

CORROSÃO DE AÇOS A 600°C EM CONDIÇÕES SIMPLES E DUPLA UTILIZANDO ATMOSFERAS OXYFUEL*

Daniel Massari de Souza Coelho¹

Axel Kranzmann²

Fernando Cosme Rizzo Assunção³

Resumo

Usinas termelétricas a carvão que utilizam o processo Oxyfuel estão em desenvolvimento para a produção de energia elétrica com emissão zero de CO₂. Os aços utilizados em trocadores de calor neste e em outros processos são geralmente expostos a atmosferas distintas em cada face do material. Algumas pesquisas demonstram que aços expostos à condição de atmosferas duplas contendo diferentes pressões parciais de hidrogênio em cada face têm um comportamento em corrosão diferente dos aços expostos a uma condição de atmosfera simples. Nesta investigação, dois aços experimentais foram estudados a 600°C com pressão de 1 atm. em condição de atmosferas duplas contendo vapor d'água de um lado e gás de exaustão do outro e foram comparados a aços oxidados em condição de atmosfera simples. Foi utilizada uma composição de gás semelhante à encontrada em usinas termelétricas que utilizam o processo Oxyfuel, onde há uma grande concentração de CO₂ e ainda H₂O e SO₂. As análises foram realizadas utilizando MEV e MET.

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

STEEL CORROSION AT 600°C IN SINGLE AND DUAL CONDITION IN OXYFUEL ATMOSPHERE

Abstract

Coal-fired power plants using the Oxyfuel process are being developed to produce electricity with zero CO₂ emission. Steels used in this and other processes are often exposed to different atmospheres in each side of the material, especially in heat exchangers and solid oxide fuel cells. Some studies have shown that steels exposed to different hydrogen partial pressures in each side have a different corrosion behavior from steels exposed to a single atmosphere condition. In this investigation, two experimental steels were studied at 600°C and 1 atm 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 composition used is similar to the ones found in Oxyfuel coal power plants, where there is a great concentration of CO₂, and also H₂O and SO₂. Analyses were made using SEM and TEM.

Keywords: Corrosion; Steel; High-temperatures; Oxyfuel.

*Dedicado à Memória do Prof. Carlos de Moura Neto.

I INTRODUÇÃO

A emissão de gás carbônico (CO₂) é uma preocupação global devido a sua contribuição para o efeito estufa e, conseqüentemente, para os eventos climáticos extremos como aumento na frequência de ondas de calor, da frequência de chuvas com forte precipitação e do nível dos oceanos que estão provavelmente relacionados ao aumento das emissões de gases do efeito estufa [1,2]. 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 cerca de 40% da energia elétrica produzida no mundo [1,3,4].

¹Engenheiro Metalúrgico, Mestre, Doutorando, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

E-mail: daniel@coelho.org

²Físico, Doutor, Diretor do Departamento 5.1, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – BAM, Berlim, Alemanha.

E-mail: axel.kranzmann@bam.de

³Engenheiro Metalúrgico, Doutor, Professor, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

E-mail: rizzo@puc-rio.br

Diversas alternativas estão sendo estudadas e utilizadas para tentar diminuir a emissão de CO_2 , substituindo a queima de combustíveis fósseis por 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 [3-5].

Para que os combustíveis fósseis continuem sendo utilizados na produção de energia, mas com uma emissão menor de CO_2 , a tecnologia de captura e armazenamento de carbono, CCS (*carbon 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 [6].

Na construção de futuras usinas termoeletricas a carvão, planeja-se usar a tecnologia de oxidocombustão (*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 CO_2 . O vapor d'água é condensado e o CO_2 é comprimido para ser vendido ou armazenado [7,8]. A tecnologia de *Oxyfuel* utiliza temperaturas mais altas que usinas comuns de queima de carvão e contém uma atmosfera rica em 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 [9-13]. Estes trabalhos 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 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).

