

Tema: Metalurgia física e comportamento de materiais em temperaturas elevadas

INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA DUPLA E SIMPLES NA CORROSÃO DE LIGAS DE FERRO A 600°C*

Daniel Massari de Souza Coelho¹
Axel Kranmann²
Fernando Rizzo³

Resumo

Ligas de ferro com diferentes teores de cromo, carbono e cobalto foram expostas a uma condição de atmosfera dupla, onde um lado da amostra é exposto ao vapor d'água e o outro lado a gases ricos em CO₂, semelhantes aos encontrados em usinas termelétricas a carvão que utilizam o processo de oxicombustão. Os ensaios realizados em condição de atmosfera dupla a 600°C foram comparados com ensaios realizados em atmosfera simples onde todos os lados das amostras foram expostos ao mesmo gás. As amostras foram caracterizadas para comparar a corrosão em atmosferas simples e dupla e para analisar a influência dos elementos de liga na oxidação destes materiais utilizados em processos em altas temperaturas.

Palavras-chave: Corrosão; Aço; Altas-temperaturas; Oxicombustão.

INFLUENCE OF THE DUAL AND SINGLE ATMOSPHERE IN THE CORROSION OF FE ALLOYS AT 600°C

Abstract

Steel alloys with different chromium, carbon and cobalt content were exposed to a dual atmosphere condition where one side of the samples is exposed to water vapor and the other side to CO₂ rich gases, similar to gases found in oxyfuel power plants. Tests in dual condition were compared to tests in single condition where all sides of the sample were exposed to the same gas. The samples were characterized to compare the corrosion in single and dual atmospheres and to analyze the alloying elements influence in the oxidation of these materials used in high temperature processes.

Keywords: Corrosion; Steel; High temperature; Oxyfuel.

¹ Engenheiro metalúrgico, MSC Doutorando, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Físico, Dr. rer. nat. Max-Planck-Institut für Metallforschung, Diretor da Divisão 5.1, Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, Berlim, Alemanha

³ Engenheiro metalúrgico, PhD., Professor, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por energia e a necessidade do controle de emissão de gás carbônico (CO_2), principal gás responsável pelo aquecimento global, exigem o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de energia com menor emissão de CO_2 . O uso de fontes alternativas na produção energética está aumentando, mas não é suficiente para suprir a demanda, portanto o uso de combustíveis fósseis ainda é necessário [1-3]. Neste contexto, o uso da tecnologia oxidação (*Oxyfuel*) em usinas a carvão em conjunto com a captura e sequestro de carbono (CCS) surge como uma alternativa às usinas convencionais a carvão, pois não emite CO_2 na produção de energia. O processo de oxidação difere basicamente do convencional pela queima de O_2 puro e gás reciclado ao invés de ar [4]. Com isso uma atmosfera rica em CO_2 e H_2O é formada no boiler, podendo aumentar a corrosão dos materiais em contato com o gás.

Utilizando uma atmosfera similar às encontradas em usinas que utilizam o processo de oxidação contendo 70vol% CO_2 e 30vol% H_2O em temperaturas entre 500°C e 700°C , Hünert et al. [5,6] investigaram aços com 1,9, 12 e 24% Cr a 80bar durante 1000h. Nos aços com 1% Cr a espessura da camada de óxido aumentou com o aumento da temperatura, mas o mesmo não foi verificado para aços com teores de cromo maiores que 9%. No aço VM12, por exemplo, a camada mais espessa foi observada quando a oxidação ocorreu a 600°C e a menor espessura ocorreu a 700°C . O mesmo comportamento de formação de camadas de óxido menos espessas em temperaturas mais elevadas também foi observado por Pirón Abellán et al. [7]. Os autores relacionaram este comportamento à maior mobilidade do Cr à 600°C que favorece a formação de camadas protetoras ricas em cromo.

