

ESTUDO DA OXIDAÇÃO E CORROSÃO QUENTE EM SUPERLIGA DE NÍQUEL POR DOIS TIPOS DE BIOMASSA¹

*Beldo Salles Valle Macedo²
Carlos Henrique Fernando Gomes³
Ruben Rosenthal⁴*

Resumo

É apresentado um estudo comparativo dos efeitos da oxidação e corrosão quente na superliga de níquel IN738LC pelas cinzas da combustão de duas modalidades de ligno-celulose, produzidas a partir da madeira de eucalipto e a partir do bagaço da cana de açúcar. O objetivo do trabalho é o de determinar a viabilidade de utilização das duas variedades como combustíveis sólidos em turbinas a gás. A metodologia consistiu em submeter os corpos de prova recobertos com cinzas à exposição térmica a 820°C por 50 horas. Após os ensaios, as amostras foram avaliadas por variação de massa e exame no microscópio eletrônico de varredura. Para os testes com cinzas originárias da madeira do eucalipto foi observada a ocorrência de fenômenos relacionados com a corrosão quente enquanto que com o uso das cinzas provenientes da biomassa do bagaço de cana os fenômenos observados foram relacionados a um estágio inicial de oxidação, concedendo a este tipo de biomassa boas perspectivas de uso em turbinas a gás com palhetas de IN738, na temperatura de 820°C.

Palavras-chave: Corrosão quente; Oxidação; Superligas; Turbinas a gás; Biomassa

HOT CORROSION AND OXIDATION OF A NICKEL BASED ALLOY BY TWO DIFFERENT BIOMASS FUELS: A COMPARATIVE STUDY

Abstract

The hot corrosion and oxidation effects resulting from the exposure of IN738LC nickel based alloy to the ashes of a proprietary lignocellulose byproduct, originating both from eucalyptus tree wood and sugar cane bagasse, have been investigated. The aim is to determine the viability of these two kinds of biomass as solid fuel for gas turbines. The investigation procedure included coating the alloy samples with a slurry of the respective ashes, followed by exposure at 820°C for 50 hours. For the samples tested with ashes originating from the eucalyptus biomass, hot corrosion phenomena have occurred while for the sugar cane bagasse originated lignocellulose ashes, incipient hot oxidation effects have been observed. In conclusion, the use of the proprietary lignocellulose byproduct originating from the cane bagasse as fuel for gas turbine blades looks promising.

Key words: Hot corrosion; Oxidation; Superalloys; Gas turbines; Biomass fuel.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *MSc*

³ *MSc, Professor do CEFET/CAMPOS*

⁴ *PhD, Professor do LAMAV/UENF*

1 INTRODUÇÃO

Na busca de formas alternativas de geração de energia a partir de recursos renováveis e de menor emissão de CO₂, o aproveitamento da energia produzida a partir da combustão da biomassa assume particular importância no momento atual. Seu uso em turbinas a gás é prejudicado pela reação do potássio e sódio (KOH e NaOH) presentes nas biomassas com o enxofre oxidado, para formar sulfatos nas superfícies metálicas.⁽¹⁾ Em atmosferas livres de contaminantes, a exposição em temperaturas elevadas das ligas leva, em geral, à formação de películas protetoras dos óxidos de cromo e de alumínio e, na ausência destas, à possível degradação por oxidação de carbonetos superficiais presentes. Esses depósitos de sais alcalinos são prejudiciais à estabilidade das finas camadas dos óxidos protetores, resultando na chamada corrosão quente, caracterizada principalmente pela presença de sulfetos internos e, em estágio avançado, por ciclos contínuos de descamação e regeneração da película externa dos óxidos protetores de cromo e alumínio, levando à exaustão destes dois metais na região da liga próxima a superfície e à formação de óxidos não protetores.⁽²⁾ Estes metais alcalinos também contribuem para a formação e deposição de cinzas vítreas, que diminuem o rendimento térmico.⁽³⁾

O processo tecnológico desenvolvido no país de tratamento por pré-hidrólise em solução ácida de biomassas de origens diversas fornece um tipo especial de ligno-celulose como sub-produto (o termo “celulignina” será utilizado no atual trabalho), a qual apresenta cinética de combustão semelhante a do gás natural.⁽⁴⁾ Além disso, a celulignina possui níveis de sódio e potássio inferiores aos das biomassas tradicionais, reduzindo o potencial corrosivo dos gases e resíduos de combustão, trazendo a perspectiva de sua utilização como combustível sólido na geração de energia elétrica em turbinas a gás terrestres. Em particular, a celulignina produzida a partir do bagaço da cana de açúcar apresenta a perspectiva da obtenção de resultados ainda mais promissores, pois o processo de extração do açúcar promove a lixiviação de parte da fração alcalina (K+Na) e do Cl.⁽³⁾ Desta forma, devem ser reduzidos tanto os riscos da corrosão quente como da formação de fases vítreas.

