é a região responsável pela acumulação de sais solúveis entre essas duas camadas, que podem até mesmo apresentar fases distintas [5].



**Figura 1.** Micrografia confocal do óxido referente à amostra de aço carbono 1020 nos aumentos de: a) 216x e b) 430x.

Além disso, é possível observar a presença de trincas, que não eram visíveis nas imagens obtidas por MO. Como resultado da presença dessas trincas, o óxido poderá ser facilmente quebrado e apresentará maior facilidade de penetração de hidrogênio e oxigênio.

A figura 2 ilustra a micrografia eletrônica de varredura do aço carbono 1020, na qual é possível observar com maiores detalhes a camada de óxido presente na estrutura do material em questão. As imagens obtidas, correspondente às figuras 1a e 1b, mostram o filme formado na superfície da estrutura, na qual é possível analisar a presença de inclusões e descontinuidades na estrutura do óxido separando as diferentes fases do óxido. Contudo, esta análise não fornece informações conclusivas sobre a presença de diferentes fases formadas na superfície do aço. Sendo assim, a utilização concomitante do recurso da micrografia por elétrons retroespalhados, conforme apresentado na figura 2b, permitindo a visualização das diferentes fases dos óxidos formados na superfície do aço carbono.



**Figura 2.** Micrografia eletrônica de varredura das amostras de aço carbono 1020 com aumento de: a) 270x e b) 450x.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos por difração de raios X. Os picos foram identificados pelos índices (110), (120), (021), (040), (111), (221), (240), (060) e (160) e os picos restantes se referem à impurezas de alumínio do porta amostra. Eles são compatíveis com a ficha JCPDF 029-0713, referente à goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e revelam uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica com parâmetro celular  $a=4,6080 \text{ \AA}$ . Zhao et al. (2011), indica que a presença de goetita ocorre em ambientes que apresentam íons de cloreto que se apresenta em alta concentração no licor negro. Os picos (021), (040), (111) e (221) correspondem à fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram observados no difratograma, entretanto em menor intensidade, isso indica que a fase foi formada no início do processo de corrosão, entretanto as condições de operação inviabilizaram a formação deste óxido ao longo de toda a superfície metálica.

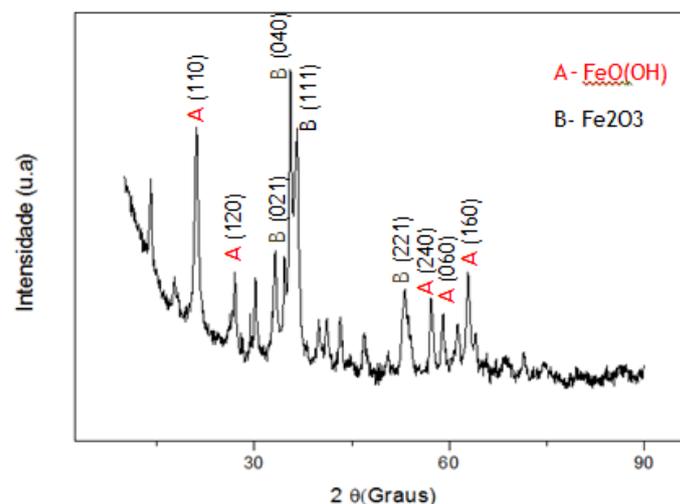
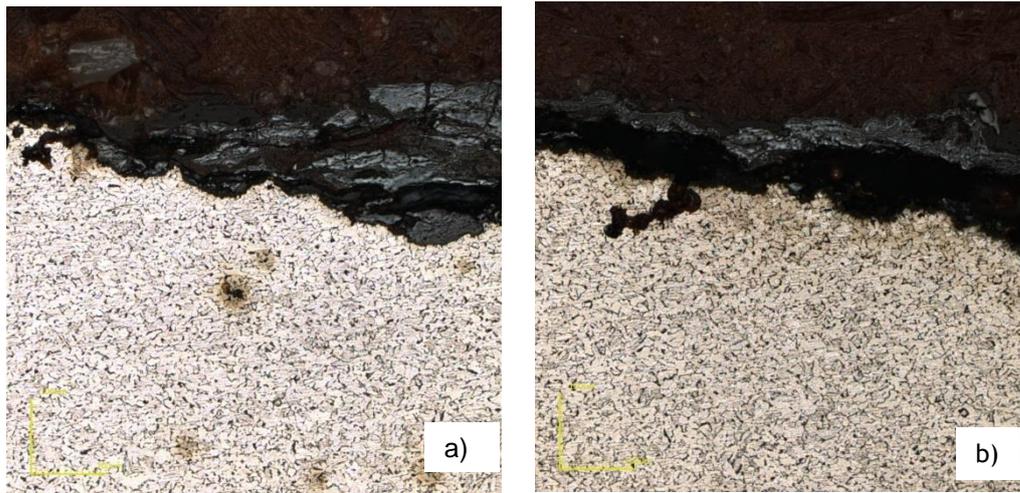


