

**ESTUDO DA CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS NA
SUPERLIGA DE NÍQUEL IN738LC POR CINZA DE CELULIGNINA
PROVENIENTE DO LIXO ORGÂNICO**

ALEXANDER EDUARDO CAYTUERO VILLEGAS

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO – 2012**

**ESTUDO DA CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS NA SUPERLIGA DE
NÍQUEL IN738LC POR CINZA DE CELULIGNINA PROVENIENTE DO LIXO
ORGÂNICO**

ALEXANDER EDUARDO CAYTUERO VILLEGAS

**Tese de doutorado apresentada ao
Centro de Ciência e Tecnologia
(CCT) da Universidade Estadual do
Norte Fluminense Darcy Ribeiro
(UENF), como cumprimento de parte
das exigências para a obtenção do
título de doutor em Engenharia e
Ciência dos Materiais.**

Orientador: Professor Ruben Rosenthal, PhD

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

57/2012

Caytuero, Alexander Eduardo Villegas

Estudo da corrosão em altas temperaturas na super liga de níquel IN738LC por cinza de celulignina proveniente do lixo orgânico / Alexander Eduardo Villegas Caytuero. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xxvii, 214 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2012.

Orientador: Ruben Rosenthal.

Área de concentração: Metalurgia física.

Bibliografia: f. 204-210.

1. BIOMASSA 2. CELULIGNINA 3. OXIDAÇÃO 4. IN738LC 5. TURBINA A GÁS 6. CORROSÃO A QUENTE I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.11223

**ESTUDO DA CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS NA
SUPERLIGA DE NÍQUEL IN738LC POR CINZA DE CELULIGNINA
PROVENIENTE DO LIXO ORGÂNICO**

ALEXANDER EDUARDO CAYTUERO VILLEGAS

**Tese de doutorado apresentada ao
Centro de Ciência e Tecnologia
(CCT) da Universidade Estadual do
Norte Fluminense Darcy Ribeiro
(UENF), como cumprimento de parte
das exigências para a obtenção do
título de doutor em Engenharia e
Ciência dos Materiais.**

Aprovada em 16 de Julho de 2012

Comissão Examinadora:

Prof. Carlos Henrique Fernando Gomes, D. Sc – IFF- RJ

Prof. Herval Ramos Paes Junior, D. Sc. – LAMAV-UENF

Prof. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova, D. Sc. – LAMAV-UENF

Prof. Rosane da Silva Toledo Manhães, D. Sc. – LCFIS-UENF

Prof. Ruben Rosenthal, PhD. – LAMAV-UENF –
Orientador

Dedico este trabalho:

À minha esposa, Maria Elena, pela compreensão e paciência e por estar sempre ao meu lado.

À minha mãe e ao meu pai (*in memoriam*).

AGRADECIMENTO

- A Deus, por me permitir chegar até aqui.
- Ao meu pai (*in memoriam*), pelo incentivo recebido durante toda minha vida escolar, e por ter provocado em mim o desejo de tornar-me um profissional.
- Ao meu orientador prof. Dr. Ruben Rosenthal, pelo convite para fazer um doutorado aqui na UENF e apoio recebido nesses 5 anos.
- A minha ex- orientadora Elisa Baggio Saitovitch, pela compreensão, ajuda e confiança que depositou em mim, até nos momentos difíceis da minha vida pessoal.
- Aos meus grandes amigos, Dalber, Mariela, Norma, Erika, Claudia e dona Elbia que compartilharam comigo muitos momentos, tanto bons quanto ruins.
- A minha amiga Shirlene e aos colegas de trabalho do LAMAV que ajudaram na minha tese.
- Aos meus grandes amigos da pensão Maycon e Edgar.
- A uma amiga muito especial Cassia (*in memoriam*), uma pessoa tão boa que perdi já faz 3 anos.
- Ao Professor Carlos Henrique Gomes que contribuiu com a metodologia (teórica e prática) adotada no presente trabalho.
- Aos professores, técnicos e todo o pessoal que trabalha aqui no LAMAV e CCT.
- Ao CNPQ, pelo apoio financeiro do projeto e CAPES pela bolsa recebida.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	<i>xi</i>
LISTA DE FIGURAS.....	<i>xiii</i>
LISTA DE SIGLAS.....	<i>xxv</i>
RESUMO	<i>xxvi</i>
ABSTRACT.....	<i>xxvii</i>
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – ASPECTOS GERAIS.....	1
1.2 – OBJETIVOS.....	4
1.3 – JUSTIFICATIVAS.....	4
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 – INTRODUÇÃO	6
2.2 – BIOMASSA PARA A GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	8
2.2.1 – BIOMASSA - ENERGIA RENOVÁVEL	8
2.2.2 – FORMAS DE CONVERSÃO DA ENERGIA DA BIOMASSA	9
2.2.2.1 – PROCESSO DE COMBUSTÃO DIRETA.....	10
2.2.2.2 – GASEIFICAÇÃO.....	10
2.2.2.3 – OXIDAÇÃO PARCIAL	10
2.2.2.4 – PRÉ-HIDRÓLISE: OBTENÇÃO DA <i>CELULIGNINA</i>	11
2.2.3 – FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS PELA QUEIMA DE BIOMASSA SÓLIDA.....	12
2.2.4 – GASEIFICAÇÃO DA <i>CELULIGNINA</i>	17
2.2.5 – EFEITO DOS METAIS ALCALINOS, ENXOFRE E CLORO NO SINGÁS	18
2.3 – SUPERLIGAS	19
2.3.1 – INTRODUÇÃO.....	19
2.3.2 – MICROESTRUTURAS DAS SUPERLIGAS	19
2.3.3 – SUPERLIGA IN738LC.....	20
2.4 – OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS	21

2.4.1 – INTRODUÇÃO.....	21
2.4.2 – CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS	21
2.4.3 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DO OXIGÊNIO NA FORMAÇÃO DOS ÓXIDOS	21
2.4.4 – MECANISMO DE OXIDAÇÃO.....	24
2.4.4.1 – MECANISMO DE TRANSPORTE EM ÓXIDOS COM ALTA ESTEQUIOMETRIA	25
2.4.4.2 – MECANISMOS DE TRANSPORTE EM ÓXIDOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS	25
2.4.5 – RELAÇÃO DE PILLING-BEDWORTH.....	26
2.4.6 – CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS	27
2.5 – OXIDAÇÃO DE METAIS PUROS	32
2.6 – OXIDAÇÃO DAS LIGAS	36
2.6.1 – FATORES QUE AFETAM A FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO.....	37
2.6.2 – ÓXIDOS PROTETORES DE ALUMÍNIO E CROMO.....	38
2.6.3 – SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL: LIGAS Ni-Cr-Al.....	39
2.6.4 – LEIS CINÉTICAS DA OXIDAÇÃO DE ALGUMAS SUPERLIGAS DE NIQUEL	41
2.7 – CORROSÃO A QUENTE.....	43
2.7.1 – INTRODUÇÃO.....	43
2.7.2 – ESTÁGIO DE INICIAÇÃO OU INCUBAÇÃO	44
2.7.3 – ESTÁGIO DE PROPAGAÇÃO	45
2.7.3.1 – PROPAGAÇÃO ENVOLVENDO REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO (<i>FLUXING</i>)	45
2.7.3.2 – PROPAGAÇÃO ENVOLVENDO UM COMPONENTE DO DEPÓSITO (SULFETAÇÃO).....	53
2.7.4 – TIPOS DE CORROSÃO A QUENTE	55
2.7.4.1 – CORROSÃO A QUENTE DO TIPO I.....	55
2.7.4.2 – CORROSÃO A QUENTE TIPO II	57
2.8 – CORROSÃO A QUENTE EM TURBINAS A GÁS.....	58
2.9 – CORROSÃO A QUENTE E/OU OXIDAÇÃO POR COMBUSTÍVEL DE BIOMASSA 	59
2.10 – OXIDAÇÃO E CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC E OUTROS TIPOS DE LIGA.....	60
2.11 – TESTES DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO A QUENTE.....	63
2.11.1 – PARÂMETROS DE ENSAIOS.....	63
2.11.2 – TIPOS DE ENSAIOS.....	64

2.11.2.1 – TESTE EM CADINHO	64
2.11.2.2 – TESTE COM RECOBRIMENTO DE SAL	65
2.11.2.3 – TESTE EM QUEIMADOR DE BANCADA	65
2.12 – PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO	65
2.12.1 – VARIAÇÃO DE MASSA	65
2.12.2 – PENETRAÇÃO DO ATAQUE	66
2.13 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	68
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.2 – MATERIAIS	71
3.2.1 – SUPERLIGA	71
3.2.2 – CINZAS LO E LONK	71
3.2.3 – EQUIPAMENTOS	72
3.2.3.1 – FORNO TUBULAR	72
3.2.3.2 – BALANÇA DE PRECISÃO	72
3.2.3.3 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS X	72
3.2.3.4 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – EDS/MEV	73
3.3 – MÉTODOS	73
3.3.1 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE VITRIFICAÇÃO DAS CINZAS LO E LONK	73
3.3.2 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS	74
3.3.2.1 – ACABAMENTO DE SUPERFÍCIE	74
3.3.2.2 – RECOBRIMENTO DE CINZA SOBRE OS CORPOS DE PROVA	75
3.3.3 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS	76
3.3.3.1 – TEMPOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS	76
3.3.3.2 – TEMPERATURA DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS	76
3.4 – AVALIAÇÃO DA SUPERLIGA APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO/OXIDAÇÃO	77
3.4.1 – VARIAÇÃO DE MASSA	77
3.4.2 – CARATERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	77
3.4.2.1 – SUPERFÍCIE EXTERNA	77
3.4.2.2 – SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO INTERNA)	78
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1 – ANÁLISE DAS CINZAS	80
4.1.1 – ANÁLISE DAS CINZAS LO E LONK ANTES DOS ENSAIOS DE CORROSÃO	81

4.1.2 – ANÁLISE DA CINZA LONK APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO	90
4.2 – CARACTERIZAÇÃO DA SUPERLIGA IN738LC ANTES DE SER SUBMETIDA AOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO E CORROSÃO	96
4.3 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS OS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO NA TEMPERATURA DE 900°C, POR 300H	99
4.3.1– MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA	99
4.3.2– ANÁLISE DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 900°C, POR 300 HORAS.....	100
4.4 – ANÁLISES DA LIGA IN738LC APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO COM CINZA LO NA TEMPERATURA DE 900°C, POR 300H.....	103
4.4.1 – CARATERIZAÇÃO MACROGRÁFICA DA LIGA IN738LC SUBMETIDA AOS TESTES DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 900°C.....	103
4.4.2 – MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA.....	104
4.5 – ANÁLISES DA LIGA IN738LC COM CINZA LONK APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO.....	110
4.5.1 – VARIAÇÃO DE MASSA DA SUPERLIGA IN738LC	110
4.5.2 – CINÉTICA DE OXIDAÇÃO	114
4.5.3 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO COM CINZA LONK NA TEMPERATURA DE 700 E 900°C.....	116
4.5.3.1 – CARATERIZAÇÃO MACROGRÁFICA DA LIGA IN738LC SUBMETIDA AOS TESTES DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 700°C E 900°C	116
4.5.3.2 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 700°C.....	121
4.5.3.2.1 – MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA.....	121
4.5.3.2.2 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 700°C, POR 300 HORAS.....	122
4.5.3.2.3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 700°C, POR 600 HORAS.....	130
4.5.3.2.4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 700°C, POR 1000 HORAS.....	134
4.5.3.2.5 – AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS A 700°C.....	137
4.5.3.3 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 900°C.....	139

4.5.3.3.1 – MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA.....	139
4.5.3.3.2 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 900°C, POR 50 HORAS.....	141
4.5.3.3.3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 900°C, POR 100 HORAS.....	148
4.5.3.3.4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC COM CINZA LONK A 900°C, POR 300 HORAS.....	154
4.5.3.3.5 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC COM CINZA LONK A 900°C, POR 600 HORAS.....	168
4.5.3.3.6 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC COM CINZA LONK A 900°C, POR 1000 HORAS.....	177
4.5.3.3.7 – AVALIAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	195
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	200
CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	203
CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA.....	204
APÊNDICE A – JUSTIFICATIVA DA DENSIDADE DE DEPÓSITO DE CINZA	211
ANEXO A – TEMPERATURA DE FUSÃO DE POTENCIAIS MINERAIS DE BAIXO PONTO DE FUSÃO ENCONTRADO EM BIOMASSA.....	213
ANEXO B – VALORES DE ENERGIA DOS RAIOS X CARATERISTICOS	214

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química das cinzas de alguns biocombustíveis.	14
Tabela 2 – Limites desejáveis para aplicação do gás em motores e turbinas a gás. Adaptado de Gurgel (Gurgel, 2008).	18
Tabela 3 – Composição nominal (% em massa) de algumas ligas de níquel.	20
Tabela 4 - Composição química elementar (%m/m) de superligas de níquel estudadas em ensaios de oxidação por diversos pesquisadores, todas com composição complementar de níquel (balanço). As ligas foram numeradas para facilitar citações no texto.	42
Tabela 5 - Composição química das amostras da liga IN738LC (catálogo do fabricante, % em peso).	71
Tabela 6 - Composição química da cinza LO antes dos ensaios de corrosão determinada por: (*) EDS/MEV e (**) por fluorescência de raios X.	82
Tabela 7 – Teor de metais alcalinos e vanádio na cinza LO, determinado pela técnica de Absorção Atômica por chama	82
Tabela 8 - Estruturas identificadas como presentes na cinza LO para diferentes temperaturas.	89
Tabela 9 - Estruturas identificadas por DRX na Cinza LONK após os ensaios de corrosão a quente.	91
Tabela 10 - Dados de variação de massa da superliga de níquel IN738LC (triplicatas) submetidas a ensaio de corrosão por cinza LONK, a 700°C.	111

Tabela 11 - Dados de variação de massa da superliga de níquel IN 738LC (triplicatas) submetidas a ensaio de (a) oxidação pura (ao ar) e de (b) corrosão por cinza LONK, a 900°C.	111
Tabela 12 - Principais compostos identificados, por difração de raios X, como presentes na superliga IN738LC após ensaios de corrosão com cinza LONK.	138
Tabela 13- Caracterização microestrutural da superliga IN738LC por EDS/MEV após ensaios de corrosão com cinza LONK, para 700°C.	139
Tabela 14 - Principais substâncias identificadas, por difração de raios X, como presentes entre os produtos da corrosão por cinza LONK na superliga IN738LC.	196
Tabela 15 – Caracterização microestrutural da superliga por EDS/MEV após ensaios de corrosão com cinza LONK.....	199

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte – 2010 (MME, 2011).....	6
Figura 2 - Emissões de CO ₂ (ANEEL, 2009).	7
Figura 3 - Fontes da Biomassa (Energia, 2012).....	8
Figura 4 – Alternativas tecnológicas para a geração de eletricidade a partir da Biomassa (Gomes, 2002).....	9
Figura 5 – Esquema da hidrólise completa da biomassa em dois estágios. Figura adaptada de Gomes (Gomes, 2002).	12
Figura 6 – Diagrama de fases: (a) K ₂ O-SiO ₂ ; (b) Na ₂ O-SiO ₂ . Figura adaptada de Marcondes (Marcondes, 2002).....	15
Figura 7 - Intensidade normalizada em relação ao estado cristalino em função da temperatura de vitrificação das cinzas de celulignina (Marcondes, 2002).	17
Figura 8 – Diagrama de Ellingham-Richardson, mostrando a energia livre de Gibbs com a temperatura para diferentes óxidos (Cervenka, 2002; Lai, 2007). .	23
Figura 9 – Mecanismos de crescimento da camada de óxido. (a) Crescimento do óxido na interface óxido gás (difusão de cátions) e (b) Crescimento do óxido na interface metal óxido (difusão de ânions) (Birks, 2006).	25
Figura 10 – Modelo simplificado de oxidação controlada por difusão, adaptada do Birks (2006).	26
Figura 11 – Representação esquemática das leis cinéticas de oxidação (Perez, 2004).....	32
Figura 12 – Diagrama esquemático do crescimento do óxido Cr ₂ O ₃ sobre cromo, combinado com a volatilização do óxido CrO ₃ (Birks et al., 2006).....	33
Figura 13 – Variação da espessura da camada de óxido em função do tempo para a oxidação do cromo (Cr). A linha pontilhada corresponde ao crescimento	

da camada de óxido seguindo a cinética de oxidação parabólica (Birk et al,2006).	35
Figura 14 – Efeito dos elementos de liga na constante parabólica (K_p) para oxidação do níquel a 900°C (Shreir, 1965).	38
Figura 15 - Diagrama mostrando os tipos de camada contínua formada, para várias superligas de níquel, a cerca de 1100°C (Pettit e Meier, 1984).	40
Figura 16 – Curvas de variação de massa em função do tempo para diferentes superligas de níquel ensaiadas em testes de oxidação em ar, em temperaturas entre 900°C e 1000°C (Pfennig e Fedelich, 2008). A composição química de cada uma das ligas está na Tabela 4.	43
Figura 17 – Efeito da corrosão em uma palheta de turbina (Bernstein, 2006).	44
Figura 18 – Diagrama da seção transversal de uma liga no período de incubação. .	45
Figura 19 – Diagrama de estabilidade do sistema Na-O-S a 900°C (Park e Rapp, 1986), (adaptado de Gomes (2009)).	48
Figura 20- Solubilidade do níquel em Na ₂ SO ₄ à temperatura de 927°C como função da basicidade a_{Na_2O} . Valor mínimo do $\log a_{Na_2O} = -10,3$. Para altos valores de a_{Na_2O} , o Ni dissolve-se como NiO ₂ ⁻ , e, para baixos valores, dissolve-se como Ni ²⁺ (Kanna, 2002).	50
Figura 21 – Variação de massa com o ataque por corrosão a quente do revestimento Co-Cr-Al-Y usando depósitos de 1mg/cm ² de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄) e mistura de gases SO ₂ -O ₂ (Birks et al., 2006).	52
Figura 22 – Diagramas de fase mostrando o eutético do sistema: NiSO ₄ - Na ₂ SO ₄ , (Birks et al., 2006).	53
Figura 23 - Diagramas de estabilidade de fases do (a) Cr ₂ O ₃ e (b) Al ₂ O ₃ , a 900°C (1173K), na região de estabilidade do Na ₂ SO ₄ (Khanna, 2002).	54
Figura 24 - Corrosão do níquel, com e sem a presença de Na ₂ SO ₄ em 1 atm. Atmosfera de O ₂ + 4% SO ₂ a temperatura de 900°C (Khanna, 2002). ...	56
Figura 25 - Corrosão do níquel a 700°C, com depósito de Na ₂ SO ₄ (2,5 mg/cm ²). Atmosfera O ₂ + 4% SO ₂ ; para diferentes pressões de gás (Khanna, 2002).	58
Figura 26 - Curvas de variação de massa (oxidação cinética) da superliga IN 738 revestida com KCl / K ₂ CO ₃ , a 900°C. (Misbahul Amin, 2003).	60

Figura 27 – Esquema mostrando medidas de espessuras da penetração da corrosão (ASTM, 1991).	67
Figura 28 – Diagrama mostrando a metrologia da corrosão (Nicholls e Smith, 1994).	68
Figura 29 - Fluxograma do procedimento experimental mostrando a sequência das etapas que foram executadas no trabalho atual.	70
Figura 30 – Esquema de eletrodeposição de níquel nas amostras.	79
Figura 31 – Espectro de energia obtido pela microanálise por EDS no MEV da cinza LO antes dos ensaios de corrosão.	81
Figura 32 – Difratoograma da cinza, obtido pela combustão da celulignina produzida por pré-hidrólise ácida de lixo orgânico urbano (LO), antes de ser submetida a ensaios de corrosão.	85
Figura 33- Difratoogramas da cinza (LO) para diferentes temperaturas por 3 horas. (A) 700°C, (B) 950°C e (C) 1200°C.	86
Figura 34 - Difratoogramas da cinza (LO) mostrando a evolução de apenas o pico principal da sílica (quartzo) com tratamento térmico, após 3 horas.	87
Figura 35 – Gráfico de Intensidade integrada do pico principal de difração de raios X do óxido de silício e do sulfato de cálcio da cinza (A) em função da temperatura. Intensidade integrada($y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$)	88
Figura 36 - Difração de raios X da mistura da cinza LO com os sulfatos (Na ₂ SO ₄ e K ₂ SO ₄) adicionados.	90
Figura 37 - Difratoogramas da cinza LONK após ensaios de corrosão com a liga IN738LC a 700°C: (A)1000h; (B)600h e (C) 300h.	92
Figura 38 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 50h.	94
Figura 39 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 100h.	94
Figura 40 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 300h.	95
Figura 41 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 600h.	95
Figura 42 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 1000h.	96

Figura 43 - Micrografia mostrando o aspecto do acabamento da superfície após retífica antes de ser submetida aos ensaios de oxidação e corrosão (MEV).	97
Figura 44 - Espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia da superliga IN738LC.....	97
Figura 45 – (a) Micrografia mostrando o local onde foram feitas a análise em ponto por EDS/SEM na superfície da liga IN738LC; (b) análise por EDS da região da matriz; (c) análise por EDS de uma partícula de carboneto primário.....	98
Figura 46 - Difratoograma da superfície da superliga IN738LC antes de ser submetida a ensaio de oxidação pura ou de corrosão com depósito de cinza LO/LONK.....	99
Figura 47 – Micrografias mostrando aspectos gerais da superfície (lateral) da superliga IN738LC submetida a ensaios de oxidação a 900°C.....	100
Figura 48 - Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de oxidação a 900°C, por 1000h, (a) micrografia, (b) mapas de distribuição dos elementos O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Ta, (h) Co e (i) Nb.....	101
Figura 49 - Difratoogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de oxidação pura, a 900°C por 1000h.....	102
Figura 50 – Macrografias das superligas IN738LC após ensaios de corrosão com cinza LO por 300h a 900°C.	104
Figura 51 - Micrografias obtidas por MEV mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 300h com cinza LO.....	105
Figura 52 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.....	106
Figura 53 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, e (g) Co.....	107

Figura 54 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda de seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual.	108
Figura 55 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual.	108
Figura 56 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual.	109
Figura 57 - Difratoograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LO a 900°C, durante 300h.	109
Figura 58.- Curvas de variação de massa (média aritmética de três amostras) com tempo de ensaio para a liga IN738LC, submetidas a ensaio de corrosão com cinza na temperatura de 700°C e 900°C.	112
Figura 59 – Gráfico logarítmico da variação de massa por unidade de área em função da temperatura, Equação 2.28.	114
Figura 60- Superliga IN738LC após os ensaios de corrosão com cinza LONK na temperatura de 700°C: (a), (c) e (e) 300h ; (b), (d) e (f) 600h.	117
Figura 61 – Superligas IN738LC depois dos ensaios de corrosão, LONK 1000h a 700°C.	118
Figura 62 - Fotos das superligas IN738LC após ensaios de corrosão: (a) e (c) com LONK por 50h a 900°C; (b) e (d) com LONK por 100h a 900°C.	119
Figura 63 – Macrografias das superligas IN738LC após ensaios de corrosão: (a),(c) e (e) com cinza LONK por 300h a 900°C; (b), (d) e (f) com cinza LONK por 600h a 900°C.	120
Figura 64 – Macrografias da liga IN738LC após ensaios de corrosão com cinza LONK a 900°C por 1000h.....	121
Figura 65 - Micrografias (a-f) mostrando aspectos gerais da superfície lateral da superliga IN 738LC submetida a ensaios de corrosão a 700°C.	122
Figura 66 – (a) Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 300h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Co, (i) Si, (j) Ca, (k) Na e (l) K.	125
Figura 67 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de	

corrosão a 700°C, por 300h. (R): região correspondente ao revestimento de níquel eletrodepositado; e (M): região da matriz.	126
Figura 68 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste corrosão a 700°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, e (g) Co.	127
Figura 69 – (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiado em teste corrosão a 700°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos: (c) Al, (d) O, (e) Cr, (f) Ti e (g) Ni.	128
Figura 70 - Análise em linha dos elementos: alumínio (Al), cromo (Cr), oxigênio (O) e titânio (Ti).	129
Figura 71 - Difrátogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 700°C durante 300h.	130
Figura 72 – (a) Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 600h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.	131
Figura 73- Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 600h.	132
Figura 74 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste corrosão a 700°C, por 600h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.	133
Figura 75 - Difrátogramas da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 700°C durante 600h.	134
Figura 76 – Micrografias por MEV mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiado em teste de corrosão a 700°C, por 1000h.	135
Figura 77 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, e (g) Co.	136

Figura 78 - Difractogramas da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 700°C durante 1000h.	137
Figura 79 - Micrografias (a-j) mostrando aspectos gerais das superfícies (lateral) da superliga IN738LC submetidas a ensaios de corrosão a 900°C com cinza LONK, em diferentes tempos de exposição.	141
Figura 80 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h.	142
Figura 81 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.	143
Figura 82 – (a) Micrografia mostrando o local onde foi feita a análise em ponto por EDS/MEV na seção transversal da Figura 81(a) e (b) Resultado da análise em ponto.	144
Figura 83 - Micrografia mostrando o local onde foi feita a análise em ponto por EDS/SEM na seção transversal da liga IN738LC submetida a ensaio de corrosão a 900°C, por 50h.	145
Figura 84- (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h; mapas de distribuição dos elementos; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.	146
Figura 85 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h, mostrando onde foi realizada a análise em linha da concentração de: (a) Oxigênio (O) e (b) Enxofre (S).	147
Figura 86 - Difractograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 50h.	148
Figura 87 - Micrografias obtidas por MEV mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 100h.	149
Figura 88 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 100h; mapas de distribuição dos elementos; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.	150

Figura 89 – Reprodução ampliada de uma região da micrografia obtida na Figura 87(d) e espectro EDS/MEV da análise pontual indicando formação de sulfetos.	151
Figura 90 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 100h; mapas de distribuição dos elementos; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.	152
Figura 91 – Reprodução ampliada de uma região da micrografia da Figura 90 (a) e espectro EDS de dois pontos.	153
Figura 92 – Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste corrosão com cinza LONK a 900°C, por 100h, mostrando onde foi realizada a análise em linha da concentração de alumínio (linha Azul).....	153
Figura 93 - Difractogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 100h.	154
Figura 94 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 300h.....	155
Figura 95- Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 300h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Ca e (i) Si.	156
Figura 96 – (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão da cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise de área (quadro branco); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (quadro branco).....	157
Figura 97 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co, (h) Ca e (i) Si.....	159
Figura 98 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co, (h) Ca e (i) Si.....	162

Figura 99 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 3) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) Ca.....	164
Figura 100 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1, pt2, pt3); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1, pt2, pt3).....	165
Figura 101 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1, pt2, pt3 e pt4); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1, pt2, pt3 e pt4).....	166
Figura 102 - a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) curvas de variação de concentração dos elementos: Al, Ti, Cr, Co e Ni e (c) Perfil de profundidade da concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos.....	167
Figura 103 - Difractograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK a 900°C durante 300h.	168
Figura 104 – Micrografias obtidas por MEV mostrando a seção transversal da liga após ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 600h.	170
Figura 105 - Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 600h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Co e (i) Si.....	171
Figura 106 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 600h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) Ca.	172
Figura 107 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a	

900°C, por 600h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) Ca.....	174
Figura 108 - Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 600h, mostrando onde foi realizada a análise química pontual (pt1); (b) espectro de energia obtido por EDS (pt1).....	175
Figura 109 – (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 600h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1); (b) espectro de energia EDS (pt1).....	175
Figura 110 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 600h mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) espectro de energia e (c) curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos: Al, O, S, Ti, Cr, Co, Ni.....	176
Figura 111 - Difratoograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 600h.	177
Figura 112 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal de um dos corpos de prova ensaiado em teste de corrosão a 900°C, por 1000h.....	179
Figura 113 - Micrografia da superfície de um da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Ca, (i) Si, (j) Na e (g) K.....	180
Figura 114 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co, (h) Ca e (i) Ta.	182
Figura 115 - (a) Micrografia obtida da Figura 116(b); mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.....	183
Figura 116 – (a,b) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1); (c) espectro de energia (20keV), x2000, obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1).....	184

Figura 117 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.....	186
Figura 118-(a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 1000h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1);	187
Figura 119 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 3) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.....	188
Figura 120 - (a) Micrografia obtida de uma região interna próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; (b) análise pontual pt1; (c) análise pontual pt2.	189
Figura 121 - (a) Micrografia obtida de uma região interna próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; (b) análise pontual pt1; (c) análise pontual pt2.	190
Figura 122 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal de uma liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h, mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) espectro de energia e; curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos: Al, O, S, Ti, Cr, Co e Ni. (c) Curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos.	191
Figura 123 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 4) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (g) S e (f) Co.....	193
Figura 124 - Micrografia obtida de uma região interna próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h e análise por ponto de três regiões diferentes.....	194
Figura 125 - Difractogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 1000h.	195

Figura 126 – Morfologia típica dos produtos de corrosão a 700°C.	201
Figura 127 - Morfologia típica dos produtos de corrosão a 900°C.	202

LISTA DE SIGLAS

AAS	fluorescência e absorção atômica
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BEM	Biomassa-Energia-Materials
CBB	Centro de Biociências e Biotecnologia
CP	Corpo de prova
CC	Solidificação convencional
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
CVD	Engenharia
DS	Deposição química a vapor.
DRX	Solidificação direcional
EDS	Difração de Raios X
HTHC	Espectroscopia por dispersão de energia
LTHC	Corrosão a quente em alta temperatura
LAMAV	Corrosão a quente em baixa temperatura
LO	Laboratório de materiais Avançados
LONK	Lixo orgânico
MME	Lixo orgânico com sulfato de sódio e sulfato de potássio.
OIE	Ministério de Minas e Energia
OECD	Oferta Interna de Energia
PDF	Organização para a Cooperação e de Desenvolvimento Econômico JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (atualmente ICDD – International Center for Diffraction Data). Órgão responsável pela coleção de padrões de difrações de raios X por pó ou PDFs (Powder Diffraction File)
PROBEM	Programa de Biomassa, Energia e Materiais
PVD	Deposição física a vapor
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SIMS	Espectroscopia de massa de íons secundários
SC	Solidificação monocristalina
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons
XRF	Fluorescência de raios X
WDS	Espectroscopia por dispersão de comprimento de onda

RESUMO

CAYTUERO, Alexander Eduardo Villegas (2012) Estudo da corrosão em altas temperaturas na superliga de níquel IN738LC por cinza de celulignina proveniente do lixo orgânico. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF/CCT/LAMAV.