O atual trabalho se insere em projeto que estuda o efeito dos produtos de combustão da celulignina na integridade das superligas de níquel. São apresentados os resultados dos ensaios de laboratório, que consistiram em expor a liga IN738LC recoberta com cinzas de combustão de celulignina, à temperatura de 820°C por 50 horas. Foram utilizadas duas variedades de celulignina, uma proveniente da madeira de eucalipto e outra proveniente do bagaço da cana de açúcar.

O objetivo do trabalho é o de avaliar os efeitos causados de corrosão/oxidação nas condições de temperatura e tempo de exposição do ensaio, desta forma contribuindo para estabelecer o potencial de uso destas duas variedades de biomassa como combustível em turbinas a gás. Em etapas posteriores, ensaios utilizando outras condições de temperatura, tempo de exposição e tipos de liga serão realizados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga IN738LC utilizada nos ensaios tem sua composição, conforme fornecida pelo fabricante, apresentada na Tabela 1 (% em massa).

Tabela 1. Composição nominal da liga IN738 (% massa)

Ni	C	Cr	Ti	Al	Mo	W	Co	Ta	Nb	Fe	Hf
bal.	0,09- 0,11	15,7- 16,3	3,2- 3,7	3,2- 3,7	1,5- 2,0	2,4- 2,8	8,0- 9,0	1,5- 2,0	0,6- 1,1	0,4 max	0,2

Howmet Ltd.

Como agentes corrosivos nos ensaios foram utilizadas cinzas de celulignina produzida do bagaço da cana de açúcar e da madeira de eucalipto. As respectivas composições são mostradas nas Tabelas 2 e 3, onde os elementos presentes são apresentados na forma de seus óxidos.

Tabela 2 Composição das cinzas da celulignina produzida de bagaço de cana (% massa). Análise pelo método de via úmida.⁽⁵⁾

*CO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	*P ₂ O ₅	SiO ₂	*SO ₃
>100	3,66	0,02	0,88	<0,01	0,03	0,15	<0,01	1010	86,7	<20

* mg.kg⁻¹

Ensaio de difração de raios-x evidenciaram, para as cinzas correspondentes à tabela 2, apenas a presença de SiO₂, além de pequena quantidade de um composto não identificado, possivelmente um óxido contendo alumínio.

Tabela 3 Composição das cinzas da celulignina produzida da madeira de eucalipto (% massa). Análise pelo método de via úmida.⁽⁶⁾

CO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃
2,46	NA	15,36	12,09	1,37	3,48	3,04	NA	1,25	33,82	16,52

NA- não analisada

Para as cinzas correspondentes à Tabela 3, foi identificada, por difração de raios-x, a presença em quantidades significativas de SiO₂, CaSO₄, CaCO₃, além de menores quantidades de Al₂O₃ e Fe₂O₃.

Em termos gerais, os ensaios para testar o efeito corrosivo dos produtos de combustão da celulignina consistiram em aplicar a corpos de prova cilíndricos da liga IN738LC, um recobrimento de cinzas da combustão da celulignina, através de uma borra produzida pela mistura das cinzas com água deionizada, e submetê-los à temperatura de 820°C, em um forno tubular vertical. Os procedimentos de preparação dos corpos de prova e de ensaio procuraram seguir, quando possível, as sugestões da Comissão Européia de Corrosão.⁽⁷⁾ Os corpos de prova foram confeccionados com dimensões de 10 mm comprimento, 6 mm de diâmetro, e acabamento final com lixa 600.

Completada a exposição, o recobrimento de cinzas foi removido, e as amostras foram analisadas por perda/ganho de massa e por caracterização microestrutural no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e composição química (microanálise) por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) no MEV.

Os principais parâmetros utilizados na avaliação dos ensaios foram:

a) Caracterização da penetração interna da corrosão: nesta análise foi realizada a caracterização microestrutural de seção interna transversal dos corpos de prova, procurando-se identificar as seguintes ocorrências: camada externa de óxido (natureza e espessura), formação interna de sulfetos e óxidos; empobrecimento da matriz nos elementos químicos formadores da camada protetora de óxido; formação de pites de corrosão; evidências de corrosão intergranular.