Usando uma atmosfera com a mesma composição, 70% CO_2 + 30% H_2O , e comparando com atmosferas contendo ar, Ar +30% H_2O e Ar +30% H_2O = 3% O_2 , Mu et al. [8] observaram que a corrosão na atmosfera com CO_2 é mais severa. Resultado similar foi relatado por Meier et al. [9], que relacionaram maior corrosão em atmosferas contendo CO_2 à formação de carbonetos que diminuem o fluxo de Cr para a interface metal/óxido, desfavorecendo a formação de uma camada protetora rica em Cr.

Ensaio em atmosfera dupla foram realizados por Nakagama et al. [10] utilizando aços ferríticos com 2, 9 e 12% Cr em amostras de 10mm de espessura em atmosferas duplas a 600°C contendo ar de um lado e uma mistura de 50% H_2O e 50% Ar do outro em ensaios de até 2000h. 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 (Fe_2O_3). A permeabilidade do hidrogênio também foi medida pelos autores e observou-se que a permeabilidade diminui com o aumento de Cr na liga.

Yang et al. [11-14] 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 observada a formação de nódulos de hematita ou espinélio, dependendo da composição do aço, enquanto que em atmosfera simples houve a formação de

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Cr₂O₃ e/ou espinélio (M₃O₄). 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.

Holcomb et al. [15] estudaram tubos de aço 316L em condição de atmosfera dupla e simples contendo H₂-Ar, H₂-ar, ar e Ar por 100h a 700°C. Os resultados mostraram que as amostras expostas a condição dupla apresentaram uma camada de óxido mais espessa e porosa que em condição simples. A diferença no comportamento em corrosão nas duas condições estudadas está, segundo os autores, relacionada ao aumento de porosidade. Quando a camada de óxido é densa e sem poros a difusão do oxigênio ocorre na forma de íons O²⁻. Quando poros são formados, devido a reação entre H⁺ e O²⁻, o oxigênio difunde na forma molecular através dos poros.

Em outros trabalhos, entretanto, foi observada pouca ou nenhuma interferência da dupla atmosfera na corrosão de aços em altas temperaturas. Kurokawa et al. [16] estudaram o aço SUS430 (Fe-16Cr) exposto a atmosferas contendo ar de um lado e gás (H₂-H₂O) do outro a 800°C com diferentes durações. As fases formadas no lado do ar e do gás foram Cr₂O₃ e MnCr₂O₄ com pequena concentração de FeCr₂O₄. 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. [17] também estudaram a permeabilidade do hidrogênio em Cr₂O₃ formada no aço SUS430 e observaram que o hidrogênio dissolvido na camada de Cr₂O₃ era um átomo neutro e localizado nos sítios de oxigênio em concentração muito pequena para alterar o comportamento de oxidação de ligas formadoras de Cr₂O₃.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Três aços experimentais (P3, P4 e P5) com diferentes teores de cromo, cobalto e carbono (Tabela 1) foram selecionados para realizar ensaios em atmosferas simples e duplas a 600°C por 1000h. Os aços P4 e P3 são martensíticos e diferem no teor de Co. O aço P5 é ferrítico e difere do aço P4 no teor de carbono.

Nos ensaios em atmosfera simples foi utilizado um gás com 70% CO₂ – 1% SO₂ – 29% Ar e um gás contendo 70% CO₂ – 1% SO₂ – 29% H₂O, semelhante ao gás de exaustão do processo de oxidação (Tabela 2). Nos ensaios em atmosfera dupla foram utilizados os mesmos gases de um lado da amostra e do outro lado vapor d'água. Os três aços foram expostos aos dois gases a 600°C por 1000h em condição de atmosfera dupla e simples.

Tabela 1: Composição química das amostras em porcentagem em massa.

Amostras	Cr	Co	C
P3	14,4	1,06	0,17
P4	14,2	3,1	0,16
P5	14,1	3,04	0,01

Tabela 2: Composição química dos gases a 600°C em porcentagem volumétrica.

Gases	CO ₂	SO ₂	H ₂ O	Ar
Gás 1	70	1	-	29
Gás 3	70	1	29	-

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

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

Para analisar a corrosão em atmosfera dupla, foi projetado um equipamento especialmente para estes ensaios. O equipamento consiste de dois tubos de Al₂O₃ 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.

