

# EFEITO DA ATMOSFERA DUPLA EM AÇOS A 600°C UTILIZANDO GASES COM COMPOSIÇÕES RELEVANTES ÀS USINAS TERMOELÉTRICAS QUE UTILIZAM O PROCESSO OXYFUEL<sup>1</sup>

*Daniel Massari de Souza Coelho<sup>2</sup>  
 Axel Kranmann<sup>3</sup>  
 Fernando Cosme Rizzo Assunção<sup>4</sup>*

## Resumo

Aços utilizados em processos que operam em altas temperaturas são frequentemente expostos a atmosferas distintas em cada face do material, especialmente em trocadores de calor e em células de combustível de óxido sólido. Algumas pesquisas demonstram que aços expostos a atmosferas duplas contendo diferentes pressões parciais de hidrogênio em cada face têm um comportamento em corrosão diferente dos aços expostos a uma única atmosfera. Nesta investigação, aços experimentais e comerciais foram estudados a 600°C com pressão de 1 atm. em atmosferas duplas contendo vapor d'água de um lado e gás de exaustão do outro e foram comparados a aços oxidados em atmosferas simples. As composições dos gases utilizadas foram semelhantes às encontradas em usinas termoeletricas que utilizam o processo Oxyfuel onde há uma grande concentração de CO<sub>2</sub> e ainda H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>. As análises foram realizadas utilizando microscópio ótico e MEV.

**Palavras-chave:** Corrosão; Aço; Altas-temperaturas; Oxyfuel.

## DUAL ATMOSPHERE EFFECT ON STEELS AT 600°C USING GASES WITH COMPOSITIONS RELEVANT TO OXYFUEL THERMOELECTRIC POWER PLANTS

### Abstract

Steels used in high temperature processes are often exposed to different atmospheres in each side of the material, especially in heat exchangers and solid oxide fuel cells. Some researches show that steels exposed to different hydrogen partial pressures in each side have a different corrosion behavior from steels exposed to a single atmosphere. In this investigation, experimental and commercial steels were studied at 600°C and 1atm in dual atmospheres containing water vapor in one side and flue gas in the other and they were compared to steels oxidized in single atmospheres. The gas compositions used are similar to the ones found in Oxyfuel coal power plants, where there is a great concentration of CO<sub>2</sub>, and also H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. Analyses were done using light microscope and SEM.

**Key words:** Corrosion; Steel; High temperature; Oxyfuel.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheiro metalúrgico. MSc. Doutorando PUC-Rio. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>3</sup> *Físico., Dr. rer. nat. Max-Planck-Institut für Metallforschung, Diretor da Divisão 5.1, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlim, Alemanha*

<sup>4</sup> *Engenheiro metalúrgico., PhD. Professor. PUC-Rio. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

A emissão de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) é uma preocupação global devido a sua contribuição para o efeito estufa e, conseqüentemente, para os eventos climáticos extremos como aumento de ondas de calor, aumento da frequência de eventos de forte precipitação e aumento do nível dos oceanos que estão provavelmente relacionados ao aumento das emissões de gases do efeito estufa.<sup>(1,2)</sup> O gás carbônico pode ser emitido por diversas fontes como processos industriais, produção de energia, transporte e mudança no uso da terra. No mundo, a principal fonte de emissão é a produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis e o carvão tem uma expressiva participação de 47% da energia elétrica produzida no mundo.<sup>(1,3)</sup>

Diversas alternativas estão sendo estudadas e utilizadas para tentar diminuir a emissão de  $\text{CO}_2$  substituindo a queima de combustíveis fósseis por biocombustíveis e energia renovável. Entretanto, mesmo com o aumento de fontes alternativas de energia na matriz energética mundial, os combustíveis fósseis serão a principal fonte de energia mundial até 2030 e o carvão continuará sendo o combustível mais utilizado, com uma crescente utilização em países em desenvolvimento como China e Índia.<sup>(3-5)</sup>

Para que os combustíveis fósseis continuem sendo utilizados na produção de energia, mas com uma emissão menor de  $\text{CO}_2$ , a tecnologia de captura e armazenamento de carbono ou CCS (*carbono capture and storage*) deve ser utilizada em novas usinas que utilizam carvão como combustível. Estima-se que em 2030 haverá mais usinas a carvão utilizando CCS que usinas sem esta tecnologia e os Estados Unidos planejam a implementação de pelo menos cinco projetos de demonstração usando CCS em escala comercial até 2016.<sup>(6,7)</sup>

Na construção de futuras usinas termoeletricas a carvão, planeja-se usar a tecnologia de Oxyfuel que é mais eficiente que as tecnologias atualmente utilizadas nas usinas termoeletricas a carvão e facilita a utilização de CCS, pois o gás de exaustão no final do processo contém somente vapor d'água e  $\text{CO}_2$ . O vapor d'água é condensado e o  $\text{CO}_2$  é comprimido para ser vendido ou armazenado.<sup>(8)</sup> A tecnologia de Oxyfuel utiliza temperaturas mais altas que usinas comuns de queima de carvão e contém uma atmosfera rica em  $\text{CO}_2$ .