Nakagawa *et al.* [14] estudaram aços ferríticos com 2%, 9% e 12% Cr em amostras de 10 mm 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 2.000 h. Os resultados foram comparados aos 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.* [15-17] 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 camadas de óxidos eram diferentes nos ensaios realizados nos dois tipos de atmosferas. 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 Cr_2O_3 e/ou espinélio (M_3O_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 camada de óxido.

O aço Sandvik Sanergy HT foi estudado por Skilbred e Haugsrud [18] em condições simples e dupla em temperaturas entre 800°C e 900°C e foi observada uma maior oxidação dos aços em condição de atmosfera dupla e uma maior concentração de hidrogênio nos óxidos formados na mesma condição. Os autores sugerem que o hidrogênio dissolvido como próton no óxido aumenta a concentração de vacâncias, que conseqüentemente aumenta a difusão de íons metálicos no óxido.

Em outros trabalhos, entretanto, foi observada pouca ou nenhuma interferência da dupla atmosfera na corrosão em altas temperaturas de aços. Kurokawa *et al.* [19] estudaram o aço SUS430 (Fe-16Cr) exposto a atmosferas contendo ar de um lado e gás (H_2 - H_2O) do outro a 800°C com diferentes durações. As fases formadas no lado do ar e do gás foram Cr_2O_3 e MnCr_2O_4 com pequena concentração de FeCr_2O_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.* [20] também estudaram a permeabilidade do hidrogênio em Cr_2O_3 formado no aço SUS430 e observaram que o hidrogênio dissolvido na camada de Cr_2O_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 Cr_2O_3 .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Um aço ferrítico, P1, e um aço martensítico, P4, contendo diferentes teores de cromo, cobalto e carbono (Tabela I) foram selecionados para realizar ensaios em condições de atmosferas simples e duplas a 600°C por 1.000 h. As composições químicas dos aços foram escolhidas tendo como base aços comerciais utilizados em processos em altas temperaturas.

Tabela I. Composição química das amostras de aço % em massa

Amostras	Cr	Co	C
P1	12,3	1,03	0,01
P4	14,2	3,1	0,16

Nos ensaios em condição simples foi utilizado um gás semelhante ao gás de exaustão do processo *Oxyfuel* com 70% CO₂ – 1% SO₂ – 29% H₂O em porcentagem volumétrica. Nos ensaios em condição dupla foi utilizado o mesmo gás de um lado da amostra e do outro lado vapor d'água.

As amostras para os ensaios em condição duplas tem 3 mm de espessura e 20 mm de diâmetro. Nos ensaios em condição simples, 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 condição dupla foi projetado um equipamento especialmente para estes ensaios. O equipamento consiste em dois tubos de Al₂O₃ com flanges nas extremidades onde fica a amostra. A vedação é feita por anéis de ouro e os tubos são conectados com uma luva de aço inox (Figura 1). Os gases são 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 é parcialmente envolvido por um forno cilíndrico para atingir a temperatura desejada de 600°C.

Após os ensaios as superfícies das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). Após a análise das superfícies, as amostras foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas até uma dispersão de diamantes de 1 µm. A seção transversal das amostras cortadas foram analisadas por MEV, EDS e por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3 RESULTADOS

3.1 Aço P1

Em condição de atmosfera simples, foi observado no aço P1 a formação de uma camada fina de Cr₂O₃ com nódulos de óxido de ferro e FeCr₂O₄ distribuídos aleatoriamente pela amostra com formação de *whiskers* em toda superfície dos nódulos (Figura 2). Em algumas partes, estes nódulos se juntam formando uma camada uniforme de óxido. A análise da seção transversal por EDS mostrou que estes óxidos são formados por uma camada externa contendo magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃) e uma camada interna composta por espinélio (FeCr₂O₄). Os nódulos apresentam uma grande porosidade na camada de oxidação externa. Alguns contornos de grãos do metal próximos a estes nódulos apresentam maior oxidação que o interior dos grãos (Figura 3).