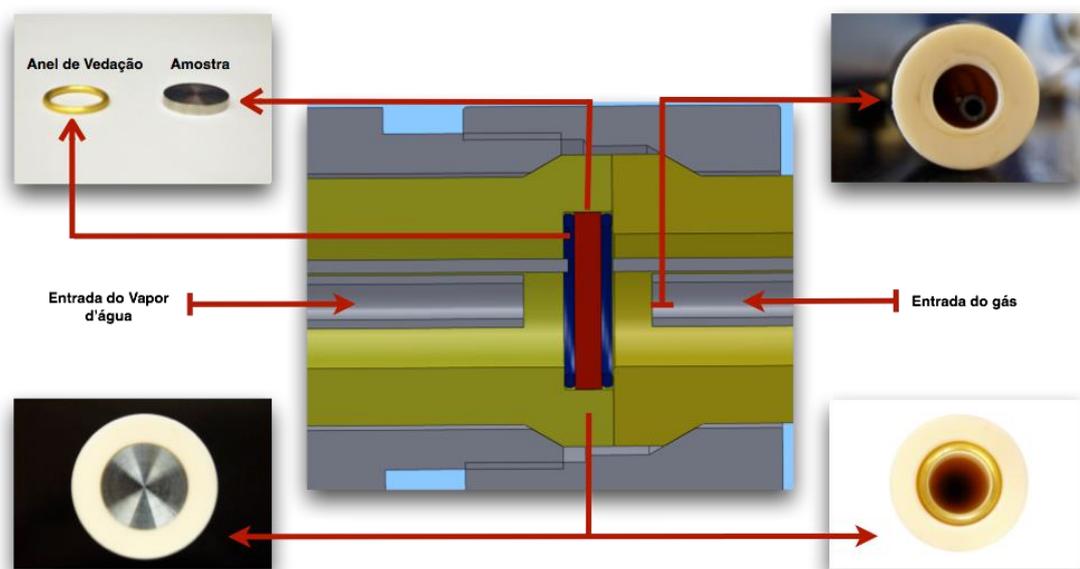


Figura 1: Esquema do forno de atmosfera dupla onde a amostra é exposta a vapor d'água de um lado e contendo 70% CO₂ – 1% SO₂ – 29% H₂O do outro.

Após os ensaios as amostras foram analisadas em microscópios ótico, eletrônico de varredura (MEV), microsonda e focus ion bean (FIB). Também foi utilizado EDS para caracterizar as camadas de óxidos formadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2 Atmosfera Simples

Os aços P3, P4 e P5 foram expostas aos gases 1 e 3 em atmosfera simples durante 1000h a 600°C. Todos os aços tiveram uma corrosão mais severa no Gás 3, que contém H₂O. No Gás 1, uma camada de óxido protetora rica em Cr se formou em todos os aços e a análise da superfície indica a formação de poucos nódulos ricos em Fe (Figura 2).

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Figura 2: Aços P3 (esquerda) e P5 (direita) expostos ao Gás 1 em uma atmosfera simples à 600°C durante 1000h.

Quando expostos ao Gás 3 houve um aumento na quantidade de nódulos ricos em Fe formados (Figura 3). A composição química dos nódulos é semelhante em todas as três ligas e eles são compostos por uma camada externa rica em Fe como caracterizado no EDS de um nódulo da liga P4 (Figura 4).

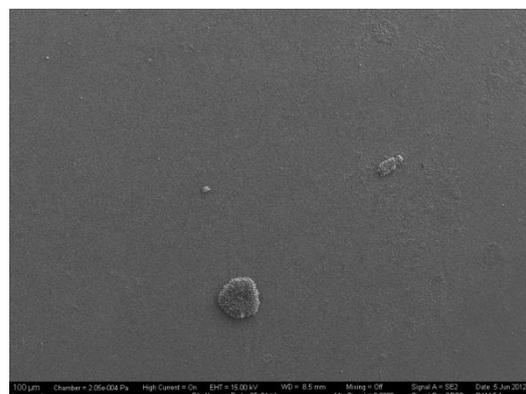
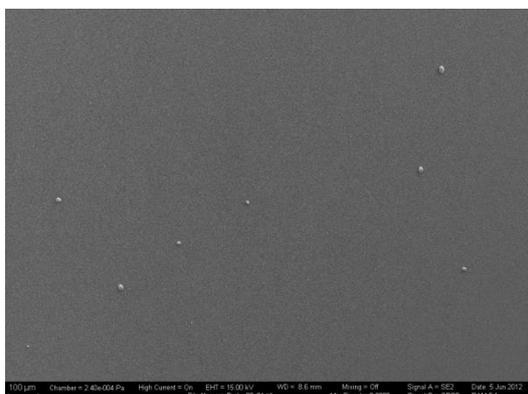