A corrosão a quente é um dos principais problemas que acometem turbinas que operam em altas temperaturas seja com combustíveis fósseis ou de biomassa. Os principais agentes causadores desse tipo de corrosão estão presentes nos resíduos do combustível utilizado e na atmosfera. Na tentativa de utilizar combustíveis sustentáveis de biomassa com menor risco de promoverem corrosão, a *celulignina* obtida do lixo orgânico e o singás de biomassa podem se apresentar como alternativas viáveis. A literatura ainda é escassa a respeito deste tipo de conhecimento. Nesse sentido, o objetivo original deste trabalho foi estudar o efeito do singás e da cinza de lixo orgânico sobre a superliga IN738LC. Para o estudo com simulação de combustão de singás, foi construído na UENF um queimador de bancada "Burner Rig". Entretanto, devido a problemas técnicos o estudo do singás não foi concretizado. Para o estudo com as cinzas de *celulignina* do lixo orgânico, um depósito desta mistura com adição de sulfatos, foi adicionado sobre a superliga, e com posterior aquecimento de 700°C e 900°C de 50 a 1000h. A caracterização microestrutural de corrosão da superfície e seção transversal foi feita por MEV e EDS/MEV e DRX. Para os testes de corrosão com a cinza com adição de sulfato na temperatura de 700°C, não foi possível determinar o comportamento cinético relativo à variação de massa. A caracterização dos produtos de oxidação e corrosão indicam presença de NiTiO₃, Cr₂O₃, NiO e TiO₂. Para a temperatura de 900°C, foi observado um aumento contínuo de massa, e os produtos presentes foram: NiTiO₃, NiO, Cr₂O₃, Ca₃Al₂O₆, NiCrFeO₄, FeCr₂O₄, Fe₂O₃ e CoCr₂O₄, formando a camada externa, além do Al₂O₃ nos contornos de grão e sulfetos de morfologia globular na camada interna. A análise dos resultados permite concluir que os depósitos de cinza com adição de sulfatos produziram morfologias típicas da corrosão a quente.

Palavras-chave: biomassa, *celulignina*, corrosão a quente, oxidação, IN738LC, turbina a gás.

ABSTRACT

Hot corrosion of blade materials is a major concern for gas turbine burning either fossil or biomass fuels, as contaminants present both at fuel and air can degrade the alloys. In attempting to increase the use of renewable energy there is an urge to obtain biomass fuels with smaller amounts of contaminants. Literature is limited on this respect. Municipal organic waste could offer a source of sustainable energy in case the amount of contaminants can be lowered. Its use as a source for producing cellulignin, either solid or as a syngas, reduces contaminant levels in this biomass fuel.

The present work originally aimed at studying the corrosive effect on IN738 LC conventionally cast alloy of both syngas from gasified cellulignin and its ashes. However the burner rig that has been constructed at the university for the syngas combustion tests has presented a technical fault that didn't allow test to be carried out. For the studies using ashes as corrosive agent the alloy sample were covered with a layer of combustion product of cellulignin produced from the organic waste, added with alkaline sulfates. Tests were carried out at 700°C and 900°C, exposure times varying from 50 up to 1000 hours.

Scanning electron microscopy, EDS, microanalysis and x-ray diffraction were the main techniques employed for examining the sample surface and traverse sections for the microstructural characterization of the corrosion effects on the alloy. For test held at 700°C, the characterization of the corrosion products has shown that NiTiO₃, Cr₂O₃, NiO and TiO₂ were formed; the kinetics behavior has not been identified. For the 900°C test, the identified corrosion products were: NiTiO₃, NiO, Cr₂O₃, Ca₃Al₂O₆, NiCrFeO₄, FeCr₂O₄, Fe₂O₃ and CoCr₂O₄, all forming an outside oxide layer; further, Al₂O₃ has formed at grain boundaries and globular sulfides at the matrix. The kinetics studies revealed a continuous mass increase.

As a final remark, it may be concluded that the amount of added sulfates resulted in the formation of typical corrosion products.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

Os combustíveis fósseis englobam um amplo espectro de compostos orgânicos minerais, podendo ser sólidos, líquidos e gases. Estes incluem carvão mineral, querosene, petróleo e gás natural. A geração de energia em todo o planeta usando combustíveis fósseis está causando danos ambientais de extensão e intensidade variáveis, mas os efeitos são similares. O uso desses como fonte de energia é um dos principais responsáveis pelo aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, que tem como maior consequência, o efeito estufa (Vieira, 2000).

Assim, o uso de biomassa proveniente de origens diversas vem atraindo o interesse em diferentes sociedades por se tratar de uma fonte de energia com custo de produção relativamente baixo, por ser uma fonte renovável de energia “limpa”, e também, pelo papel social de gerar emprego no campo. É relevante considerar que no cenário mundial, o Brasil desfruta de extensas áreas para cultivo de fontes de biomassa (espécies arbóreas como: Capoeira, Paricazinho, Ingá xixica e Eucalipto), além da possibilidade de aproveitamento como fonte de energia de rejeitos da biomassa de outras atividades como: bagaço da cana de açúcar, palha de arroz e também rejeitos da indústria de celulose.

No caso do Brasil, a participação da energia hidráulica e o uso de biomassa proporcionam indicadores de emissões de CO₂ bem menores que a média dos países desenvolvidos. Registrou-se a emissão de 1,48 toneladas de CO₂ por tep¹

¹ A tonelada equivalente de petróleo (tep) é uma unidade de energia definida como o calor libertado na combustão de uma tonelada de petróleo cru, aprox.41.868.000.000 Joules = 11.630kWh.

(toneladas equivalentes de petróleo) da Oferta Interna de Energia - OIE (MME, 2011), enquanto nos países da Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico OECD a emissão é de 2,32 toneladas de CO₂ por tep, ou seja, 62% maior, (ANEEL, 2009).

O aproveitamento energético da biomassa (ponta, palha e bagaço da cana de açúcar, resíduos florestais, madeira, lixo orgânico, etc.) pode ser obtido por diferentes processos (MME, 2011). Um deles é feito a partir da pré-hidrólise ácida da biomassa de origens diversas que leva à obtenção de um produto sólido com porosidade molecular, denominado *celulignina* (Pinatti, 1997a), que, após passar por um processo de moagem e lixiviação de constituintes inorgânicos, pode ser convertida em gás de síntese – chamado de “singás”, por um processo de reforma autotérmica. Esta forma de aproveitamento da biomassa foi desenvolvido pelo programa chamado “BEM” (Biomassa-Energia-Materials), (Pinatti, *et al.*, 1997).

Os fabricantes de turbinas a gás estabelecem características físico-químicas para o combustível a ser utilizado no equipamento, tais como estado físico (sólido, líquido, gasoso), geometria e tamanho dos particulados e o limite de elementos químicos presentes (cálcio, magnésio, sódio, potássio, enxofre, etc.), dentre outros fatores que determinarão o tempo de vida útil do equipamento.

O desenvolvimento de um novo combustível sólido, a *celulignina*, tem o potencial de atender aos requisitos técnicos de poder calorífico, tamanho de particulado e baixo teor de K e Na (Pinatti, 1997), para sua aplicação como combustível alternativo aos combustíveis fósseis, como diesel, gás natural, dentre outros atualmente utilizados em larga escala nas turbinas industriais.

A gaseificação da *celulignina* por processo de oxidação parcial amplia ainda mais as possibilidades de sua utilização como combustível nas turbinas a gás, assim como tem o potencial de superar as dificuldades tecnológicas associadas ao uso da biomassa convencional gaseificada, quanto à corrosão a quente, por sua obtenção derivar da *celulignina* sólida de baixo teor de metais alcalinos.

Semelhantemente a qualquer inovação, estudos aprimorados e testes são necessários antes da utilização da *celulignina*, seja ela na forma sólida ou gasosa, a fim de mensurar os efeitos positivos e negativos como combustíveis. O comportamento de ligas usadas na fabricação de turbinas a gás em presença dos produtos de combustão da *celulignina* precisa ser pesquisado, para se avaliar o efeito corrosivo nas partes mais críticas das turbinas.

Na literatura existem muitos estudos sobre a corrosão nas superligas que trabalham em altas temperaturas, principalmente a denominada como corrosão a quente. O oxigênio do ar que entra na combustão, o enxofre presente como impureza no combustível, e o sódio e potássio, que podem ser encontrados no combustível ou no ambiente marinho, em conjunto com outras reações em altas temperaturas, podem ter comportamentos que afetem a vida útil das superligas, pela ocorrência da corrosão a quente.

O presente trabalho dá sequência aos trabalhos desenvolvidos por Gomes (2002, 2009) e Macedo (2005) que investigaram, respectivamente, o potencial corrosivo da *celulignina* produzida a partir do eucalipto e do bagaço da cana de açúcar, com o objetivo de construir subsídios científicos que possam contribuir para viabilizar o uso da *celulignina* como combustível em turbinas a gás.

Este trabalho constou de duas vertentes, uma usando cinzas de *celulignina* do lixo orgânico, onde se investigou o efeito desta cinza sobre a superfície da liga IN738LC na temperatura de 900°C por 1000 horas. Em quanto que a outra vertente estudou os efeitos da corrosão dessa cinza de *celulignina* do lixo orgânico com adição de sulfatos também na superfície da liga IN738LC, 700°C e 900°C, para tempos de 50 até 1000 horas.

Foram feitas análises da superfície e da secção transversal, para cada caso, usando técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microanálise através de espectrometria por dispersão de energia.

1.2 – OBJETIVOS

Gerais:

- Avaliar se ocorre formação de depósitos vítreos indesejáveis na superfície da superliga de níquel IN738LC coberta com cinzas de *celulignina* produzida a partir de lixo orgânico enriquecida com sulfatos.
- Estudar a corrosão na superliga de níquel IN738LC em testes estáticos que simulam algumas condições operacionais de uma turbina a gás industrial usando a *celulignina* como combustível sólido.
- Avaliar a viabilidade do uso de *celulignina* na forma sólida como combustível na geração de energia elétrica em turbinas a gás.

Específicos:

- Realizar testes de oxidação/corrosão a quente usando depósitos de cinzas de *celulignina* de lixo orgânico na liga IN738LC, nas temperaturas de 700°C e 900°C.
- Avaliar a corrosão/oxidação resultante na liga IN738LC submetida aos diferentes tipos de ensaios mencionados acima.

1.3 – JUSTIFICATIVAS

- Científica: O conhecimento dos mecanismos relacionados com o início da corrosão a quente de superligas de níquel causada pela *celulignina* em elevadas temperaturas é ainda muito incipiente e o trabalho atual contribui para o avanço desta área da ciência.
- Tecnológica: A corrosão a quente é uma das maiores limitações na seleção de materiais para a construção das máquinas das turbinas a gás. O uso de novos combustíveis de biomassa, como a *celulignina*, requer um estudo detalhado do comportamento das superligas em turbinas operando nestas condições.
- Ambiental: O uso de um combustível de biomassa, na forma sólida ou como singás, na geração de energia elétrica resultará em redução de emissão de CO₂.

Em particular, para o caso da *celulignina* produzida a partir do lixo orgânico, melhores condições ambientais advém como alternativo ao sistema de “lixões”.

- Econômica: O uso de *celulignina* como combustível pode representar a geração sustentável e eficiente de energia elétrica.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – INTRODUÇÃO

A matriz de geração de energia elétrica no Brasil é de origem predominantemente renovável, sendo que a geração interna hidráulica responde por um montante superior a 74% da oferta, Figura 1, (MME, 2011). Somando às importações, que essencialmente também são de origem renovável, pode-se afirmar que aproximadamente 86% da eletricidade no Brasil é originada de fontes renováveis.

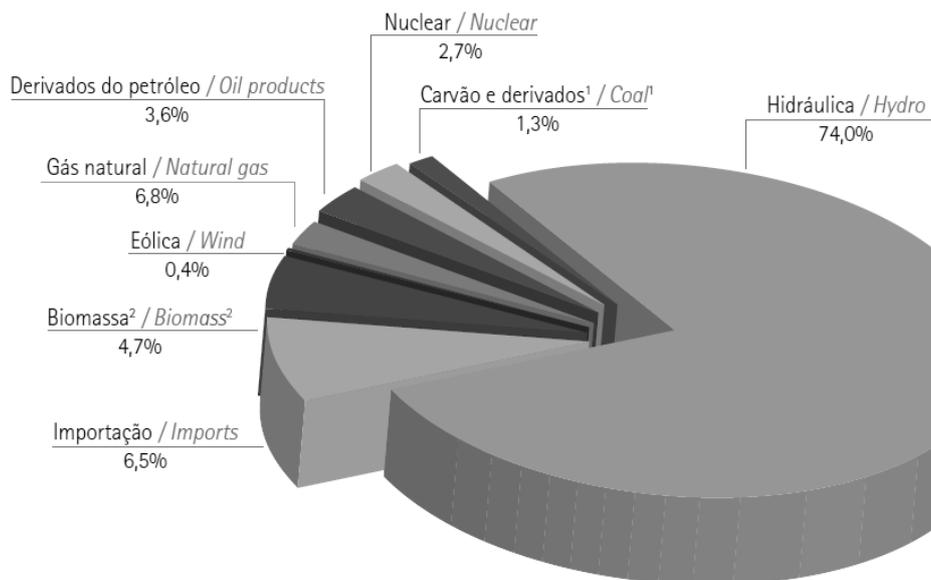


Figura 1 - Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte – 2010 (MME, 2011).

No caso do Brasil, a participação da energia hidráulica e o uso ainda representativo de biomassa proporcionam indicadores de emissões de CO₂ bem menores que a média dos países desenvolvidos. Registrou-se no Brasil a emissão de 1,48 toneladas de CO₂ por tep da Oferta Interna de Energia OIE, valor bem inferior ao das emissões verificadas nos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD)², (ANEEL, 2009).

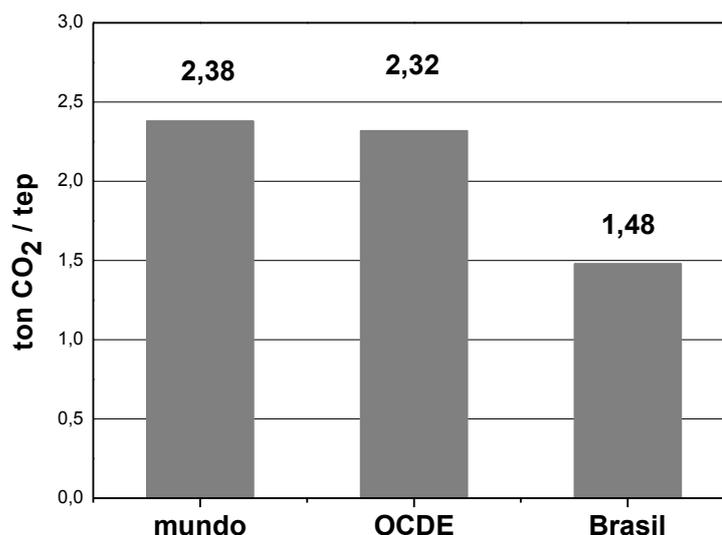


Figura 2 - Emissões de CO₂ (ANEEL, 2009).

Assim, o uso de biomassa proveniente de origens diversas vem atraindo o interesse em diferentes sociedades por se tratar de uma fonte de energia com custo de produção relativamente baixo, por ser uma fonte renovável de energia “limpa”, e também, pelo papel social de gerar emprego no campo. É relevante considerar que no cenário mundial, o Brasil desfrute de extensas áreas para cultivo de fontes de biomassa, além da possibilidade de aproveitamento de rejeitos de outras atividades como: bagaço da cana de açúcar, palha de arroz, rejeitos da indústria de celulose e também lixo orgânico (Romão, 2000).

Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora de eficiência de geração reduzida comparada ao combustível de origem fóssil, seu aproveitamento

² Países que compõem a OECD: Alemanha, Austrália, Áustria, Bélgica, Canadá, Coréia do Sul, Dinamarca, Espanha, Estados Unidos, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Hungria, Irlanda, Islândia, Itália, Japão, Luxemburgo, México, Noruega, Nova Zelândia, Polônia, Portugal, Reino Unido, República Eslovaca, República Tcheca, Suíça, Suécia e Turquia. Além desses países, também integra a OCDE a União Européia.

pode ser feito diretamente da combustão em fornos, caldeiras, etc. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação, a pirólise e, mais recentemente, a pré-hidrólise ácida. É comum a cogeração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética e combustível alternativo para turbinas a gás.

2.2 – BIOMASSA PARA A GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

2.2.1 – BIOMASSA - ENERGIA RENOVÁVEL

Todos os organismos biológicos que podem ser aproveitados como fontes de energia (energia química, no caso da biomassa), Figura 3, são chamados de Biomassa. São exemplos, a cana de açúcar, o eucalipto, a beterraba (dos quais se extrai álcool), o biogás (produzido pela biodegradação anaeróbica do lixo e dejetos orgânicos), lenha, e carvão vegetal e alguns óleos vegetais (amendoim, soja, dendê), etc.

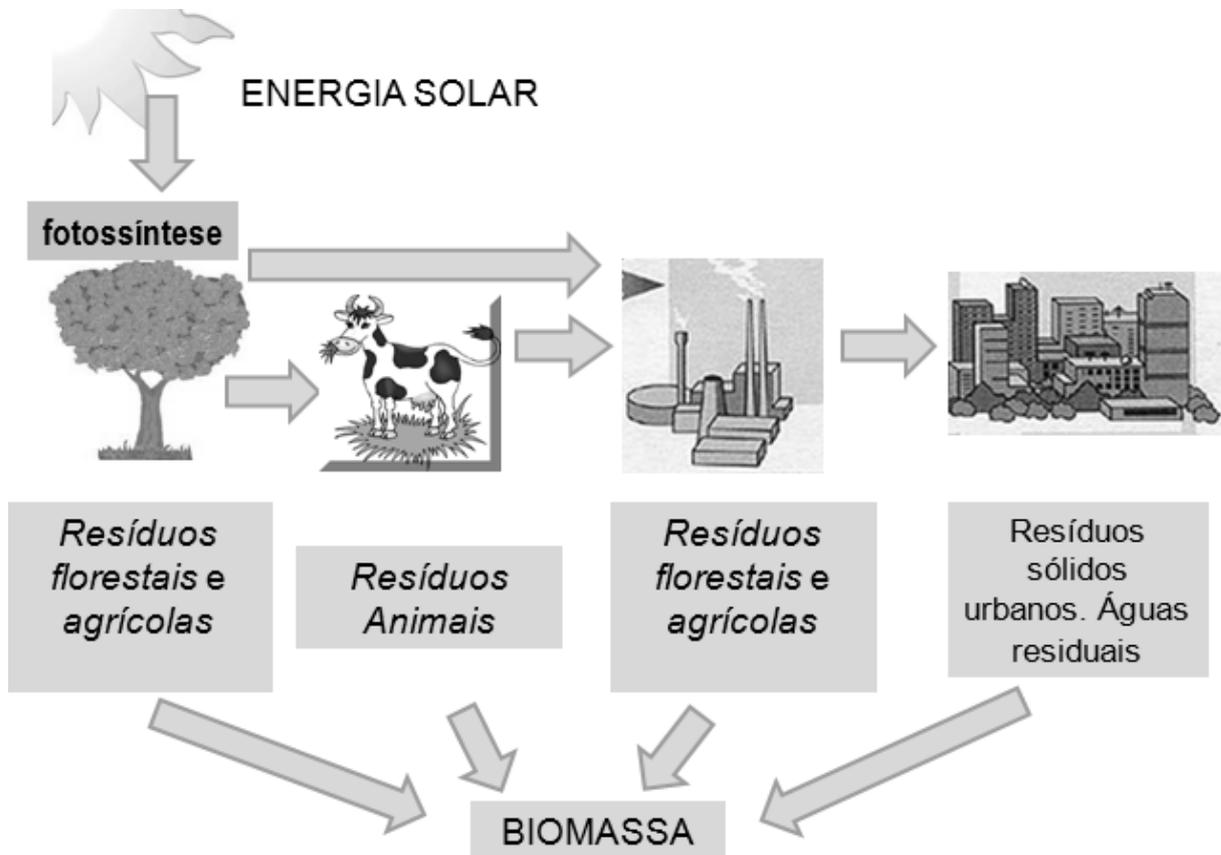


Figura 3 - Fontes da Biomassa (Energia, 2012).

A biomassa possui energia química armazenada originalmente derivada de energia solar. Durante o crescimento, as plantas realizam o processo de fotossíntese que envolve o uso de energia da luz solar para converter dióxido de carbono (CO_2) do ar e água (H_2O) em carboidratos ($\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$), que são as fontes de energia química. A biomassa seca é composta por cerca de 88% a 99,9% em massa de compostos orgânicos. A composição química básica da estrutura da biomassa é: celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e compostos minerais. Os teores de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa variam acentuadamente de acordo com a espécie de biomassa (Gaur e Reed, 1995).

2.2.2 – FORMAS DE CONVERSÃO DA ENERGIA DA BIOMASSA

Na busca de métodos sustentáveis e mais eficientes de produção de energia a partir da biomassa, surgiram diversos processos para a obtenção de combustíveis líquidos e gasosos. Esses processos se subdividem em duas partes: Tecnologias de conversão bioquímica e termoquímica que transformam a biomassa em um produto de alto valor, com densidade e valor calórico maiores. As tecnologias de aproveitamento energético da biomassa relevantes ao atual trabalho são descritas a seguir na Figura 4.

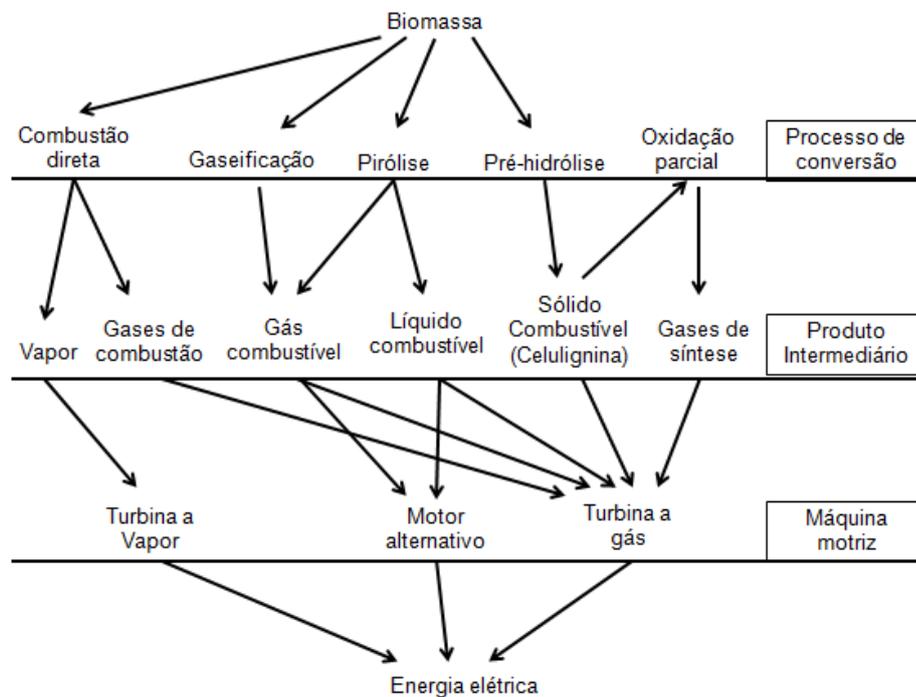


Figura 4 – Alternativas tecnológicas para a geração de eletricidade a partir da Biomassa (Gomes, 2002).

2.2.2.1 – PROCESSO DE COMBUSTÃO DIRETA

O processo de combustão direta é normalmente muito ineficiente. Ocorre essencialmente em fogões (cocção de alimentos) e fornos (metalurgia). A alta umidade e a baixa densidade energética do combustível dificultam o seu armazenamento e transporte.

2.2.2.2 – GASEIFICAÇÃO

Gaseificação é um processo de conversão de combustíveis sólidos em gasosos, por meio de reações termoquímicas envolvendo vapor quente e ar ou oxigênio, em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão). Há vários tipos de gaseificadores, com grandes diferenças de temperatura e/ou pressão (Van Loo e Koppejan, 2007).

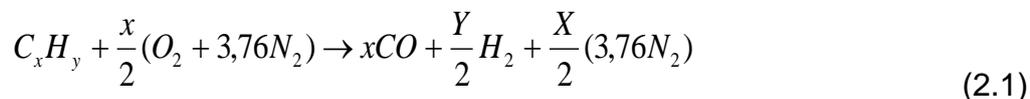
O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo (particularmente se é ar ou oxigênio que está sendo usado na oxidação).

A gaseificação de biomassa não é um processo recente. Atualmente, entretanto, o interesse por esse procedimento tem sido renovado principalmente devido à limpeza e à versatilidade do combustível gerado, quando comparado aos combustíveis sólidos. A limpeza se refere à remoção de componentes químicos, prejudiciais ao meio ambiente, à saúde humana e aos próprios materiais metálicos dos equipamentos térmicos. A versatilidade se refere à possibilidade de uso de aplicação em motores de combustão interna e turbinas a gás. Um exemplo de aplicação em a geração de eletricidade em comunidades isoladas das redes de energia elétrica, por intermédio da queima direta do gás em motores de combustão interna, (Kumar *et al.*, 2009).

2.2.2.3 – OXIDAÇÃO PARCIAL

A oxidação parcial de hidrocarbonetos ocorre quando uma quantidade sub-estequiométrica de oxigênio é fornecido para a reação de combustão parcial ocorrer. Semelhante à combustão, a oxidação parcial é também uma reação exotérmica, no entanto, a quantidade de calor libertado é consideravelmente menor do que a combustão completa do combustível.

Os produtos primários formam uma mistura contendo principalmente hidrogênio e monóxido de carbono. Um exemplo de oxidação parcial é descrito a seguir, Equação 2.1:



O processo de reforma autotérmica é essencialmente uma oxidação parcial no qual ocorre uma reação de combustão pelo oxigênio, incompleta e não catalítica, de derivados de petróleo ou de carvão, a altas temperaturas (entre 1000 a 1500°C) e altas pressões (de 30 a 160 atm), produzindo um gás final rico em H₂ e CO. Quando se utiliza petróleo e carvão que possuem alta concentração de enxofre e metais, estes elementos são venenos catalíticos e por esta razão o processo de oxidação não é catalítico e são conduzidos a altas temperaturas e pressões.

Na reforma autotérmica utiliza oxigênio puro ou oxigênio contido no ar, mas se o objetivo é obter um gás puro, tem que utilizar oxigênio, pois no ar tem alto teor de inertes (70%) que acarreta na redução do poder calorífico do gás.

Quando se trabalha com oxigênio, as reações de oxidação fornecem um gás final com teor máximo percentual volumétrico de 50% de CO e 50% de H₂. (Romão, 2000).

2.2.2.4 – PRÉ-HIDRÓLISE: OBTENÇÃO DA CELULIGNINA.

No processo de pré-hidrólise a biomassa é submetida a 160°C, 0,6 MPa e tratada com um teor ácido de 1 a 2% em volume de H₂SO₄, durante 30 min, fornecendo dois produtos: *celulignina* e pré-hidrolisado. Sob essas condições de tratamento, a hemicelulose e a celulose amorfa sofrem hidrólise, produzindo um licor constituído principalmente de xilose e glicose, e alguns minerais solúveis (pré-hidrolisados). Após esse tratamento, a lignina que não é hidrolisável fica globulizada, a celulose cristalina, que não é digerida, fica porosa formando uma estrutura de microvulcões, e os minerais, pouco solúveis e insolúveis, formam a *celulignina*. A Figura 5 mostra a sequência de decomposição da biomassa (Pinatti D., 1997a).

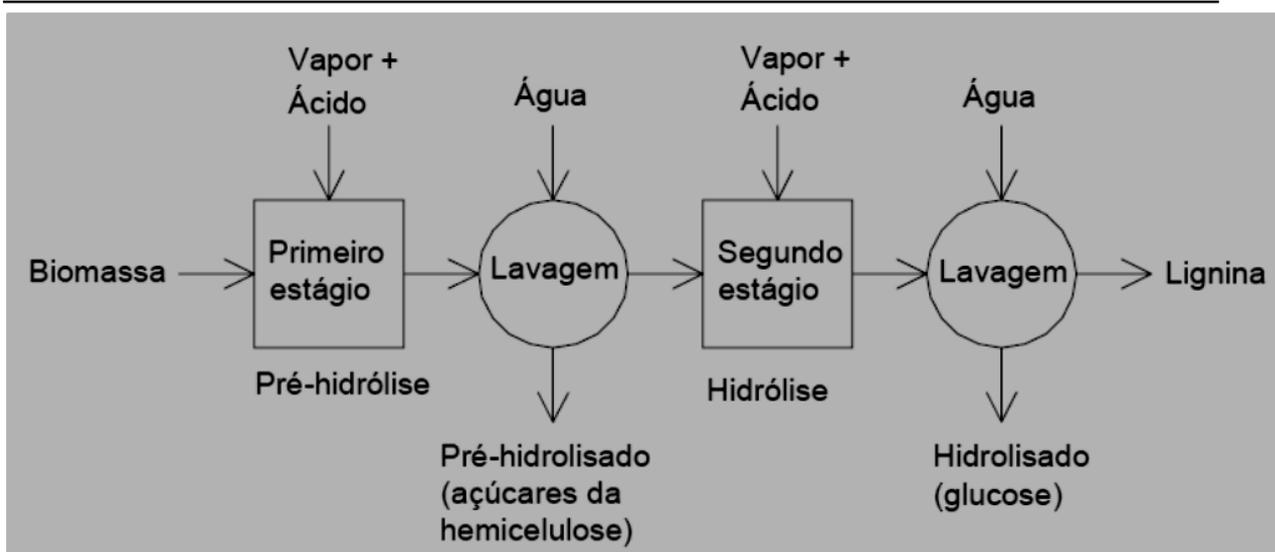


Figura 5 – Esquema da hidrólise completa da biomassa em dois estágios. Figura adaptada de Gomes (Gomes, 2002).

a) COMBUSTÃO DA *CELULIGNINA*

A *celulignina*, que é sólida, cortada em partículas com dimensão menor que 200 μm tem cinética de queima semelhante a da combustão do gás. Devido à porosidade ao nível macromolecular, que facilita a difusão gasosa durante processo de combustão, a queima da *celulignina* ocorre na parte interna sem levar à retração das partículas, evitando problemas de sinterização (Pinatti D. G., 2003). Assim, a *celulignina* com diâmetro menor que 200 μm , passa a ser um combustível sólido com possibilidade de ser queimado, sem gaseificação prévia, em turbinas a gás em termoelétricas (Pinatti *et al.*, 1997a) e (Pinatti, 2009)..

O tratamento de pré-hidrólise e lavagem aplicado à biomassa pode lixiviar parcialmente os alcalinos (K^+ e Na^+). O teor dos metais alcalinos em combustíveis fósseis tem especificações severas do ponto de vista dos fabricantes de turbinas a gás; sulfatos e cloretos destes elementos, são os principais responsáveis pela ocorrência de corrosão a quente em componentes das turbinas a gás, conforme será visto nesta revisão.

2.2.3 – FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS PELA QUEIMA DE BIOMASSA SÓLIDA

A combustão da biomassa sólida leva à formação de depósitos sinterizados ou fundidos nas partes metálicas das máquinas térmicas. Estes depósitos são

constituídos de cinzas voantes (*fly ashes*) contendo sílica, óxidos de alumínio, carbonatos, silicatos complexos e sulfatos alcalinos misturados.

Os mecanismos relacionados com a formação de depósitos em caldeiras relatados por Miles *et al.* (1995) são: condensação, reação química, deposição física de partículas por impacto e termoforese³. Os mecanismos de deposição podem ser agrupados como originados devido à presença de uma fase gasosa, tais como a condensação e a reação química, e aqueles originados devido à deposição física de partículas por impacto e a termoforese (Miles *et al.* 1995).

Entre os elementos químicos que compõem a biomassa, os de interesse no estudo da formação dos depósitos de cinzas são potássio, sódio, magnésio, cálcio, alumínio, titânio, cloro, enxofre, silício, fósforo, carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. O potássio pode existir na biomassa tanto como composto inorgânico como orgânico. Segundo Baxter (1994), uma substancial fração (15-40%) do potássio volatiliza durante a combustão como espécies orgânicas ou como o próprio metal que em seguida é rapidamente submetido à reação química. Se o combustível ou o ar usado como comburente na queima possuir cloro, o potássio provavelmente reage e forma o sal cloreto de potássio (KCl). Sem a presença de cloro, podem ser formados hidróxido de potássio (KOH) ou, alternativamente, óxido de potássio (K₂O), sulfato (K₂SO₄) ou carbonato (K₂CO₃) (Miles *et al.*, 1995).