No ensaio em condição de atmosfera dupla, o lado em contato com o gás apresentou uma camada uniforme formada por FeCr₂O₄ na camada interna de óxido e magnetita e hematita na camada externa. A camada de magnetita apresentou muita porosidade e a superfície apresentou placas e *whiskers* (Figura 4).

3.2 Aço P4

A amostra P4, quando exposta a uma condição de atmosfera simples, apresentou uma fina camada de Cr₂O₃ com a formação de poucos nódulos de óxidos ricos em Fe (Figuras 5 e 6). No metal, próximo à interface com

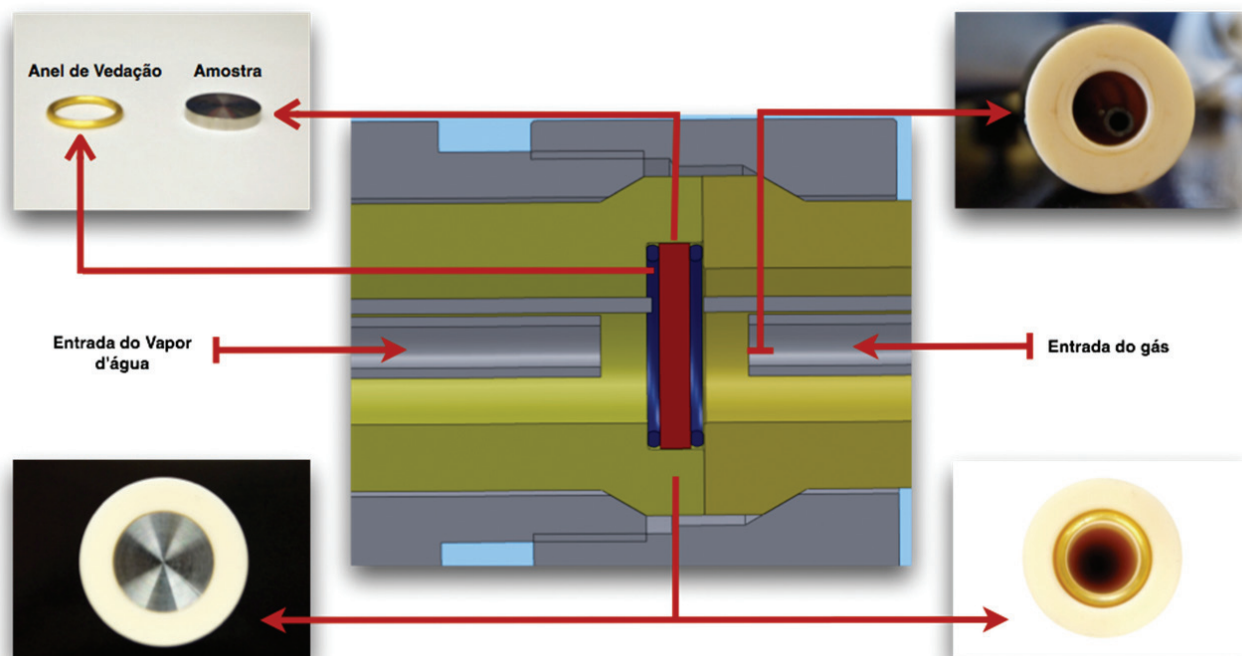


Figura 1. Esquema do forno para ensaios em condição dupla onde a amostra é exposta a uma atmosfera com composição química diferente em cada lado.