Figura 3: Aços P3 (esquerda) e P5 (direita) expostos ao Gás 3 em uma atmosfera simples à 600°C durante 1000h.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

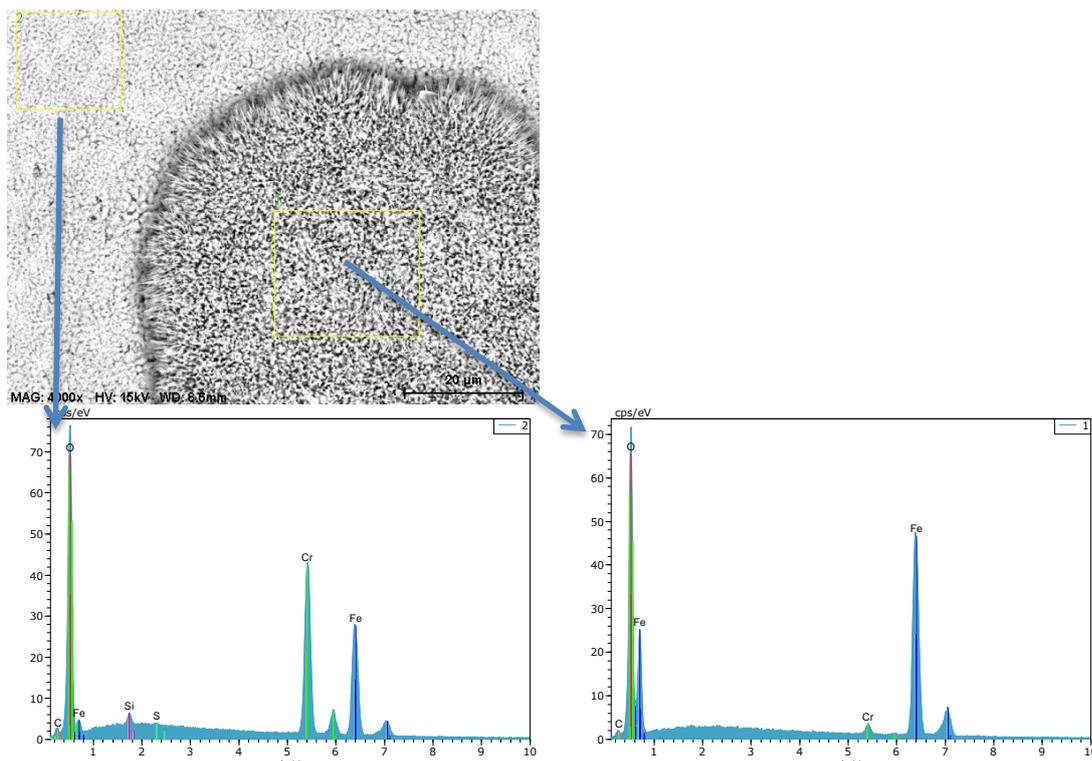


Figura 4: Análise do aço P4 exposto ao Gás 3 em uma atmosfera simples a 600°C durante 1000h. EDS mostrando um nódulo rico em Fe em uma matriz formada por óxidos de Cr.

No Aço P4 a formação de ferrita pode ser observada em microscópio ótico e em MEV na Figura 5. Os carbonetos ($M_{23}C_6$) foram consumidos na formação da camada de óxido rica em Cr, o que aumentou a mobilidade das interfaces do grão de ferrita.