Com a mudança na composição dos gases e na temperatura, novos estudos vêm sendo realizados para caracterizar o comportamento em corrosão de aços nestes ambientes. Em trocadores de calor, há vários trabalhos que utilizam atmosferas típicas do processo Oxyfuel, mas nenhum estuda como a composição química do gás de um lado da parede do tubo influencia a corrosão do outro lado do tubo por um gás com uma composição diferente.

O efeito da difusão do hidrogênio entre duas atmosferas com diferentes pressões parciais de  $\text{H}_2$  é um tópico de pesquisa em aços utilizados em altas temperaturas para troca de calor, mas a maior parte dos estudos está concentrada na corrosão de interconectores de aços utilizados em células de combustível no estado sólido (SOFC).

Nakagama, Matsunaga e Yanagisawa<sup>(9)</sup> estudaram aços ferríticos com 2%, 9% e 12% Cr em amostras de 10 mm de espessura em atmosferas duplas à 600°C contendo ar de um lado e uma mistura de 50%  $\text{H}_2\text{O}$  e 50% Ar do outro em ensaios de até 2.000 h. Os resultados foram comparados ao de amostras oxidadas somente com ar e indicaram uma grande diferença tanto na oxidação interna quanto externa entre as duas condições. As amostras oxidadas em atmosferas duplas

apresentaram taxas de corrosão maiores que as amostras oxidadas em atmosferas simples. A escala do lado do ar nos ensaios em atmosferas duplas apresentou uma morfologia semelhante às amostras oxidadas somente com vapor d'água, mas com uma camada externa de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A permeabilidade do hidrogênio também foi medida pelos autores e observou-se que a permeabilidade diminuiu com o aumento de Cr na liga.

Yang et al.<sup>(10-13)</sup> fizeram diversos estudos em aços inox ferríticos utilizados em interconectores para SOFC em atmosferas duplas e simples. Em todos os estudos foi verificado que as taxas de corrosão e as morfologias das escalas eram diferentes nos ensaios realizados em atmosferas simples e duplas. Nos ensaios em atmosferas duplas, foi observado a formação de nódulos de hematita ou espinélio, dependendo da composição do aço, enquanto que em atmosfera simples houve a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e/ou espinélio ( $\text{M}_3\text{O}_4$ ). Nos aços inox ferríticos com baixo Cr, o hidrogênio presente na escala aparentemente acelerou a difusão de Fe formando camadas de óxido de ferro na escala.

Em outros trabalhos, entretanto, foi observada pouca ou nenhuma interferência da dupla atmosfera na corrosão em altas temperaturas de aços. Kurokawa et al.<sup>(14)</sup> estudaram o aço SUS430 (Fe-16Cr) exposto a atmosferas contendo ar de um lado e gás ( $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) do outro a  $800^\circ\text{C}$  com diferentes durações. As fases formadas no lado do ar e do gás foram  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  com pequena concentração de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . A morfologia foi similar à encontrada em amostras expostas às mesmas atmosferas dos dois lados. Com estes resultados, os autores concluíram que há pouca interferência do gradiente de hidrogênio na corrosão deste aço.

Tanaka et al.<sup>(15)</sup> também estudaram a permeabilidade do hidrogênio em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formada no aço SUS430 e observaram que o hidrogênio dissolvido na camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  era um átomo neutro e localizado nos sítios de oxigênio em concentração muito pequena para alterar o comportamento de oxidação de ligas formadoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dois aços, um ferrítico (P4) com cerca de 14Cr e outro martensítico (VM 12) com cerca de 12Cr como indicado na Tabela 1, foram selecionados para realizar ensaios em atmosferas únicas e duplas a  $600^\circ\text{C}$  por 1.000 h. Nos ensaios em atmosfera única foi utilizado um gás com 70%  $\text{CO}_2$  – 1%  $\text{SO}_2$  – 29% Ar semelhante ao gás de exaustão do processo Oxyfuel, porém sem a presença de vapor d'água. Nos ensaios em atmosfera dupla foi utilizado o mesmo gás de um lado da amostra e do outro lado vapor d'água..