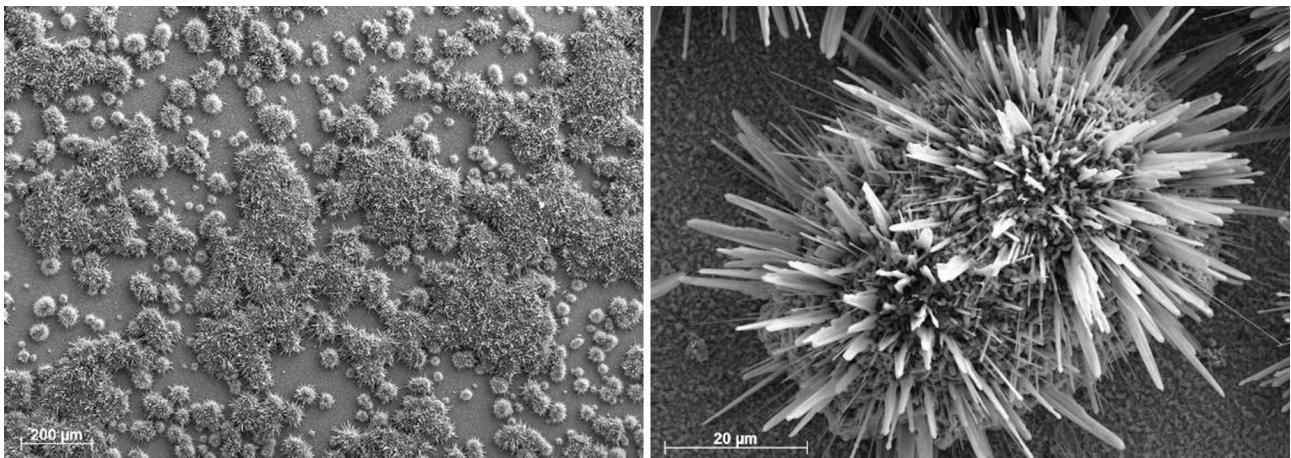


Figura 2. Superfície do aço PI exposto a uma condição de atmosfera simples com gás contendo 70%CO₂-1%SO₂-29%H₂O durante 1.000 h a 600°C mostrando a presença de nódulos ricos em Fe e com formação de whiskers. Entre os nódulos forma-se uma fina camada de Cr₂O₃.

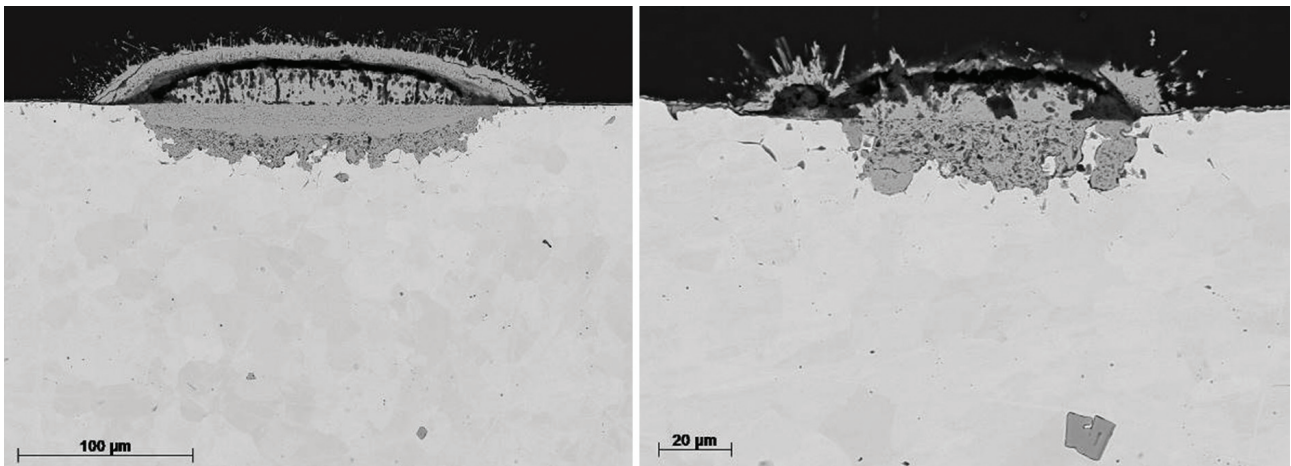


Figura 3. Seção transversal do aço PI exposto a uma condição de atmosfera simples com gás contendo 70%CO₂-1%SO₂-29%H₂O durante 1.000 h a 600°C. Os nódulos são formados na camada externa de magnetita e hematita, onde os whiskers se formam. A camada interna é formada pelo espinélio FeCr₂O₄.