- b) Caracterização microestrutural da superfície externa, de forma a complementar a identificação de produtos de corrosão/oxidação formados.
- c) Variação de massa, através de uma balança com precisão de 10^{-5} gramas. A variação de massa está relacionada com o crescimento de uma camada externa de óxido (oxidação) ou à perda de massa do metal (corrosão). A formação de produtos internos de corrosão, como sulfetos e óxidos, pode também influir na variação.

3 RESULTADOS

1. Avaliação do efeito causado pelas cinzas provenientes da celulignina produzida da madeira de eucalipto.

A exposição dos corpos de prova à ação das cinzas na temperatura de 820°C por 50 horas resultou nas seguintes alterações nos corpos de prova da liga IN738: na superfície externa foi observada por MEV (Figura 1) a presença de uma camada espessa e contínua de óxido, com evidências da ocorrência de descamação em algumas regiões. A análise por EDS no MEV mostrou que a camada formada apresentou-se particularmente rica em alumínio.

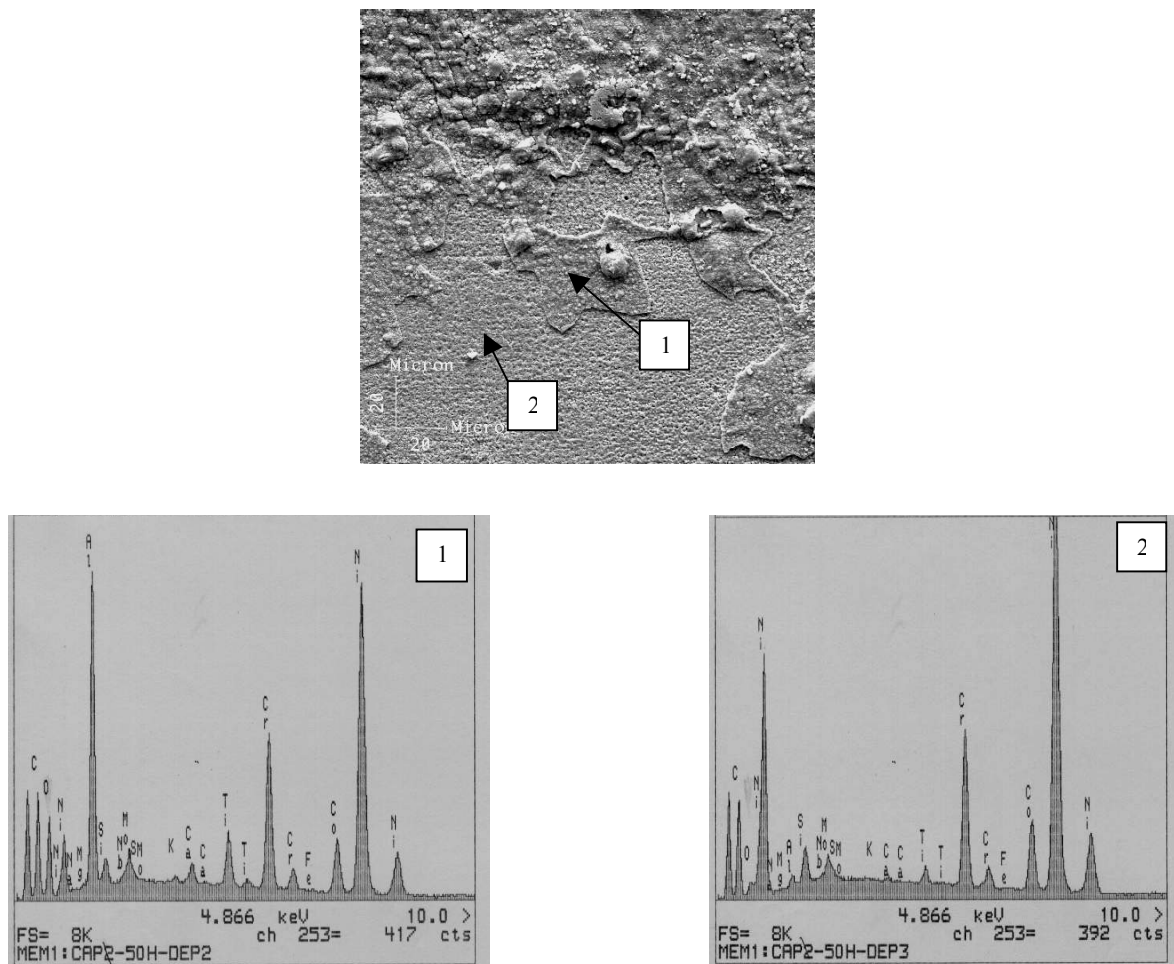


Figura 1. A micrografia mostra a superfície externa da amostra após o ensaio com cinzas provenientes da celulignina da madeira de eucalipto. Na região 1 está presente uma camada espessa de óxido e em 2 ocorreu descamação do óxido. Na análise por EDS destas regiões fica evidenciado o maior teor de alumínio na região de óxido espesso.

O enriquecimento em alumínio na espessa camada de óxido formada na borda da amostra foi confirmado ao se analisar a seção interna transversal do corpo de prova (Figura 2). A figura mostra também que ocorreu formação interna de sulfetos, fenômeno típico da corrosão quente. O contorno da parte metálica sob o óxido assumiu aspecto irregular, mas não ficou evidenciada a ocorrência de corrosão intergranular.

A verificação da variação de massa do corpo de prova com o ensaio indicou o aumento de $0,135 \text{ mg.cm}^{-2}$; esta variação é a resultante de efeitos dos ganhos de massa com a formação da camada externa de óxido e de produtos internos de corrosão, como sulfetos, e da perda de massa, com a descamação parcial da espessa película de óxido.