**Tabela 1.** Composição química das amostras

Amostras	Cr	Co	C	W	Mn	Si	V
<b>P4</b>	14,2	3,1	0,16	0,04	<0,02	0,03	<0,01
<b>VM 12</b>	11,7	1,51	0,14	1,47	0,28	0,51	0,2

As amostras para os ensaios em atmosferas duplas tem 3 mm de espessura e 20 mm de diâmetro. Nos ensaios em atmosfera única, foram utilizadas amostras retangulares com cerca de 2 mm de espessura, 10 mm de largura e 15 mm de comprimento.

Para analisar a corrosão em atmosferas dupla, foi projetado um equipamento especialmente para estes ensaios. O equipamento consiste de dois tubos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

com flanges nas extremidades onde fica a amostra. A vedação é feita com anéis de ouro e os tubos são conectados com uma luva de aço inox (Figura 1). Os gases foram injetados dentro dos tubos de alumina por dois tubos de aço inox e a exaustão é feita na outra extremidade dos tubos de alumina. Este equipamento foi parcialmente envolvido por um forno cilíndrico para atingir a temperatura desejada de 600°C.

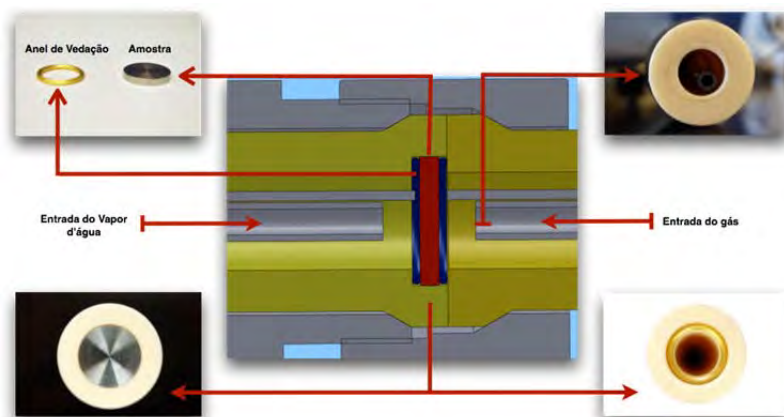


Figura 1. Esquema do forno de duas atmosferas.

Após os ensaios as amostras foram analisadas em microscópios ótico e eletrônico de varredura. Também foi utilizado EDS para caracterizar as camadas de óxidos formadas.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Aço VM12

No aço VM12 houve uma grande diferença entre corrosão em atmosfera única e dupla. Em atmosfera única, a morfologia típica encontrada foi de uma camada fina de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com nódulos de óxido de ferro distribuídos aleatoriamente pela amostra sem porosidade ou presença de placas ou whiskers (Figura 2).