Figura 3. Difratograma de Raio X da Goetita

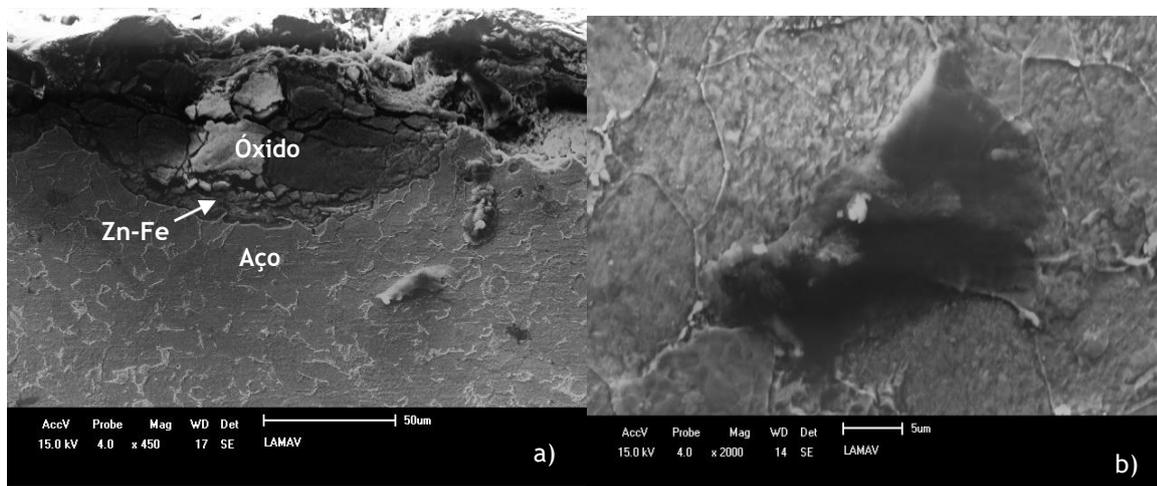
### 3.2 Caracterização do Aço Galvanizado

As figuras 4a e 4b apresentam a micrografia confocal da amostra de aço galvanizado, onde é possível observar a presença de oxidação em sua superfície, apesar da realização do processo de galvanização do aço, devido à presença de um meio altamente básico na presença de cloretos e sulfetos causando a dissolução dessa camada protetora obtida pelo processo de galvanização.

Apesar da presença de produto de corrosão na superfície metálica imagens obtidas por MEV (fig.5), demonstram a presença de zinco remanescente ainda que esteja na presença de um meio altamente básico na presença de cloretos. De forma que a fase mais próxima ao aço, mais clara que o aço decorrente da quantidade de zinco, representa a fase composta por zinco e ferro decorrente do processo de galvanização, logo a fase mais distante do aço representa a parte que foi oxidada. De acordo com [6], regiões que remanescem com a camada de zinco em sua superfície apresentam maior resistência à corrosão em relação às que estão em contato com o produto de corrosão somente.