De um modo geral, os metais alcalinos, o enxofre e o cloro reagem e vaporizam durante a combustão e, em seguida, condensam como sulfatos e cloretos nas partículas de cinzas suspensas (*fly ashes*) ou como depósitos (*bottom ashes*) em superfícies de equipamentos industriais onde se use biomassa como combustível. Os elementos alumínio, silício e titânio ocorrem nas biomassas, principalmente, na forma de seus óxidos (Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂), sendo a sílica, o componente dominante (Miles *et al.*, 1995; Vieira, 2000; Romão, 2000). Como esses óxidos têm baixa pressão de vapor, eles apresentam pouca tendência a vaporizar e, conseqüentemente, tendem a aparecer nas cinzas de combustão da biomassa. O papel do fósforo não está bem caracterizado durante a combustão de biomassa. O nitrogênio é parcialmente convertido em NH₃ e HCN e depois a NO_x.

A Tabela 1 apresenta a composição química das cinzas de alguns biocombustíveis por XRF (fluorescência de raios X) e UV (via úmida), Gomes (2009). Como

³ termoforese acontece quando fluxo de gás quente passa por superfícies de transferência mais frias e forma gradiente de temperatura, depositando-se na superfície de menor temperatura.

CAPITULO II – REVISÃO BIBLIOGRAFICA

pode ser observado, a composição química quantitativa das cinzas de combustão de biomassa é extremamente variada, dependendo muito do tipo de biomassa queimada.

Os metais alcalinos, principalmente potássio e sódio, na forma de óxido ou hidróxido podem formar com a sílica (SiO_2) compostos ou misturas de baixo ponto de fusão.

Tabela 1 – Composição química das cinzas de alguns biocombustíveis.

Combustível	Eucalipto **	Madeira urbana *	Palha de arroz *	Bagaço de cana seco *	Celulignina			
					a**	a,b ***	a,c **** XRF/UV	a,b ***** XRF/UV
% de cinzas	0,39	5,54	18,67	2,44	0,17			13
% de cloro	-	0,06	0,58		-	-		-
PCI (kJ/kg)	10,92	18,46	18,91		19,86	-		-
Composição (%m/m)								
SiO_2	< 6,6	55,12	74,67	46,61	<15,6	61,34	15,821	72,931
Al_2O_3	2,44	12,49	1,04	17,69	<4,6	2,725	4,790	19,085
TiO_2	-	0,72	0,09	2,63	-	0,431	0,794	0,914
Fe_2O_3	0,37	4,51	0,85	14,14	<0,87	2,112	15,741	2,344
CaO	20,20	13,53	3,01	4,47	42,43	0,072	48,987	1,337
MgO	6,85	2,93	1,75	3,33	<4,0	0,026		
Na_2O	4,87	3,19	0,96	0,79	<11,5	0,104	1,21(VU)	0,19(VU)
K_2O	12,43	4,78	12,30	4,15	<4,4	0,37	1,4(VU)	0,17(VU)
SO_3	10,82	1,92	1,24	2,08	<14,5	0,247	9,345	2,47
P_2O_5	10,05	0,88	1,41	2,72	1,39	0,142		
CO_2	-	-	-		-	-		
Indetermina dos	24,68	-0,07	13,89	1,39	0,71	32,087	1,912	0,559
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

^aPré-hidrólise processada com água potável; ^bCelulignina de bagaço de cana-de-açúcar;

^cCelulignina de eucalipto.(XRF) fluorescência de raios X. UV via úmida

Fonte: *(Miles, 1995), ** (Pinatti, 1999), *** (Gomes, 2009), **** (Gomes, 2002) e ***** (Macedo, 2005).

A Figura 6 apresenta uma adaptação de Marcondes (2002) dos diagramas de estabilidade termodinâmica de fases dos sistemas K_2O-SiO_2 e Na_2O-SiO_2 , que são dos mais importantes no estudo do início da fusão das cinzas nos óxidos de metais alcalinos e mostra o ponto de fusão de várias misturas. O ponto de fusão da sílica (SiO_2) é cerca de $1700^\circ C$, porém uma mistura com 32% m/m de K_2O e 68% m/m de SiO_2 tem ponto de fusão igual a $769^\circ C$ (ponto eutético). O óxido de potássio forma o eutético de mais baixo ponto de fusão com a sílica.

As misturas que se encontram dentro da faixa de 25% m/m a 35% m/m de álcalis (K_2O+Na_2O) em relação à sílica (SiO_2) são encontradas em muitas cinzas resultantes da queima de biomassas (Miles *et al.*, 1995). Isto implica que, dependendo da temperatura de combustão da biomassa, e da composição química das cinzas, elas podem fundir, formando, um material vítreo sobre a superfície das ligas. A presença dessas cinzas vitrificadas tem sido relacionada à perda de eficiência térmica em caldeiras alimentadas com combustíveis fósseis (Arvelakis e Gehrman, 2002).

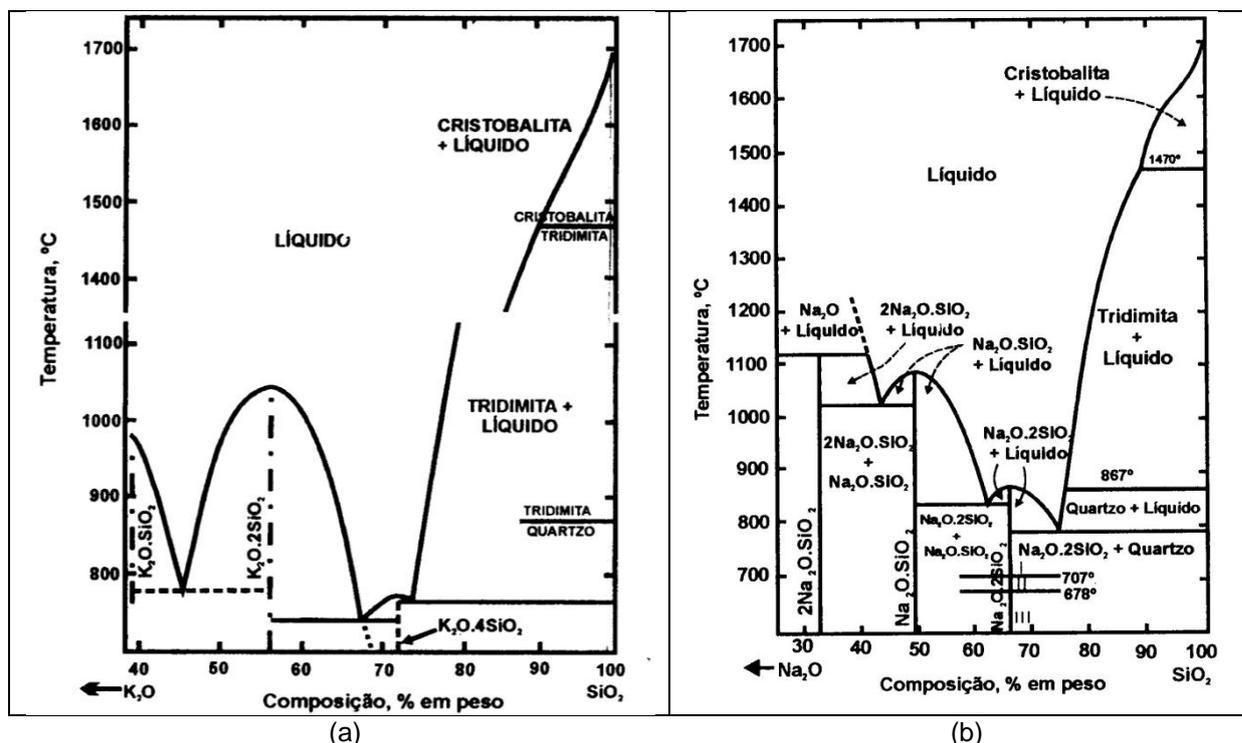


Figura 6 – Diagrama de fases: (a) K_2O-SiO_2 ; (b) Na_2O-SiO_2 . Figura adaptada de Marcondes (Marcondes, 2002).

Entre os elementos alcalinos e alcalinos terrosos que ocorrem na biomassa, na forma de compostos orgânicos e compostos inorgânicos, parte deles é solúvel em água e em meio ácido. Portanto, o teor de Na^+ e K^+ em biomassas pode ser reduzido pela pré-hidrólise e pela lavagem com água deionizada, a valores menores que 3ppm (Pinatti *et al*, 1997). Os óxidos Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 são insolúveis em água e em solução ácida diluída, e a sílica, principalmente, permanece insolúvel, mesmo após pré-hidrólise. Assim, a pré-hidrólise aplicada à biomassa leva à redução do teor de álcalis ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) em relação à sílica (SiO_2), deslocando o ponto de fusão da cinza de combustão para próximo do eixo de 100% de sílica com ponto de fusão próximo a 1700°C , Figura 6, conseqüentemente, em turbinas a gás queimando *celulignina* e operando em temperaturas abaixo de 1400°C , a formação de depósitos vítreos nas ligas é dificultada.

Marcondes (2002) estudou por difração de raios X a temperatura de início de formação de fase vítrea nas cinzas de combustão da *celulignina* obtidas a partir de várias biomassas, realizando ensaios até 1000°C . A seguir é apresentada a relação, na ordem decrescente de teores de alcalinos por sílica, das cinzas estudadas e as respectivas biomassas de origem (lotes):

- (1) Cinzas de Matéria Orgânica do Lixo (MOL) não lavada;
- (2) Cinzas de *Celulignina* 50% MOL + 50% madeira lavada com água potável;
- (3) Cinzas de *Celulignina* 50% MOL + 50% madeira lavada com água deionizada;
- (4) Cinzas de *Celulignina* 100% madeira com casca lavada com água deionizada;
- (5) Cinzas de *Celulignina* 100% madeira sem casca lavada com água deionizada.

A análise das curvas mostra que ocorreu a transição da fase cristalina para a fase vítrea com um deslocamento para maiores temperaturas com a diminuição da relação do teor de alcalinos por sílica.

Gomes, (Gomes, 2009) estudou por difração de raios X a formação da fase vítrea das cinzas obtidas da queima de *celulignina* produzida por pré-hidrólise ácida de bagaço de cana em temperaturas de até 1050°C . A análise das curvas não mostra a ocorrência de transição da fase cristalina para o estado amorfo, sendo um indicativo de que a cinza não sofreu vitrificação com a elevação da temperatura até 1050°C .

Estudos feitos por Gomes (2002, 2009) e por Macedo (2005) foram realizados para responder questões relativas ao efeito das cinzas da combustão da *celulignina*

sólida como combustível, de modo a evitar principalmente problemas de corrosão a quente nas superligas usadas na construção das partes quentes das turbinas a gás.

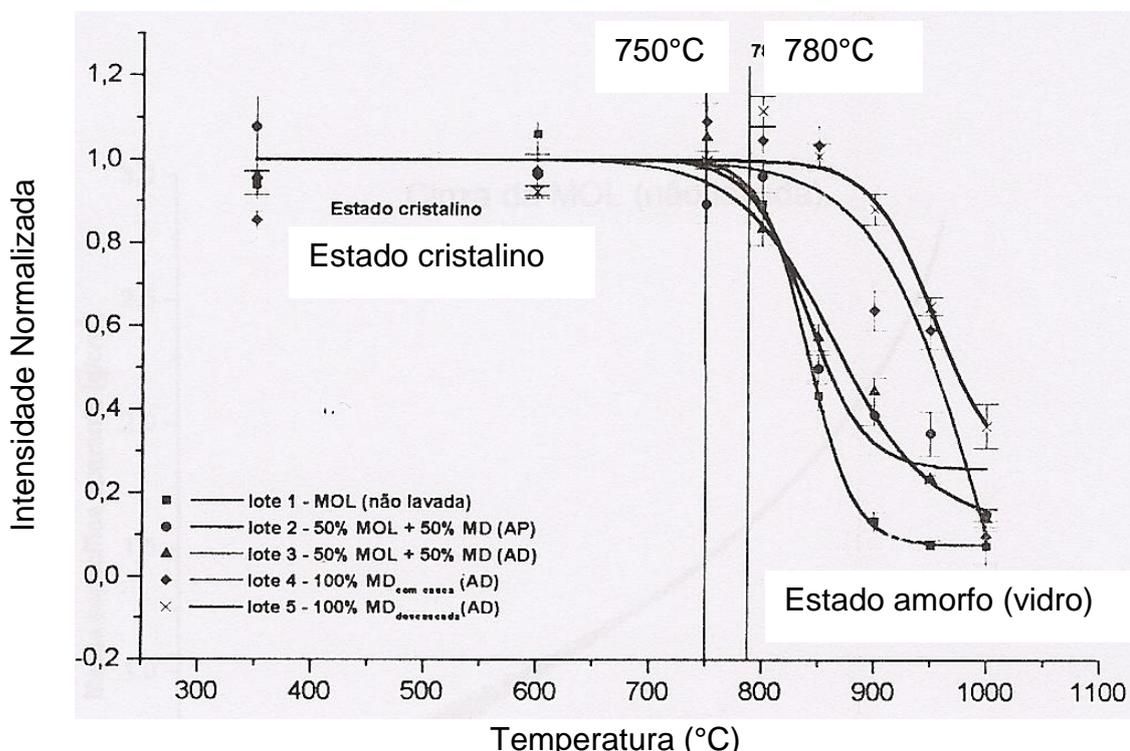


Figura 7 - Intensidade normalizada em relação ao estado cristalino em função da temperatura de vitrificação das cinzas de *celulignina* (Marcondes, 2002).

2.2.4 – GASEIFICAÇÃO DA CELULIGNINA

Uma forma alternativa de aproveitamento da *celulignina* foi desenvolvida no país pelo Programa Bem (Biomassa-Energia-Materials) (Romão, 2000).

A Refinaria de Biomassa (RB) é uma sequência de 12 processos termoquímicos gerando 12 grupos de produtos, podendo ser implantada por etapas. Similar a uma refinaria de petróleo, a refinaria de biomassa executa uma sequência de craqueamento da biomassa em produtos nobres que permitem remunerar os custos da matéria-prima, do transporte e do processamento da biomassa, possibilitando que a geração de energia elétrica seja competitiva com energias fósseis e hidroelétricas.

Alternativamente, a *celulignina* pode ser convertida em gás de síntese (singás) através da reforma auto-térmica por simples reação com o oxigênio, evitando os processos de gaseificação que são caros (Pinatti, 2009).

2.2.5 – EFEITO DOS METAIS ALCALINOS, ENXOFRE E CLORO NO SINGÁS

Para a utilização do singás em motores, as especificações referentes aos metais alcalinos e compostos sulfurados não são rígidas. No entanto, as especificações do gás para uso em turbinas a gás, seja de origem fóssil ou da biomassa, exigem baixos teores de metais alcalinos, compostos de enxofre e cloreto, conforme apresentado na Tabela 2 (Romão, 2000)

Tabela 2 – Limites desejáveis para aplicação do gás em motores e turbinas a gás. Adaptado de Gurgel (Gurgel, 2008).

Parâmetros	Unidade	Motores	Turbina a gás
Poder calorífico	MJ/Nm ³	n.e.	4-6
Temperatura máxima	°C	Baixa	450-600
Partículas	mg/Nm ³	<50	<30
Tamanho da partícula	µm	<10	<5
Alcatrão	mg/Nm	<100	0 ou vapor
Metais Alcalinos	ppb	n.e.	20-1000
NH ₃	mg/Nm ³	n.l.	n.l.
HCl	mg/Nm ³	n.e.	<1
Compostos sulfurados (H ₂ S; COS)	mg/Nm ³	n.e.	<1
CO ₂	%vol	n.l.	n.l.

n.e.: não especificado; n.l.: não limitante; Nm²: Normal metro cúbico (condições normais⁴)

O singás obtido da gaseificação pode causar corrosão a quente ou erosão pelos particulados nas palhetas da turbina a gás, podendo ser limitante para a vida da turbina.

A corrosão a quente é geralmente definida como uma oxidação acelerada dos materiais estruturais por uma camada fina de depósitos de sal fundido. Essa corrosão inclui a formação de sulfetos na presença de sais condensados compostos de sulfatos ou cloretos de elementos alcalinos.

Em se tratando de um gás de síntese obtido de biomassa, há que se considerar a presença de K⁺ e Na⁺, ao contrário do que ocorre no gás natural. O pré-

⁴ Condições normais: 1,013 bar de pressão, 0°C e 0% de umidade relativa.

tratamento da biomassa é catalisado pelo H_2SO_4 , o que aumenta o teor de enxofre no combustível *celulignina*. Assim, para obter o singas a partir da *celulignina* é necessário controlar os teores dos metais alcalinos, do enxofre e do cloro ao longo de todo o processamento da biomassa e do tratamento do singás para que as especificações para uso em turbinas a gás possam ser atingidas.

2.3 – SUPERLIGAS

2.3.1 – INTRODUÇÃO

As superligas foram em geral desenvolvidas para o uso em altas temperaturas (1200 °C) e em ambientes corrosivos (Durand-Charre, 1997). Os diversos elementos presentes nas superligas (de 10 a 15 elementos químicos) e as fases resultantes como γ , γ' , μ , σ e laves, influenciam suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. O principal campo de aplicação industrial dessas ligas é a utilização em componentes de turbinas a gás, como palhetas, rotores e direcionadores de fluxo.

2.3.2 – MICROESTRUTURAS DAS SUPERLIGAS

A composição química de uma superliga, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo, procura balancear propriedades de resistência mecânica com resistência à oxidação e à corrosão, além de estabilidade de fases da liga, de acordo com as necessidades de uma dada aplicação particular. De um modo geral, a maioria das superligas à base de níquel contém 8-25% de cromo, cerca de 2-6% de alumínio, além de titânio, tântalo, molibdênio, tungstênio, nióbio, cobalto, e pequenas quantidades de carbono, boro, zircônio, háfnio e rênio, Tabela 3.

A primeira classe de elementos acrescentados ao níquel inclui cobalto, ferro, cromo, rutênio, molibdênio tungstênio e rênio, ajudam na formação e estabilização da matriz austenítica. Esses elementos têm raios atômicos não muito diferentes daquele do níquel. Um segundo grupo de elementos, alumínio, titânio, nióbio e tântalo, tem maior raio atômico e promovem a formação da fase ordenada intermetálica, $Ni_3(Al, Ta, Ti)$, conhecida como gama linha (γ'). Esta fase está sempre presente nas superligas de níquel e concede aumento da resistência mecânica da liga. Boro, carbono e zircônio constituem uma terceira classe, e tendem a segregar

CAPITULO II – REVISÃO BIBLIOGRAFICA

nos contornos de grão da fase γ , formando boretos e carbonetos. Carbonetos primários são formados no interior do grão da fase γ . O cromo, molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo e titânio são particularmente fortes formadores de carbonetos enquanto que, o cromo e molibdênio promovem a formação de boretos (Reed, 2006). O efeito dos carbonetos é complexo é dinâmico, podendo trazer tanto benefícios, como ser detrimental às propriedades da superliga.

Tabela 3 – Composição nominal (% em massa) de algumas ligas de níquel.

LIGA	Cr	Co	Mo	W	Nb	Ti	Ta	Al	B	C	Zr	OUTROS
U 500	18	18,5	4,0	--	--	3	--	3	0,006	0,07	0,05	--
U 700	15	18,5	5,2	--	--	3,5	--	4,3	0,03	0,08	--	--
U 720	18	15	3	1,25	--	5	--	2,5	0,035	0,035	0,035	--
IN 713LC	12	--	4,5	--	--	0,6	--	5,9	0,01	0,05	0,1	--
IN 738LC	16	8,5	1,7	2,6	0,9	3,4	1,7	3,4	0,01	0,11	0,05	--
IN 939	22,5	19	--	2	1	3,7	1,4	1,9	0,009	0,15	0,09	--
IN 100	10,0	15	3	--	--	4,7	--	5,5	0,014	0,18	0,06	1,0 (V)
B-1900	8	10	6	--	--	1,0	4	6	0,015	0,1	0,1	--
MAR-M246	9	10	--	10	--	1,5	1,5	5,5	0,015	0,14	0,05	--
MAR-M247	8,3	10	0,7	10	--	1	3	5,5	0,015	0,15	0,05	1,5 (Hf)
SEL	15,0	22,0	4,5	--	--	2,4	--	4,4	0,015	0,08	--	--
CMSX-11B	12,5	7	0,5	5	0,1	4,2	5	3,6	--	--	--	0,04 (Hf)
CMSX-11C	14,9	3	0,4	4,5	0,1	4,2	5	3,4	--	--	--	0,04 (Hf)

(Durand-Charre, 1997; Reed, 2006).

2.3.3 – SUPERLIGA IN738LC

A superliga IN738 e a versão modificada de baixo carbono, IN738LC, foram desenvolvidas para aplicações de melhor resistência à corrosão em altas temperaturas, além de alta resistência à ruptura por fluência. Trata-se de uma liga fabricada por fundição equiaxial, o que possibilita uma maior fração volumétrica da fase γ' na matriz. Na versão com baixo teor de carbono e zirconium, é alcançado um incremento da temperatura de operação da liga (Durand-Charre, 1997).

A boa resistência à corrosão da liga IN738LC é obtida pela manutenção de alto teor de cromo juntamente com uma razão titânio/alumínio relativamente alta, e utilizando-se um balanço cuidadoso de adições de metais refratários. A liga IN738LC

competem com superligas de cobalto em termos de resistência à corrosão, porém apresentam maior capacidade de resistência mecânica em altas temperaturas.

2.4 – OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

2.4.1 – INTRODUÇÃO

A oxidação de metais ou ligas é a mais importante reação em altas temperaturas, ocorrendo quando os materiais são aquecidos ao ar ou em uma atmosfera altamente oxidante, tais como ambientes de combustão com excesso de ar ou oxigênio.

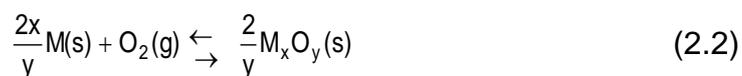
Em turbinas a gás, a reação de oxidação é a forma de corrosão mais comum. A oxidação leva ao desenvolvimento de uma camada compacta de óxido sobre a superfície das ligas, podendo funcionar como uma barreira contra outras formas de corrosão tais como sulfetação, carbonetação, nitretação, corrosão por depósitos de cinzas e sais, etc. Entretanto, as impurezas contidas no combustível como enxofre, cloro, metais alcalinos, vanádio, etc., e os produtos gerados com a queima, principalmente o O₂, N₂, CO₂ e H₂O, podem afetar o comportamento da oxidação.

2.4.2 – CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

Os óxidos são formados na superfície de metais quando o potencial do oxigênio no ambiente for maior que sua pressão parcial em equilíbrio com o óxido. A pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o óxido, convencionalmente conhecida como pressão de dissociação do óxido, pode ser determinada a partir da energia livre padrão de formação do óxido (Birks, 2006; Lai, 2007).

2.4.3 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DO OXIGÊNIO NA FORMAÇÃO DOS ÓXIDOS

A reação de oxidação do metal (M) e o oxigênio (O₂) pode ser dada por:



A variação da energia livre de Gibbs da Equação 2.2 pode ser escrita como:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \left[\frac{(a_{M_x O_y})^{\frac{2}{y}}}{(a_M)^{\frac{2x}{y}} \cdot (a_{O_2})} \right] \quad (2.3)$$

onde $a_{M_x O_y}$, a_M e a_{O_2} são, respectivamente, as atividades do óxido, do metal e do oxigênio no sistema reacional. Em geral, as atividades do metal e óxido são dadas pelas expressões $a_M = \gamma_M \cdot x_M$ e $a_{M_x O_y} = \gamma_{M_x O_y} \cdot x_{M_x O_y}$, onde γ e x representam coeficiente de atividade e fração molar dos componentes correspondentes. Quando o valor do coeficiente de atividade não é conhecido, é assumido um comportamento ideal com as atividades dos sólidos constituintes, sendo adotadas como unitárias e com a atividade do gás aproximada pela sua pressão parcial correspondente (Khanna, 2002). Assim, a Equação 2.3 pode assumir a forma da Equação 2.4.

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2} \quad \text{ou} \quad P_{O_2} = e^{\Delta G^0 / RT} \quad (2.4)$$

A representação gráfica da Equação 2.4 é chamada de diagrama de Ellingham-Richardson apresentado na Figura 8. Os diagramas de Ellingham permitem determinar a pressão parcial do oxigênio em equilíbrio com o óxido a uma dada temperatura.

Quando o ambiente é redutor (por exemplo, atmosferas de combustão estequiométrica ou sub-estequiométrica), o metal pode ser oxidado pelo vapor de água (H_2O), ou pelo dióxido de carbono (CO_2).

Quando é oxidado pelo vapor de água o potencial de oxidação é estabelecido pelo equilíbrio representado pela equação 2.5



$$\Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}} \right) \quad \text{ou} \quad P_{O_2} = \left[\exp \left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right) \right] \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^{-2} \quad (2.6)$$

Quando é oxidado pelo dióxido de carbono o potencial de oxigênio é estabelecido pelo equilíbrio representada pela equação:



$$P_{O_2} = \left[\exp \left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right) \right] \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^{-2} \quad (2.8)$$

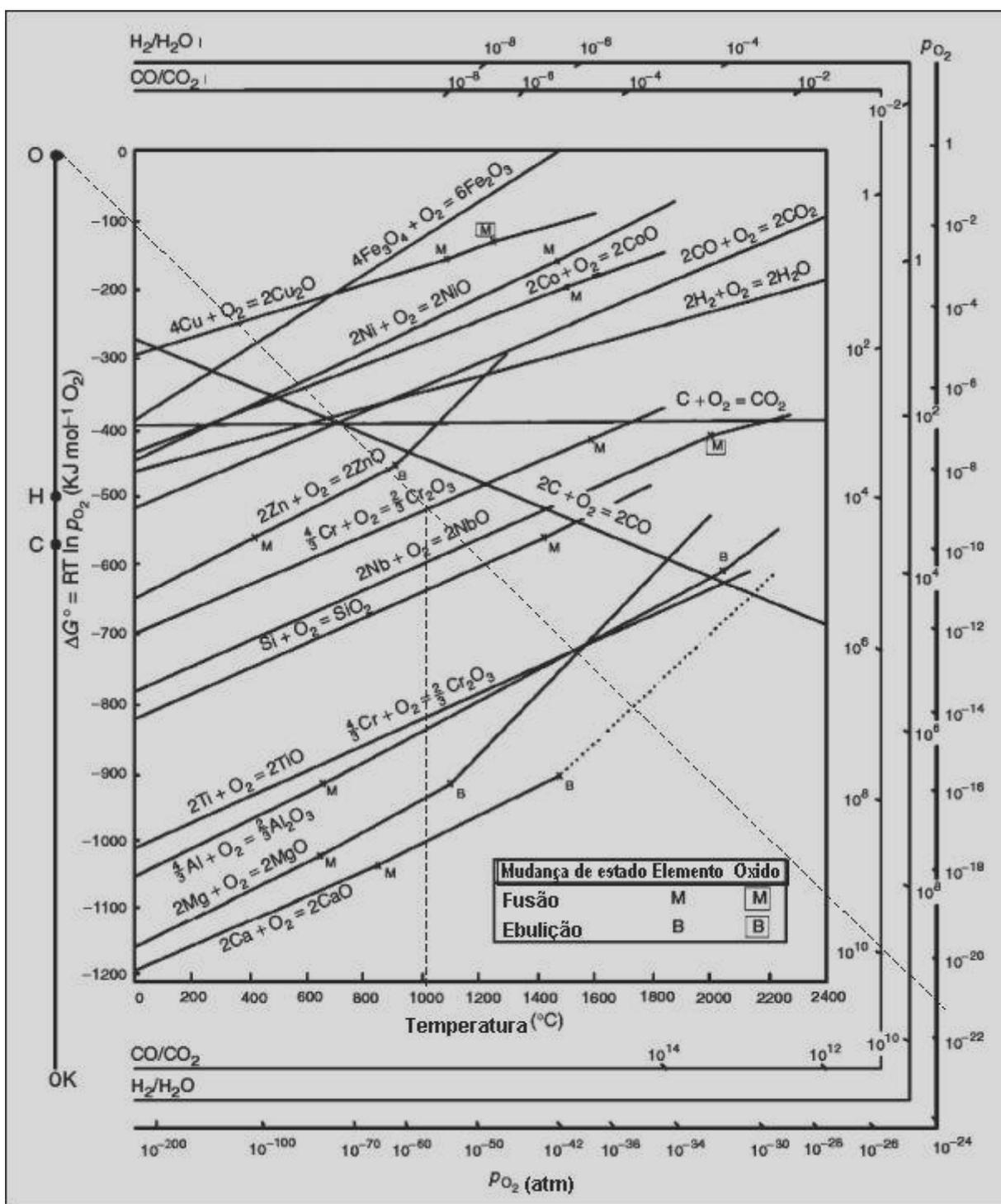
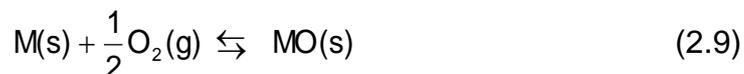


Figura 8 – Diagrama de Ellingham-Richardson, mostrando a energia livre de Gibbs com a temperatura para diferentes óxidos (Cervenka, 2002; Lai, 2007).

2.4.4 – MECANISMO DE OXIDAÇÃO

A reação química entre o gás oxigênio e um metal sólido que forma um óxido, pode ser representada pela Equação 2.9.



O processo para formação dos óxidos envolve uma sequência de transformações elementares que ocorrem desde que o gás oxigênio entra em contato com o metal até a formação definitiva do óxido. Depois de formada a camada de óxido, o produto formado (MO) vai separar os dois reagentes.

Assim, para a reação continuar, um ou ambos os reagentes precisam atravessar a camada de óxido, isto é, o metal precisa ser transportado da interface metal | óxido através da camada de óxido para a interface óxido | gás e então reagir, ou então o oxigênio precisa ser transportado através da camada de óxido para a interface metal | óxido e então reagir, conforme esquematizado na Figura 9. Neste processo, as etapas elementares que ocorrem é uma parte importante do mecanismo de oxidação em elevada temperatura. Estas etapas envolvem processos tais como: adsorção física e química sobre a superfície metálica ou sobre a superfície do óxido, reação de ionização nas interfaces metal | óxido e óxido | gás, difusão em estado sólido de íons através do metal e do óxido e, também, a formação de defeitos cristalinos no óxido. Os mecanismos de transporte do metal até a interface com o gás dependem do grau de estequiometria do óxido (Birks, 2006; Khanna, 2002).