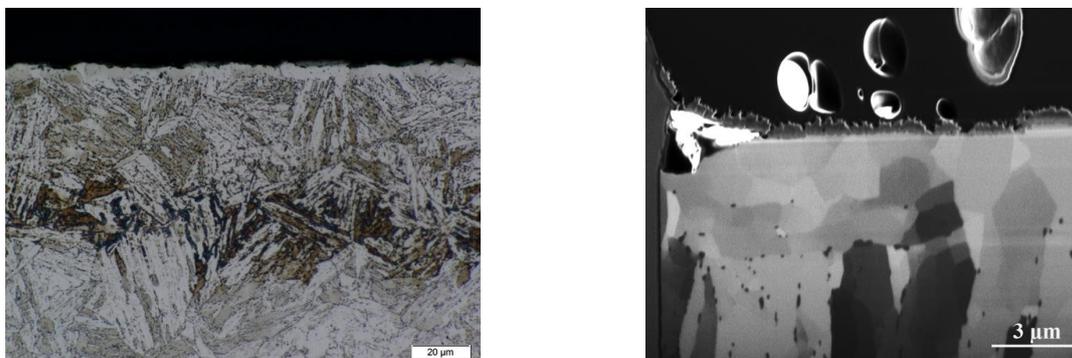


Figura 5: Micrografias do aço em microscópio ótico (esquerda) e FIB (direita) do aço P4 exposto ao Gás 3 em uma atmosfera simples a 600°C durante 1000h. O aço apresenta uma camada de ferrita com poucos carbonetos perto da interface metal/óxido.

3.2 Atmosfera Dupla

Em condição de atmosfera dupla houve, na maioria das amostras, uma aceleração na oxidação dos aços tanto no Gás 1 quanto no Gás 3. Esta aceleração pode ser observada tanto pelo aumento do número e tamanho dos nódulos ricos em Fe formados quanto pela camada de ferrita mais espessa que em atmosfera simples formada na região sob a interface metal/óxido.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

A maior formação de nódulos pode ser melhor observada na amostra P5 exposta ao Gás 1 (Figura 6). Neste aço houve uma grande formação de nódulos que coalesceram no centro da amostra formando uma camada contínua.



Figura 6: Micrografias do aço P5 exposto ao Gás 1 em uma atmosfera dupla a 600°C durante 1000h. Em condição de atmosfera dupla houve maior formação de nódulos ricos em Fe neste aços que em atmosfera simples. No centro da amostra houve um coalescimento dos nódulos formando uma camada contínua de óxido rico em Fe.

Pela a imagem de MEV da Figura 7 é possível observar que a camada contínua é formada pelo coalescimento de nódulos de óxidos. A análise de EDS indica que esta camada de óxidos é composta por hematita (fase vermelha observada na Figura 6) e magnetita na parte externa e espinélio de ferro e cromo na camada interna. Enxofre também foi encontrado no espinélio, mas não nos óxidos de ferro.