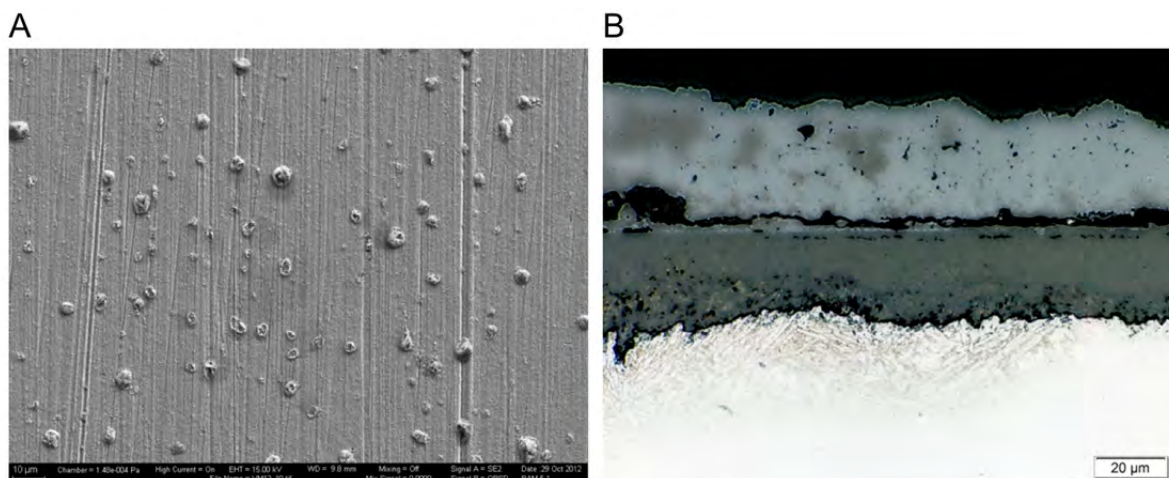
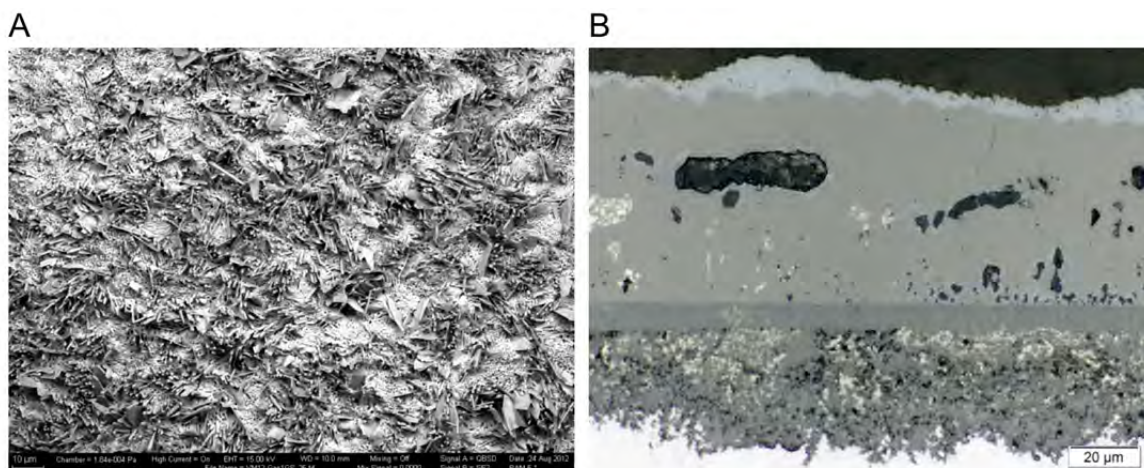


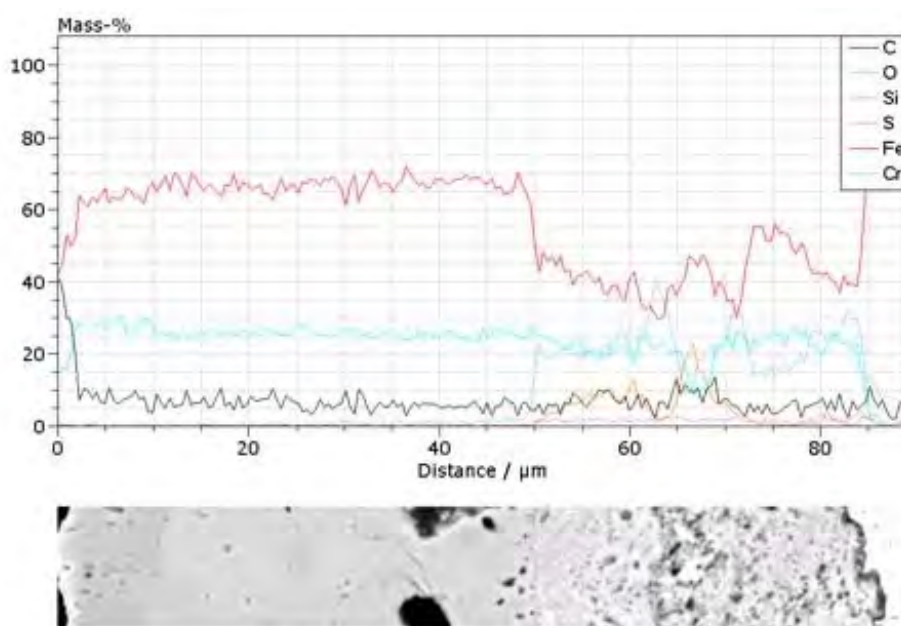
Figura 2. Aço VM12 exposto a uma atmosfera única com gás contendo 70CO<sub>2</sub>-1SO<sub>2</sub>-29Ar durante 1.000 h a 600°C. (a) Imagem em MEV da superfície da camada oxidada mostrando alguns nódulos ricos em Fe; e (b) seção transversal mostrando a região mais espessa da escala composta por óxido de ferro e  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .



No ensaio com atmosfera dupla, o lado em contato com o gás apresentou uma estrutura heterogênea com o centro da amostra formado por grandes nódulos de óxido de ferro e separados por uma camada de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figura 3). A superfície apresentou placas e whiskers. Mais afastado do centro da amostra a escala apresentou-se homogênea e formada por  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e óxidos de ferro como apresentado no EDS (Figura 4). Enxofre e silício também estavam presentes no  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

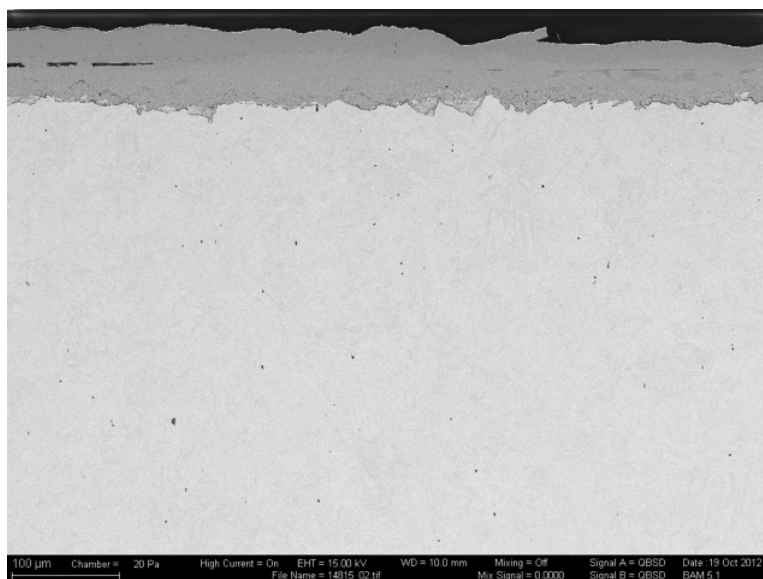


**Figura 3.** Aço VM12 exposto a uma atmosfera dupla com gás contendo  $70\text{CO}_2\text{-}1\text{SO}_2\text{-}29\text{Ar}$  durante 1.000 h a  $600^\circ\text{C}$ . (a) Imagem em MEV da superfície da camada oxidada. Presença de placas e whiskers; e (b) seção transversal mostrando a escala composta por  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e óxidos de ferro.



**Figura 4.** EDS e imagem de MEV da seção transversal do Aço VM12 exposto a uma atmosfera dupla com gás contendo  $70\text{CO}_2\text{-}1\text{SO}_2\text{-}29\text{Ar}$  durante 1.000 h a  $600^\circ\text{C}$ . Da interface com o gás (lado esquerdo do gráfico) para a matriz (lado direito do gráfico), observam-se camadas de óxido de ferro seguidas de espinélio  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . No espinélio é observada a presença de S e Si.

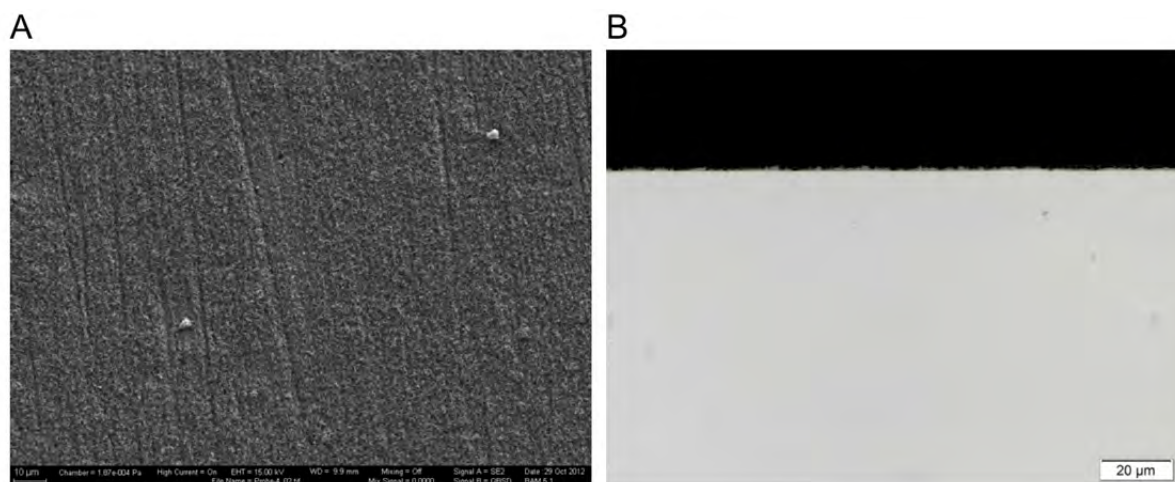
No lado do vapor d'água a espessura da camada de óxido foi mais espessa que no lado do gás. Os óxidos formados foram  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e magnetita e na interface da escala com o material base há a formação de um filme de óxido de silício em alguns locais.