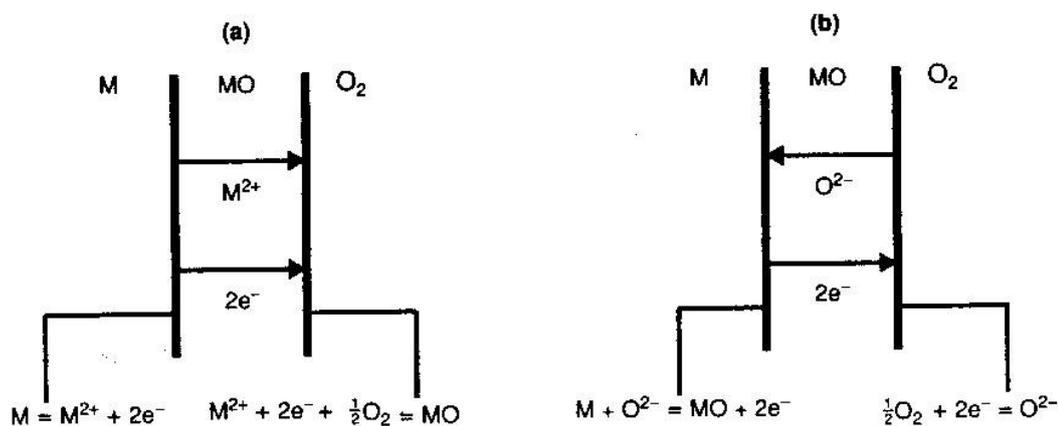


Figura 9 – Mecanismos de crescimento da camada de óxido. (a) Crescimento do óxido na interface óxido | gás (difusão de cátions) e (b) Crescimento do óxido na interface metal | óxido (difusão de ânions) (Birks, 2006).

2.4.4.1 – MECANISMO DE TRANSPORTE EM ÓXIDOS COM ALTA ESTEQUIOMETRIA

Quando os compostos (óxidos) têm alta estequiometria, defeitos pontuais⁵ (chamados de defeitos de Schottky e Frenkel), são formados para conservar a neutralidade da carga. E oferecem um caminho difusivo para a formação da camada de óxido. Esse tipo de defeito ocorre nos haletos alcalinos (KCl) e em alguns óxidos tipo MO, (Birks, 2006; Shifler, 2003).

2.4.4.2 – MECANISMOS DE TRANSPORTE EM ÓXIDOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS

Os óxidos não estequiométricos são classificados em semicondutores tipo-n e tipo-p (Shifler, 2003):

(a) Semicondutores do tipo-n

A corrente eletrônica é conduzida pelos elétrons e a corrente iônica por íons intersticiais. Dessa forma, para o crescimento contínuo de um óxido, um pré-

⁵ Os óxidos são cristais iônicos onde os cátions do metal e os ânions do óxido estão regularmente distribuídos em posições fixas na rede cristalina. Essas redes apresentam posições regulares vazias (vacâncias e lacunas) ou posições que não pertencem à estrutura do cristal (Interstício), os quais são chamados de defeitos pontuais.

requisito é que ele seja um cristal imperfeito. Óxidos semicondutores do tipo-n são: TiO_2 , Ta_2O_5 e Al_2O_3 .

(b) Semicondutores do tipo-p

A condução elétrica ocorre pela movimentação dos buracos ou lacunas e de íons, via lacunas catiônicas. Óxidos semicondutores do tipo-p são: NiO , Cr_2O_3 , CoO e NiAl_2O_4 .

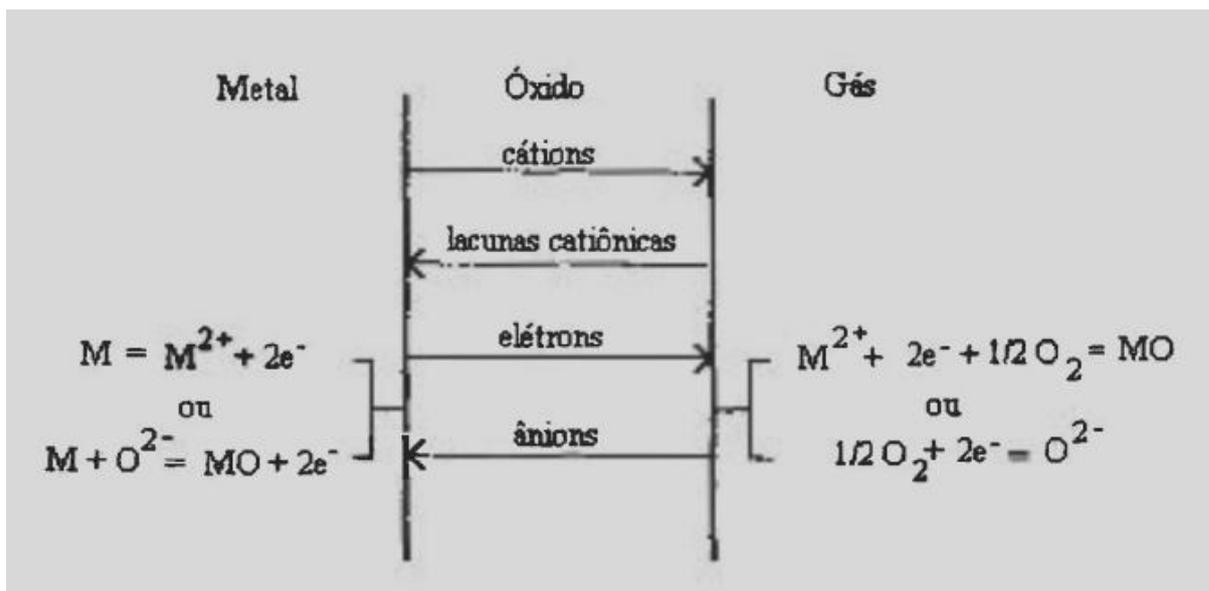
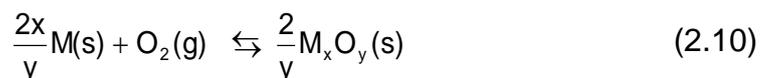


Figura 10 – Modelo simplificado de oxidação controlada por difusão, adaptada do Birks (2006).

2.4.5 – RELAÇÃO DE PILLING-BEDWORTH

A camada de óxidos metálicos pode ser dividida em óxidos protetores e não protetores. Esse critério ficou conhecido na literatura científica como Relação de Pilling-Bedworth (PB) e é definida como a razão entre o volume do óxido e o volume da quantidade de metal que deu origem ao óxido.

Representando a reação de oxidação de um metal (M) pelo gás oxigênio (O_2), temos a Equação 2.10 (Davis, 1997).



Então a relação de PB pode ser calculada pela Equação 2.11:

$$PB = \frac{M_{(M_xO_y)} \cdot d_{(M)}}{[M_{(M)} \cdot d_{(M_xO_y)}] \cdot x} \quad (2.11)$$

Onde $M_{(M_xO_y)}$ é massa molar do óxido; $d_{(M_xO_y)}$ massa específica do óxido; $M_{(M)}$ massa molar do metal; $d_{(M)}$ massa específica do metal M ; y e x são, respectivamente, número de átomos do metal M e número de átomos do elemento oxigênio na fórmula química do óxido.

Assim, se $PB < 1$, o volume do óxido formado é menor do que o volume do metal que o produziu e, portanto, haverá formação de uma camada porosa, sem qualquer valor protetor. Nessa classe de metais estão os metais alcalinos e alcalinos terrosos (K_2O , Na_2O , CaO e MgO). Esses metais possuem raios atômicos grandes, porém raios iônicos pequenos. Com a oxidação forma-se uma camada de óxido com tensão de tração, resultando em um óxido poroso ou trincado que permite o acesso do oxigênio à superfície do metal, com a velocidade de oxidação permanecendo constante.

Se $PB \geq 1$, resulta em camadas homogêneas, contínuas e relativamente impermeáveis. Porém, quando a relação PB é muito maior do que dois (2) e a camada de óxido cresce junto à interface metal | óxido, cargas compressivas são desenvolvidas no óxido podendo se tornar menos aderente e se soltar facilmente quando esforços mecânicos e/ou choques térmicos são aplicados.

Os principais óxidos em geral formados na superfície das superligas de níquel são: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($PB = 1,28$), Cr_2O_3 ($PB = 2,02$), NiO ($PB = 1,70$), TiO_2 ($PB = 1,76$).

No entanto, além disso, a relação de PB não é um critério suficiente para classificar um óxido como protetor. O molibdênio, por exemplo, forma o óxido MoO_3 , que possui relação de PB igual a 3,27, e é protetor à temperatura ambiente, porém, quando aquecido, volatiliza-se (temperatura de fusão aprox. 795°C), desprendendo-se da superfície metálica.

2.4.6 – CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

Para o processo de oxidação prosseguir, sob condições em que os reagentes são separados pelo produto da reação, são necessários processos de transporte iônico e eletrônico através do óxido.

A cinética de oxidação envolve a difusão e migração em massa de íons e elétrons, conforme mostrado na Figura 10 (Birks, 2006). Conforme explicado por Pérez (2004), quando existe a difusão de cátions e/ou ânions através do filme de óxido é produzido um campo elétrico, o qual acelera os elétrons para a superfície do óxido⁶, enquanto que o movimento de cátions, ânions e elétrons gera um gradiente de íons que fornece um potencial químico e elétrico ao óxido. De acordo com a lei de Ficks a difusão do fluxo molar (J) está relacionada com a taxa de crescimento dx/dt e dada pelas Equações 2.12 e 2.13:

$$J = -D \frac{dC}{dt} \quad (2.12)$$

$$J = -C \frac{dx}{dt} \quad (2.13)$$

Onde x é a espessura da camada de óxido (cm ou μm); D é o coeficiente de difusão das vacâncias catiônicas (cm^2/s); C representa, respectivamente, as concentrações das vacâncias catiônicas nas interfaces (metal | óxido) e (óxido | gás) (íons/ cm^3).

A taxa de crescimento é dada pela Equação 2.14:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_x} \frac{\Delta C}{x} \quad (2.14)$$

Integrando a Equação 2.14, obtém-se a Equação 2.15:

$$x^2 = k' t \quad (2.15)$$

Onde:

$$k' = \frac{2D\Delta C}{C_x} \approx 2D \quad (2.16)$$

A constante k' é chamada de constante de parabólica e, geralmente, tem unidade cm^2/s . Em altas temperaturas, a maioria das variáveis são dependentes da temperatura. Assim, é assumido que tanto a difusividade e a constante parabólica obedecem a lei de Arrhenius. Por esse modelo a constante parabólica para a oxidação controlada pela difusão catiônica é proporcional ao coeficiente de difusão, Equação 2.17.

⁶ Quando o filme de óxido cresce, o campo elétrico diminui até não ter influência significativa sobre a transferência de íons e elétrons através da camada de óxido.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2.17)$$

$$k' = k_0 \exp\left(-\frac{Q_x}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Ou aplicando logaritmo tem-se:

$$\log(k') = \log(k_0) + \left(-\frac{Q_x}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Onde Q_x = energia de ativação do processo, T = temperatura, R = constante universal dos gases. Assim, pode-se relacionar a constante parabólica com a equação de difusão e encontrar a energia de ativação do processo.

Uma boa concordância tem sido encontrada entre algumas determinações experimentais da constante parabólica e valores calculados a partir da teoria de Wagner⁷ para metais reagindo com oxigênio, enxofre e halogênios. A maioria dos dados, entretanto, desvia do modelo de Wagner porque um ou mais pressupostos não se adéquam a um sistema real (Morim, 1972). Isso ocorre porque a velocidade de crescimento da camada de óxido não segue uma expressão parabólica simples, como na Equação 2.15. Entretanto, o uso da lei parabólica é uma maneira conveniente de se comparar as taxas de oxidação para muitos casos que apresentam comportamento aproximadamente parabólico em altas temperaturas. Por exemplo, como demonstrado por Krupp e Christ (2000) que usaram a teoria de Wagner para encontrar a profundidade de penetração dos nitretos.

No entanto, outro tipo de comportamento é possível na Equação 2.15, já que outros fatores poderiam estar afetando a difusão. Assim um modelo geral para o crescimento da camada de óxido é representada pela Equação 2.20.

$$x = (k't)^n, \quad (2.20)$$

Onde “n” torna-se uma constante da velocidade de crescimento do óxido.

Derivando em função do tempo:

$$\frac{dx}{dt} = n(k't)^{n-1} \quad (2.21)$$

Usando a definição de densidade na Equação 2.21, temos:

⁷ Wagner em 1933 propôs uma teoria para explicar o crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos (Pérez, 2004).

$$M = \rho A_s (k' t)^n = \lambda t^n \quad (2.22)$$

Onde: M é o ganho de massa, ρ é a densidade (g/cm^3); A_s é a área da superfície (cm^2); λ é uma constante (g/s^n)

$$\frac{dM}{dt} = n \lambda t^{n-1} \quad (2.23)$$

$$\lambda = \rho A_s (k')^n \quad (2.24)$$

Pode-se representar em unidades de massa/área

$$W = \frac{M}{A_s} = (k_w' t)^n \quad (2.25)$$

Derivando obtém-se:

$$\frac{dW}{dt} = n (k_w')^n t^{n-1} \quad (2.26)$$

$$k_w' = \rho^{1/n} k' \quad (2.27)$$

Onde $k_w' = \text{taxa (g.cm}^{-2}\text{tempo}^{-n})$ por ganho de massa.

Para $n=1$, o comportamento é linear e é caracterizado por formar uma película de óxidos voláteis, porosos e que sofrem escamações e trincas devido às tensões internas, $PB < 1$ ou $PB > 2$. Sob essas circunstâncias, a superfície metálica está sempre disponível para a reação com o oxigênio, pois o óxido não atua como barreira de proteção devido aos poros e trincas. A velocidade da reação é representada pela Equação 2.28 (Perez, 2004; Roberge, 2008).

$$W = k_w' t \quad (2.28)$$

Para $n=1/2$, o comportamento é parabólico e está relacionado com o crescimento da camada de óxido não porosa, aderente e protetora, onde se difundem os cátions até a interface gás | óxido e reagem com o oxigênio. Sob essas circunstâncias, a velocidade de crescimento do filme decresce com o tempo ($1 \leq PB \leq 2$). Isso mostra que o filme proporciona proteção ao substrato metálico, controlando seu próprio crescimento. A etapa que controla a velocidade no processo de oxidação é a difusão através de uma camada compacta de óxido cujo gradiente

de potencial químico e a força motriz⁸. A Equação 2.29 é a expressão matemática deste comportamento (Perez, 2004).

$$W^2 = k_w t \quad (2.29)$$

Para $n = 1/3$, a cinética de oxidação tem um comportamento cúbico, e está relacionado com uma camada protetora, não porosa e aderente ($1 \leq PB \leq 2$) (Perez, 2004). Também foi observado um comportamento logarítmico para baixas temperaturas. O ganho de massa é definido por:

$$W = k_\alpha \log(a_2 + a_3 t) \quad (2.30)$$

Onde k_α : constante (g/cm^2)

a_2 : constante adimensional

a_3 : constante (t^{-1})

Esse tipo de comportamento está frequentemente associado com uma formação inicial de camadas de óxidos pouco permeáveis (menor que 100nm) a temperaturas inferiores a 400°C, e se caracteriza por uma rápida reação que diminui para uma taxa muito baixa. Outros autores (Huang *et al*, 2006) reportaram que para $n < 0,5$, a lei cinética de oxidação é uma subparabólica. A Figura 11 apresenta as leis cinéticas de oxidação observadas por vários autores.

⁸ Quando a espessura da camada de óxido aumenta (>600nm) se torna controladora da velocidade de reação (Lawless, 1974). Como a difusão de íons através da camada de óxido é inversamente proporcional à sua espessura ou variação de espessura, que por sua vez é, respectivamente, proporcional à massa ou variação de massa, o aumento da espessura da camada de óxido leva à diminuição da difusão de íons e, conseqüentemente à diminuição do crescimento da camada do óxido. Os elementos cobalto, cromo e níquel são exemplos de metais cujo crescimento da camada de óxido segue a lei parabólica em temperatura elevada.

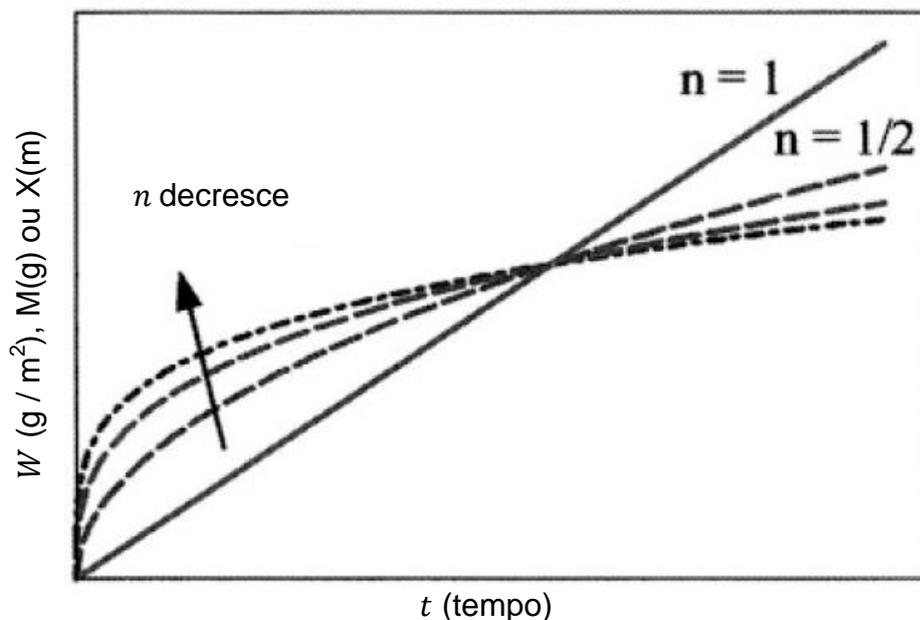


Figura 11 – Representação esquemática das leis cinéticas de oxidação (Perez, 2004).

Em geral a cinética de oxidação pode ter diferentes comportamentos, e o expoente “n” pode tomar diferentes valores, que podem ser encontrados usando uma equação logarítmica:

Aplicando logaritmo na Equação 2.25, tem-se:

$$\log(W) = n \log(k_w') + n \log(t) \quad (2.31)$$

Onde:

$$C = n \log(k_w')$$

2.5 – OXIDAÇÃO DE METAIS PUROS

Uma vez que as ligas têm diferentes metais, a taxa de oxidação não será controlada por um elemento da liga, e sim pela combinação de todos eles. Porém, é relevante saber a importância de cada um deles em altas temperaturas.

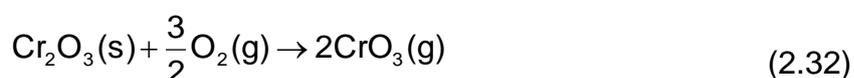
• ÓXIDO DE NÍQUEL

O óxido de níquel é um óxido do tipo-p. O mecanismo pelo qual a oxidação do níquel se processa envolve apenas a difusão de cátions e elétrons, a partir da interface metal | óxido para a interface óxido | gás, formando uma camada com uma única fase (Shifler, 2003). Por outro lado, há um fluxo de defeitos, difusão de

vacâncias de cátions e buracos eletrônicos, na direção oposta. Conseqüentemente, um gradiente de concentração de vacâncias e elétrons é criado através da camada de óxido, gerando a força motriz para que a reação ocorra.

- **ÓXIDO DE CROMO (Birks, 2006)**

O cromo tem sido relatado como formador de um óxido protetor na corrosão das superligas e aços inoxidáveis, porém, em condições de operação de trabalho acima de 1000°C, o elemento reage com o oxigênio, formando e evaporando óxido de cromo VI, CrO₃. A reação de formação do óxido de cromo VI (CrO₃), Equação 2.32, torna-se significativa em elevadas temperaturas e alta pressão parcial de oxigênio



A Figura 12 ilustra os dois processos ocorrendo simultaneamente. O processo difusivo envolvendo transporte de íons através da camada de óxido de cromo III (Cr₂O₃) leva ao aumento da espessura da camada de óxido. Os processos envolvendo fenômenos de superfície na interface óxido | gás levam à formação e volatilização do óxido de cromo VI (CrO₃), ocasionando a redução da espessura da camada do óxido de cromo III (Cr₂O₃).

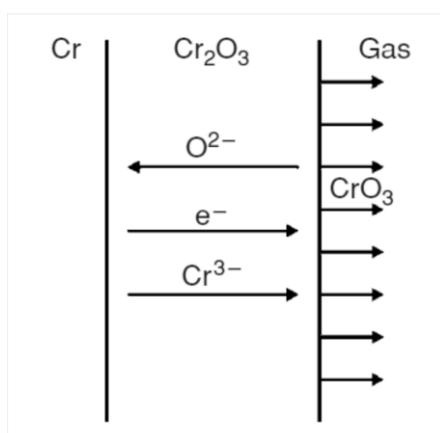


Figura 12 – Diagrama esquemático do crescimento do óxido Cr₂O₃ sobre cromo, combinado com a volatilização do óxido CrO₃ (Birks *et al.*, 2006).

A velocidade de crescimento da camada de óxido é determinada pela soma das duas contribuições: aumento da espessura devido à difusão e diminuição da espessura devido à volatilização, dada pela Equação 2.33.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_d}{x} - k'_s \quad (2.33)$$

onde k'_d e k'_s são, respectivamente, a constante que descreve o processo de difusão e a constante que descreve a velocidade de volatilização. O rearranjo da Equação 2.34 leva à Equação 2.35.

$$\frac{dx}{\left(\frac{k'_d}{x} - k'_s\right)} = dt \quad (2.34)$$

$$-\frac{x}{k'_s} - \frac{k'_d}{(k'_s)^2} \ln(k'_d - k'_s \cdot x) + C = t \quad (2.35)$$

onde C é uma constante de integração e pode ser interpretada com as condições iniciais. Assumindo que $x=0$ quando $t=0$, obtém-se a Equação 2.36.

$$t = \frac{k'_d}{(k'_s)^2} \left[-\frac{k'_s}{k'_d} \cdot x - \ln\left(1 - \frac{k'_s}{k'_d} \cdot x\right) \right] \quad (2.36)$$

Inicialmente, quando a camada de óxido ainda é fina, a difusão através da camada é rápida e o efeito da volatilização do óxido de cromo VI (CrO_3) não é significativo. Porém, com o aumento da espessura da camada do óxido de cromo III (Cr_2O_3) a difusão através da camada de óxido diminui e a velocidade de volatilização torna-se comparável à velocidade de crescimento da camada por difusão. Quando a velocidade de volatilização se iguala à velocidade de crescimento por difusão, é estabelecida uma espessura limite (x_0) para a camada de óxido e a cinética de oxidação é chamada de parilinear. O valor da espessura limite da camada de óxido (x_0) ocorre quando $(dx/dt)=0$, chega-se à Equação 2.37 e pode ser determinado pela Equação 2.34.

$$x_0 = \frac{k'_d}{k'_s} \quad (2.37)$$

Como k'_d e k'_s possuem energias de ativação diferentes, o valor da espessura limite da camada de óxido (x_o) depende da temperatura. Quando a energia de ativação do processo difusivo através da camada de óxido é maior do que a energia de ativação do processo de volatilização, o aumento da temperatura tem maior influência sobre a difusão, e a espessura limite da camada de óxido (x_o) aumenta com a temperatura, Figura 13.

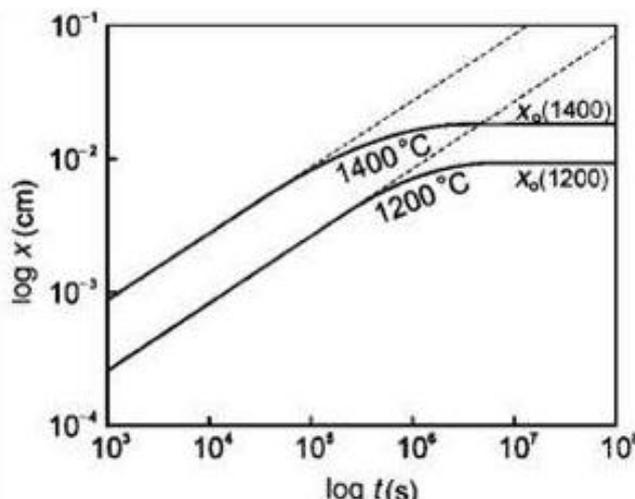


Figura 13 – Variação da espessura da camada de óxido em função do tempo para a oxidação do cromo (Cr). A linha pontilhada corresponde ao crescimento da camada de óxido seguindo a cinética de oxidação parabólica (Birk *et al*,2006).

- **ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

O óxido de alumínio termodinamicamente estável é a alumina alfa (α - Al_2O_3). Esse óxido tem uma estrutura hexagonal compacta constituída de ânions óxido com os cátions ocupando dois terços dos interstícios octaédricos. O óxido de alumínio também existe em outras estruturas cristalinas metaestáveis. A alumina alfa (α - Al_2O_3) é um óxido de crescimento lento e é o filme de óxido protetor formado em muitas ligas de alta temperatura e revestimentos (Birk *et al*,2006). O crescimento lento se deve à baixa concentração de defeitos cristalinos nesse óxido. Estudos de difusão do oxigênio em alumina monocristalina e de oxigênio e alumínio em material policristalino têm demonstrado que a difusão do oxigênio é mais rápida em alumina policristalina, provavelmente devido a difusão em contorno de grão, (Khanna, 2002).

2.6 – OXIDAÇÃO DAS LIGAS

A oxidação de ligas metálicas segue os mesmos princípios da oxidação dos metais puros. No entanto, existe a possibilidade de formação de vários tipos de óxidos e de várias formas de difusão entre a fase metálica e seus óxidos. Uma vez que as ligas possuem numerosos elementos, sua reação com oxigênio tende a ser complexa.

Ligas têm sido desenvolvidas para atingir elevada resistência à oxidação utilizando o conceito da oxidação seletiva. Quando a concentração de um elemento de liga é aumentada para níveis suficientemente elevados, a oxidação do elemento de liga passa de oxidação interna para oxidação externa, resultando em uma camada de óxido que protege a liga. Esse processo é conhecido como oxidação seletiva (Lai, 2007).

Assim, a oxidação de ligas é mais complexa que a oxidação de metais puros. O diagrama de Ellingham,

Figura 8, mostra claramente que óxidos dos elementos ferro, cobalto e níquel, elementos base dos diferentes tipos de superligas, são significativamente menos estáveis que óxidos de alguns elementos de liga. Como exemplo, as superligas de níquel e de cobalto, as quais utilizam a oxidação seletiva do alumínio e do cromo para desenvolverem resistência à oxidação, formam geralmente Al_2O_3 ou Cr_2O_3 , dependendo do balanço da liga. É importante enfatizar que o processo de oxidação seletiva é afetado por vários fatores, tais como: composição da liga, condições da superfície, composição do gás, etc (Pettit e Meier, 1984).

A oxidação de ligas torna-se interessante pelo fato de que se tem uma competição entre os metais que compõem a liga pelo gás oxidante. Porém, essa competição é desigual, visto que materiais metálicos com atividades equivalentes não apresentam a mesma afinidade pelo oxidante e, portanto, não se oxidam com a mesma velocidade.

Diversos fatores tornam mais complexo o mecanismo de oxidação de ligas (Birks, 2006):

- Os metais da liga podem apresentar diferentes afinidades pelo oxigênio, o que é reflexo das diferentes energias livres de Gibbs para a formação dos óxidos;
- Podem ser formados três ou mais óxidos;

- Pode existir certo grau de solubilidade entre os óxidos;
- Os vários íons dos metais podem ter diferentes mobilidades nas fases óxidos;
- Os vários metais podem apresentar diferentes difusividades na liga;
- A dissolução do oxigênio na liga pode resultar em precipitação de óxidos de um ou mais elementos de liga (oxidação interna).

2.6.1 – FATORES QUE AFETAM A FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO

Para que uma camada de óxido seja formada na superfície da liga, algumas premissas devem ser atendidas:

- A afinidade química do elemento a ser oxidado seletivamente deve ser maior do que a do metal base da liga.
- O raio iônico do elemento-liga deve ser menor que o raio do íon do elemento-base, facilitando a difusão do primeiro até à superfície.
- A solubilidade e a concentração do elemento de liga no metal base devem ser relativamente altas, capazes de formar uma camada de óxido contínua sobre a superfície da liga, e por sua vez, a liga deve ter uma concentração do elemento de liga tal que seja capaz de sustentar a formação de uma camada contínua durante o tempo em que a liga estiver submetida ao processo de oxidação, Figura 14.
- Os elementos de liga formadores da camada protetora devem ter baixa pressão de vapor em altas temperaturas para inibir a volatilização.

Além dos fatores já considerados na formação de uma camada de óxido de elemento de liga, os seguintes aspectos devem ser considerados: (i) taxa de difusão de reagentes, isto é, elemento seletivamente oxidado e oxigênio, (ii) semelhança cristalográfica (aderência) e coeficiente de expansão térmica entre a liga e o óxido do elemento de liga, (iii) solubilidade do óxido de elemento de liga, principalmente em presença de sais fundidos (fundentes), como sulfatos, tais como Na_2SO_4 e K_2SO_4 , e óxidos, como o pentóxido de vanádio (V_2O_5), encontrados em cinzas de combustão.

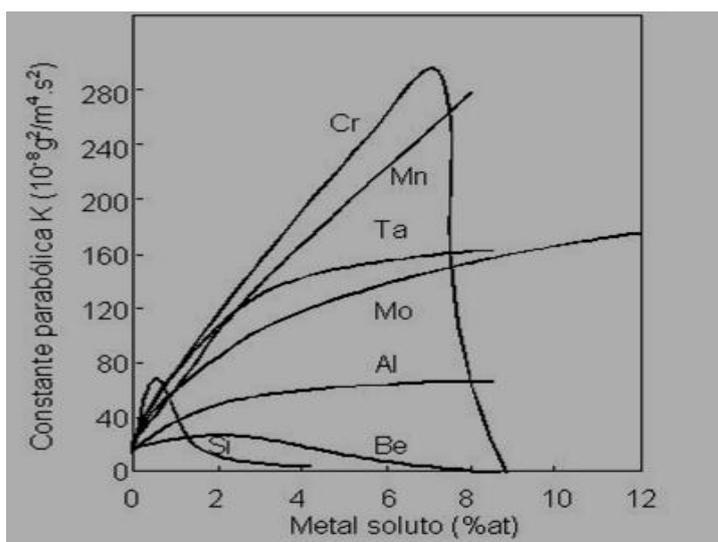


Figura 14 – Efeito dos elementos de liga na constante parabólica (K_p) para oxidação do níquel a 900°C (Shreir, 1965).

2.6.2 – ÓXIDOS PROTETORES DE ALUMÍNIO E CROMO

As superligas de níquel, cobalto e níquel-ferro possuem o alumínio e o cromo em concentração suficiente para sofrerem oxidação seletiva e formarem a camada externa de óxido protetor (Al_2O_3 e Cr_2O_3 , respectivamente) da liga substrato. Essas camadas são razoavelmente eficazes, pois, conforme visto, esses óxidos são termodinamicamente muito estáveis em relação ao metal, possuem pontos de fusão relativamente altos e os processos de transportes através de suas camadas são geralmente muito lentos. Porém, na prática, ambos os óxidos (Al_2O_3 e Cr_2O_3) possuem inconvenientes que limitam a sua utilização durante longos períodos de exposição a temperaturas elevadas.

O óxido de cromo III (Cr_2O_3), conforme já visto, pode reagir com o oxigênio para formar uma espécie volátil, o óxido de cromo VI (CrO_3). Esse fato inviabiliza a utilização de ligas formadoras de camadas de óxido de cromo (Cr_2O_3) em temperaturas acima de 1000°C. Já o óxido de alumínio (Al_2O_3), embora não possua esse inconveniente, apresenta a desvantagem da camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) ser mais suscetível de sofrer fissuração ou desprendimento (*spallation*), especialmente, sob condições de ciclos térmicos. Em algumas situações, isso pode resultar na eventual formação de camadas com baixo grau de proteção e aumentar a

velocidade de oxidação. Similar falha, embora em menor extensão, pode ocorrer com a camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) (Khanna, 2002).