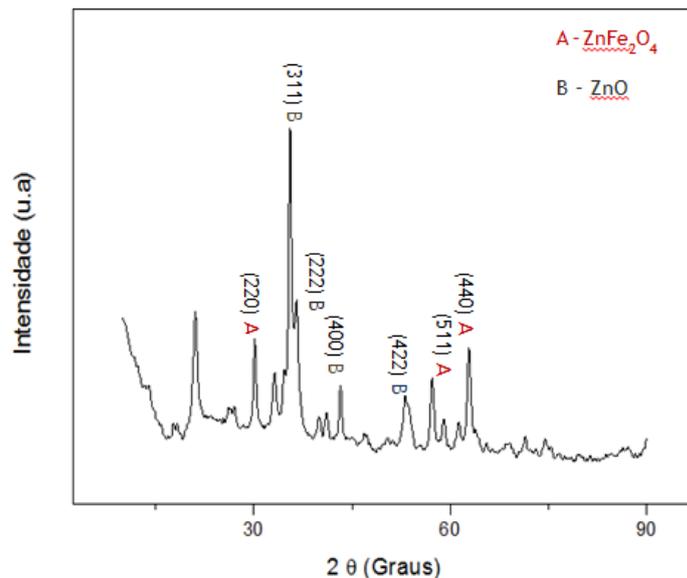


**Figura 4.** Micrografia confocal do óxido de ferro da amostra de aço galvanizado no aumento de: a) e b) 430x.



**Figura 5.** Micrografia eletrônica e de varredura do aço galvanizado nos aumentos de: a) 450x, b) 2000x.

A figura 6 apresenta os difratogramas para o aço galvanizado, Os picos foram identificados pelos seus índices, sendo eles (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), os picos restantes são referentes a impurezas e alumínio presentes no porta amostra.



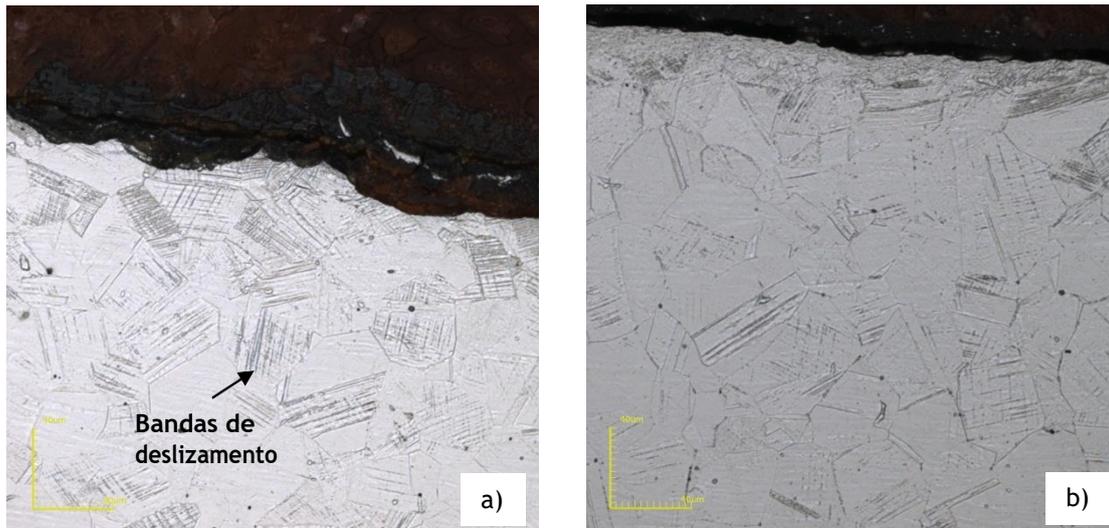
**Figura 6.** Difratoograma de Raio X de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Os picos são compatíveis com a ficha JCPDF 073-1963, referente ao óxido de ferro zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) assim como óxido de zinco (ZnO), Logo, pode-se corroborar os resultados, quanto à presença de zinco na superfície, com os resultados obtidos através das imagens obtidas por elétrons retroespalhados do MEV.