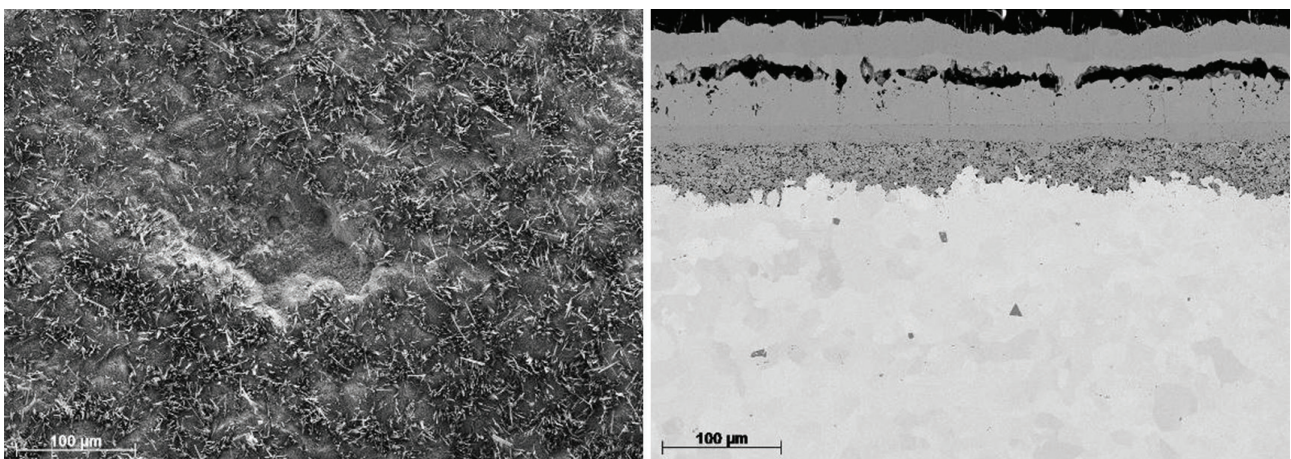


Figura 4. Superfície e seção transversal do aço PI exposto a uma condição de dupla atmosfera no lado gás contendo 70%CO₂-1%SO₂-29%H₂O durante 1.000 h a 600°C. Uma camada uniforme de óxido composto por hematita, magnetita e espinélio (FeCr₂O₄).