**Figura 5.** Imagem de MEV da seção transversal do Aço VM12 exposto a uma atmosfera dupla do lado do vapor d'água durante 1.000 h a 600°C. Observa-se uma camada fina de óxido de silício na interface com o material base, seguido de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e magnetita.

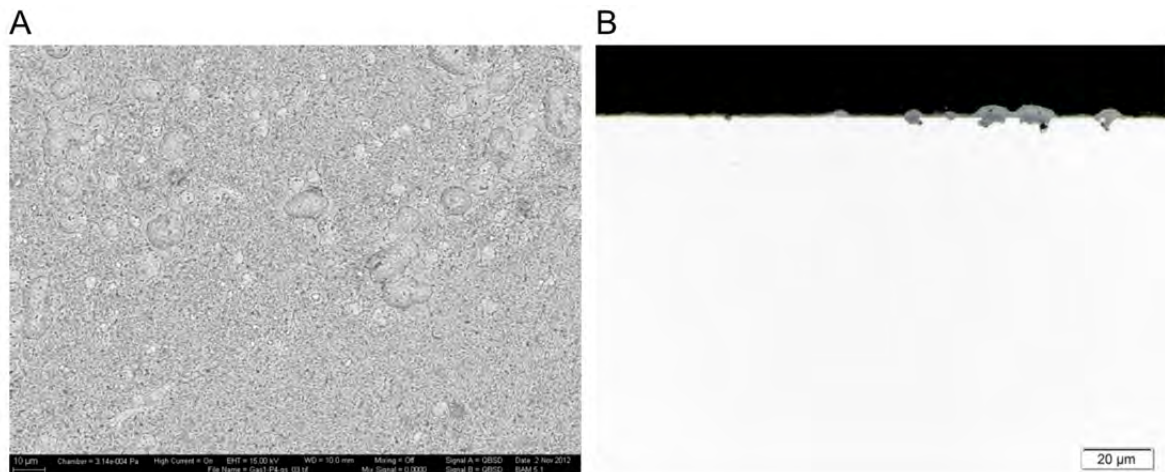
### 3.2 Aço P4

A corrosão no aço P4 em uma atmosfera única foi menor que no aço VM12. Houve a formação de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com a presença de alguns nódulos distribuídos aleatoriamente (Figura 6).