Como o óxido de alumínio (Al_2O_3) possui processos difusivos significativamente mais lentos do que aqueles verificados no óxido de cromo (Cr_2O_3), muitas superligas de níquel, que operam em ambientes gasosos com elevada atividade de oxigênio em temperaturas de até 1200°C , são concebidas para serem protegidas por uma camada externa de óxido de alumínio (Al_2O_3). Em alguns casos, a liga contém suficiente alumínio como elemento de liga para formar a camada externa, e em outros casos, um revestimento (*coating*) metálico rico em alumínio é aplicado à superfície da liga. No entanto, em ambas as situações, os princípios de proteção são semelhantes.

2.6.3 – SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL: LIGAS Ni-Cr-Al

As superligas de níquel contêm suficientes quantidades de Cr e Al para permitir uma oxidação seletiva. Assim, a formação de ambos os óxidos Cr_2O_3 e Al_2O_3 torna-se evidente como grandes óxidos internos e/ou uma camada externa. As proporções relativas de fases oxidadas internas e superficiais dependem dos teores individuais de cada elemento. Os processos difusivos através da camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) são mais lentos quando comparados com a difusão através da camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), sendo as constantes de oxidação parabólica das ligas formadoras de camada compacta de óxido de alumínio (Al_2O_3) menores que no caso da camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) e, portanto, são mais resistentes à oxidação (Pettit e Meier, 1984).

Um diagrama mostrado na Figura 15, apresenta o mapa de composição com o tipo de camada de óxido que pode ser formado durante a oxidação isotérmica, em temperatura de aproximadamente 1100°C , para várias superligas comerciais de níquel, em função da composição (Ni, Al e Cr)⁹. Um mínimo de aproximadamente 4% em massa de alumínio é necessário em ligas de níquel para que se desenvolva

⁹ As ligas com concentração de alumínio suficiente para a formação de camada contínua de Al_2O_3 são chamadas de ligas formadoras de alumina como, por exemplo, B-1900, enquanto que as ligas formadoras de camada de Cr_2O_3 são chamadas de ligas formadoras de crômia como, por exemplo, IN738. A maioria das ligas comerciais de níquel é formadora de crômia.

uma camada de óxido protetor de alumina enquanto que, as ligas comerciais de níquel formadoras de cromia possuem, geralmente, teores de cromo entre 16 e 25% em massa.

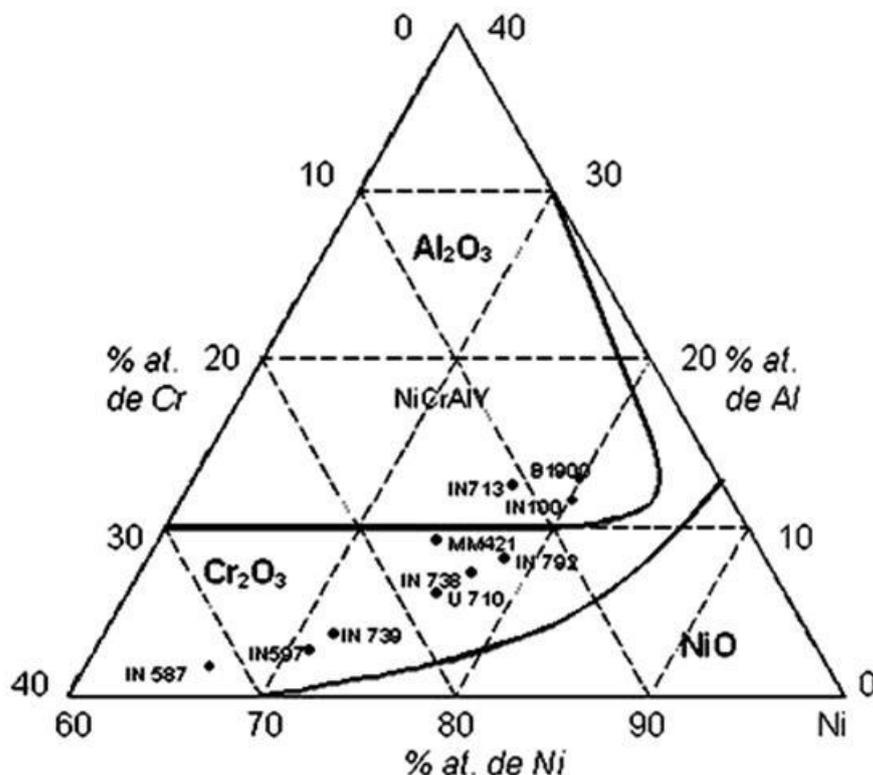


Figura 15 - Diagrama mostrando os tipos de camada contínua formada, para várias superligas de níquel, a cerca de 1100°C (Pettit e Meier, 1984).

A adição de pequenas quantidades (menos de 1%W) de elementos reativos como ítrio (Y), háfnio (Hf), cério (Ce), lantânio (La), etc, melhora substancialmente a aderência da camada de alumina (Al_2O_3) ou cromia (Cr_2O_3) na liga substrato (Birks *et al.*, 2006).

Segundo Pettit e Meier (1984), o desenvolvimento de uma camada de óxidos em ligas Ni-Cr-Al em função do tempo e da composição é dado por: (a) Formação de uma camada fina de óxidos na superfície, devido ao contato rápido com o oxigênio; (b) Difusão dentro da liga, resultando na formação de uma subcamada de Al_2O_3 e Cr_2O_3 abaixo da camada externa; (c) Em ligas pobres de Al e Cr, a subcamada de Al_2O_3 e Cr_2O_3 não pode tornar-se contínua, resultando na oxidação do elemento base da liga (Ni); (d) Para ligas ricas em Al e Cr, a subcamada de Al_2O_3 e Cr_2O_3 torna-se contínua; (e) Nas ligas com menor concentração de alumínio, a camada externa contínua torna-se rica em Cr_2O_3 , enquanto o alumínio é oxidado

internamente; (f) Nas ligas mais ricas em alumínio, uma subcamada de Al_2O_3 torna-se contínua, abaixo de uma camada dupla de óxidos. Em todos os casos os óxidos de níquel NiO e o espinélio $\text{Ni}(\text{AlCr})_2\text{O}_4$ são formados na camada mais externa.

Segundo Wasielewski e Rapp (1972), dependendo da composição da liga, da atividade do cromo e do alumínio, a morfologia no estado de equilíbrio pode ser de três tipos: (a) tipo I: uma camada de NiO , com Cr_2O_3 e Al_2O_3 internos, para ligas com baixo teor de cromo (Cr) e alumínio (Al); (b) tipo II: uma camada de Cr_2O_3 , com óxido interno de Al_2O_3 , para ligas com alto teor de cromo ($> 15\% \text{m/m}$) e baixo teor de alumínio ($< 3\% \text{m/m}$); (c) tipo III: uma camada exclusiva de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para ligas com relativo alto teor de alumínio ($> 3\% \text{m/m}$) e alto teor de cromo ($> 15\% \text{m/m}$).

2.6.4 – LEIS CINÉTICAS DA OXIDAÇÃO DE ALGUMAS SUPERLIGAS DE NIQUEL

O comportamento cinético da oxidação em diversas ligas tem sido estudado por vários autores usando a teoria das leis cinéticas de oxidação dos metais.

Pfennig e Fedelich (2008) comentam diversos estudos do comportamento da oxidação em diferentes superligas de níquel quando expostas ao ar em temperaturas entre 900°C e 1000°C . Os resultados vistos na Figura 16 mostraram um comportamento parabólico da variação de massa em função do tempo. Também foi comentado o desprendimento (*spallation*) da camada de óxido ou a formação de óxido volátil dos elementos da liga, sendo estes alguns dos fatores que podem ser responsáveis pela diminuição da massa da superliga durante ensaios de oxidação em ar.

A oxidação em ar da superliga de níquel IN738LC, composição química dada na Tabela 4 (8) foi estudada por Seal (2001a) por 1500h, a temperatura de 1173K (900°C), que identificou que a oxidação da liga segue a lei parabólica com constante de oxidação dada por $5,56 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$.

CAPITULO II – REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Tabela 4 - Composição química elementar (%m/m) de superligas de níquel estudadas em ensaios de oxidação por diversos pesquisadores, todas com composição complementar de níquel (balanço). As ligas foram numeradas para facilitar citações no texto.

Liga		Al	Cr	Ti	Nb	Co	Mo	W	Ta	C	Fe	Hf	Cr/Al
(1)	CC ^{a)} IN738LC	2,74	15,7	3,32	1,50	8,73	1,95	2,77	1,43	0,02	1,44		5,7
(2,5)	CC IN740	0,75	24,31	1,58	1,83	19,63	0,52			0,034	1,02		32,4
(3)	Alloy k17	5,3	9,0	5,0		15	3,0						1,7
(4)	Alloy IC6	7-8					14						
(6)	CC ^{a)} fundição própria	5,8	9	2,7	1,1	10,1	2,1	10,5		0,14			1,6
(7)	DS ^{b)} fundição própria	5,6	8,1	0,7		9,2	0,5	9,5	3,2	0,07		1,4	1,4
(8)	CC IN738LC	3,43	15,95	3,41	0,91	8,54	1,75	2,62		0,13			4,7
(9)	80H	3	13	4,5		9,6	4	4,9				0,74	4,3

^{a)} fundição convencional; ^{b)} solidificação direcional

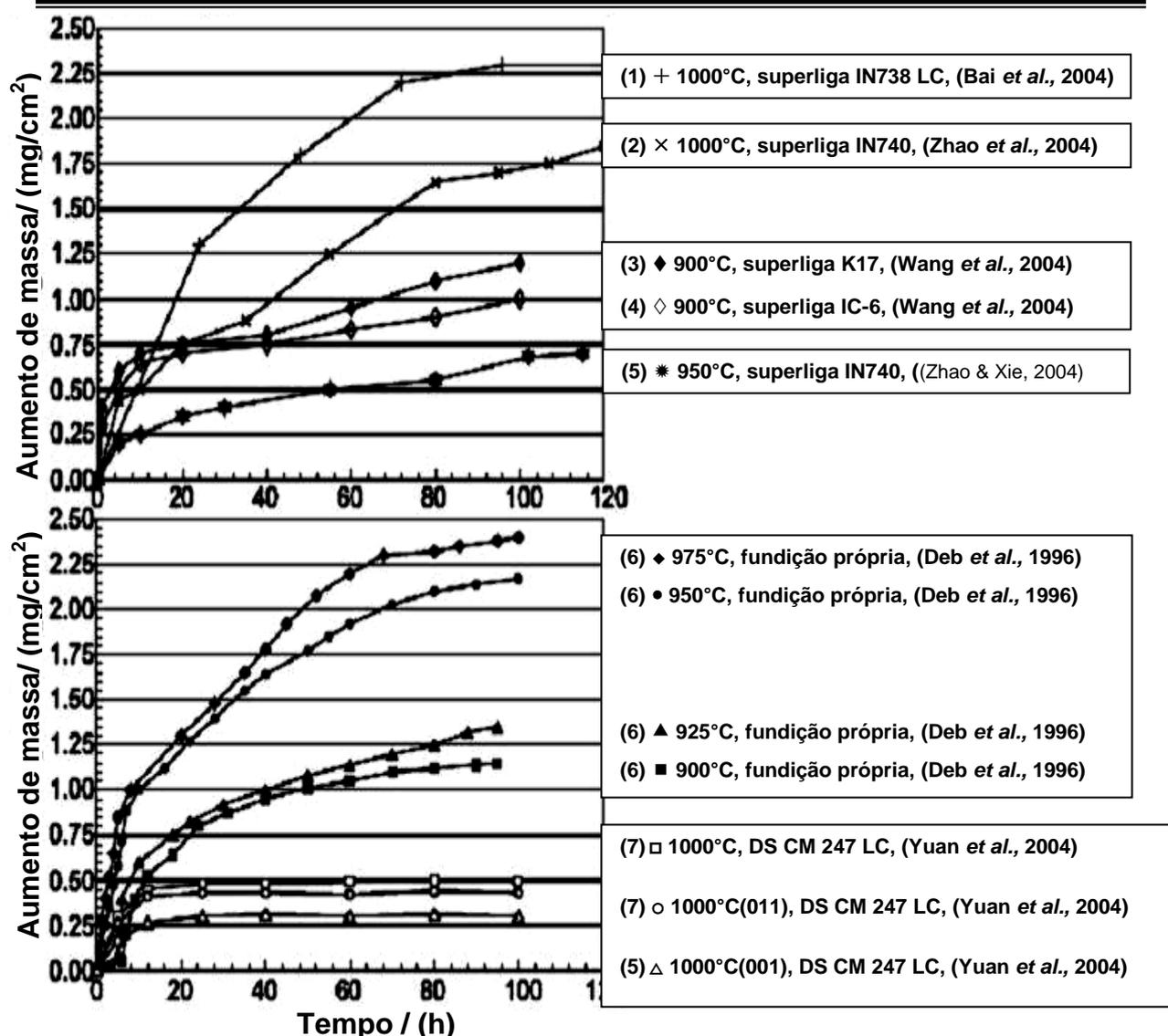


Figura 16 – Curvas de variação de massa em função do tempo para diferentes superligas de níquel ensaiadas em testes de oxidação em ar, em temperaturas entre 900°C e 1000°C (Pfennig e Fedelich, 2008). A composição química de cada uma das ligas está na Tabela 4.

2.7 – CORROSÃO A QUENTE

2.7.1 – INTRODUÇÃO

A corrosão a quente é definida como uma oxidação acelerada em presença de sais contaminantes como NaCl, Na₂SO₄ e V₂O₅ que, quando combinados, podem formar sais com baixo ponto de fusão, que influencia no comportamento da

corrosão. A Figura 17 mostra uma palheta de turbina que sofreu um processo drástico de corrosão a quente (Birks *et al*, 2006).

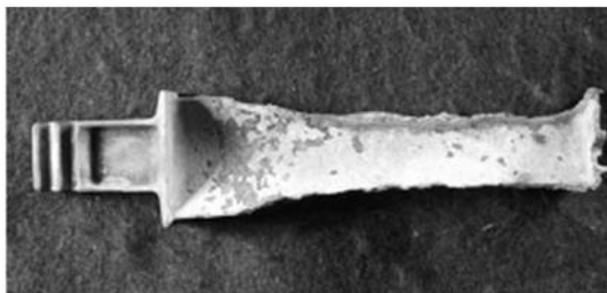


Figura 17 – Efeito da corrosão em uma palheta de turbina (Bernstein, 2006).

Esse tipo de corrosão tem sido observado em turbinas a gás. A severidade do ataque tem se mostrado sensível a um grande número de variáveis, incluindo composição e quantidade do depósito de sal, composição da atmosfera gasosa, temperatura e ciclo de temperatura, erosão, composição e microestrutura da liga (Birks *et al.*, 2006). A corrosão é ainda mais severa quando o depósito de sal se apresenta no estado líquido. Devido a sua elevada estabilidade termodinâmica, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) é o sal predominante nos depósitos encontrados em turbinas a gás operando com combustível de origem fóssil, enquanto o K_2SO_4 predomina nos depósitos resultados de combustíveis de biomassa. O apêndice A, apresenta o ponto de fusão dos sais, em geral, encontrados nas cinzas de biomassas.

Quando uma superliga sofre o processo de corrosão a quente, dois estágios estão quase sempre presentes. Um primeiro estágio, chamado de estágio de incubação, durante o qual a taxa de corrosão é muito baixa e, um segundo estágio, de propagação, caracterizado pela alta taxa de corrosão.

2.7.2 – ESTÁGIO DE INICIAÇÃO OU INCUBAÇÃO

Durante o estágio de incubação, elementos da liga são oxidados e os elétrons são transferidos do metal para reduzir uma espécie no depósito. Inicialmente a espécie reduzida é o oxigênio que vem da fase gasosa e difunde através do depósito de sal. Os óxidos produzidos formam uma camada protetora logo abaixo do depósito do sal (Figura 18) e a superfície de liga exhibe características similares

àquelas da liga em presença da mesma fase gasosa e ausência de depósito, ou seja, a liga se comporta como se estivesse na ausência do depósito do sal, conseqüentemente, a velocidade de degradação é similar àquela encontrada sem a presença do depósito (Birks, 2006).

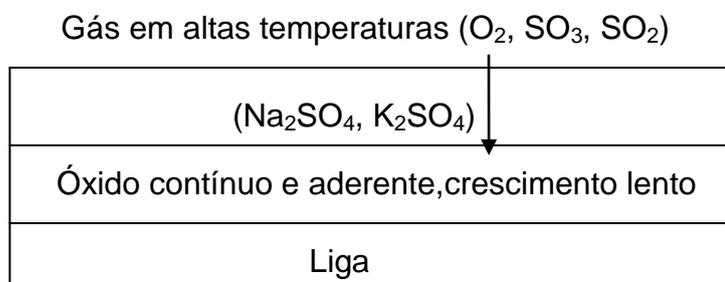


Figura 18 – Diagrama da seção transversal de uma liga no período de incubação.

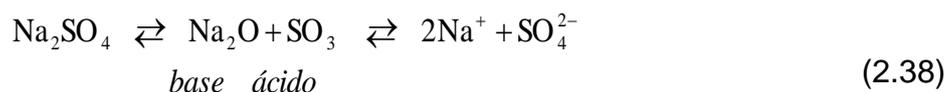
A liga pode permanecer por até algumas centenas de horas no estágio de iniciação, embora a formação de sulfetos internos passa ocorrer neste estágio já com poucas dezenas de horas. Vários fatores (composição da liga, condições de fabricação, composição do gás, composição e estado físico do depósito, temperatura, erosão, geometria da liga, etc) afetam o tempos de permanência da liga no estado de incubação e também o tipo de produtos formados no estágio de propagação (Pettit e Meier, 1984).

2.7.3 – ESTÁGIO DE PROPAGAÇÃO

A proteção concedida pela camada contínua de óxido pode ser comprometida se o depósito de sal tiver acesso à superfície da liga pura, aumentando a taxa de corrosão.

2.7.3.1 – PROPAGAÇÃO ENVOLVENDO REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO (*FLUXING*)

As reações de dissolução dos óxidos protetores podem ocorrer quando o sal adquire caráter ácido ou básico. Através do exemplo do Na_2SO_4 pode-se demonstrar os fatores que definem a acidez ou basicidade de um sal. Para o sulfato de sódio puro fundido, pode ser estabelecido o equilíbrio representado pela Equação 2.38. Neste equilíbrio, o componente básico é o óxido de sódio (Na_2O) e o componente ácido é o trióxido de enxofre (SO_3).



A aplicação da lei de ação das massas leva à Equação 2.39.

$$K(T) = \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot P_{\text{SO}_3}}{a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} \quad (2.39)$$

Onde $a_{\text{Na}_2\text{O}}$, a_{SO_3} e $a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ são, respectivamente, as atividades do Na_2O , SO_3 e Na_2SO_4 . Assumindo comportamento ideal do sistema e que o sulfato de sódio (Na_2SO_4) apresenta atividade unitária, obtém-se a Equação 2.40.

$$K_1(T) = a_{\text{Na}_2\text{O}} P_{\text{SO}_3} \quad (2.40)$$

A Equação 2.40, mostra que o produto $a_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot P_{\text{SO}_3}$ é uma constante, fixada a temperatura. Então, quando a pressão parcial de SO_3 (P_{SO_3}) em equilíbrio com o sal é aumentada, a atividade do óxido de sódio ($a_{\text{Na}_2\text{O}}$) diminui, tornando o sal menos básico. Ao contrário, em ambientes com baixa atividade do trióxido de enxofre (P_{SO_3}), o sal apresenta-se com caráter predominantemente básico, Figura 19. A Equação 2.40 permite a dedução da Equação 2.41 onde a soma $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} + \log P_{\text{SO}_3}$ é constante e que, segundo Rapp e Zhang, (1994), vale -16,7, à temperatura de 1200K.

$$\log a_{\text{Na}_2\text{O}} + \log P_{\text{SO}_3} = \log K_1(T) \quad (2.41)$$

Semelhantemente às expressões $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$, que definem a acidez e basicidade em meios aquosos, os parâmetros $-\log P_{\text{SO}_3}$ e $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ definem, respectivamente, a acidez e a basicidade no sal (Rapp, 2002). Vários são os fatores que modificam a acidez e a basicidade de um sal. No caso do sulfato de sódio (Na_2SO_4), conforme já mencionado, mudanças na composição atmosférica podem torná-lo básico ou ácido, além do contato com superligas que tenham elementos de liga em sua composição que sejam capazes de remover o enxofre ou o íon óxido do sal.

A dissolução do óxido protetor em meio com caráter ácido é chamada dissolução ácida e a dissolução em meio com caráter básico de dissolução básica. Os produtos de reação desenvolvidos tanto pela dissolução ácida como pela básica não são protetores, e a velocidade de corrosão é extremamente mais elevada do que aquela observada no estágio de iniciação podendo atingir uma corrosão catastrófica. As características morfológicas dos produtos de corrosão desenvolvidos neste estágio indicam o(s) mecanismo(s) de corrosão particulares da propagação, como por exemplo, dissolução ácida e/ou dissolução básica.

2.7.3.1.1 – DIAGRAMAS DE ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Os diagramas de estabilidade termodinâmica de fases, do tipo Pourbaix, para sistemas fundidos, são do tipo log-log envolvendo dados de dois parâmetros ambientais. Esses diagramas são construídos com base em dados de energia livre de Gibbs de formação dos compostos relevantes para o sistema, assumindo atividade unitária para os componentes condensados em equilíbrio.

A Figura 19 apresenta o diagrama de fases para o sistema Na-O-S a temperatura de 900°C em função dos logaritmos das atividades dos gases oxigênio ($\log(p_{O_2})$) e trióxido de enxofre ($\log(p_{SO_3})$). Algumas condições de operação de turbinas a gás estão dentro da região de estabilidade do sulfato de sódio.

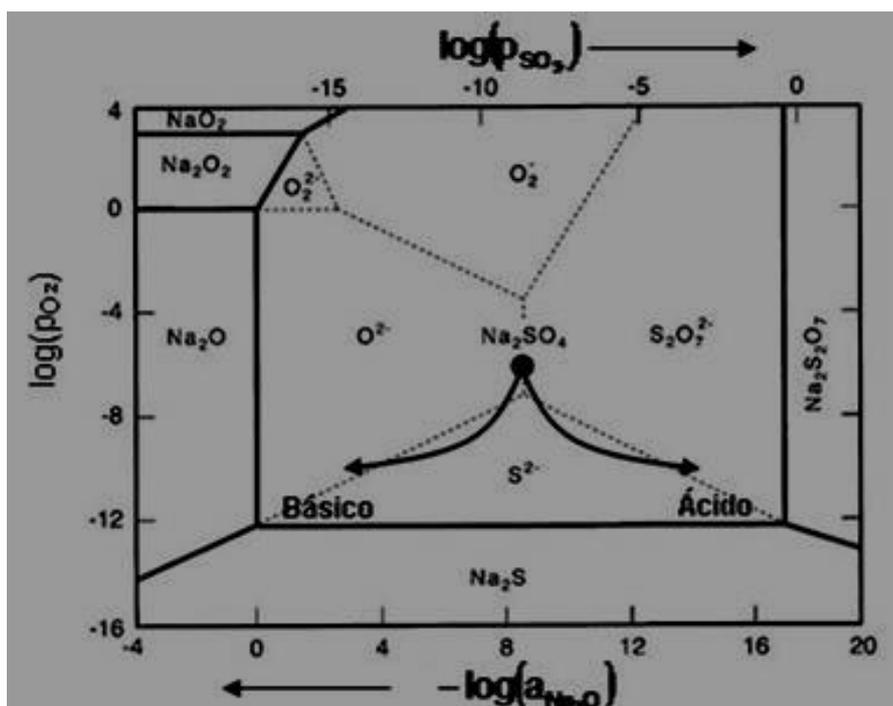
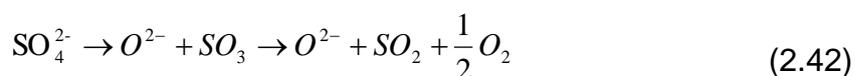


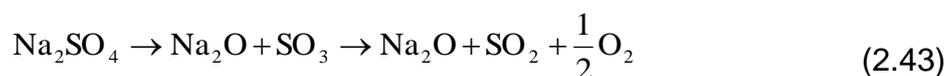
Figura 19 – Diagrama de estabilidade do sistema Na-O-S a 900°C (Park e Rapp, 1986), (adaptado de Gomes (2009)).

2.7.3.1.2 – DISSOLUÇÃO BÁSICA (DISSOLUÇÃO ANIÔNICA)

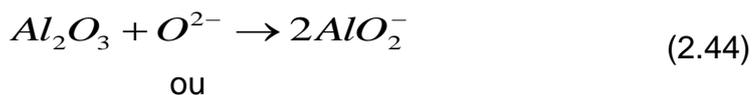
Chama-se dissolução básica, à reação entre óxido protetor e sal, quando o óxido protetor recebe íon óxido do sal. Por exemplo, o sulfato de sódio pode se tornar básico quando o enxofre é removido do sal por reações representadas pelas Equação 2.42 e 2.43.



ou

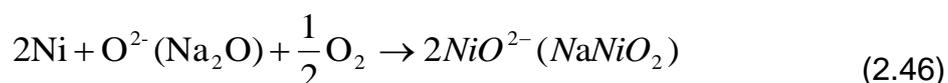


O aumento da concentração do íon óxido (O^{2-}) ou do óxido de sódio ($\text{Na}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$) leva ao aumento da basicidade do sal. Então, íon óxido (O^{2-}) do sal pode reagir com o óxido da camada protetora formando ânion oxigenado. Por exemplo, uma liga formadora de alumina (Al_2O_3) como óxido protetor pode sofrer corrosão a quente por dissolução básica segundo as reações representadas pelas Equação 2.44 ou 2.45 que levam a formação de ânions oxigenados:



É importante notar que, a concentração de íon óxido disponível é limitada pela quantidade de depósito presente na superfície da superliga, ou seja, sem a presença do sal, não há dissolução básica. Isto implica que, para ocorrer degradação permanente da liga, é necessária uma fonte contínua de sal (Na_2SO_4). Outros mecanismos têm sido propostos para explicar a degradação por dissolução básica, mesmo em presença de pequenas quantidades de sal. Um destes mecanismos é a dissolução continuada que envolve dissolução e precipitação.

Outro exemplo descrito por Kanna (2002) é da dissolução básica do óxido de níquel, sob pressão 1 atm de gás de oxigênio, de acordo com a seguinte Equação 2.46. A Figura 20 (lado esquerdo) mostra que a dissolução básica ocorre para altos valores de atividade Na_2O .



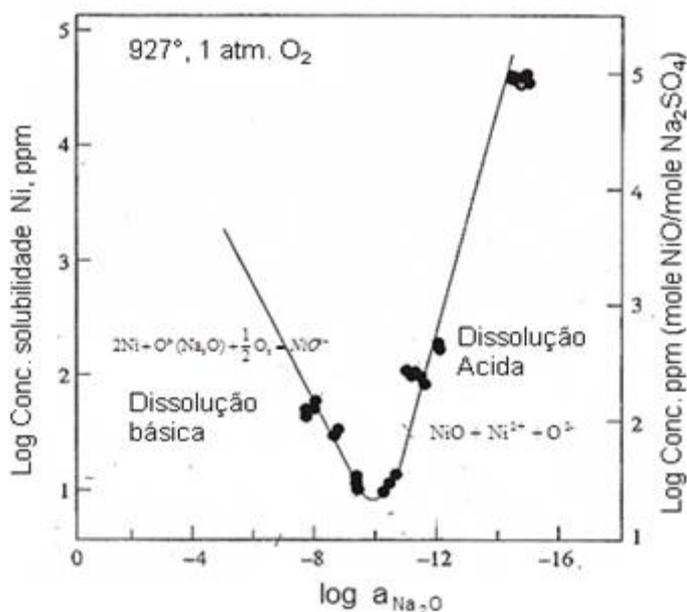
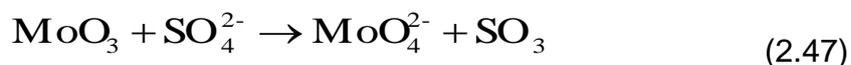


Figura 20- Solubilidade do níquel em Na_2SO_4 à temperatura de 927°C como função da basicidade $a_{\text{Na}_2\text{O}}$. Valor mínimo do $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = -10,3$. Para altos valores de $a_{\text{Na}_2\text{O}}$, o Ni dissolve-se como NiO^{2-} , e, para baixos valores, dissolve-se como Ni^{2+} (Kanna, 2002).

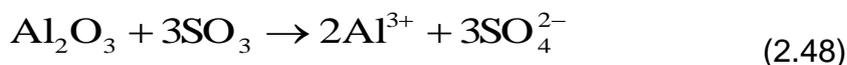
2.7.3.1.3 – DISSOLUÇÃO ÁCIDA (DISSOLUÇÃO CATIONICA)

Na dissolução ácida o óxido protetor perde íon óxido para o sal devido ao aumento da acidez no sal, como resultado da remoção de íon óxido do mesmo. Conforme já descrito, a diminuição da concentração do íon óxido no sal pode ser devido à presença de um elemento de liga, geralmente molibdênio, tungstênio ou vanádio ou à presença de um componente ácido na fase gasosa, geralmente o gás trióxido de enxofre (SO_3). A corrosão no primeiro caso é chamada dissolução ácida induzida por elemento de liga e o segundo caso é chamada de dissolução ácida induzida por fase gasosa.

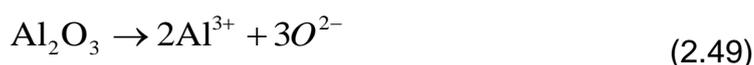
Na dissolução ácida induzida por elemento de liga como, por exemplo, molibdênio, ocorre a formação de um íon complexo básico (MoO_4^{2-}), a partir de produto da oxidação (MoO_3) do elemento de liga.



Esta reação aumenta a atividade do trióxido de enxofre (SO_3) no sal, podendo conduzir o óxido protetor da liga a dissolução ácida. Por exemplo, uma liga formadora de alumina, o óxido protetor pode ser submetido a reação representada pelas Equação 2.48 ou 2.49.



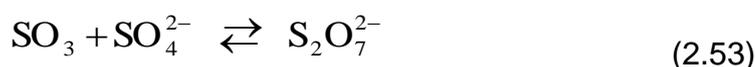
ou



Outro exemplo descrito por Kanna (2002), é da dissolução ácida do óxido de níquel, sob pressão 1 atm de gás de oxigênio e nestas condições, o óxido de níquel forma NiSO_4 (Birks *et al*, 2006), Figura 20 (lado direito).



No caso da dissolução ácida induzida por fase gasosa, o aumento da atividade do componente ácido (SO_3) no depósito de sal se dá através de reações entre o componente ácido da fase gasosa (SO_3) e o sal, representadas pelas Equação 2.52 e 2.53 (Birks *et al.*, 2006).



