

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL USADO NO INTERIOR DE CALDEIRA ¹

Tiago Bristt Gonoring²
Viviane Monteiro Azambuja³

Resumo

O presente trabalho consiste em investigar o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 usados no interior de uma caldeira que irá queimar biogás para a geração de energia elétrica. Estudou-se nesses materiais a resistência à corrosão e oxidação em temperaturas elevadas. Para isso foi realizada, análise termogravimétrica (TG) em atmosfera de O₂, para analisar a oxidação. A partir desses resultados foi possível estimar a corrosão e oxidação desses materiais no interior da caldeira, relacionando os efeitos do combustível, do excesso de ar de combustão e dos produtos de combustão sobre o comportamento da passivação dos aços AISI 304 e AISI 316.

Palavras-chave: Corrosão; Biogás; Aços inoxidáveis; TG.

STUDY OF CORROSION RESISTENCE OF STAINLESS STEEL USED IN THE INTERIOR OF BOILERS

Abstract

The aim of this work is to study the behavior of austenitic stainless steels AISI 304 and AISI 316 used inside a boiler that will burn the biogas for power generation. The resistance of corrosion and oxidation at high temperatures was studied in these steels. Thermogravimetric analysis (TG) in atmosphere of O₂ was carried out to analyze the oxidation and the morphology of oxidation products. From this results it was estimated the corrosion and oxidation of these materials inside the boiler. It was related the effects of fuel, excess combustion air and combustion products on the behavior of AISI 304 and AISI 316 steels passivation.

Key words: Corrosion; Biogas; Stainless steels; TG.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando em Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Vitória-ES, E-mail: tiago_bristt@hotmail.com.

³ Profª.Drª. docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo – PROPEMM/IFES, Vitória-ES, E-mail: viviane@ifes.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

Atribui-se o nome de Biogás à mistura gasosa de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), resultante da conversão bacteriana (fermentação anaeróbica) da matéria orgânica. Devido à presença de metano em sua composição (50%-75 %) este gás é um gás combustível.⁽¹⁾

A utilização do biogás como combustível de uma caldeira destinada à geração de energia elétrica é uma alternativa inovadora com o objetivo de atender as exigências do protocolo de Kyoto.⁽²⁾ A produção de biogás e sua utilização como combustível para geração de energia é considerada uma forma de diminuir as emissões de gases de efeito estufa, pois se sabe que o metano (CH_4) agrava 21 vezes mais o efeito estufa que o dióxido de carbono (CO_2),⁽³⁾ assim a utilização do biogás como combustível é um estímulo para a utilização de energias limpas, redução da emissão de gases de efeito estufa⁽⁴⁾ e a substituição no futuro pelos combustíveis fósseis no setor de transportes.⁽⁵⁾

Entretanto, os componentes que constituem o biogás podem danificar as partes internas de caldeiras pela oxidação e corrosão, e estas substâncias juntamente com a elevada temperatura aceleram o processo de degradação dos materiais pela corrosão.⁽⁶⁾ Condições para as quais pode resultar em um grave acidente, portanto, necessita-se da seleção técnica e econômica dos materiais adequados.⁽⁷⁾

Aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 se apresentam como materiais para este fim, pois os mesmos dispõem de boa resistência a corrosão em diferentes meios, além de boa resistência mecânica. Pois possuem alto teor de cromo e níquel.⁽⁸⁾ A proteção do aço inoxidável contra o ambiente está ligada à formação e manutenção da camada de Cr_2O_3 na superfície. Da estabilidade desta camada depende a resistência a oxidação.^(8,9) O aumento da temperatura, em atmosferas oxidantes, acelera a cinética da oxidação, tornando a camada de óxido mais espessa. Acima de determinada temperatura, chamada de temperatura de formação de carepa, a taxa de crescimento de óxido torna-se excessiva e, por isso, o material não deve ser empregado.^(8,9) Atmosferas que contêm CO , CO_2 e metano podem ser carbonetantes para aços inoxidáveis. Em geral, os aços austeníticos são capazes de tolerar melhor a absorção de carbono do que as demais famílias de aços inoxidáveis.⁽⁹⁾

No presente trabalho o foco da análise será estimar o comportamento dos aços AISI 304 e AISI 316, em atmosfera gasosa de O_2 através da análise termogravimétrica – TG e discutir o efeito de certos componentes e produtos de combustão do biogás sobre esses aços em altas temperaturas. A partir dos resultados será analisado se a utilização desses materiais como partes internas de caldeira é viável ou não.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O método empregado com o objetivo de estudar a resistência a corrosão e oxidação dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 em temperaturas elevadas foi o método termogravimétrico-TG.