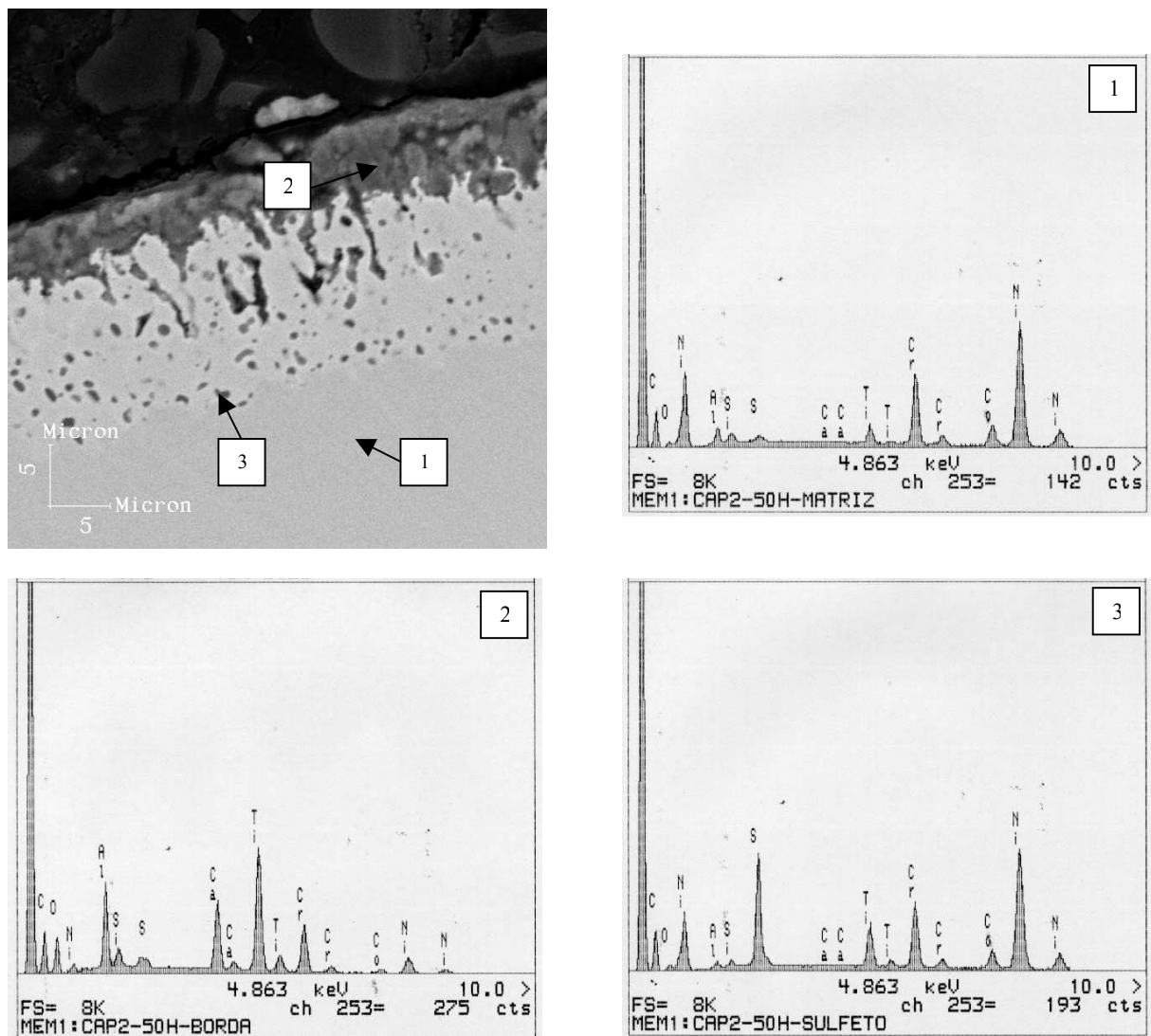


Figura 2. A micrografia mostra a seção interna transversal após o ensaio com cinzas provenientes da celulignina da madeira de eucalipto. A região 1 não foi afetada pela corrosão ou oxidação; em 2, está presente uma camada espessa de óxido e em 3, é indicada a formação de sulfetos, conforme evidenciado pela análise de EDS destas regiões.

2. Avaliação do efeito causado pelas cinzas provenientes da celulignina produzida do bagaço da cana de açúcar

A observação por MEV (Figura 3a) da superfície do corpo de prova ensaiado mostra a formação preferencial de partículas de óxido ao longo dos riscos provenientes do acabamento superficial com a lixa de granulometria 600, sem, no entanto, levar à formação de uma camada espessa contínua, como a observada na Figura 1. Pode-se ainda observar na Figura 3a que partículas mais grosseiras se desenvolveram, estando dispostas preferencialmente nas regiões interdendríticas da liga. Na figura 3b, são mostradas em maior detalhe as partículas maiores presentes nas regiões interdendríticas, bem como algumas menores dispostas em alinhamento com os sulcos de lixamento. A Figura 3c mostra a fina camada de óxido formada na superfície da liga, nas regiões da Figura 3a que estão livres, tanto das partículas alinhadas com os sulcos de lixamento, como das partículas mais grosseiras de posicionamento interdendrítico.