### 3.3 Caracterização do Aço Inoxidável 304

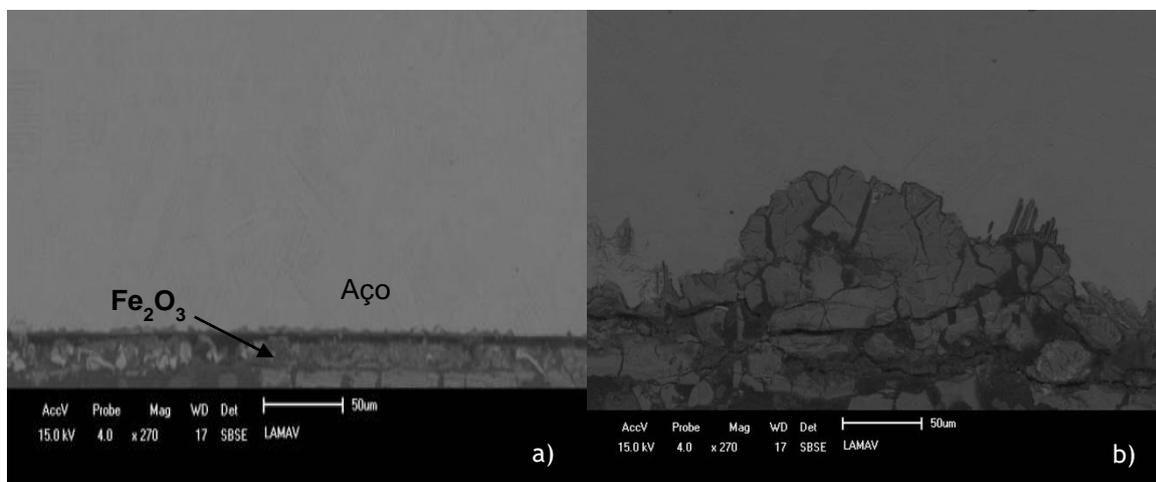
O aço inoxidável diferente dos aços carbono e galvanizado apresentou camada de oxidação uniforme ao longo de toda sua estrutura como pode ser observado na figura 7. Isto se deve ao fato do aço inoxidável apresentar uma resistência à corrosão superior devido à formação de um filme com maior aderência na superfície reduzindo a taxa de ocorrência do processo corrosivo. Porém, os aços inoxidáveis podem apresentar corrosão localizada em sua superfície, no presente trabalho, este fato foi correlacionado com o processo de sensitização que é responsável pelo esgotamento de cromo na superfície metálica, formando uma pilha ativa-passiva, onde os grãos ricos em cromo, ferrita, e grãos pobres em cromo, austenita.

A partir do auxílio da microscopia eletrônica por elétrons retroespalhados, Figura 8, é possível perceber a presença de dois óxidos formados, um próximo ao aço e outro mais distante do aço com uma espessura maior. De acordo com Costa et al (2018), essas fases se devem a fatos de uma mais próxima ao óxido ser responsável pela passivação do aço, correspondente à formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e a outra ser responsável pelo produto de corrosão, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 7.**Microscopia confocal da amostra de aço inoxidável 304 no aumento de 1075x.

A Figura 9 apresenta o difratograma para a amostra de aço inoxidável, os índices foram identificados como (311), (222), (400) e (422) e os picos restantes são referentes a impurezas e alumínio do porta amostra. Eles são compatíveis com a ficha JCPDF 034 – 0140, referente à cromita ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ). Istorevela que inicialmente, o aço inoxidável formou a camada passivadora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , porém, com a presença de cloretos, o aço sofreu oxidação resultando na formação da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 8.**Micrografia eletrônica e de varredura em elétrons retroespalhados com as camadas dos óxidos de hematita de aço inoxidável 304 com aumentos de: a e b 270x.