Este tipo de corrosão a quente é mais severa em temperaturas mais baixas. Por exemplo, a Figura 21, mostra dados de variação de massa em função do tempo do ataque por corrosão a quente induzida por uma mistura dos gases $\text{SO}_2\text{-O}_2$ e depósito de 1mg/cm^2 de sulfato de sódio (Na_2SO_4) sobre o revestimento Co-Cr-Al-Y usado na superliga IN-738 a 700°C e 1000°C . Quando a razão $\text{SO}_2\text{-O}_2$ foi ajustada para dar a mesma pressão parcial de SO_3 , o ataque foi maior na temperatura mais baixa. Quando a mesma proporção $\text{SO}_2\text{-O}_2$ foi utilizada em ambas as temperaturas, uma maior pressão de SO_3 foi desenvolvida na menor temperatura e também foi observada maior corrosão (Birks *et al.*, 2006).

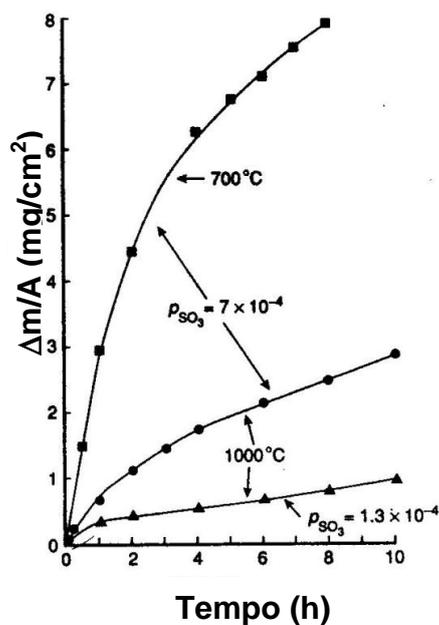


Figura 21 – Variação de massa com o ataque por corrosão a quente do revestimento Co-Cr-Al-Y usando depósitos de 1mg/cm^2 de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e mistura de gases $\text{SO}_2\text{-O}_2$ (Birks *et al.*, 2006).

Os produtos de reação por dissolução ácida podem formar com o sal misturas eutéicas de baixo ponto de fusão. Por exemplo, em superligas de níquel em presença de sulfato de sódio (Na_2SO_4), a dissolução ácida do óxido de níquel (NiO) forma sulfato de níquel (NiSO_4) que, misturado ao sal sulfato de sódio (Na_2SO_4), origina uma mistura eutéica (38%mol NiSO_4) de baixo ponto de fusão (671°C), Figura 22.

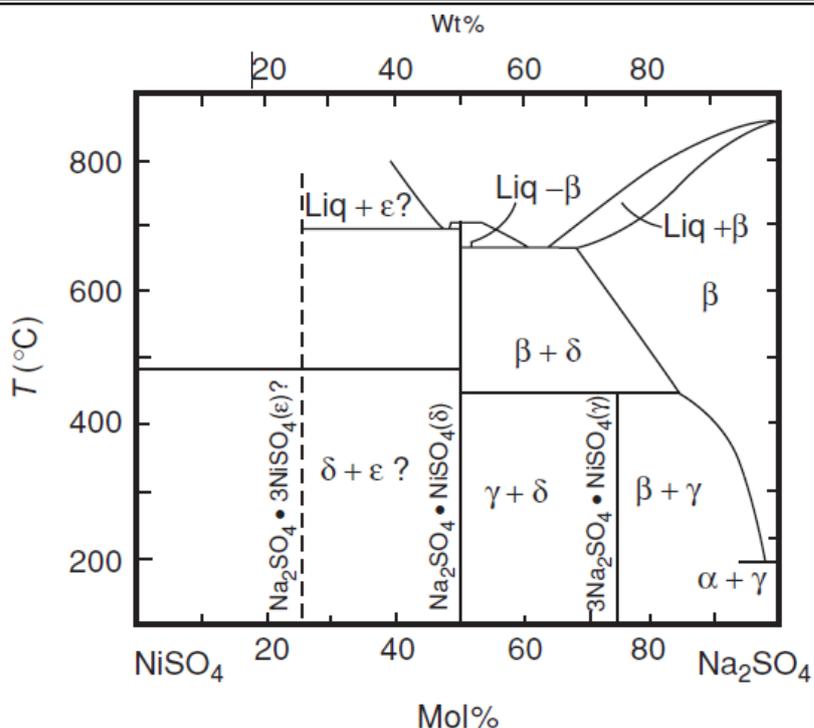
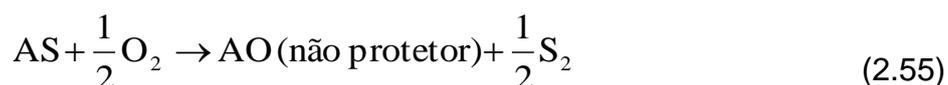
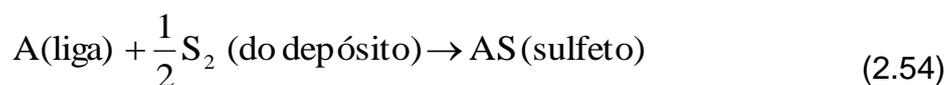


Figura 22 – Diagramas de fase mostrando o eutético do sistema: NiSO₄ - Na₂SO₄, (Birks *et al.*, 2006).

2.7.3.2 – PROPAGAÇÃO ENVOLVENDO UM COMPONENTE DO DEPÓSITO (SULFETAÇÃO)

A degradação da superliga pode se dar através de mecanismos em que determinados elementos presentes no depósito, como enxofre e cloro, se acumulam na liga e podem causar formação de uma camada não protetora de óxido. As reações que podem ocorrer para o caso do enxofre no depósito são:



Por exemplo, na presença de Na₂SO₄ em atmosferas H₂S, foi relatada a ocorrência de sulfetos na liga Ni-25Cr-6Al após 1000°C, em que os sulfetos causaram a formação de camadas de óxidos não protetores, em oposição à

formação de camada protetora de Al_2O_3 a 1000°C , estável por 120 horas, no caso de oxidação normal.

Embora os termos corrosão a quente e sulfetação sejam muitas vezes usados como sinônimos, é importante ressaltar que a sulfetação é uma forma específica de corrosão em altas temperaturas, e que sulfetos podem também ser formados na corrosão a quente (Pettit e Meier, 1984).

2.7.3.2.1 – CONDIÇÕES DE ESTABILIDADE

Os óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de cromo (Cr_2O_3) tanto podem sofrer dissolução básica como ácida, em presença de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Para verificar a região de estabilidade destes óxidos em presença de sulfato de sódio, os diagramas de estabilidade de fases dos sistemas Al-O-S e Cr-O-S podem ser superpostos ao diagrama de estabilidade do sistema Na-O-S, Figura 23.

Os vários compostos estáveis envolvendo cromo e alumínio podem ser vistos nos novos diagramas. Por exemplo, o óxido de alumínio, na região ácida (Figura 23 (b)), sofre dissolução catiônica levando à formação de Al_2SO_4 ou Al_2S_3 (cátion Al^{3+}). Na região básica, o Al_2O_3 sofre dissolução aniônica, levando à formação de composto estável NaAlO_2 (ânion AlO_2^-). O diagrama de fases apresenta uma região de estabilidade do Al_2O_3 e, somente fora das condições de contorno do diagrama, o alumínio é estável em contato com o sulfato de sódio, a 900°C (1173K).

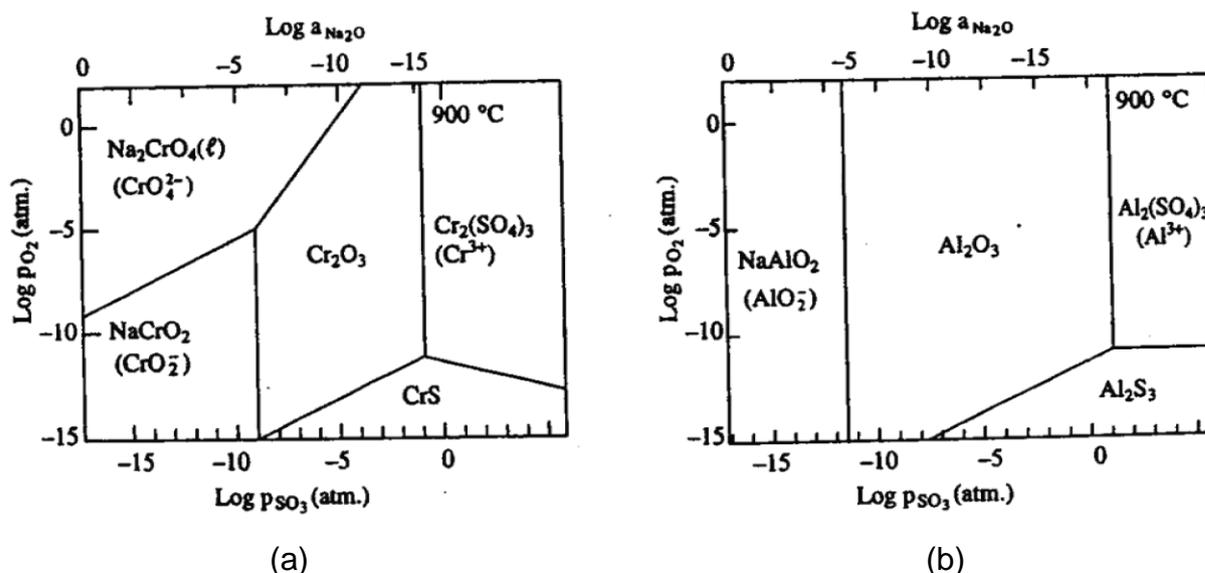


Figura 23 - Diagramas de estabilidade de fases do (a) Cr_2O_3 e (b) Al_2O_3 , a 900°C (1173K), na região de estabilidade do Na_2SO_4 (Khanna, 2002).

2.7.4 – TIPOS DE CORROSÃO A QUENTE

A corrosão acelerada em elevadas temperaturas, induzida por depósito de sais, é conhecida como corrosão a quente e tem sido observada em turbinas a gás desde os anos 60. A severidade deste tipo de corrosão tem se mostrada sensível a um grande número de variáveis, incluindo composição e quantidade do depósito, composição da atmosfera gasosa, temperatura e ciclo de temperatura, erosão, composição e microestrutura da liga. A corrosão a quente é mais severa ainda quando o depósito de sal se apresenta no estado líquido. Devido a sua elevada estabilidade termodinâmica, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) é o sal predominante nos depósitos encontrados em turbinas a gás operando com combustível de origem fóssil, enquanto que o K_2SO_4 predomina para os casos de turbinas a gás operando com combustível de biomassa.

A literatura sobre corrosão por depósitos de sais reconhece duas formas de corrosão a quente. As duas formas são diferenciadas pela faixa de temperatura de ocorrência e resultam em características morfológicas distintas dos produtos de corrosão. As duas formas são denominadas:

- Corrosão a Quente em Elevada Temperatura (*High Temperature Hot Corrosion* - HTHC), também conhecida como Corrosão a Quente do Tipo I e;
- Corrosão a Quente em Baixa Temperatura (*Low Temperature Hot Corrosion* - LTHC), neste caso, conhecida como Corrosão a Quente do Tipo II.

2.7.4.1 – CORROSÃO A QUENTE DO TIPO I

Ocorre preferencialmente na faixa de temperatura de 815 a 955°C (Berntein, 2006). A corrosão a quente do tipo I começa com a condensação de sais de metais alcalinos (Na_2SO_4 e K_2SO_4) na superfície dos componentes das turbinas. Na etapa seguinte ocorre reação química entre o filme de sal e a camada de óxido protetor e, posteriormente, ocorre a diminuição (depleção) na liga substrato, do elemento formador do óxido protetor. Com a diminuição do teor local do elemento responsável pela formação da camada de óxido protetor, a oxidação do metal-base é acelerada e começa a formar então uma camada de óxido porosa (Nicholls e Smith, 1994), como é apresentada na Figura 24, onde a presença de Na_2SO_4 para 900°C aumenta a variação de massa com o tempo (Khanna, 2002).

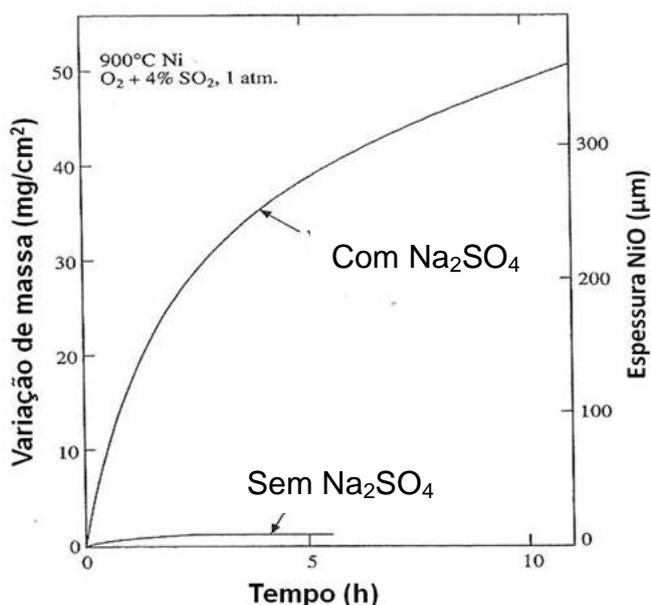


Figura 24 - Corrosão do níquel, com e sem a presença de Na₂SO₄ em 1 atm.

Atmosfera de O₂ + 4% SO₂ a temperatura de 900°C (Khanna, 2002).

Na faixa de temperatura de ocorrência da corrosão a quente (815 a 955°C) o sulfato de sódio (Na₂SO₄), cujo ponto de fusão é 884°C, geralmente está fundido. Sob estas condições o ataque é uniforme. A temperatura em que começa o ataque catastrófico ocorre geralmente próxima à temperatura de fusão do sal ou mistura de sais. O mecanismo de corrosão envolve, principalmente, dissolução da camada protetora de óxido no depósito de sal fundido; esta presença de depósitos diminui a atividade do oxigênio sobre a superfície da liga prejudicando a reposição da camada de óxido protetor em caso de danos por tensões de origem térmica. O tipo de dissolução é controlado pela basicidade e acidez do filme, que depende, em parte, da natureza dos gases, principalmente o SO₃. Em temperaturas acima de 800°C, a pressão do SO₃ é relativamente baixa, ocorrendo dissolução básica. Quando a temperatura aumenta, processos controlados pela taxa de difusão também aumentam e a taxa de ataque cresce até um máximo, em torno de 980°C, para muitas ligas (Beltran e Shoes, 1972).

O ponto de condensação do Na₂SO₄, em turbinas a gás ou testes de bancada, depende da concentração de sal nos gases e da taxa de compressão. Com o aumento da temperatura, o depósito de sais sobre a superfície da liga diminui e o ambiente torna-se, gradualmente, mais oxidante e menos sulfetante. Acima do ponto de condensação, o ambiente torna-se, predominantemente oxidante, e a

camada de óxido protetor é formada, sendo então observadas taxas de corrosão similares às aquelas para a oxidação simples. A temperatura de transição de ataque por corrosão a quente para oxidação é chamada de temperatura terminal e, na prática, depende da liga, bem como do ambiente (Birks *et al*, 2006).

2.7.4.2 – CORROSÃO A QUENTE TIPO II

A corrosão a quente do tipo II é observada em temperaturas relativamente baixas, principalmente dentro da faixa de temperatura 595°C a 815°C (Berntein, 2006). A morfologia característica da microestrutura da corrosão do tipos II é o ataque não uniforme na forma de pites (*pitting*), com a presença ou não de pequenas quantidades de sulfetos dentro das cavidades, e uma pequena diminuição de alumínio e cromo na liga substrato (Rapp, 1994).

Em temperaturas na faixa de 595°C e 815°C, sulfeto podem ser formados, mas a camada de óxido permanece compacta, e a taxa de corrosão é relativamente baixa (Beltran e Shoes, 1972; Simms e Nicholls, 2008). A taxa, neste caso, depende da pressão parcial de vapor do enxofre no meio ambiente. Em temperaturas em torno de 700°C, a pressão parcial de enxofre é relativamente elevada, podendo, então, ocorrer dissolução ácida. O aumento da temperatura incrementa a difusão dos elementos formadores do óxido protetor através da liga e do filme de óxido, favorecendo a formação do filme protetor, levando à diminuição da taxa de corrosão.

Por outro lado, a temperatura influencia dois fatores opostos que afetam a difusão do SO₃ através do filme do sal. O aumento da temperatura aumenta a taxa de transporte de SO₃ através do filme do sal, produzindo um aumento da reação de sulfetação, porém, diminui a pressão parcial do SO₃. Dependendo da pressão parcial do SO₃, pode ocorrer a formação de um eutético de baixo ponto de fusão. Conforme já dito a mistura contendo 62% de Na₂SO₄ e 38% de NiSO₄ forma um eutético de ponto de fusão igual a 671°C (Luthra & Shores, 1980), produzindo um filme de sal fundido nesta faixa de temperatura, que favorece processos de dissolução, difusão, etc., Figura 34.

A corrosão do níquel para 700°C com deposição “*in situ*” de Na₂SO₄ para diferentes pressões de SO₂ no burner mostrou que no estado de iniciação, o Na₂SO₄ é sólido e forma um óxido de níquel na superfície; no entanto, na presença de SO₂

forma NiSO_4 que reage com Na_2SO_4 , formando eutéticos que aceleram a taxa de corrosão como visto na Figura 25.

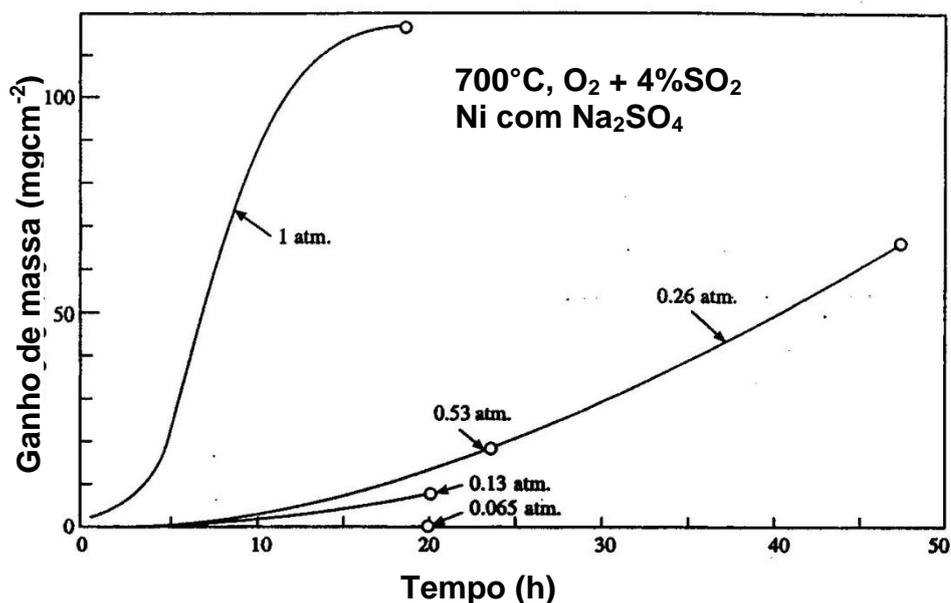


Figura 25 - Corrosão do níquel a 700°C, com depósito de Na_2SO_4 (2,5 mg/cm²). Atmosfera O₂ + 4% SO₂; para diferentes pressões de gás (Khanna, 2002).

2.8 – CORROSÃO A QUENTE EM TURBINAS A GÁS

As turbinas a gás apresentam contaminantes corrosivos no ar e no combustível que podem causar sérios problemas de corrosão a quente (os combustíveis podem ter enxofre, sódio, potássio, vanádio e molibdênio), (Khajavi e Shariat, 2004). Durante a combustão nas turbinas a gás, as impurezas contidas no combustível reagem com a liga principalmente o enxofre injetado do ar ou do combustível, formando sulfato de sódio.

O enxofre no combustível é geralmente limitado para 0,3%, para os motores de jato comercial e a 1%, para turbinas a gás que trabalham em ambientes marinhos (Lai 2007). As turbinas a gás geralmente utilizam grandes quantidades de excesso de ar para a combustão (uma grande fração ar é usada para resfriar a câmara de combustão), com uma relação ar/combustível de cerca de 40-1 (durante a decolagem) e de 100-1 (em altas velocidades) para motores de aviões de turbina a gás (Lai 2007). Estas relações de ar-combustível correspondem cerca de 0,12-0,18 fração molar de oxigênio na zona de combustão. Assim, a atmosfera de gases de combustão é altamente oxidante. A pressão parcial de enxofre na atmosfera pode

ser extremamente baixa, variando 10^{-40} para 10^{-26} atm na faixa de temperatura 330-1230 ° C.

2.9 – CORROSÃO A QUENTE E/OU OXIDAÇÃO POR COMBUSTÍVEL DE BIOMASSA

O conhecimento científico sobre o fenômeno de corrosão a quente foi desenvolvido a partir de estudos com combustíveis fósseis. Também, as especificações dos combustíveis estabelecidas para as turbinas a gás tiveram como base o uso de combustíveis fósseis. Com o recente aumento do uso de combustíveis de biomassa este conhecimento é de grande utilidade.

Gomes (2002) investigou a corrosão a quente na superliga de níquel IN738LC a 820°C usando como agente corrosivo cinzas da queima prévia da *celulignina* produzida a partir da madeira e da casca de eucalipto, Tabela 1. Os resultados revelaram após ensaios de até 1000 horas, a formação de uma camada externa de óxido de níquel, cromo e alumínio. Foram também formados sulfetos de cromo e titânio abaixo desta camada, resultando na redução do teor de cromo na região próxima da matriz. A espessura da camada de óxido aumentou com o tempo de exposição na temperatura do teste, e uma aparente descamação ocorreu em alguns corpos de prova examinados. O tamanho e a profundidade de penetração dos sulfetos formados também aumentaram com o tempo de ensaio. Foram ainda observados outros produtos de corrosão, como partículas aciculares de óxido de titânio e partículas angulares ricas em cobalto na camada externa.

Gomes (2009) também investigou a ocorrência da corrosão a quente na superliga de níquel MAR M247C por cinza da combustão de *celulignina* proveniente do bagaço da cana de açúcar. Os testes foram realizados nas temperaturas de 750°C, 850°C, 950°C e 1050°C e com tempo de exposição de até 1000h, não tendo sido verificada a ocorrência de corrosão a quente na liga. Foram encontrados apenas produtos típicos de oxidação, sendo as morfologias típicas observadas: partículas oxidadas de carbonetos, camada contínua externa de óxidos e oxidação interna da matriz da liga.

2.10 – OXIDAÇÃO E CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC E OUTROS TIPOS DE LIGA

Litz (1989) relatou que os óxidos encontrados na liga IN738LC na temperatura de 700°C, 900°C e 1100°C são constituídos de NiO, TiO₂ e Cr₂O₃ e de uma camada intermediária do spinélio NiCr₂O₄ e NiAl₂O₄.

Misbahul Amin (2003) estudou a oxidação ao ar da liga IN738LC revestida com filmes de KCl e de K₂CO₃, a 900°C, por 48 horas. A cinética da oxidação é mostrada na Figura 26. Foram identificadas por difração de raios X os seguintes produtos: a) com KCl: Cr₂O₃, NiO, K₂CrO₄, CrCl₃, NiCl₂, K₂NiO₂, Al₂O₃, Co₃O₄; e b) com K₂CO₃: Cr₂O₃, NiO, K₂CrO₄, Al₂O₃, Co₃O₄, K₂NiO₂. O autor concluiu que durante a reação do KCl com os óxidos formados na superfície, são produzidos os compostos voláteis (CrO₂Cl₂, K₂CrO₄) e cloretos metálicos que exercem uma pressão de vapor, quebrando os óxidos protetores. Com o revestimento de K₂CO₃, a reação com os óxidos protetores levam à formação de CO₂, tornando a superfície porosa.

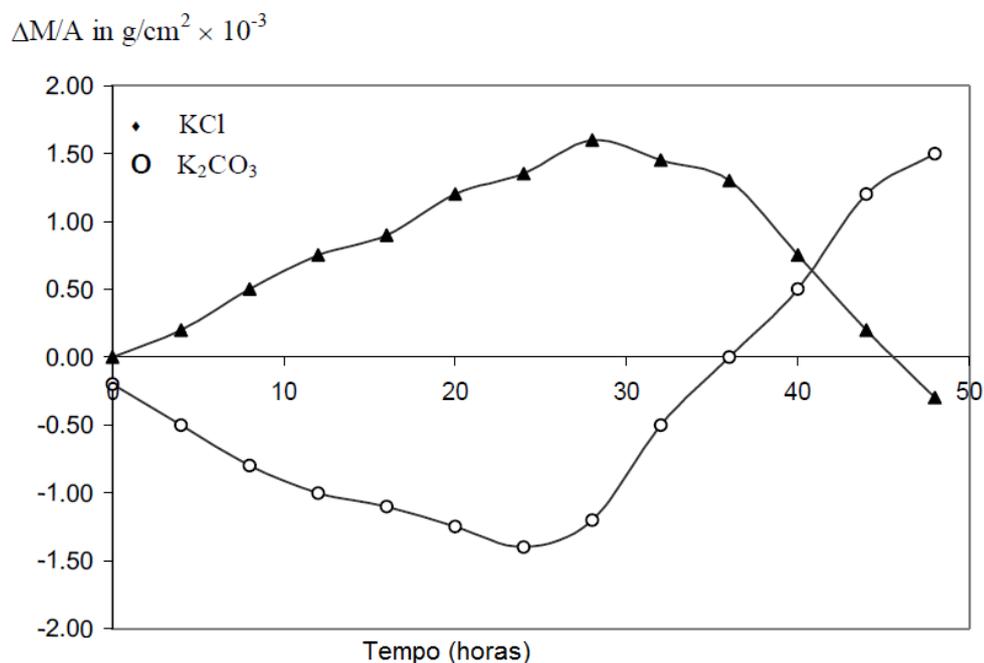


Figura 26 - Curvas de variação de massa (oxidação cinética) da superliga IN 738 revestida com KCl / K₂CO₃, a 900°C. (Misbahul Amin, 2003).

Seal (2001) estudou a formação de óxidos pela exposição da liga IN738LC ao ar nas temperaturas de 850, 900 e 950°C, por 300h. A cinética de oxidação encontrada nesse trabalho seguiu a lei parabólica, sendo que a energia de ativação

foi de 264 kJ/mol. O processo de formação dos óxidos foi controlado por difusão do cromo. Os óxidos encontrados pela difração de raios X foram: NiO, NiAl₂O₄, espinélio NiCr₂O₄, camadas externas de Al₂O₃ e Cr₂O₃. Usando a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi encontrada nas camadas mais internas a presença de NiO, Ni₂O₃, NiAl₂O₄, Al₂O₃ e na superfície da liga, o óxido de titânio (TiO₂). Uma camada de cromia foi encontrada abaixo da camada superior de óxido de titânio. Esta camada contém também espinélio de NiCr₂O₄ e NiAl₂O₄, juntamente com Al₂O₃. A constante parabólica foi de $2,09 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; $3,6 \times 10^{-8} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ e $2,10 \times 10^{-8} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para 850, 900 e 950°C, respectivamente.

Seal *et al.*(2002) estudou também a formação de óxidos pela exposição da liga IN738LC ao ar na temperatura de 900°C até 1500h. A cinética de oxidação encontrada nesse trabalho seguiu também uma lei parabólica. O ganho de massa foi aproximadamente de 0,004mg/cm² na temperatura de 900°C por 1000h. Os óxidos encontrados pela difração de raios X foram: NiO, NiAl₂O₄, espinélio NiCr₂O₄ e uma camada externa de Al₂O₃. Usando a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi encontrada nas camadas mais externas a presença de Cr₂O₃, CrO₂ e CrO₃ para 10h de exposição ao ar. A presença de TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO, NiAl₂O₄ e espinélio NiCr₂O₄ com óxido de tântalo foi encontrada na superfície para 100h de exposição ao ar. Na região mais externa da seção transversal foi encontrada uma alta concentração de óxido de titânio, sendo que a seção total estava composta por Cr₂O₃, NiO, TiO₂, Al₂O₃. Após 100h de exposição a camada consistia principalmente de óxido de alumínio.

Pampana (2004), na sua tese de mestrado, investigou a oxidação e nitretação da liga IN738LC nas temperaturas de 1000, 1090, 1140 e 1190°C. Os óxidos encontrados por DRX e XPS foram o Al₂O₃ e Cr₂O₃. Verificou em ensaio à temperatura de 1000°C por 225 horas que o ganho de massa na oxidação da liga IN738LC ao ar foi de aproximadamente 11 mg/cm², indicando que a difusão do oxigênio na liga é contínua na formação dos óxidos protetores.

Erickson (1997) observou que a superliga IN738LC, em teste de cadinho nas temperaturas de 750, 850 e 900°C com duração de 500 horas, teve uma profundidade de ataque de cerca de 100µm e que ocorria uma perda de massa da ordem de 0,160mg/cm²h.

Pettit e Meier (1984) estudaram o comportamento da superliga IN738 na temperatura de 1000°C, com presença de sulfato de sódio. Verificaram a ocorrência

de um estágio inicial, para as primeiras 20 horas de ensaio, de uma taxa constante de corrosão (cerca de 1 a 2mg/cm²), seguido de aumento gradual da taxa até atingir o estágio de propagação da corrosão com ganho da massa de cerca de 10mg/cm² para 37 horas, evoluindo para 20mg/cm², com 46 horas de ensaio.

Durga Prasad (1999) investigou a resistência à oxidação em alta temperatura da liga IN738LC a 900°C, relatando que ela seguiu uma lei parabólica, formando uma camada externa de Cr₂O₃ e camadas internas de Al₂O₃ com NiO.

Kai e Lee (2001) estudaram o comportamento da superliga IN738 na faixa de temperatura de 500- 900°C, com um fluxo de vapor de enxofre puro e pressão de 10² - 10⁴ Pa. A cinética da sulfetação seguiu uma lei parabólica. As taxas da sulfetação aumentaram com a elevação da temperatura e pressão do enxofre. Os resultados indicaram que as bicamadas formadas também dependem da temperatura. Usando a difração de raios X encontrou-se que: para T ≤ 700°C, a camada externa era formada por NiS (com Co diluído) e por uma menor quantidade de CoS₂ e NiCo₂S₄, enquanto que a camada mais interna era formada por NiS, NiCo₂S₄, e por menor quantidade Al₂S₃ e sulfetos de cromo (Cr₂S₃/Cr₃S₄). Para T ≥ 750°C, a camada externa consistiu principalmente de Ni₃S₂ (com Co diluído), e por menor quantidade de Co₃S₄ e Cr₂S₃/Cr₃S₄, enquanto que a camada interna era formada de Ni₃S₂, Cr₂S₃/Cr₃S₄, CoCr₂S₄, e por menor quantidade Al₂S₃. Foi sugerido que a formação de Cr₂S₃/Cr₃S₄ e Al₂S₃ criaria uma barreira bloqueando o movimento dos íons de enxofre.

Macedo (2005) realizou ensaios estáticos de corrosão a quente a 820°C com tempos de 5h, 10h, 25h e 50h na superliga de níquel IN738LC exposta a uma camada de recobrimento de cinzas da celulignina proveniente do bagaço de cana, tratada com água deionizada e com água de poço. Os resultados indicaram que o ganho de massa na temperatura de 820°C, foi de 0,056mg/cm² para 50h; e para a liga recoberta com cinza de combustão da *celulignina* tratada com água de poço foi de 0,046mg/cm² para 50h.

Li *et al.* (2003) observaram que quando a superliga a base de níquel (6,3%Al, 6% Cr, contendo ainda Co, Ti, Mo, W e Ta) e aquecida à temperatura de 1000°C ao ar por 1520 horas, ela sofre um processo de desprendimento dos óxidos da camada superior. A análise dessa região mais interna permitiu a identificação de tântalo, titânio com alumínio, oxigênio, níquel, cromo e cobalto, confirmando a presença de camadas internas formadas por NiTiO₃ e CrTaO₃.