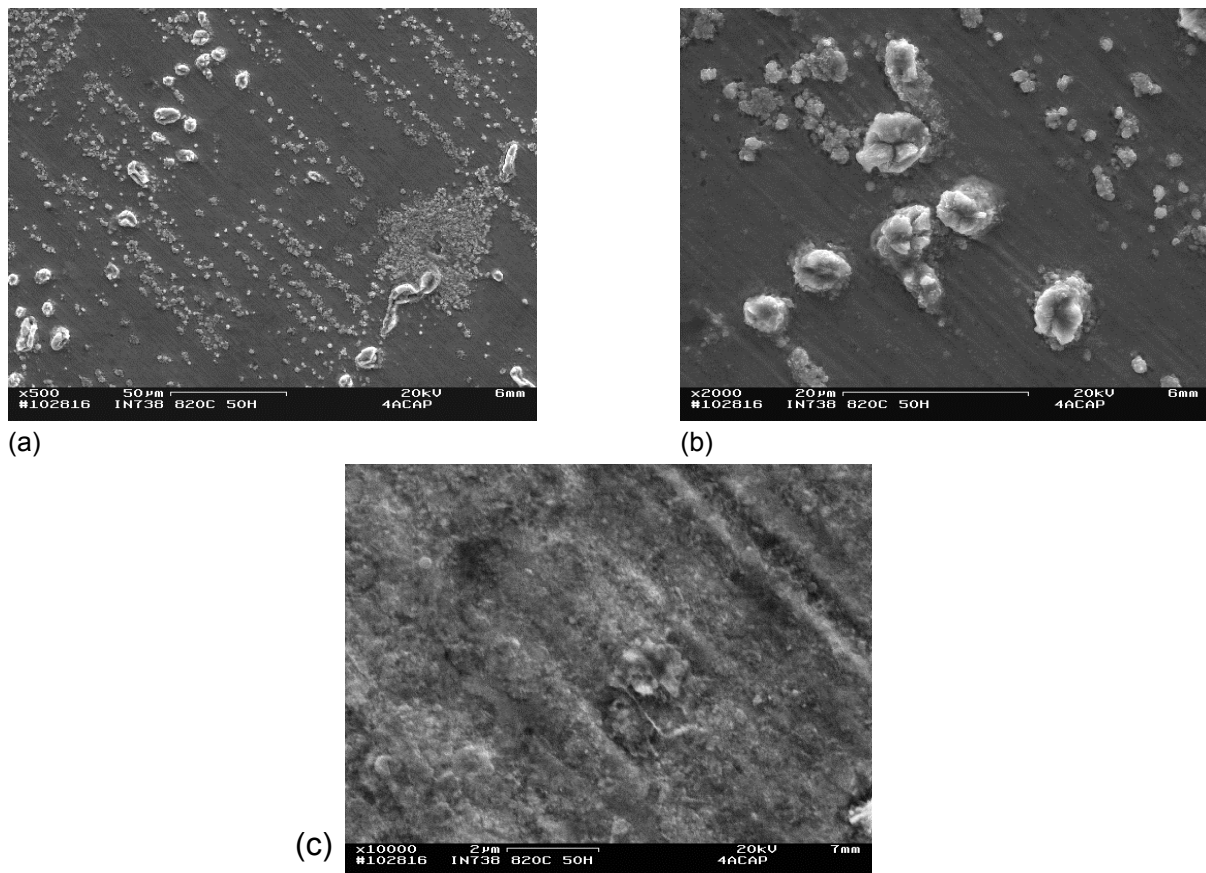


Figura 3. Observação da superfície externa da amostra submetida ao ensaio com as cinzas de celulignina proveniente do bagaço de cana. a) partículas de óxido em posição de alinhamento com sulcos de lixamento e outras mais grosseiras em regiões interdendríticas. b) detalhe das partículas mais grosseiras d) partículas extra-finas de óxido presentes nas demais regiões da superfície.

Ao se examinar no MEV, a seção transversal interna do corpo de prova após ensaio, verificou-se que o contorno ao longo da borda apresentou aspecto íntegro, tendo sido pouco afetado pelos fenômenos da corrosão e oxidação em altas temperaturas. Foram, no entanto, observadas protuberâncias (Figura 4) que correspondem às partículas grosseiras de óxido observadas na Figura 3b. Pode-se também observar que estas protuberâncias estão associadas a uma região vizinha interna à borda que passou por algum tipo de transformação.

As análises por EDS (mapas de composição digital) mostradas na Figura 5 correspondem a uma região equivalente à da Figura 4, e revelaram que a região sob a protuberância