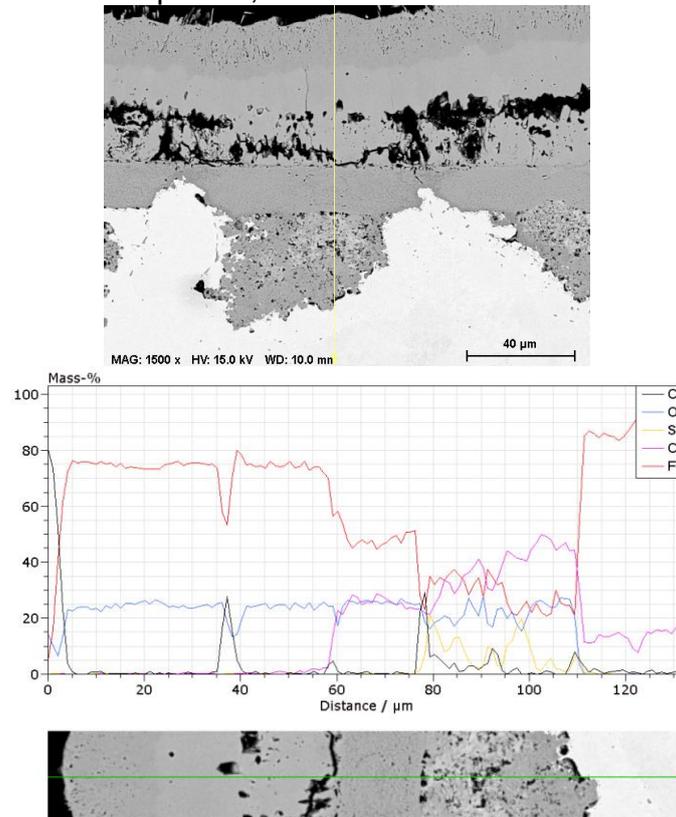


Figura 7: Análise de EDS do aço P5 exposto ao Gás 3 em uma atmosfera dupla a 600°C durante 1000h. A camada externa de óxido é formada por hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) enquanto que a camada interna é formada por espinélio de ferro e cromo ($\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$).

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Os aços P3 e P4 não formaram uma camada contínua como o aço P5, mas formaram mais nódulos em atmosfera dupla que em atmosfera simples. Nos dois aços, houve a formação de uma camada de ferrita sob a interface metal/óxido (Figura 1). Comparando as imagens das Figuras 5 e 6, pode-se observar que no aço P4 a espessura da camada de ferrita é maior na condição de atmosfera dupla que na condição de atmosfera simples. Isto indica que houve um maior consumo de carbonetos para formar a camada de óxido em atmosfera dupla que em atmosfera simples.

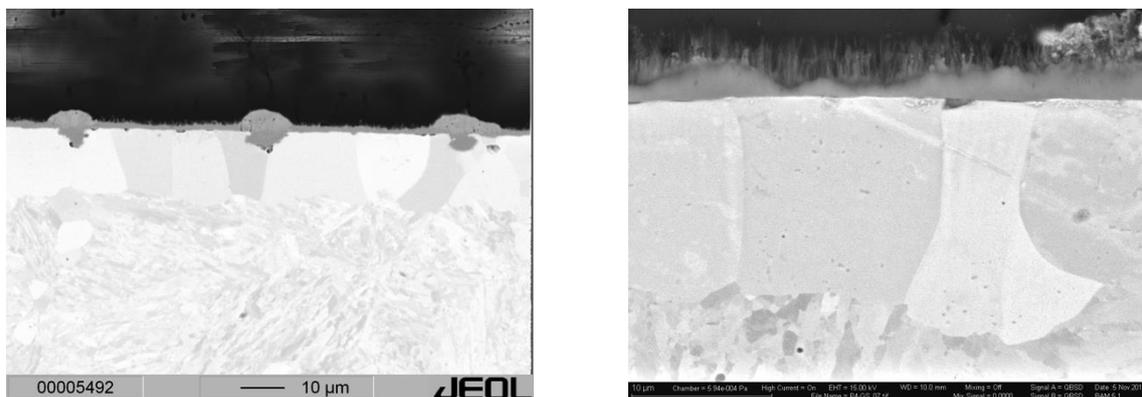


Figura 1: Micrografias dos aços P3 (esquerda) e P4 (direita) expostos ao Gás 3 em uma atmosfera dupla a 600°C durante 1000h. Em ambos os aços, uma camada de ferrita se formou sob a interface metal/óxido e os dois materiais apresentaram maior formação de nódulos que em atmosfera simples.

Os resultados apresentados neste trabalho corroboram os diversos estudos [10-15] que apresentaram uma maior corrosão em atmosfera dupla que em atmosfera simples em aços. Os resultados indicam que apesar de a microestrutura e a composição química (variação de cobalto e carbono) ter tido pouca influência na oxidação em atmosfera simples, estes fatores influenciaram a oxidação em atmosfera dupla. A camada de óxido nos aços martensíticos é formada e mantida pelo consumo de carbonetos ricos em Cr na região sob a interface metal/óxido. No aço ferrítico, que não apresentou carbonetos, a formação de nódulos ricos em óxidos de Fe foi mais severa devido a menor disponibilidade de Cr para a formação da camada de óxido protetora. A camada protetora, principalmente a crômia (Cr_2O_3), também diminui o efeito da atmosfera dupla como demonstrado por Tanaka et al. [17].