Palur (1997) observou por difração de raios X que, a liga IN738 submetido à temperatura de 750°C, na presença de 99% Na₂SO₄ e 1%NaCl, foi formada uma camada externa de Cr₂O₃, NiO e TiO₂ ou uma mistura deles.

Bordenet (2004) observou a presença de sulfetos internos na liga IN738 a uma profundidade de (30 – 40 μm), quando aqueceu a superliga IN738 a temperatura de 950°C por 223 horas, em presença de Na₂SO₄, K₂SO₄ e 300ppm de SO₂.

Li *et al.* (2006) observaram por difração de raios X que, em um monocristal de níquel (6,3%Al, 6% Cr, contendo ainda Co, Ti, Mo, W e Ta) submetido à temperatura de 900°C em presença de Na₂SO₄, forma-se nas primeiras 10 horas uma camada de NiO com traços de outros compostos como Al₂S₃, Ni₃S₂, TiS. Após 100 horas aumenta consideravelmente a presença de Al₂S₃, Ni₃S₂, TiS, NiAlO₄ e CrS₃.

Outro tipo de liga descrita por Liang (2005) é a superliga80H, com uma composição descrita na tabela 4. Foram realizados ensaios de deposição de cinzas com adição de NaCl e Na₂SO₄ na superfície da liga. A típica formação de óxidos protetores Cr₂O₃ e Al₂O₃, foi prejudicada pela deposição da cinza na superfície dessa liga, pois o Na₂SO₄ fundido destrói facilmente a camada protetora. Assim, essa camada se torna porosa, possibilitando que impurezas tais como os elementos corrosivos sódio, enxofre e potássio, promovam diretamente corrosão na liga. Segundo Liang, é importante resaltar que o enxofre participa ativamente neste ataque, quando os átomos de enxofre entram na liga e se concentram em regiões cada vez mais profundas da liga formando sulfetos.

2.11 – TESTES DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO A QUENTE

2.11.1 – PARÂMETROS DE ENSAIOS

Para os ensaios de corrosão induzida, existem alguns parâmetros importantes que podem afetar a taxa de corrosão (Saunders, 1995; Grabke e Meadowcroft, 1995), como:

Composição dos depósitos: Os depósitos que reagem inicialmente com o material podem se apresentar em fase sólida ou líquida.

Estrutura do depósito: Os depósitos sólidos que contêm porosidade podem influenciar no processo de corrosão.

Taxa de deposição: A taxa de deposição tem um papel muito importante para determinar a taxa de corrosão.

Velocidade do gás (aerodinâmica): A deposição é afetada pelo fluxo do gás. Altas velocidades podem favorecer um processo de descamação ou erosão, dependendo da quantidade de depósito na superfície e da forma da superfície de depósito.

Temperatura do gás e do metal: A diferença de temperatura entre o gás e o metal pode levar à formação de um gradiente de temperatura nos depósitos e alterar a taxa de formação dos depósitos na superfície do metal.

Efeitos catalíticos: Os depósitos na superfície dependerão das condições de preparo da superfície e do tempo de deposição das partículas.

Tempo: Os processos de corrosão podem acontecer em diferentes estágios, de acordo com o tempo de exposição.

Ciclos térmicos: Os ciclos térmicos afetam a estabilidade mecânica, tanto do óxido protetor, como da camada de depósito.

2.11.2 – TIPOS DE ENSAIOS

2.11.2.1 – TESTE EM CADINHO

Uma amostra é colocada em um forno aquecido dentro de um cadinho e é total ou parcialmente mergulhada em um sal fundido, como: sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de potássio (K_2SO_4), cloreto de sódio (NaCl), etc. ou em uma mistura de alguns destes sais. Gases como CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , O_2 , N_2 , H_2S , etc. ou uma mistura deles, podem ser usados, simulando condições de ambientes oxidantes ou redutores.

2.11.2.2 – TESTE COM RECOBRIMENTO DE SAL

Uma amostra é nebulizada com uma solução aquosa de um sal, secada e colocada dentro de um forno aquecido à temperatura desejada, onde é submetida à passagem de um fluxo contínuo de oxigênio, ar ou outras atmosferas de interesse, inclusive contendo sais, durante várias centenas de horas, com retiradas periódicas para pesagem e reposição da camada de sal (Beltran e Shores, 1972).

Por exemplo, o trabalho feito por Meiheng (2006) em uma superliga à base de níquel recoberta com uma camada de Na_2SO_4 / NaCl permitiu observar uma corrosão acelerada por formação de sulfetos.

2.11.2.3 – TESTE EM QUEIMADOR DE BANCADA

Este teste é o que melhor se aproxima das condições reais de trabalho dentro de uma turbina a gás. A composição dos produtos de combustão e a temperatura podem ser similares às obtidas nas turbinas.

A amostra é colocada dentro de um forno com circulação de produtos de combustão de um gás ou combustível líquido, que podem estar adicionados de 5 a 200ppm de sal do mar, para simular a concentração encontrada no ar, e de contaminantes, como 1% de enxofre, que é geralmente encontrado em combustíveis. Para acelerar o teste, estas concentrações podem ser maiores que as encontradas normalmente em serviço. A amostra pode ser submetida a ciclos térmicos periodicamente.

Por outro lado, estes testes apresentam limitações de reprodução das condições ambientais como, por exemplo, a velocidade dos gases (Pettit e Meier, 1984).

2.12 – PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO

2.12.1 – VARIAÇÃO DE MASSA

Quando a amostra exhibe um ataque corrosivo generalizado, a variação de massa é usada como uma forma de avaliação do processo corrosivo. A oxidação de metais e ligas metálicas em elevadas temperaturas conduz, geralmente, ao

crescimento de uma camada externa de óxido e à oxidação interna. No caso da corrosão a quente, pode ocorrer a formação de óxidos, sulfetos, nitretos internos ou externos. A formação destes produtos resulta em aumento de massa.

Quando ocorre a formação de uma camada de óxido bem definida, a medida do aumento de massa pode ser facilmente convertida em taxa de crescimento do óxido e perda de massa do metal, como descamação. A avaliação da variação de massa pode ser acompanhada pelo uso de uma microbalança (gravimetria) ou por um analisador termogravimétrico (termogravimétrica). Estas medidas permitem acompanhar a cinética de crescimento das camadas de óxido. A fórmula representada pela Equação 2.56 é uma recomendação da norma ASTM G 54-84 (ASTM, 1991) para o cálculo da mudança de massa por unidade de área:

$$(\Delta m_s) = (W_F - W_0) / A \quad (2.56)$$

onde: (Δm_s) = variação de massa por unidade de área, g/m^2 ; W_F = massa final, em g; W_0 = massa inicial, em g; e A = superfície inicial da amostra, em m^2 .

Quando ocorre a formação de produto de corrosão, análises adicionais são necessárias no processo de avaliação da corrosão (Grabke e Meadowcroft, 1995).

2.12.2 – PENETRAÇÃO DO ATAQUE

A maioria dos trabalhos relata a variação de massa para os processos de oxidação e corrosão (mg/cm^2) em função do tempo e da temperatura. No entanto, na engenharia é muito mais importante a profundidade de ataque nas ligas. Tabelas relatando as profundidades de ataque de ligas oxidadas (aço inox, ligas Fe-Ni-Cr, superligas a base de Ni e Co) são resumidas por Lai (2007).

Segundo Lai, a melhor forma de apresentação de dados de corrosão em altas temperaturas é o uso do conceito de profundidade de ataque total, que corresponde à soma das espessuras de perda de metal e de penetração interna. Este método é especialmente útil quando a amostra sofre ataque localizado como corrosão por *pitting* ou ataque intergranular. A norma ASTM G 54-84 (ASTM, 1991) recomenda a fórmula representada pela Equação 2.57, para cálculo da profundidade total (μm):

$$D = \frac{e_0 - e_m}{2} \quad (2.57)$$

Onde:

D = profundidade total de ataque, em μm ;

e_0 = espessura ou diâmetro original da amostra, em mm;

e_m = espessura do metal não atacada, após o ensaio, em mm.

e_{ml} = espessura da amostra, após exposição ao teste corrosivo, em mm.

A Figura 27 mostra como medir e_0 , e_m e e_{ml} .

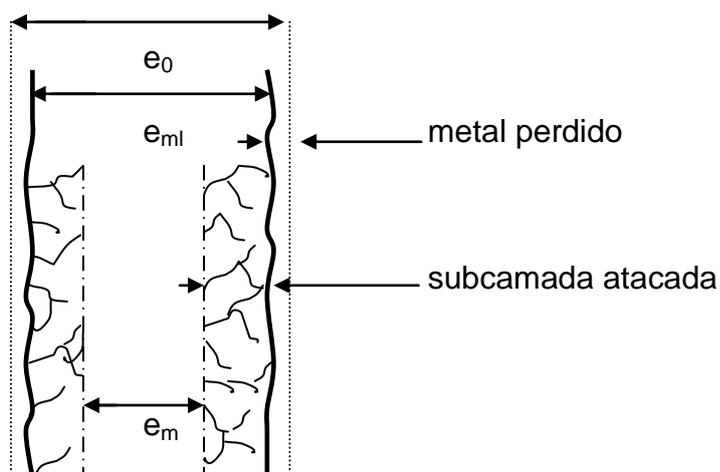
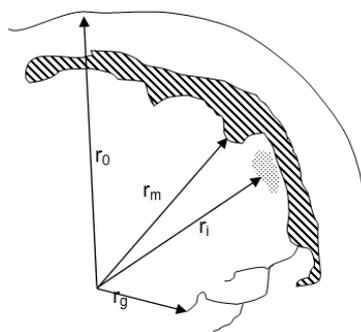


Figura 27 – Esquema mostrando medidas de espessuras da penetração da corrosão (ASTM, 1991).

Nicholls (1994) recomenda para a avaliação desses parâmetros, que as medidas sejam feitas em cada seção metalográfica, com um mínimo de 24 repetições randômicas (e.g.: uma a cada 15° em uma seção circular) dos raios, conforme indicados na Figura 28.



Onde: r_0 = raio original da amostra;

r_m = raio correspondente à região livre dos produtos de corrosão;

r_i = raio correspondente à região livre da diminuição dos elementos de liga;

r_g = raio correspondente à região livre de corrosão intergranular.

Figura 28 – Diagrama mostrando a metrologia da corrosão (Nicholls e Smith, 1994).

2.13 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Diversas técnicas de análises são utilizadas em geral, para o estudo da camada da liga afetada pela corrosão a temperaturas elevadas. Uma referência importante neste estudo pode ser encontrada em Birks (2006) e Shifler (2003). As principais técnicas de caracterização são listadas a seguir:

- Difração de raios X (DRX);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Microanálise por dispersão de energia ou por dispersão de comprimento de onda (EDS ou WDS);
- Espectroscopia de fotoelétrons (XPS);
- Espectroscopia de elétrons Auger (AES);
- Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS);
- Fluorescência de raios X (EDS ou WDS);
 - Espectroscopia de Absorção Atômica.

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – INTRODUÇÃO

O objetivo desta tese de doutorado foi estudar se às cinzas provenientes da combustão de *celulignina* produzida a partir do lixo orgânico, podem induzir corrosão a quente na superliga de níquel IN738LC.

Para atingir este objetivo foram realizados testes estáticos isotérmicos em forno elétrico horizontal com a superliga de níquel IN738LC recoberta com depósito da cinza primária (original) e também com depósitos de cinza artificial, preparada com acréscimo de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de potássio (K_2SO_4) à cinza original. Para efeito de comparação, a mesma liga foi submetida a teste de oxidação pura na temperatura de 900°C por 1000h, sem depósito de cinza (oxidação pura). A atmosfera utilizada nos ensaios foi o ar natural.

O teste isotérmico de corrosão consistiu em depositar uma camada de cinza sobre a superfície das amostras da liga, e submetê-las às temperaturas de 700°C e 900°C, por tempos entre 50h e 1000h. Os valores das temperaturas ensaiadas estão dentro da faixa de temperatura usual de operação da superliga IN738LC, quando utilizada nas turbinas a gás queimando combustíveis fósseis. Os tempos utilizados são normalmente citados para ensaios de corrosão em elevadas temperaturas.

Após os testes de corrosão, as ligas foram investigadas por diversas técnicas analíticas para avaliação dos processos corrosivos desenvolvidos, tanto externamente como internamente.

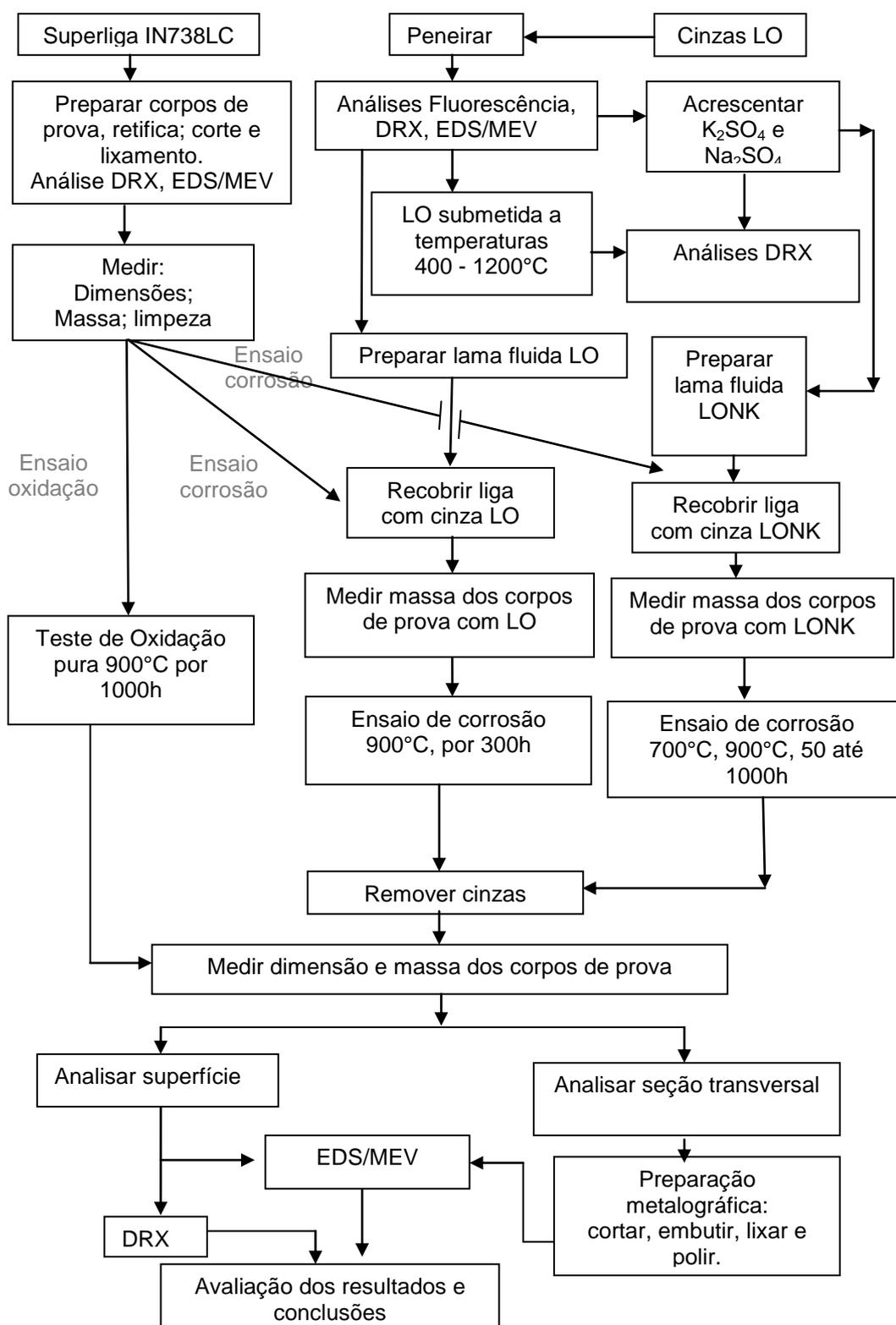


Figura 29 - Fluxograma do procedimento experimental mostrando a sequência das etapas que foram executadas no trabalho atual.

3.2 – MATERIAIS

3.2.1 – SUPERLIGA

A superliga de níquel IN738LC utilizada na pesquisa foi cedida pela empresa Açotécnica S. A. na forma de barras com 10cm de comprimento e 0,9cm de diâmetro, Tabela 5. As barras da liga IN738LC passaram por micro-retífica na empresa VHR até obter 0,7 cm de diâmetro. A rugosidade obtida foi de 0,14 μ m.

Tabela 5 - Composição química das amostras da liga IN738LC (catálogo do fabricante, % em peso).

C%	Cr%	Al%	Ti%	Nb%	Co%	Ta%	W%	Mo%
0,1556	15,57	3,303	3,294	0,84	9,17	1,741	2,787	1,685
Fe%	Hf%	Zr%	Ni%					
0,2220	0,0394	0,0387	Balanço					

3.2.2 – CINZAS LO E LONK

A produção da *celulignina* obtida por pré-hidrólise do lixo orgânico urbano e das cinzas resultantes da sua queima foi realizada na empresa RM Materiais Refratários. A *celulignina* foi produzida conforme descrito na dissertação de mestrado de Romão (2000), passando por processo de lavagem e por secagem para redução da umidade até 12%. Após estas etapas, foi retirada e queimada em forno a 550°C. Posteriormente foi calcinada em mufla de laboratório a 550°C por 6 horas, com picos de temperatura de 650°C, para uma queima completa. Após a queima em mufla a cinza foi passada em peneira de 12 mesh; este produto, será chamado agora de cinza LO.

Para os testes de corrosão a cinza LO foi ainda passada em peneira de tamanho de partícula de 300 μ m (50 mesh), usando uma mesa vibratória. Para avaliação das condições iniciais das cinzas, foram feitas análises químicas no Departamento de Química da Universidade Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio) de fluorescência de raios X por EDS e análise de absorção atômica por chama. No Laboratório de Materiais Avançados do CCT/UENF foram realizadas análises por

espectroscopia por dispersão de energia no microscópio eletrônico de varredura (EDS/MEV) e de difração de raios X (DRX).

Embora a análise química pela técnica de absorção atômica por chama dos elementos presentes na cinza LO tenha indicado a presença de sódio e potássio, aproximadamente na proporção 1:3, a análise por difração de raios X não comprovou que estes metais alcalinos estivessem presentes como sulfatos (Na_2SO_4 e K_2SO_4), principais agentes atuantes na corrosão a quente por combustíveis de biomassa. Por este motivo, neste trabalho também foram realizados ensaios com a adição de Na_2SO_4 e K_2SO_4 à cinza LO, com base no teor total de enxofre presente na mesma, sendo denominada como cinza LONK, ver apêndice A.

3.2.3 – EQUIPAMENTOS

3.2.3.1 – FORNO TUBULAR

Foi utilizado nos ensaios de oxidação e corrosão ao ar o forno tubular “*Carbolite*” modelo TZF 12/65/550, que apresenta na zona quente uma região de 15cm de comprimento, com temperaturas homogêneas de 700°C e 900°C, variação local de $\pm 5^\circ\text{C}$. O comprimento do forno é de aproximadamente 58cm, com o diâmetro tubular de 6cm (*Carbolite*, 2012).

3.2.3.2 – BALANÇA DE PRECISÃO

Para o levantamento da variação de massa dos corpos de prova nos ensaios de oxidação e corrosão, foi utilizada a balança de precisão Sartorius modelo MC210C com precisão de 0,00001g.

3.2.3.3 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS X

A análise por difração de raios X foi realizada no difratômetro de raios X modelo DIFFRACTOMETER XRD-7000, de fabricação de SHIMADZU, do Laboratório de Materiais Avançados LAMAV/UENF, que permite a identificação de compostos através de sua estrutura cristalina. As condições experimentais originalmente usadas foram radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), tensão de 40kV e

corrente 30mA. A faixa de ângulo de difração investigada (2θ) foi entre 10° e 100° , com passo de $0,01^\circ$ e tempo de medida de 2s ou 1s. Os difratogramas foram analisados utilizando o banco de dados contido no software PCPDFWIN 2000 e ICSD (PDF).

3.2.3.4 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – EDS/MEV

Para análise por MEV, as amostras foram montadas em suportes de alumínio, próprios para microscopia eletrônica de varredura (MEV), sem metalizar. A análise por microscopia eletrônica de varredura foi feita utilizando o microscópio eletrônico SUPERSCAN SS-550, de fabricação de SHIMADZU, do LAMAV/UENF. Também foi usado o microscópio eletrônico de varredura DSM940A do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da COPPE/UFRJ e o microscópio DSM962 do Centro de Biociências e Biotecnologia CBB/UENF.

A análise por raios X por dispersão de energia dispersa EDS foi realizada no microscópio eletrônico de varredura SUPERSCAN SS-550, de fabricação de SHIMADZU, do LAMAV/UENF.

3.3 – MÉTODOS

Nesta tese de doutorado, os procedimentos para a execução dos testes de corrosão e para a avaliação dos produtos de corrosão formados procuraram seguir a metodologia de acordo com as principais recomendações feitas pela Federação Européia de Corrosão (Grabke e Meadowcroft, 1995), que têm como objetivo estabelecer normas internacionais para o estudo da corrosão a quente. O trabalho contou com a colaboração do pesquisador visitante britânico Dr. Stuart Richard John Saunders, especialista em corrosão em temperaturas elevadas do *National Physical Laboratory*. A Figura 29 apresenta um fluxograma básico da sequência de operações do plano de trabalho original.

3.3.1 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE VITRIFICAÇÃO DAS CINZAS LO E LONK

A cinza LO foi analisada por DRX após ser submetida a diferentes temperaturas elevadas, para se verificar a ocorrência de processo de vitrificação e

sinterização com aumento da temperatura. Para esta verificação, foram preparadas pastilhas com 227mg de cinza LO. As temperaturas ensaiadas foram 400, 700, 800, 900, 1100, 1150 e 1200°C, por um período de 3 horas. Para verificar a ocorrência de algum processo de vitrificação e/ou sinterização a amostra foi triturada e homogeneizada manualmente até ser convertida em um pó fino; em seguida foi depositada em uma lâmina de alumínio com cavidade circular (diâmetro 2,0 cm) para análise por DRX. O mesmo procedimento foi adotado para as amostras de cinza LONK.

3.3.2 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS

3.3.2.1 – ACABAMENTO DE SUPERFÍCIE

Os corpos de prova (CP) cilíndricos de 13mm de comprimento e 7mm de diâmetro foram obtidos usando uma máquina de corte preciso modelo MINITOM (STRUERS). O corte foi realizado com disco diamantado Struers 330CA de espessura de 0,35mm, utilizando ADITOM como fluido lubrificante.

Em seguida, as extremidades de cada corpo de prova foram lixadas em uma lixadeira mecânica rotatória, com acabamento final na lixa 600. Após o lixamento das extremidades, a altura média (três medidas) de cada corpo de prova foi determinada com uso do micrômetro digital marca Mitutoyo. Foram realizadas 24 medidas de diâmetro (uma medida a cada 15°) na parte central de cada barra, também com micrômetro digital. E, finalmente, procedeu-se as etapas de limpeza descritas a seguir:

- Lavagem com água corrente e detergente neutro;
- Lavagem com água deionizada;
- Lavagem com álcool isopropílico;
- Secagem forçada com ar quente;
- Limpeza em ultrassom, com imersão em acetona, durante 15 min;
- Secagem forçada com ar quente.

Concluído o processo de limpeza, as massas dos corpos de prova foram determinadas com precisão de 0,00001g, utilizando a balança analítica modelo MC 210S de fabricação da SARTORIUS.

3.3.2.2 – RECOBRIMENTO DE CINZA SOBRE OS CORPOS DE PROVA

A massa de cinza para formar o recobrimento na superfície da liga foi calculada levando-se em consideração a sua composição. A quantidade de massa colocada sobre a liga foi ajustada para aproximar uma deposição de $15\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Os cálculos das massas estão no Apêndice A. Os padrões ICSD correspondentes às estruturas cristalinas das fases presentes foram (i) PDF:037-1465 para a fase Na_2SO_4 (Fddd), e (ii) PDF:005-0613 para a fase K_2SO_4 (Pmcn), Figura 36. Para o caso da cinza LONK, considerou-se que o sódio e potássio da cinza LO estavam presentes na forma de compostos não causadores de corrosão a quente.

A deposição das cinzas LO e LONK na superfície da superliga foi feita sob a forma de uma lama fluida, obtida pela mistura da cinza com água deionizada. Os corpos de prova, preparados conforme descrito na etapa anterior, foram colocados em cadinhos de porcelana pré-aquecidos em chapa de aquecimento, modelo MA 085, de fabricação da MARCONI. Os cadinhos foram mantidos sobre a chapa aquecedora, regulada para uma temperatura em torno de 150°C . A lama de cinza foi depositada de forma homogênea sobre a superfície dos corpos de prova, usando um pincel nº 4. A massa para um ensaio de até 300h, deve ser igual a 0,0452mg, ver apêndice A.

Após secagem do recobrimento de cinza conduzida na própria chapa aquecedora, uma secagem complementar foi realizada em estufa de laboratório DE LEO, a 175°C , durante 30min.

Para os testes de corrosão com duração acima de 300 horas, os corpos de prova foram retirados do forno após os tempos de 300h e 600h, resfriados ao ar, e o recobrimento de cinza retirado. Para reposição do recobrimento sobre a superfície da liga, após os tempos de 300h e 600h, foi adotado procedimento semelhante ao já descrito. Em seguida o corpo de prova foi reconduzido no forno para a continuação do ensaio.

3.3.3 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS

Os ensaios isotérmicos de oxidação e corrosão foram realizados em triplicatas, para cada tempo de duração, tendo como atmosfera o ar natural. Os corpos de prova da liga IN738LC, cobertos com depósito de cinza, foram colocados dentro de cadinhos de alumina e levados ao forno tubular previamente aquecido à temperatura do ensaio, com a conclusão do tempo de ensaio, foram retirados do forno e esfriados até a temperatura ambiente.

No teste de oxidação pura ao ar, a liga foi ensaiada sem recobrimento de cinza, na temperatura de 900°C em forma contínua até 1000h, por procedimento semelhante ao descrito para o ensaio de corrosão.

3.3.3.1– TEMPOS DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS

Os tempos de duração dos ensaios foram de 50, 100, 300, 600 e 1000 horas. Após o término de cada tempo de ensaio, as triplicatas foram retiradas do forno e resfriadas ao ar. As triplicatas a serem utilizadas nos ensaios de 600 e 1000 horas, sofreram troca de depósito de cinza após os tempos de 300h e 600h de ensaio, e foram então reconduzidos ao forno para a conclusão do ensaio.

3.3.3.2 – TEMPERATURA DOS ENSAIOS ISOTÉRMICOS

Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 700°C e 900°C. Estas temperaturas foram escolhidas de modo a permitir estudar o potencial corrosivo da cinza de combustão da *celulignina* na superliga IN738LC, em temperaturas associadas à ocorrência da corrosão a quente do tipo II e do tipo I. Deve-se ainda acrescentar que estes valores de temperatura estão dentro da faixa usual de operação da superliga, quando utilizada em turbinas a gás queimando combustíveis fósseis. Espera-se que uma turbina a gás queimando combustíveis com origem na *celulignina* produzida do lixo orgânico possa operar nas mesmas condições de temperatura que a dos combustíveis fósseis.

3.4 – AVALIAÇÃO DA SUPERLIGA APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO/OXIDAÇÃO

As amostras ensaiadas foram analisadas por variação de massa e caracterização microestrutural. Esta incluiu a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV).

3.4.1 – VARIAÇÃO DE MASSA

Para a avaliação da variação de massa sofrida pela superliga durante os ensaios de corrosão e oxidação, as amostras tiveram suas massas medidas utilizando balança analítica com precisão de 0,00001g. A balança utilizada foi o modelo MC 210S, da SARTORIUS.

As amostras submetidas aos ensaios de corrosão, após serem retiradas do forno, passaram por processo de remoção de recobrimento de cinzas. Este processo constou de limpeza manual utilizando uma escova de cerdas macias, de forma a evitar a remoção de produtos de oxidação e corrosão formados na superfície das amostras durante os ensaios. Já para o ensaio de oxidação pura, após a saída do forno e resfriamento ao ar, as amostras não passaram por este procedimento de limpeza.

3.4.2 – CARATERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.4.2.1 – SUPERFÍCIE EXTERNA

A avaliação da superfície das ligas para determinação dos efeitos de oxidação e corrosão resultante dos ensaios realizados, foi efetuada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise através de espectrometria por dispersão de energia (EDS/MEV). Para exame no MEV as amostras não precisaram passar por processo prévio de metalização para torná-las condutoras.

3.4.2.2 – SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO INTERNA)

A avaliação da profundidade de penetração dos processos corrosivos com formação de produtos de corrosão internos foi feita em uma das triplicatas da liga ensaiada, para cada condição de tempo e temperatura. Para executar esta etapa de análise, as amostras a serem seccionadas transversalmente, foram submetidas a um procedimento de deposição de uma camada de níquel por eletrodeposição, conforme procedimento descrito em (Rahmel e Kolarik, 1995). Este procedimento foi realizado para evitar, ou reduzir significativamente o desprendimento da camada de produtos de corrosão/oxidação durante o processo de corte e preparação metalográfica. O procedimento de depósito constou das seguintes etapas, (Vagner, 2004):

- a) Deposição de uma fina camada de ouro ou paládio sobre a superfície do IN738LC, por “*sputtering*”, tornando assim a superfície da liga eletricamente condutora, de forma a possibilitar a eletrodeposição de níquel. A deposição da camada de ouro foi realizada no equipamento SCD 050 SPUTTER COATER de fabricação da BAL-TEC do CBB/UENF. O tempo de deposição adotado foi aproximadamente 540s.
- b) A eletrodeposição da camada de níquel foi realizada seguindo o esquema mostrado na Figura 30. A eletrodeposição foi feita na temperatura ambiente em banho contendo 130g de sulfamato de níquel ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$), 31g de cloreto de níquel hexa-hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 31g de ácido bórico (H_3BO_3), dissolvidos em 1L de água. O pH do banho foi mantido entre 5-6. O tempo de eletrodeposição foi fixado em 4 horas. A densidade de corrente foi mantida entre $25\text{-}30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

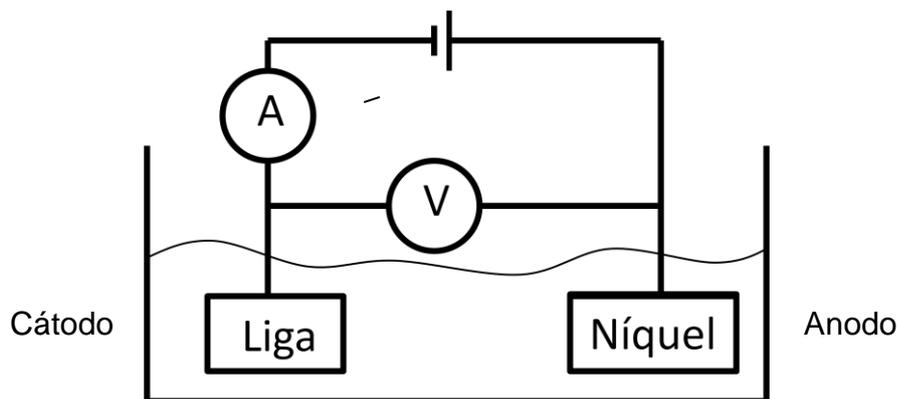


Figura 30 – Esquema de eletrodeposição de níquel nas amostras.