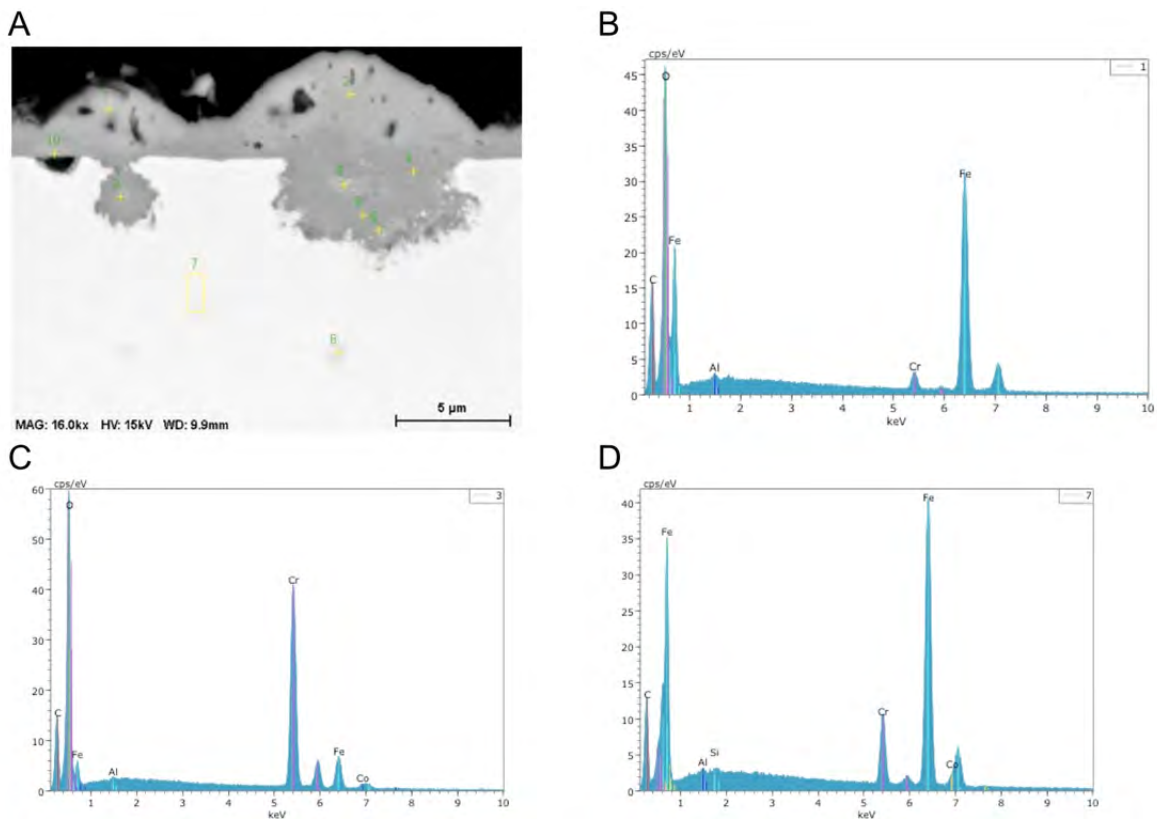


**Figura 6.** Aço P4 exposto a uma atmosfera única com gás contendo  $70\text{CO}_2-1\text{SO}_2-29\text{Ar}$  durante 1.000 h a 600°C. (a) Imagem em MEV da superfície da camada oxidada composta basicamente por  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; e (b) seção transversal mostrando a fina camada de óxido formada após 1.000 h.

No ensaio em atmosfera dupla, houve a formação de nódulos (Figura 7) no lado do gás. Estes nódulos são compostos de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e óxidos de ferro (Figura 8).



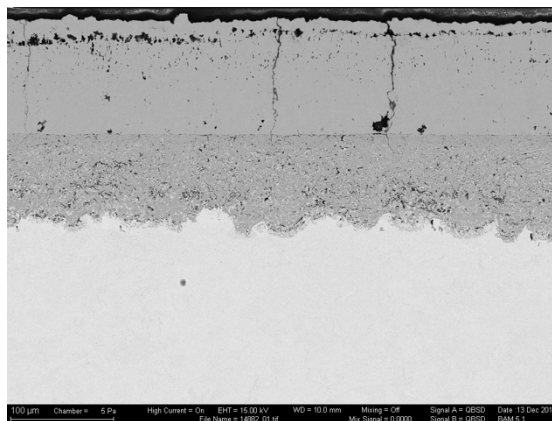
**Figura 7.** Aço P4 exposto a uma atmosfera dupla com gás contendo 70CO<sub>2</sub>-1SO<sub>2</sub>-29Ar durante 1.000 h a 600°C. (a) Imagem em MEV da superfície da camada oxidada com a presença de alguns nódulos; e (b) seção transversal mostrando a formação de nódulos contendo FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e óxido de ferro.



**Figura 8.** EDS e imagem de MEV da seção transversal do Aço P4 exposto a uma atmosfera dupla com gás contendo 70CO<sub>2</sub>-1SO<sub>2</sub>-29Ar durante 1.000 h a 600°C. (a) Imagem de MEV da seção transversal; (b) ponto 1 na imagem indicando um óxido de ferro; (c) ponto 3 na imagem indicando a fase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; e (d) ponto 7 na imagem mostrando os elementos presentes na matriz.

No lado do vapor d'água a espessura da camada de óxido foi mais espessa e menos densa que no lado do gás. Os óxidos formados foram FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e magnetita, que apresentou mais porosidade que no aço VM12.





**Figura 9.** Imagem de MEV da seção transversal do Aço P4 exposto a uma atmosfera dupla do lado do vapor d'água durante 1.000 h a 600°C. Observa-se uma camada interna de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e uma camada porosa de magnetita.

## 4 DISCUSSÃO

Nos dois aços estudados, os resultados do comportamento em corrosão dos mesmos foi diferente em atmosfera única e em atmosfera dupla (com gradiente de hidrogênio). O aço VM12 apresentou maior diferença entre as duas condições com a formação de nódulos ricos em ferro e camadas homogêneas compostas de óxidos de ferro e espinélio ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) no lado do gás nos ensaios de dupla atmosfera. A superfície deste lado também apresentou uma morfologia distinta com formação geométrica (placas e whiskers) que sugere o efeito da presença de água. Nos ensaios em uma atmosfera a maior parte da escala é formada por  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com nódulos de óxido de ferro distribuídos homogeneamente.

No aço P4, que apresentou uma taxa de oxidação bem menor, também observou-se uma pequena diferença entre as duas condições com uma maior formação de nódulos no lado do gás no ensaio de atmosfera dupla. Neste caso, a maior parte da escala foi formada por  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

O comportamento distinto dos dois aços na atmosfera contendo 70 $\text{CO}_2$ -1 $\text{SO}_2$ -29 $\text{Ar}$  nas duas condições estudadas pode ser devido ao maior teor de cromo do aço P4, que favorece a formação de fases densas que diminuem a taxa de oxidação. A formação destas fases, entretanto, pode não ser o único fator que altera o comportamento dos aços em atmosferas duplas.