2.1 Método Termogravimétrico – TG

Neste método, o ganho de peso devido à oxidação é registrado continuamente de modo a traçar a curva de ganho de peso em função do tempo a uma determinada

temperatura, e para isto é necessário uma balança e um forno controláveis. A sensibilidade desta balança é da ordem de $1 \mu\text{g}$.⁽¹⁰⁾ Um ensaio de oxidação característico em uma termobalança consiste de: introdução da amostra bem preparada ou não em um cadinho, evaporação do sistema, redução se necessário do óxido anterior sobre a superfície da amostra, introdução do cadinho da amostra no forno e construção do gráfico eletronicamente da variação contínua do peso. Após o ensaio, as amostras são frequentemente examinadas para obter outras informações sobre o óxido ou a interface metal/óxido. A Figura 1 mostra um esquema do equipamento para o ensaio TG.

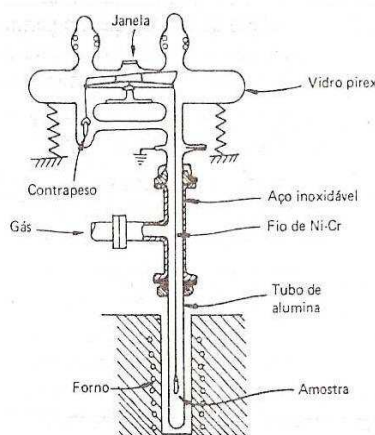


Figura 1. – Desenho esquemático de uma balança termogravimétrica.⁽¹⁰⁾

Com o objetivo de verificar se na temperatura de 750°C a película de óxido formada sobre esses aços é protetora ou se forma a carepa, as amostras dos aços (não preparadas) foram pesadas, colocadas em um cadinho de alumina, introduzidas no equipamento da marca Shimadzu TGA-50H e submetidas ao seguinte tratamento termogravimétrico (isotérmico): aquecimento a uma taxa de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 750°C , quando esta temperatura foi atingida, a temperatura manteve-se constante por 200 minutos, a atmosfera utilizada foi de oxigênio e a vazão de gás $30 \text{ ml}/\text{min}$. A temperatura foi fixada em 750°C , pois segundo Steinberg⁽¹¹⁾ a 800°C o metano se decompõe em carbono e hidrogênio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados das análises termogravimétricas (TG) para os aços AISI 304 e AISI 316. Obtivemos os seguintes resultados termogravimétricos (Figuras 2 e 3).

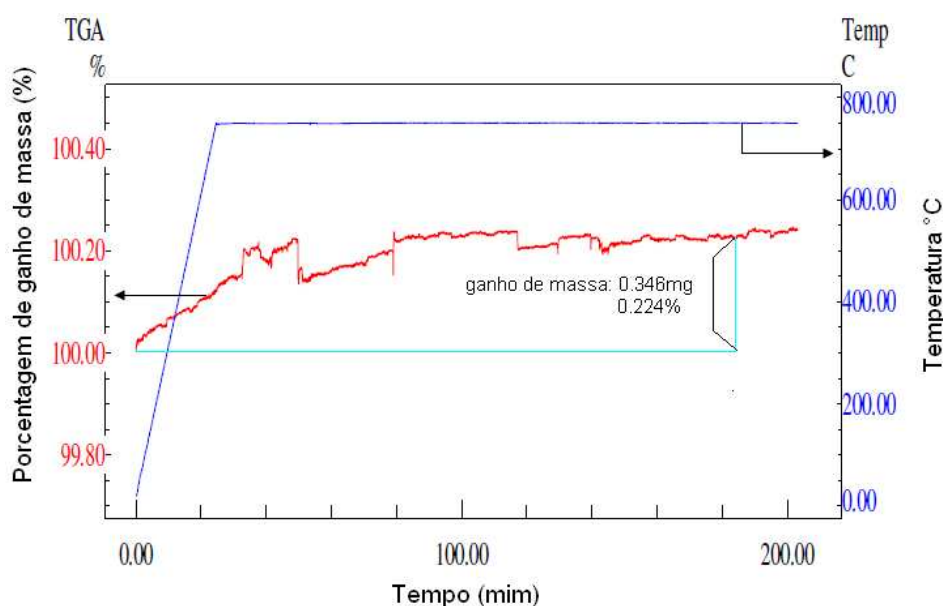


Figura 2. Análise Termogravimétrica: aço AISI 316, curvas da porcentagem de ganho de massa (TGA) e temperatura em função do tempo.