apresentou-se rica em Nb, Ti e Ta, e pobre em Cr, seguindo o mesmo padrão de distribuição de elementos químicos da partícula de carboneto situada mais afastada da borda, e que também coincide com o padrão que se verifica em carbonetos primários do tipo MC que se formam nas regiões interdendríticas da liga IN738LC.

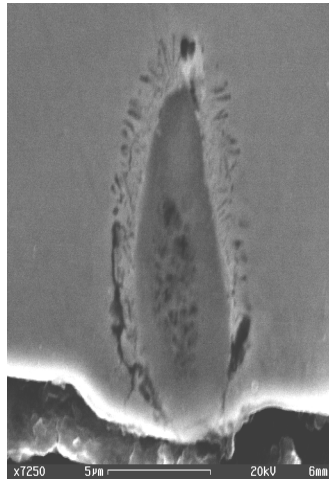


Figura 4. Seção transversal interna do corpo de prova após ensaio; a micrografia mostra região transformada se estendendo para o interior da amostra a partir da protuberância da superfície. MEV.

Observa-se também, na Figura 5, que a região sob a protuberância apresentou-se rica em oxigênio, particularmente ao longo da interface com a matriz, formando um halo, que apresentou-se também rico em cromo e empobrecido em alumínio. Estes resultados evidenciaram que os carbonetos do tipo MC situados junto na borda da amostra passaram por um processo de oxidação, alimentado pela difusão de oxigênio para o interior da liga através da interface carboneto-matriz. Ao enriquecimento em oxigênio no halo correspondeu o enriquecimento em cromo na mesma região.