Nos ensaios com atmosfera dupla, o aço P4 apresentou uma camada de óxido com uma espessura maior que a do VM12 no lado do vapor d'água. É interessante observar que esta maior oxidação não teve correspondência com a oxidação ocorrida do lado do gás, que foi maior na amostra VM12.

## 5 CONCLUSÃO

Os dois aços estudados, P4 e VM12, apresentaram comportamentos em corrosão diferente em atmosferas únicas e duplas. Nos ensaios em atmosfera dupla, o lado em contato com o gás sempre apresentou maior oxidação e mais nódulos com óxido de ferro e  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , que nos ensaios em atmosfera únicas.

O aço P4, que possui um teor maior de cromo, teve uma taxa de corrosão menor que o aço VM12 tanto nos ensaios em atmosfera única quanto em atmosfera dupla e também foi menos afetado nesta atmosfera. O maior teor de cromo é provavelmente



o principal fator para essa diferença entre os dois aços, pois o maior teor de cromo favorece a formação de fases protetoras.

Nos ensaios em atmosfera dupla, observou-se uma maior espessura da camada de óxido formada do lado do vapor d'água no aço P4.

### Agradecimentos

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

### REFERÊNCIAS

- 1 IPCC. **Climate Change 2007: Synthesis Report**. [S.l.]. 2007. ([http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4\\_syr.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf)).
- 2 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 - 2009, Washington. Disponível em: <[http://www.epa.gov/climatechange/emissions/downloads11/US-GHG-Inventory-2011-Complete\\_Report.pdf](http://www.epa.gov/climatechange/emissions/downloads11/US-GHG-Inventory-2011-Complete_Report.pdf)>. Acesso em: 21 jun. 2012.
- 3 IEA. **World Energy Outlook 2009**. Paris. 2009. (978 92 6406130-9).
- 4 IEA. World Outlook: Executive Summary 2011. Disponível em: <[http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2011/executive\\_summary.pdf](http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2011/executive_summary.pdf)>. Acesso em: 10 jul. 2012.
- 5 IEA. **World Energy Outlook 2007 Edition: China and India Insights**. Paris. 2007. (ISBN: 978 92 64 02730-5).
- 6 IEA. World Energy Outlook 2010: Executive Summary. Disponível em: <[http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2010/WEO2010\\_es\\_english.pdf](http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2010/WEO2010_es_english.pdf)>. Acesso em: 03 ago. 2012.
- 7 DOE. Strategic Plan, 2011. Disponível em: <[http://energy.gov/sites/prod/files/2011\\_DOE\\_Strategic\\_Plan\\_.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/2011_DOE_Strategic_Plan_.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2012.
- 8 FOY, K.; YANTOVSKI, E. History and State-of-the-Art of Fuel Fired Zero Emission Power Cycles. **Int. J. of Thermodynamics**, 9, n. 2, 2006. 37-63.
- 9 NAKAGAMA, K.; MATSUNAGA, Y.; YANAGISAWA, T. Corrosion Behavior of Ferritic Steels on the Air Sides of Boilers Tubes in a Steam/Air Dual Environment. **Materials at High Temperatures**, v. 20, n. 1, p. 67-73, 2003.
- 10 YANG, Z. et al. High temperature oxidation/corrosion behavior of metals and alloys under a hydrogen gradient. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3770 – 3777, 2007.
- 11 YANG, Z. et al. Effects of water vapor on oxidation behavior of ferritic stainless steels under solid oxide fuel cell interconnect exposure conditions. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 1495 – 1503, 2005.
- 12 YANG, Z. et al. Anomalous Corrosion Behavior of Stainless Steels under SOFC Interconnect Exposure Conditions. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 10, p. B35-B37, 2003.
- 13 YANG, Z. et al. Oxidation Behavior of Ferritic Stainless Steels under SOFC Interconnect Exposure Conditions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 12, p. B669-B678, 2004.
- 14 KUROKAWA, H. et al. Hydrogen Permeation Through Fe-16Cr Alloy Interconnect in Atmosphere Simulating SOFC at 1073 K. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 8, p. A1264-A1268, 2004.
- 15 TANAKA, M. et al. Hydrogen Permeability through n-type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale at 1273 K under the Oxygen Activities of 1.6 10<sup>-18</sup> – 1.0 10<sup>-16</sup>. **ISIJ International**, v. 51, p. 638–644, 2011.