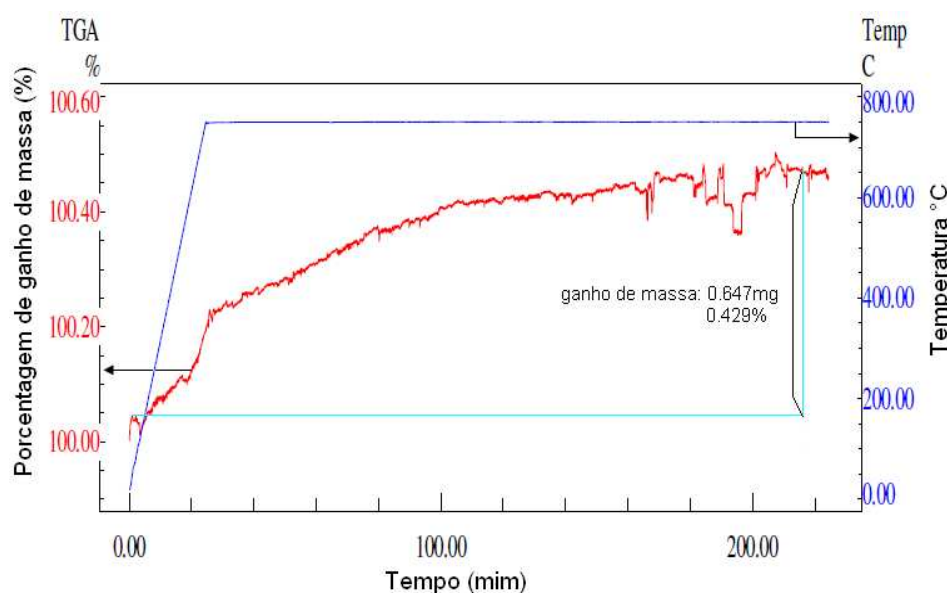


Figura 3. Análise Termogravimétrica: aço AISI 304, curvas da porcentagem de ganho de massa (TGA) e temperatura em função do tempo.

Torna-se evidente nas Figuras 2 e 3 a ocorrência de dois fenômenos:

- adsorção do oxigênio na superfície da amostra; e
- fim da adsorção do oxigênio e início da formação da película de óxido de cromo.

Na análise termogravimétrica dos aços AISI 304 e AISI 316 sob condições citadas anteriormente confirma o efeito do cromo, onde se formou uma camada passivadora. Observa-se uma pequena porcentagem de ganho de massa, sugerindo que a camada de óxido formada possui características protetoras.

Os dois aços mostraram satisfatória resistência à corrosão nas condições impostas, são, portanto, aptos para operação em condições de trabalho de natureza semelhantes. Observa-se que o aço AISI 316 ofereceu aproximadamente duas

vezes maior resistência à oxidação que o AISI 304, pois a amostra do aço AISI 304 incorporou duas vezes mais massa (0,429%) do que a amostra do AISI 316 (0,224%). Isto é devido à presença de molibdênio na liga do aço AISI 316, que pode formar o composto MoO_3 que possui características protetoras (porém até determinada temperatura pois esse composto é volátil) que reforça a camada de óxido de Cromo (Cr_2O_3).

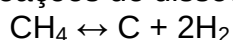
Esperava-se que na curva TG para o aço AISI 316 a partir de 700°C ocorresse uma perda de massa (mudança de concavidade na curva), pois a partir dessa temperatura é verificada na literatura a volatilização do composto MoO_3 , fato este não demonstrado pela curva.^(8,12,13)

A análise termogravimétrica realizada acima não simula as condições reais de oxidação e corrosão destes aços (AISI 304 e AISI 316) dentro da caldeira quando o biogás é queimado no seu interior. Mas nos dá uma estimativa do comportamento que estes materiais possam apresentar, pois, no interior da caldeira há alta temperatura e também uma quantidade de oxigênio proveniente do ar, que é injetado à combustão. Além da combustão do gás, o oxigênio pode passivar os aços.

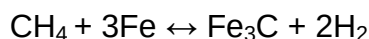
O biogás, coletado nas células do aterro sanitário destinadas a resíduos urbanos, é devido à presença do metano (50% a 75%), um gás combustível.