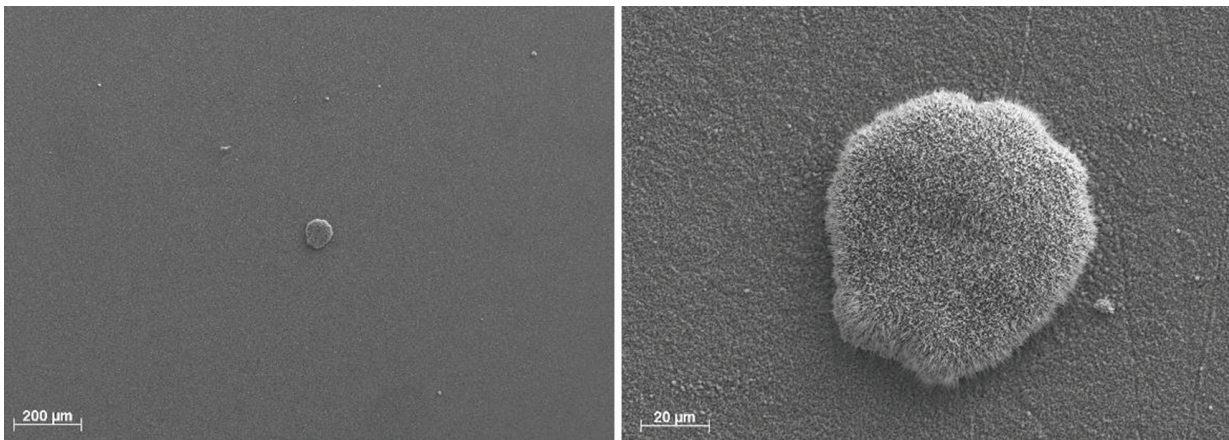


Figura 5. Superfície do aço P4 exposto a uma condição de atmosfera simples com gás contendo 70%CO₂-1%SO₂-29%H₂O durante 1.000 h a 600°C mostrando a presença de poucos nódulos ricos em Fe e com formação de whiskers. Entre os nódulos forma-se uma fina camada de Cr₂O₃.

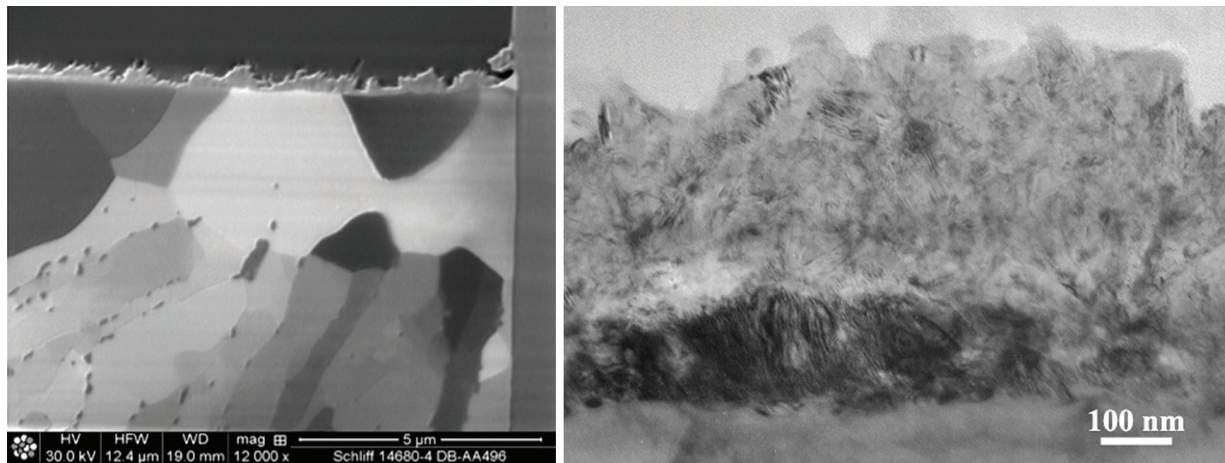


Figura 6. Corte transversal da amostra do aço P4 exposto a uma condição de atmosfera simples com gás contendo 70CO₂-1SO₂-29H₂O durante 1.000 h a 600°C. Do lado esquerdo a imagem de FIB mostra a dissolução dos carbonetos M₂₃C₆ e uma recristalização do metal próximo à interface com a camada de óxido. Do lado direito a imagem de MET mostra a camada de Cr₂O₃.

a camada de Cr₂O₃, houve a dissolução de carbonetos M₂₃C₆ e a recristalização dos aços formando novos grãos de ferrita.

Em condição de atmosfera dupla, o aço P4 apresentou uma camada uniforme de Cr₂O₃ com uma recristalização do metal próximo a interface com a camada de óxido. A espessura da camada recristalizada em condição dupla (Figura 7) foi maior que a camada recristalizada em condição simples.

4 DISCUSSÃO

Ao serem expostos às condições de atmosfera simples e dupla, os aços P1 e P4 apresentaram resultados diferentes em cada condição. No aço P1, houve a formação de uma camada uniforme de Cr₂O₃ e de vários nódulos formados por espinélio, magnetita e hematita em condição de atmosfera simples. Em atmosfera dupla, houve um acelerado processo de corrosão formando em

toda a amostra, uma camada de óxido espessa e uniforme composta pelas mesmas fases dos nódulos.