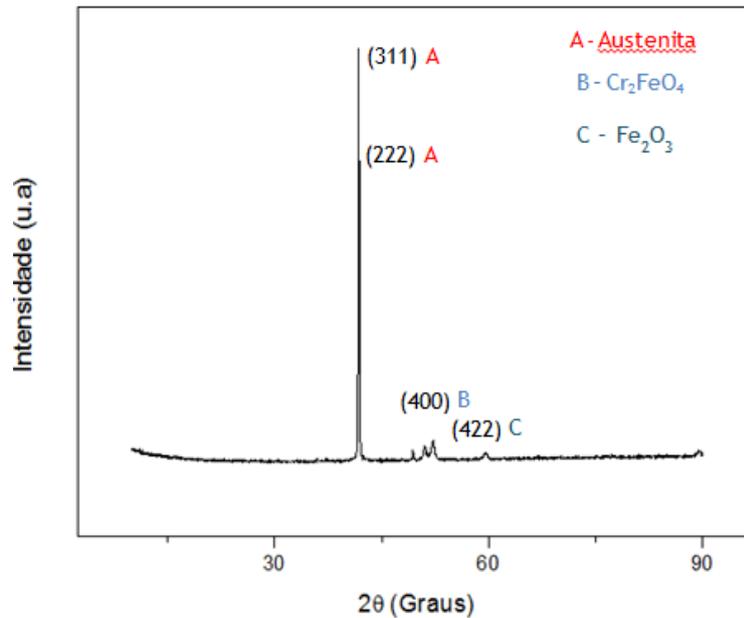


Figura 9. Difratoograma de Raio X da amostra de Óxido de ferro cromo ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ).

#### 4 CONCLUSÃO

Constata-se que o ambiente de caldeira provocou corrosão uniforme nos aços carbono 1020 e galvanizado, enquanto que o aço inoxidável apresentou corrosão por pites. O aço carbono apresentou, entre os materiais utilizados neste estudo, a maior perda de espessura que indica uma maior oxidação.

O ensaio de MEV realizado nos três tipos de aço denotou a presença de uma camada porosa, com presença de trincas nas fases do óxido mais externas para os três tipos de óxido. Nas fases mais internas, foi possível observar a presença de fases mais aderentes e contínuas. No caso do aço carbono, foi possível identificar a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o aço galvanizado apresentou a fase de galvanização,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , já para o aço inoxidável foi observada a fase passivadora,  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ .

O cloreto presente em alta concentração no licor negro concomitante com pH altamente alcalino provocou uma aceleração do processo corrosivo destes aços. Já para o condensado de vapor, a concentração de cloreto foi baixa, não apresentando influência em relação ao processo corrosivo por pites nas amostras de aço inoxidável 304.

#### Agradecimentos

L.S.M. agradece ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica. Os autores agradecem à Suzano e a UENF pela parceria e pelos recursos para preparação e caracterização microestrutural.

## REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA, D.J.O. Modelagem de Caldeira de Recuperação Química Kraft. Tese de Doutorado: São Paulo, SP, Brasil: Universidade de São Paulo, 2013.
- [2] VAKKILAINEN, E., Kraft recovery boilers – Principles and practice: The Finnish Recovery Boiler Committee, Valopaino Oy, Helsinki, Finland. Chapter 10, ISBN 952-91-8603-7, 244 p., 2005.
- [3] PANOSSIAN, Z., Manual de Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas, 1a edição, ed. IPT, 1993.
- [4] MARTÍNEZ, C., BRIONES, F., VILLARROEL, M., VERA, R., Effect of Atmospheric Corrosion on the Mechanical Properties of SAE 1020 Structural Steel. MDPI, vol. 11, 2018..
- [5] DIAZ, I., CANO, H., de la FUENTE, D., CHICO, B., VEGA, J.M., MORCILLO, M., Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity. Elsevier, vol. 76, p. 348-360, 2013.
- [6] PADILLA, V., ALFANTAZI, A., Corrosion film breakdown of galvanized steel in sulphate–chloride solutions. Elsevier, v.66, p. 447-457, 2014.
- [7] NBR 9771: Exame avaliação da corrosão por pite. Rio de Janeiro; 1987.