O metano utilizado na combustão na caldeira, quando em contato com ligas ferrosas em alta temperatura e pressão pode gerar o fenômeno chamado de carbonetação, que é a assimilação do carbono na superfície, sob a forma de Fe_3C , cementita, ocasionando o endurecimento superficial do material. Esse endurecimento é também conhecido como cementação.⁽¹²⁾

Na superfície do material têm-se reações de dissociação para o caso do metano:



Temperaturas crescentes deslocam essa reação para a direita. O carbono se dissolve no ferro formando a cementita Fe_3C . As reações fundamentais são, portanto,



Se a temperatura for muito alta, o carbono vai-se difundido para o interior de ligas, provocando a precipitação dos carbonetos de cromo, titânio ou nióbio. Essa precipitação ocasiona o enfraquecimento mecânico das ligas e a diminuição da resistência à corrosão por causa da diminuição dos teores daqueles elementos protetores presentes na microestrutura, dando condições para a corrosão eletroquímica quando em presença de um eletrólito.⁽¹²⁾

4 CONCLUSÃO

O objetivo foi estudar a resistência à corrosão e oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 em alta temperatura, 750°C , em atmosfera oxidante (O_2). Para estimar a sua resistência a corrosão e oxidação no interior de uma caldeira cujo combustível é o biogás. Os estudos feitos nas condições experimentais deste trabalho possibilitaram as seguintes conclusões:

Os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 demonstraram satisfatória resistência à corrosão e oxidação em elevadas temperaturas, 750°C , em atmosfera oxidante, de oxigênio. Pois a análise termogravimétrica (TG) mostrou que esses

aços formaram uma película passivadora por apresentarem um pequeno ganho de massa.

O aço AISI 316 demonstrou maior resistência a corrosão e oxidação, pois apresentou um ganho de massa equivalente a metade do ganho de massa que o AISI 304 apresentou.

O aço AISI 316 não apresentou a formação de óxidos voláteis de molibdênio como era esperado, pois a curva TG não apresentou mudança de inclinação na curva.

Agradecimentos

Aos professores da UFES Alfredo G. Cunha e Jair Carlos C. Freitas pelo suporte técnico e ao aporte financeiro da FACITEC/PMV.

REFERÊNCIAS

- 1 RAVEN, R. P. J. M.; GREGERSEN, K.H. Biogas Plants in Denmark: Successes and Setbacks .Renewable and Sustainable Energy Reviews. N. 11, p. 116-132, 2007.
- 2 ARGÜELLES, M.; BENAVIDES, C.; JUNQUEIRA, B. The impact of economic activity in Asturias on greenhouse gas emissions: Consequences for environmental policy within the Kyoto Protocol framework. Journal of Environmental Management. v. 81, n. 3, p. 249-264, 2006.
- 3 CONVERTI, A.; OLIVEIRA, R.P.S.; TORRES, B.R.; LODI, A.; ZILLI, M. Biogas Production and Valorization by Means of a Two-Step Biological Process .Bioresource Technology. n. 100, p. 5771-5776, 2009.
- 4 HOLM-NIELSEN, J. B.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. Bioresource Technology. n°100, p.5478-5484, 2009.
- 5 HOLM-NIELSEN, J. B.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. Bioresource Technology. n. 100, p.5478-5484, 2009.
- 6 KHAN, A.A.; JONG, W.; JANSSENS, P.J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, n°20 No of 30 pgs;2008.
- 7 TELLES, S. Vasos de Pressão. 2ªEd., Editora LTC, 2005.
- 8 CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. 7ªEd., Associação Brasileira de Metais, 2008.
- 9 SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. Aços e Ligas Especiais. 2º Ed., Editora Edgard Blücher, 2006.
- 10 RAMANATHAN, L.V. Corrosão e Seu Controle. Editora Hemus, 1989.
- 11 STEINBERG, M. Fossil Fuel Decarbonization technology for mitigating global warming. International Journal of hydrogen Energy. NY, USA. v. 24, n. 8, p. 771 – 777, 1999.
- 12 GENTIL, V. Corrosão. 5º Ed, Editora LTC, 2007.
- 13 SOLAK, N.; USTEL, F.; URGEN, M.; AYDIN, S.; CAKIR, A.F. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings. Surface and Coatings Technology. Adapazari, Turkey. 173-175 .2003.