A amostra P4 apresentou a mesma camada uniforme de Cr₂O₃ nas duas condições, entretanto, em atmosfera dupla, houve uma maior dissolução de carbonetos M₂₃C₆ (Cr₂₃C₆) e um crescimento maior da camada recristalizada de ferrita. A dissolução dos carbonetos pode estar relacionada ao consumo de Cr para a formação da camada uniforme de Cr₂O₃ e sua estabilização, evitando o aumento da taxa de corrosão pela formação de nódulos ricos em óxidos de ferro. O diferente comportamento em corrosão dos aços P1 e P4 parece estar relacionado não somente ao aumento na concentração dos elementos de liga, mas à microestrutura dos aços. A dissolução de carbonetos no aço P4 parece ser o principal fator para a menor corrosão deste aço quando comparado ao aço P1.

A diferença no comportamento em corrosão dos aços expostos a condições simples e dupla indica que há influência do hidrogênio que difunde do lado onde há uma

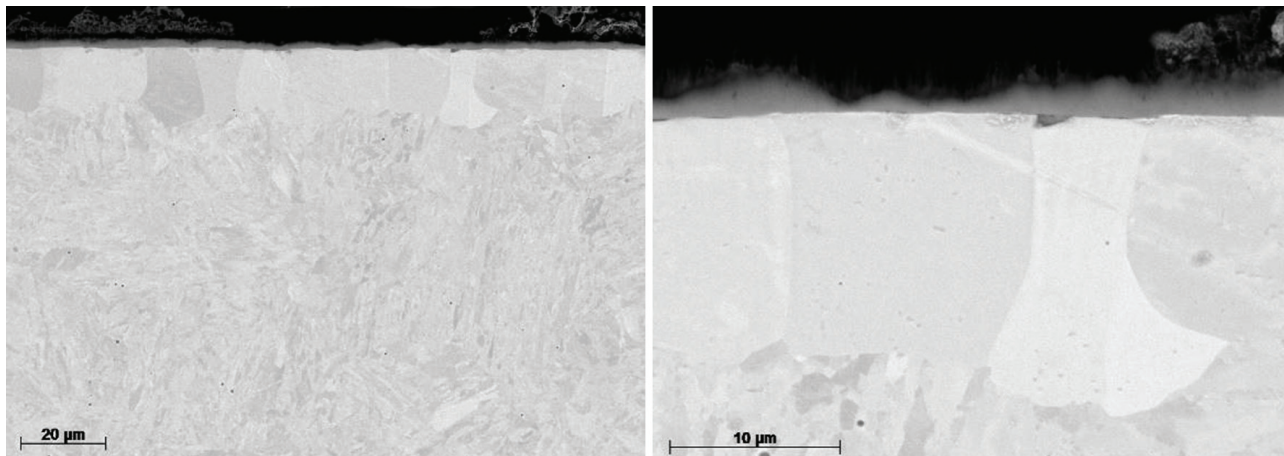


Figura 7. Corte transversal da amostra do aço P4 exposto a uma condição de atmosfera dupla com gás contendo 70CO_2 - 1SO_2 - $29\text{H}_2\text{O}$ durante 1.000 h a 600°C . A amostra apresentou a formação de uma camada contínua de Cr_2O_3 e recristalização do metal próximo à interface com a camada de óxido.

maior pressão parcial de hidrogênio para o lado onde a pressão parcial é menor. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Yang *et al.* [15-17] e por Skilbred e Haugsrud [18], que obtiveram em atmosfera dupla um resultado semelhante à adição de H_2O em atmosfera simples. A aceleração no processo de oxidação pode estar relacionada ao aumento de vacâncias causado pela dissolução de prótons no óxido, o que acelera a difusão do metal. Entretanto, estudos adicionais são necessários para que a corrosão em condição de atmosfera dupla seja melhor compreendida.