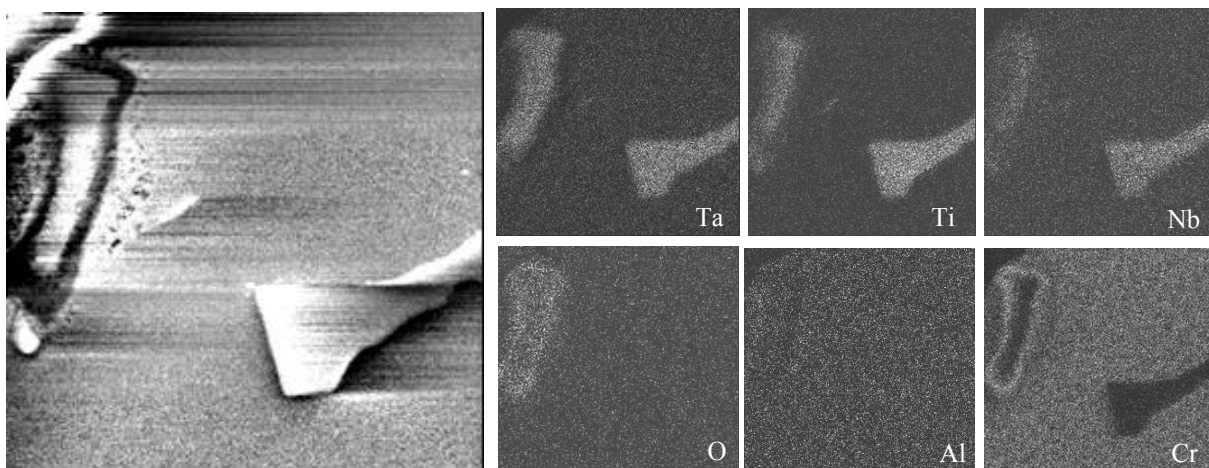


Figura 5. Mapas de composição por EDS relativos a região mostrada na micrografia, revelando o enriquecimento em Ta, Ti, Nb e empobrecimento em Cr na região transformada da micrografia obtida no MEV, junto a borda (parte superior, à esquerda) e na partícula (à direita). Fica também evidenciado o enriquecimento em oxigênio da região transformada, e a formação de um halo rico em O e Cr, e pobre em Al.

O exame da variação de massa dos corpos de prova revelou um aumento da massa de $0,462 \text{ mg.cm}^{-2}$, que pode ser atribuído ao efeito aditivo de diversos processos de oxidação, incluindo a formação de fina película protetora de óxido de cromo, as partículas de óxido formadas nos sulcos de lixamento e partículas mais grosseiras, observadas como protuberâncias na superfície, resultantes da oxidação de carbonetos primários do tipo MC.

A avaliação dos resultados mostrou, portanto, que os fenômenos observados na amostra submetida à ação das cinzas provenientes do bagaço de cana, na temperatura e tempo do ensaio, estão mais relacionados com a oxidação em temperaturas elevadas do que com a corrosão quente, ao contrário do que foi verificado para o ensaio com as cinzas provenientes da madeira de eucalipto.

Um teste realizado nas mesmas condições de temperatura, e tempo inferior (25 horas), com uma amostra da liga IN738LC que não foi recoberta com cinzas de qualquer natureza, resultou na formação, na superfície externa, de partículas de óxido mais grosseiras que as observadas para a liga com recobrimento de cinzas de celulignina do bagaço de cana, indicando a ocorrência, no primeiro caso, de oxidação em estágio um pouco mais avançado (Figura 6). O resultado indica que o recobrimento com cinzas provenientes da celulignina do bagaço de cana concedeu certo grau de proteção contra a oxidação quente.

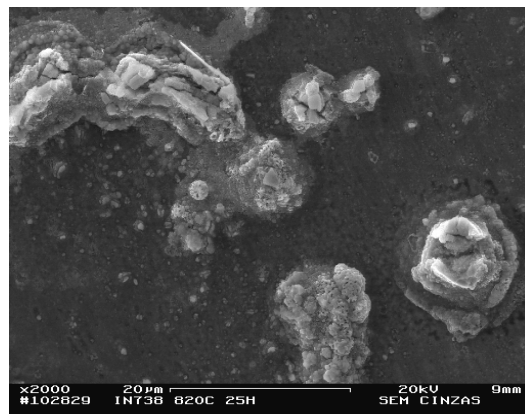


Figura 6. Micrografia da superfície externa da liga após ensaio a 820°C por 25 horas, sem recobrimento de cinzas. Presença de partículas grosseiras de óxido. MEV.