Os resultados em atmosfera simples mostraram que a maior concentração de H_2O em atmosferas ricas em CO_2 aumenta a oxidação dos aços.

4 CONCLUSÃO

As três amostras de aços experimentais com 14%Cr e com diferentes teores de cobalto e carbono apresentaram resultados similares em atmosferas simples e tiveram um aumento na corrosão quando expostos ao gás com maior teor de H_2O . Quando os mesmos aços foram expostos à atmosfera dupla, houve uma corrosão mais severa que em atmosfera simples. Nos aços martensíticos, o consumo de carbonetos na região sob a interface metal/óxido favoreceu a formação de uma camada de óxido rica em Cr e ao crescimento de ferrita. A influência da atmosfera dupla na corrosão foi maior no aço ferrítico devido à menor disponibilidade de Cr para a formação da camada protetora.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 IEA. Clean Energy: Progress Report. IEA. Paris. 2011.
- 2 IEA. Tracking Clean Energy Progress 2013. IEA. [S.I.]. 2013.
- 3 IEA. World Energy Outlook 2013 Factsheet. IEA. [S.I.]. 2013.
- 4 Foy K. History and State-of-the-Art of Fuel Fired Zero Emission Power Cycles. International Journal of Thermodynamics, 2006; 9(2): 37-63. ISSN 1301-9724.
- 5 Huenert D, Schultz W, Kranzmann A. Corrosion of steels in H₂O-CO₂ atmospheres at temperatures between 500°C and 700°C. 15th International Conference on the Properties of Water and Steam. Berlin: [s.n.]. 2008.
- 6 Hünert D. Korrosionsprozesse und Aufkohlung von ferritisch-martensitischen Stählen in H₂O-CO₂ Atmosphären. BAM. Berlin. 2010.
- 7 Abellán, PJ, et al. Scale formation mechanisms of martensitic steels in high CO₂/H₂O-containing gases simulating oxyfuel environments. Materials at High Temperature, 2009;26(1):63-72.
- 8 Mu N, et al. Water Vapor Effects on the Oxidation Behavior of Fe–Cr and Ni–Cr Alloys in Atmospheres Relevant to Oxy-fuel Combustion. Oxidation of Metals, Maio 2012.
- 9 Meier GH, et Al. Effect of Alloy Composition and Exposure Conditions on the Selective Oxidation Behavior of Ferritic Fe–Cr and Fe–Cr–X Alloys. Oxidation of Metals, 2010;74:319-340.
- 10 Nakagawa K, Matsunaga Y, Yanagisawa T. Corrosion behavior of steels on the air side of boiler tubes in steam/air dual environment. Materials at High Temperature, 2003;20(1):67-73.
- 11 Yang Z, et al. Anomalous corrosion behavior of stainless steels under SOFC interconnect exposure conditions. Electrochemical and Solid State Letters, 2003;6(10):B35-B37.
- 12 Yang Z, et al. Oxidation behavior of ferritic stainless steels under SOFC exposure conditions. Journal of the Electrochemical Society, 2004; 151(12):B669-B678.
- 13 Yang Z, et al. High temperature oxidation/corrosion behavior of metals and alloys under a hydrogen gradient. International Journal of Hydrogen Energy, 2007;32:3770-77.
- 14 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, 2005;176:1495-1503.
- 15 Holcomb GR, et al. Dual-environment effects on the oxidation of metallic interconnects. Journal of Materials Engineering and Performance, 2006; 15: 404-409.
- 16 Kurokawa H, et Al. Hydrogen Permeation Through Fe-16Cr Alloy Interconnect in Atmosphere Simulating SOFC at 1073 K. Journal of The Electrochemical Society, 2004;151(8):A1264-A1268.
- 17 Tanaka M. et al. Hydrogen Permeability through n-type Cr₂O₃ Scale at 1273 K under the Oxygen Activities of 1.6 10⁻¹⁸ – 1.0 10⁻¹⁶. ISIJ International, 2011;51:638-644.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.