5 CONCLUSÃO

Os dois aços experimentais estudados apresentaram comportamentos distintos quando oxidados em condições de atmosfera simples e dupla. O aço ferrítico

P1, com menor teor de Cr, Co e C, teve a corrosão acelerada quando exposto a uma condição dupla formando uma camada espessa de óxido. O aço martensítico P4 apresentou uma mesma camada de Cr_2O_3 em condição simples e dupla, mas com maior dissolução de carbonetos.

Os resultados indicam que os ensaios feitos em condição de atmosfera dupla são importantes na seleção de materiais onde há um gradiente de hidrogênio, podendo alterar significativamente os resultados dos testes tradicionais em condição de atmosfera simples.

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. Valencia: IPCC; 2007.
- 2 US Environmental Protection Agency. Inventory Of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2009. Pennsylvania: US Environmental Protection Agency; 2011.
- 3 International Energy Agency. World Energy Outlook 2013 Factsheet. Paris: IEA; 2013.
- 4 International Energy Agency. Clean Energy: Progress Report. Paris: IEA; 2011.
- 5 International Energy Agency. World Energy Outlook 2007: China and India Insights. Paris: IEA; 2007.
- 6 US Department of Energy. 2011 Strategic plan. 2011 [acesso em 20 nov. 2013]. Disponível em: <http://www.doe.gov/downloads/2011-strategic-plan>.
- 7 Foy K. History and state-of-the-art of fuel fired zero emission power cycles. International Journal of Thermodynamics. 2006;9(2):37-63.
- 8 Vattenfall. Vattenfall & CCS - Carbon Capture and Storage Soon a Reality. Stockholm: Vattenfall; 2008.
- 9 Mu N, Jung K, Yanar N, Meier G, Pettit F, Holcomb G. Water vapor effects on the oxidation behavior of Fe-Cr and Ni-Cr alloys in atmospheres relevant to oxy-fuel combustion. Oxidation of Metals. 2012;78:221-237. <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-012-9302-x>

- 10 Pirón Abellán J, Olszewski T, Penkalla H, Meier G, Singheiser L, Quadackers W. Scale formation mechanisms of martensitic steels in high CO₂/H₂O-containing gases simulating oxyfuel environments. *Materials at High Temperatures*. 2009;26(1):63-72. <http://dx.doi.org/10.1179/096034009X438185>
- 11 Meier G, Jung K, Mu N, Yanar N, Pettit F, Pirón Abellán J, 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;74:319-40. <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-010-9215-5>
- 12 Gheno T, Monceau D, Yound DJ. Mechanism of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide. *Corrosion Science*. 2012;64:222-33.
- 13 Huenert D, Kranzmann A. Impact of oxyfuel atmospheres H₂O/CO₂/O₂ and H₂O/CO₂ on the oxidation of ferritic–martensitic and austenitic steels. *Corrosion Science*. 2011;53:2306-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.015>
- 14 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. <http://dx.doi.org/10.1179/mht.2003.010>
- 15 Yang Z, Walker M, Singh P, Stevenson J, Norby T. Oxidation behavior of ferritic stainless steels under SOFC interconnect exposure conditions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151(12):B669-B678. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1810393>
- 16 Yang Z, Xia G-G, Walker M, Wang C-M, Stevenson J, Singh P. High temperature oxidation/corrosion behavior of metals and alloys under hydrogen gradient. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:3770-77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.056>
- 17 Yang Z, Xia G, Singh P, Stevenson J. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2005.03.019>
- 18 Skilbred AWB, Haugsrud R. The effect of dual atmosphere conditions on the corrosion of Sandvik Sanergy HT. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:8095-8101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.096>
- 19 Kurokawa H, Kawamura K, Maruyama T. Oxidation behavior of Fe-16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient. *Solid State Ionics*. 2004;168:13-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.008>
- 20 Tanaka M, Ueda M, Kawamura K, Maruyama T. 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(4):638-44. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.638>

Recebido em: 30/11/2013

Aceito em: 07/04/2014