4 DISCUSSÃO

Para o ensaio com as cinzas com origem na combustão da celulignina proveniente madeira de eucalipto, ficou evidenciada a ocorrência de corrosão quente, manifestada principalmente pela formação interna de sulfetos e pela descamação da camada de óxido protetor. Para o caso das cinzas com origem na celulignina do bagaço de cana, ficou evidenciada a ocorrência apenas de oxidação moderada da liga, manifestada através da oxidação de partículas de carboneto e pela formação de partículas de óxido nos sulcos de lixamento, sem chegar a formar uma camada espessa contínua na superfície, e, portanto, sem a ocorrência prejudicial de descamação. O menor grau de oxidação dos carbonetos superficiais verificado no caso anterior em comparação com a amostra ensaiada sem estar recoberta com cinzas, pode resultar das cinzas terem tido efeito benéfico atuando apenas como barreira física ou do alto teor de SiO_2 presente nestas cinzas, por seu reconhecido efeito protetor em altas temperaturas. A verificada ocorrência de degradação dos carbonetos em estágio inicial da oxidação da liga, quando prevalece

o efeito protetor das camadas de óxido de cromo e/ou de alumínio, está em desacordo com a sugestão⁽²⁾ de que este processo ocorreria apenas na ausência das referidas películas de proteção. As diferenças observadas no efeito causado pelos dois tipos de cinzas podem ser atribuídas aos menores teores nas cinzas com origem no bagaço de cana, dos elementos K, Na, Ca, e S, formadores de sulfatos, que são, em geral, os principais causadores da corrosão quente. A baixa concentração dos óxidos dos três primeiros elementos citados acima também protege a liga contra a deposição de fase vítrea formada com o SiO₂, que prejudicaria a eficiência de uma turbina quando em operação.

Embora os resultados obtidos para a biomassa do bagaço de cana tenham sido bem superiores aos obtidos com a biomassa do eucalipto, estes não se mostraram desfavoráveis na comparação com resultados da literatura⁽²⁾, não desqualificando, portanto, o uso como combustível em turbinas a gás, da celulignina produzida a partir da madeira de eucalipto.

5 CONCLUSÕES

A comparação dos resultados dos ensaios na temperatura de 820°C e tempos de exposição de 50 horas, obtidos para os dois tipos de cinzas de celulignina, mostrou que a ação das cinzas da celulignina produzida a partir do bagaço da cana foi bem menos detrimental para a liga que a das cinzas da celulignina produzida a partir da madeira de eucalipto. Os efeitos observados no segundo caso são decorrentes da ocorrência de corrosão quente enquanto que para o primeiro caso, as transformações verificadas são compatíveis com um processo incipiente de oxidação. Nestas condições, é possível se concluir que o uso da biomassa do bagaço de cana como matéria prima na produção de celulignina oferece promissoras perspectivas de utilização como combustível sólido em turbinas a gás. O uso da madeira de eucalipto como matéria prima para fornecer a celulignina para combustível em turbinas a gás, também oferece boas perspectivas, pois os resultados obtidos nos testes comparam, favoravelmente, com os da literatura. Ensaios de longa duração, bem como a outras temperaturas, são necessários para complementar esta avaliação.

REFERÊNCIAS

- 1 Bornstein, N.S., Allen, W.P. The Chemistry of Sulfidation Corrosion Revisited. Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications, V. 251 - 254, p. 127-134, 1997.
- 2 Pettit, F.S., Meier, G.H. Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys. In: Proceedings of Fifth International Symposium on Superalloys, Pennsylvania. The Metallurgical Society of AIME, p. 651 – 687, 1984.
- 3 Miles, P.E.T.R. , Miles, Jr. T. R. , Baxter, L. L. , Bryers, R. W. , Jenkins, B. M., Oden, L.L.. Alkali deposits found in biomass power plants. Summary Report, National Renewable Energy Laboratory, 117p., 1995.
- 4 Pinatti, D.G. ,Vieira, C.A., Cruz, J. A. da, Conte, R. A.,. Cellulignin: A New Thermolectric Fuel. Third Latin American Congress: Electricity Generation and Transmission. Campos do Jordão-SP: Mont Blanc Othon Hotel, p. 95 -100, 1997.
- 5 Macedo, B.S. Estudo do efeito de cinzas de combustão da celulignina de bagaço de cana na corrosão a quente da superliga de níquel IN738LC. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 206p, 2005.

- 6 Gomes, C.H.F. Estudo do efeito dos produtos da combustão da celulignina na corrosão a quente da superliga IN738LC. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 207p, 2002.
- 7 Nicholls, J.R. Discontinuous Measurements of High Temperature Corrosion. In: H. J. Grabke, D B. Meadowcroft, Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion. Published for the European Federation of Corrosion. The Institute of Materials, London, p.11 – 36, 1995.