Após a eletrodeposição do níquel, a amostra foi embutida a frio em resina epóxi, previamente misturada com pérolas de vidro de $50\mu\text{m}$ de diâmetro, na proporção 40:60, respectivamente. O objetivo de misturar pérolas de vidro à resina, foi de reduzir a sua retração durante o processo de cura, e evitar, assim, seu descolamento junto à camada eletrodepositada de níquel.

Após o embutimento, a amostra foi submetida ao corte transversal na máquina modelo MINITOM, da Struers, com disco de nitreto cúbico de boro e fluido de refrigeração ADITOM. Em seguida foram realizadas as etapas de preparação metalográfica da seção de corte, adotando-se após cada etapa a limpeza da superfície em preparação. Após o corte, uma das seções transversais obtida foi lixada utilizando papel abrasivo desde 220 a 1200 mesh, utilizando água como fluido de refrigeração.

Em seguida foi executada a etapa de polimento. O polimento completo foi realizado com pasta diamante de $6\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$. Após o polimento com a pasta de $1\mu\text{m}$, a limpeza foi feita em água em ultrassom. A amostra passou por secagem com ar forçado e colocada em dessecador com sílica gel.

Para o análise da seção transversal por MEV as amostras foram montadas em suportes de alumínio, apropriados do equipamento utilizado, sem metalizar a superfície.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões na ordem seguinte:

- Análise das cinzas: Composição química elementar e constituintes das cinzas de lixo orgânico LO e cinza de lixo orgânico com sulfatos ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$), cinza LONK. Efeito da temperatura na constituição das cinzas LO e LONK.
- Análise das ligas: Composição química quantitativa e qualitativa.
- Variação de massa.
- Análise da liga após ensaios de corrosão: Superfície externa (Difração de raios X e EDS/MEV) e da seção transversal (EDS/MEV).
- Análise da liga após ensaios no Teste de Bancada: Superfície externa (Difração de raios X e EDS/MEV) e da seção transversal (EDS/MEV).

4.1 – ANÁLISE DAS CINZAS

Para determinar a composição qualitativa e quantitativa das cinzas LO e LONK, foram feitos quatro tipos de análises: microanálise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS/MEV), fluorescência de raios X por EDS, absorção atômica e difração de raios X (DRX). As análises por fluorescência e absorção atômica (AAS) foram realizadas pelo Departamento de Química da PUC-Rio.

4.1.1 – ANÁLISE DAS CINZAS LO E LONK ANTES DOS ENSAIOS DE CORROSÃO

A) ANÁLISE DAS CINZAS LO

A análise da cinza LO por EDS/MEV, Figura 31, identificou a presença dos principais elementos presentes na composição química da cinza LO (% em massa). Na Tabela 6 são apresentados os resultados semi-quantitativos da análise por EDS/MEV e fluorescência de Raios X.

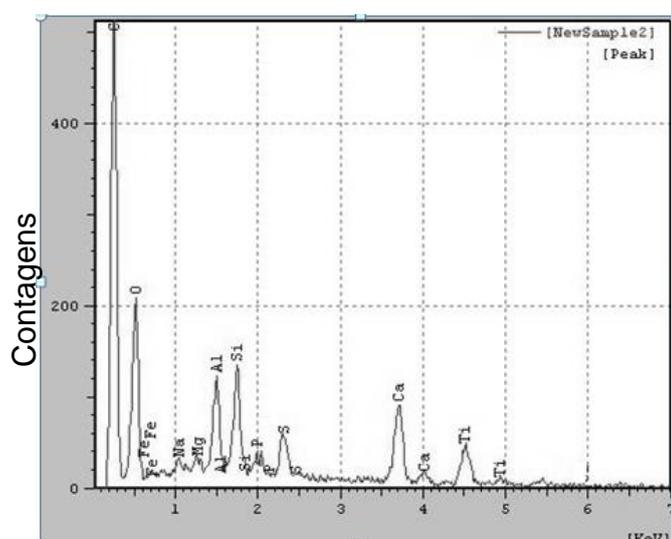


Figura 31 – Espectro de energia obtido pela microanálise por EDS no MEV da cinza LO antes dos ensaios de corrosão.

As diferenças observadas nos resultados obtidos por EDS no MEV e na fluorescência de raios X para alguns elementos podem ser atribuídas a heterogeneidade na composição das amostras de cinzas. A micro-análise no MEV pode ser considerada menor representativa da composição da cinza por analisar um micro-volume, ao contrário da análise no equipamento de fluorescência.

A precisão da análise quantitativa por EDS, seja no MEV ou no equipamento de fluorescência diminui para concentrações abaixo de 2%*m/m*. Assim, para elementos presentes em teores inferiores a este valor, os resultados analíticos obtidos por esses métodos foram considerados apenas para efeito de análise semi-quantitativa ou qualitativa. Dos elementos presentes em baixo teor, é de alta relevância determinar com precisão a concentração de sódio e potássio, os quais, quando presentes, são responsáveis pelo desenvolvimento de processos de

CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

corrosão a quente, bem como de vitrificação nas cinzas. Para tal análise foi utilizada técnica de absorção atômica por chama e o resultado obtido é mostrado na Tabela 7.

Tabela 6 - Composição química da cinza LO antes dos ensaios de corrosão determinada por: (*) EDS/MEV e (**) por fluorescência de raios X.

Composição				
Elementar		Como óxido		
Elemento	*(%m/m)	Óxido	*(%m/m)	**(%m/m)
Silício (Si)	22,482	SiO ₂	26,97	32,40
Alumínio (Al)	14,408	Al ₂ O ₃	17,14	25,80
Titânio (Ti)	3,13	TiO ₂	2,8	2,44
Ferro (Fe)	7,679	FeO	5,58	6,08
Cálcio (Ca)	29,73	CaO	22,62	25,90
Magnésio (Mg)	1,78	MgO	1,97	-
Sódio (Na)	1,233	Na ₂ O	1,18	-
Potássio (K)	1,974	K ₂ O	1,29	2,11
Enxofre (S)	10,698	SO ₃	13,61	3,92
Fósforo (P)	5,17	P ₂ O ₅	5,97	-
Cloro(Cl)		Cl	0,87	0,78
Zinco(Zn)		ZnO		0,22
Zircônio(Zr)		ZrO ₂		0,04
Vanádio(V)		V ₂ O ₅		0,10
Estrôncio(Sr)		SrO		0,06
Subtotal	98,83		100	99,85
Indeterminados	1,17			0,15
Total	100		100	100,00

Os resultados mostrados na Tabela 7 para os metais alcalinos K (1,15 %m/m) e Na (0,48 %m/m) foram inferiores aos obtidos por EDS, apresentados na Tabela 6; neste caso a técnica por absorção atômica por chama é mais precisa que as análises químicas por EDS.

Tabela 7 – Teor de metais alcalinos e vanádio na cinza LO, determinado pela técnica de Absorção Atômica (AAS)

AMOSTRA LO	TEOR		
	Na	K	V
((mg/kg))	4829	11478	44
%m/m	0,48	1,15	

É interessante comparar a concentração de enxofre obtida para as cinzas de *celulignina* provenientes do lixo orgânico com a de outras origens. Gomes (2002) obteve para o caso da *celulignina* da madeira de eucalipto o teor de (SO_3) na cinza analisada por fluorescência de raios X de 9,34% m/m (5,45 % m/m pela técnica de via úmida, Tabela 1) e tendo como origem a *celulignina* de bagaço de cana o teor de SO_3 nas cinzas foi de 0,75% m/m na microanálise e 0,247 % m/m na análise por um laboratório comercial TASQA, Gomes (2009), cujos resultados completos de análise se revelam insatisfatórios, também encontrados neste trabalho, possivelmente pela heterogeneidade da composição na cinza.

Apesar da dispersão dos dados obtidos na determinação da análise do enxofre, pode-se constatar que para o caso da cinza de *celulignina* com origem no bagaço de cana, o teor de enxofre foi significativamente inferior ao encontrado para as análises das cinzas com origem na madeira de eucalipto e no lixo orgânico. Cabe lembrar ainda que, embora o enxofre esteja presente nas cinzas das diversas biomassas, em maior ou menor quantidade, como se pode verificar na Tabela 1, o processo de pré-hidrólise em ácido sulfúrico diluído reside na produção de *celulignina* e poderia aumentar o teor do enxofre em relação a biomassa original.

Esse dado é importante tendo em vista que o enxofre, quando presente em depósitos de cinza nas superligas submetidas à elevadas temperaturas pode contribuir para o processo de corrosão a quente nas mesmas.

Na análise por Difração de raios X obtida da cinza LO, Figura 32, foi identificada a presença de óxido de silício cristalizado (sílica) na forma de quartzo (SiO_2 - PDF # 46-1045), típico das cinzas de biomassas (Miles, 1995), e também a presença de sulfato de cálcio CaSO_4 (PDF # 37-1496) e carbonato de cálcio CaCO_3 (PDF # 05-0586). Como relatado por outros autores (Pinatti *et al*, 2006; Romão, 2000), também foram encontrados óxido de ferro III (Fe_2O_3 – PDF # 033-0664), óxido de titânio TiO_2 (PDF # 21-1276) e possivelmente óxidos de alumínio Al_2O_3 (PDF # 46-1212 e/ou PDF # 52-0803) Não foi possível observar a presença de sulfatos e cloretos dos metais alcalinos sódio e potássio, responsáveis pela corrosão a quente. Tal dificuldade pode decorrer do baixo limite de detecção da técnica da difração de raios X.

De acordo com os dados encontrados na análise realizada pelo laboratório da PUC, a relação aproximada de composição dos óxidos

$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{SiO}_2)$ para a cinza LO é cerca de 0,11 (11%*m/m*) (ver Tabela 6 e Tabela 7). Esse valor está abaixo da faixa encontrada em muitas cinzas de combustão de biomassa, que segundo dados apresentados por Miles *et al* (1995) varia de 25%*m/m* a 35%*m/m*.

De acordo com a Figura 6, entre os sistemas de menor ponto de fusão que podem estar presentes nas cinzas, encontra-se o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, cujo eutético funde a aproximadamente 782°C (25,4% Na_2O e 74,6% SiO_2), e o sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, cujo eutético funde a aproximadamente 769°C (32% K_2O e 68% SiO_2), facilitando processos de vitrificação das cinzas.

Assim, a fim de observar a ocorrência desse processo, a cinza LO foi submetida a temperaturas na faixa de 400 a 1200°C durante 3 horas, e depois analisada pela técnica de difração de raios X. Os resultados de 700, 900 e 1200°C são apresentados na Figura 33 e Tabela 8, onde foram observados picos bem definidos nas temperaturas abaixo de 700°C.

Por outro lado, com o aumento da temperatura, a intensidade do pico principal do óxido de silício SiO_2 (situado em aprox. 26,7°) diminuíram, levando ao processo de vitrificação, como mostrado na Figura 34.

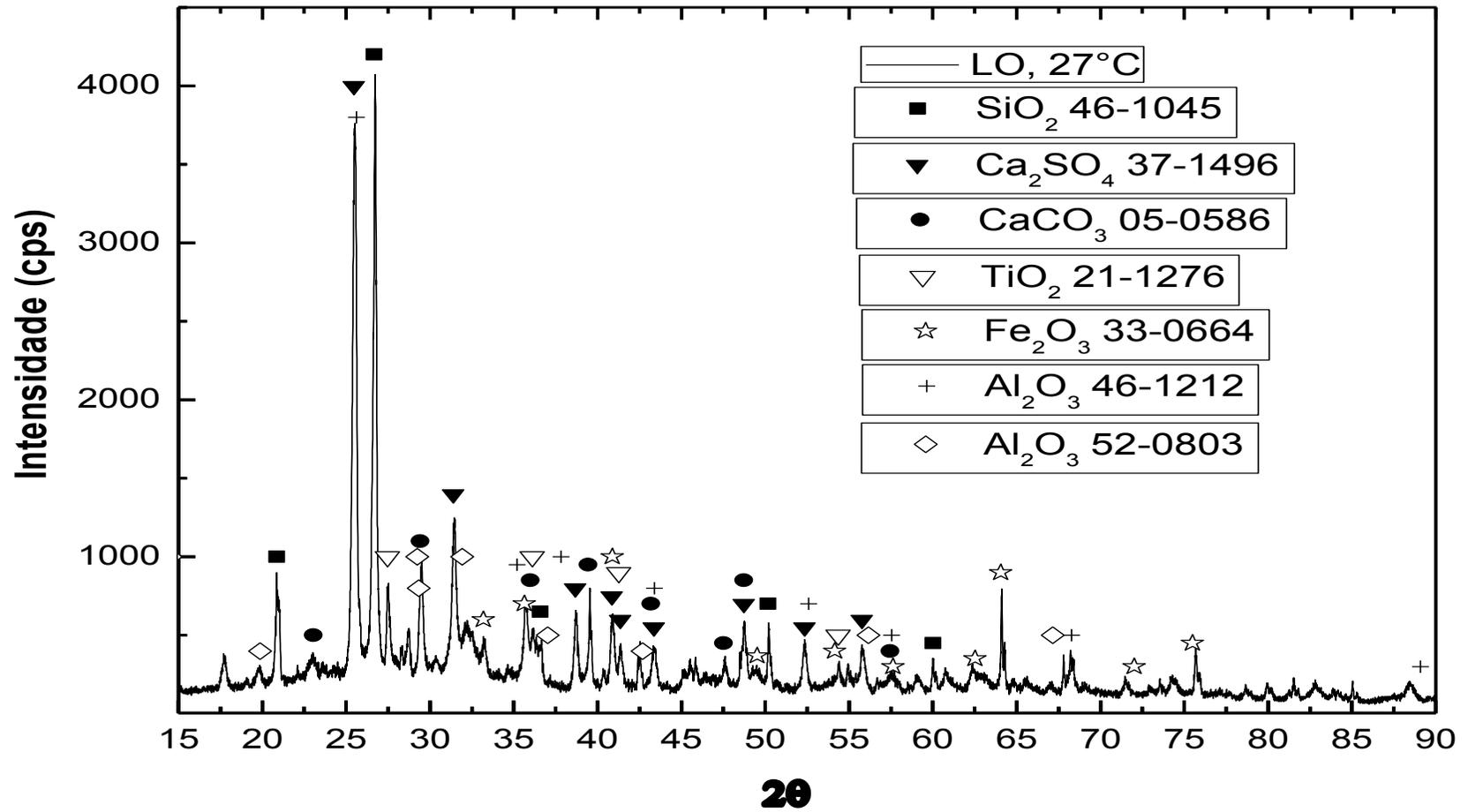


Figura 32 – Difratoograma da cinza, obtido pela combustão da *celulignina* produzida por pré-hidrólise ácida de lixo orgânico urbano (LO), antes de ser submetida a ensaios de corrosão.

CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

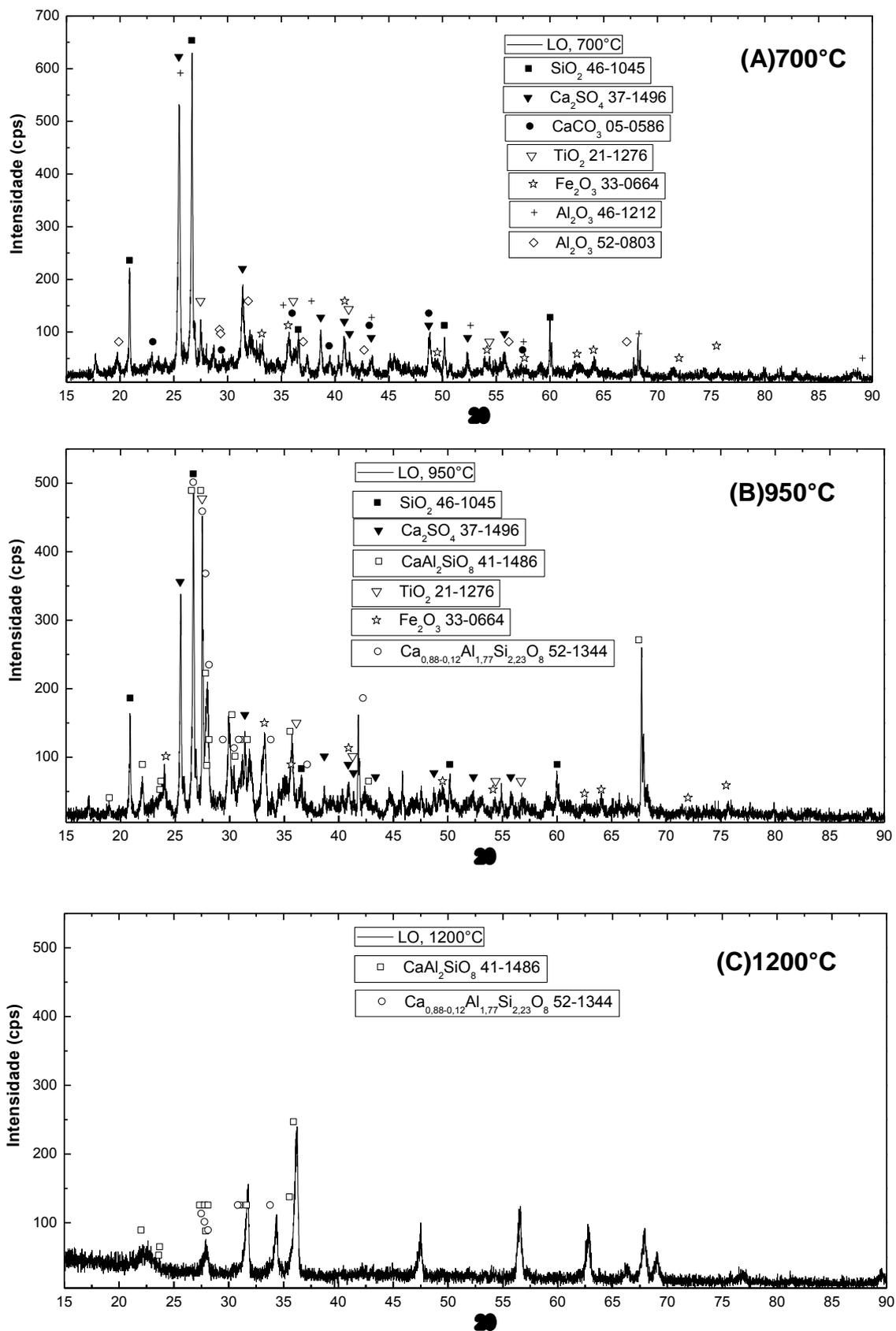


Figura 33- Difratoogramas da cinza (LO) para diferentes temperaturas por 3 horas. (A) 700°C, (B) 950°C e (C) 1200°C.

Por meio de uma curva gaussiana e usando a intensidade integrada no pico mais intenso da difração de raios X do óxido de silício SiO_2 (quartzo situado em aprox. $26,7^\circ$), Figura 34, observou-se a redução da intensidade integrada do pico, apresentando uma transição do estado cristalino para o estado amorfo, acima de 1000°C , Figura 34 e Figura 35. Esse tipo de comportamento também foi observado por Marcondes na cinza de *celulignina* obtida da matéria orgânica do lixo (Marcondes, 2002). Como pode ser observado na Figura 6, o óxido de silício SiO_2 puro funde acima de 1700°C . Considerando que o sódio e o potássio são os principais responsáveis pela formação de compostos de baixo ponto de fusão (Marcondes, 2002), e que a análise demonstrou que esses elementos apresentam baixas concentrações na cinza (aprox. 2%), pode-se inferir que possivelmente estes elementos presentes na cinza poderiam estar afetando a temperatura de vitrificação da cinza LO.

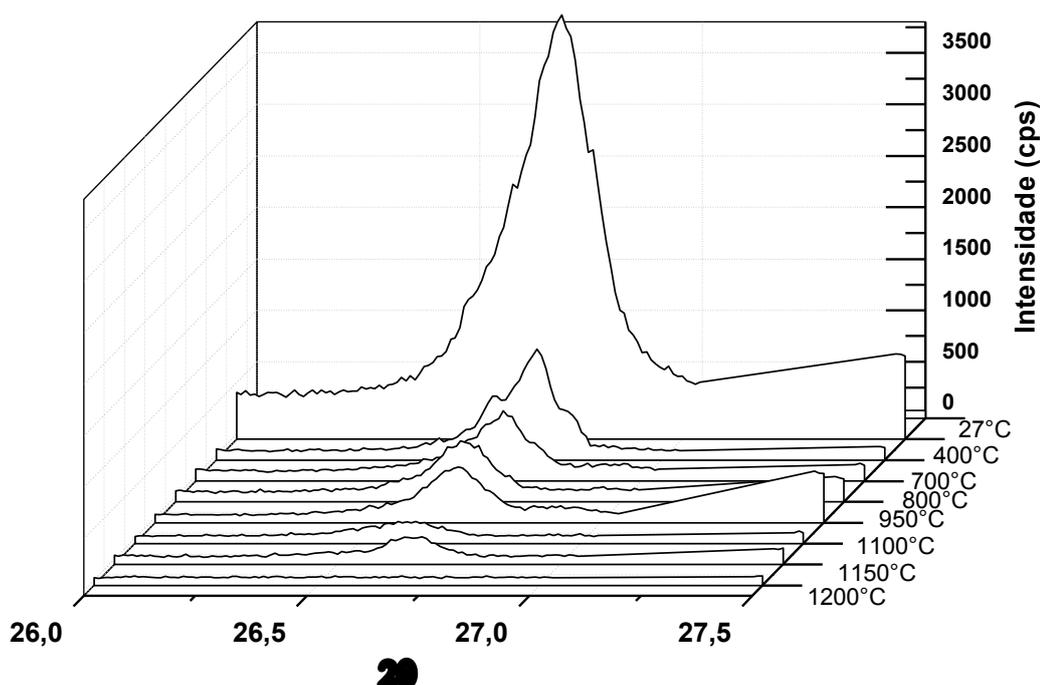


Figura 34 - Difratoformas da cinza (LO) mostrando a evolução de apenas o pico principal da sílica (quartzo) com tratamento térmico, após 3 horas.

Também, por meio de uma curva gaussiana e usando a intensidade integrada no pico mais intenso da difração de raios X do sulfato de cálcio CaSO_4 , (situado em aprox. $25,46^\circ$) observou-se a redução da intensidade integrada do pico, Figura 35.

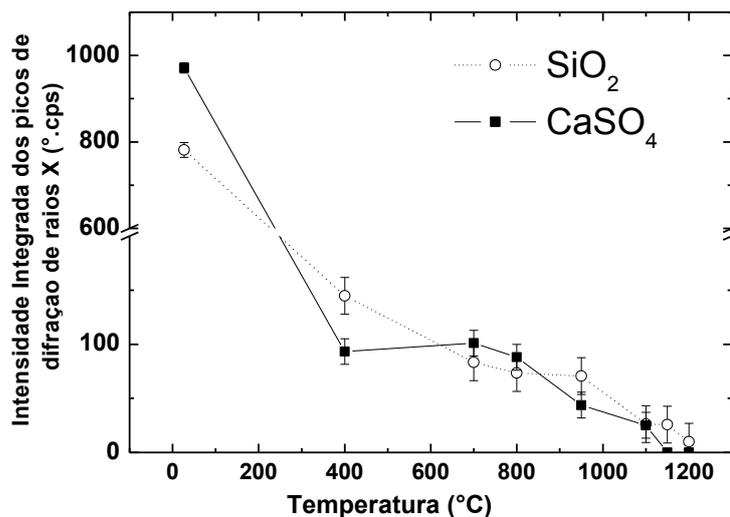


Figura 35 – Gráfico de Intensidade integrada do pico principal de difração de raios X do óxido de silício e do sulfato de cálcio da cinza (A) em função da temperatura. Intensidade integrada($y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$)

Foi também observada a formação de outros compostos com a elevação da temperatura, bem como a diminuição ou a substituição completa dos componentes originais presentes na cinza, Tabela 8.

O sulfato de cálcio CaSO_4 observado pela Difração de raios X possui temperatura de decomposição acima de 1150°C , já o carbonato de cálcio CaCO_3 se decompõe acima de 700°C , conforme indicado pela Tabela 8. Estudos feitos em biomassa usando TGA/DTA por Pinatti *et al*, (2006), relataram a decomposição do sulfato de cálcio na temperatura de 1278°C e a do carbonato de cálcio CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) na temperatura de 774°C .

Assim, como pode ser visto na Tabela 8, a decomposição total do carbonato de cálcio acima de 700°C e a decomposição parcial do sulfato de cálcio, observado no gráfico da Figura 35, levou a formação de silicatos de $\text{Ca}_{0,88-0,12}\text{Al}_{1,77}\text{Si}_{2,23}\text{O}_8$ (PDF # 52-1344), $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ (PDF # 41-1486), $\text{Ca}_3\text{Fe}(\text{SiO}_4)_3$ (PDF # 10-0288) e $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ (PDF # 41-1370). Estes silicatos formados inicialmente a partir do carbonato de cálcio, são possivelmente responsáveis pela decomposição do sulfato de cálcio na temperatura de 1200°C .

Como pode ser observado no anexo A, quando silicatos estão presentes na cinza, a temperatura de fusão do sulfato de cálcio esta na faixa de $750-950^\circ\text{C}$. Nessa faixa de temperatura, ainda existe sulfato de cálcio na cinza LO até

temperaturas de 1150°C, tabela 8. Por tanto, os silicatos presentes até 1150°C, não afetaram totalmente a decomposição desse sulfato.

Tabela 8 - Estruturas identificadas como presentes na cinza LO para diferentes temperaturas.

Compostos	LO (lixo orgânico)							
	27°C	400°C	700°C	800°C	950°C	1100°C	1150°C	1200°C
SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	
CaSO ₄	X	X	X	X	X	X	X	
CaCO ₃	X	X	X					
Fe ₂ O ₃	X	X	X	X	X			
Al ₂ O ₃	X	X	X	X				
TiO ₂	X	X	X	X	X			
Ca _{0,88-} 0,12Al _{1,77} Si _{2,23} O ₈					X	X	X	X
CaAl ₂ SiO ₈					X	X	X	X
Ca ₃ Fe(SiO ₄) ₃						X	X	
Ca(Mg, Al)(Si, Al) ₂ O ₆						X	X	

B) ANÁLISE DA CINZA LONK ANTES DO ENSAIO DE CORROSÃO

A cinza LONK antes de ser submetida a ensaios de corrosão foi analisada por difração de raios X, o difratograma é mostrado na Figura 36. A presença dos sulfatos: Na₂SO₄ (PDF # 37-1465) e K₂SO₄ (PDF # 05-0613) foram constatadas no difratograma obtido da cinza LONK.

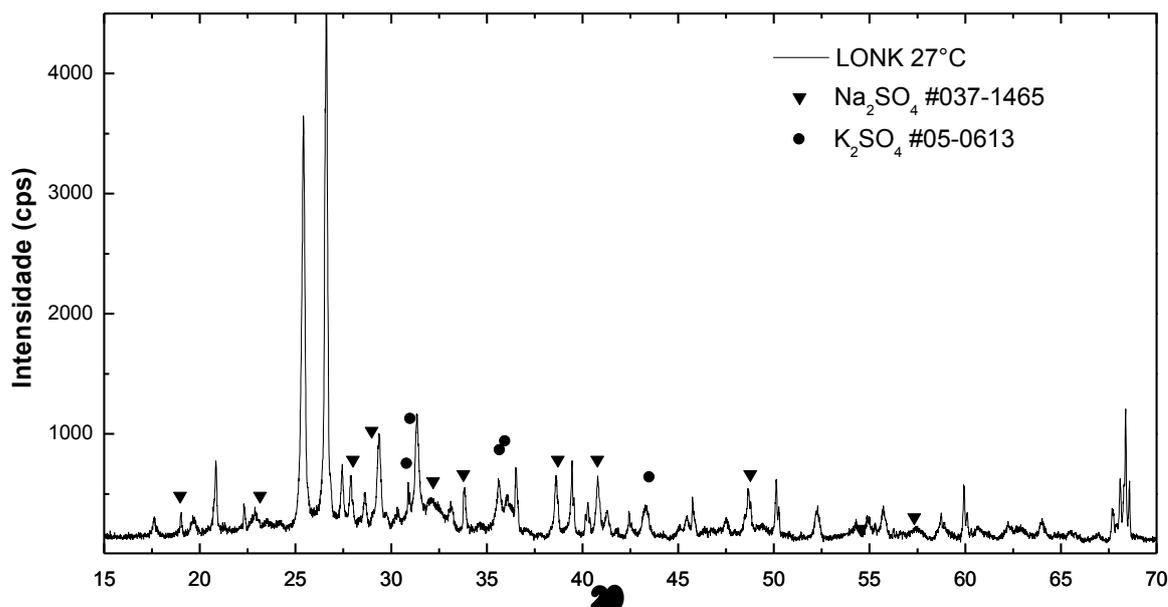


Figura 36 - Difração de raios X da mistura da cinza LO com os sulfatos (Na_2SO_4 e K_2SO_4) adicionados.

4.1.2 – ANÁLISE DA CINZA LONK APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO

Após os ensaios de corrosão em temperaturas de 700°C e 900°C, os depósitos de cinza LONK retirados da superfície da superliga apresentavam evidências visíveis de presença de produtos da corrosão da liga, Foram realizadas análises por difração de raios X, os resultados são apresentados na Tabela 9.

Os resultados da difração de raios X na cinza LONK para a temperatura de 700°C por 300h, 600h e 1000h, Figura 37, mostraram a presença de NiTiO_3 (PDF # 33-0960), que não pertence à cinza LONK, Tabela 8, indicando um processo de incorporação do óxido da liga (NiTiO_3)¹⁰ na cinza.

Também, conclui-se que para 700°C, não existe qualquer processo de transformação da cinza LONK pela incorporação de sulfato de sódio e sulfato de potássio. O sulfato de sódio (Na_2SO_4) foi observado apenas em 1000h, concluindo-se que ele não reage nesta temperatura com os compostos da cinza e se comporta como sulfato puro, o qual, de acordo com a literatura, funde na temperatura de aproximadamente 884°C (Young, 2008); a presença de sulfato de potássio (K_2SO_4) não foi detectada, possivelmente pela superposição dos picos de difração.

¹⁰ O NiTiO_3 é um óxido que foi encontrado na superfície da liga nos ensaios de corrosão e será discutido posteriormente.

CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 9 - Estruturas identificadas por DRX na Cinza LONK após os ensaios de corrosão a quente.

Cinza LONK									
Temperatura(°C)	27	700			900				
Tempo(h)	0	300	600	1000	50	100	300	600	1000
SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CaSO ₄	X	X	X	X					
CaCO ₃	X	X	X	X					
Fe ₂ O ₃	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Al ₂ O ₃	X	X	X	X					
TiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NiTiO ₃		X	X	X	X	X	X	X	X
Na ₂ SO ₄	X			X					
K ₂ SO ₄	X								
Ca _{0,88-} 0,12Al _{1,77} Si _{2,23} O ₈					X	X	X	X	X
CaAl ₂ SiO ₈					X	X	X	X	X
Ca ₃ TiFeSi ₃ O ₁₂					X	X	X	X	X
CaAl ₄ Si ₂ O ₁₁					X	X	X	X	X
Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆					X	X	X	X	X
Ca ₃ Fe(SiO ₄) ₃					X	X	X	X	X

CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

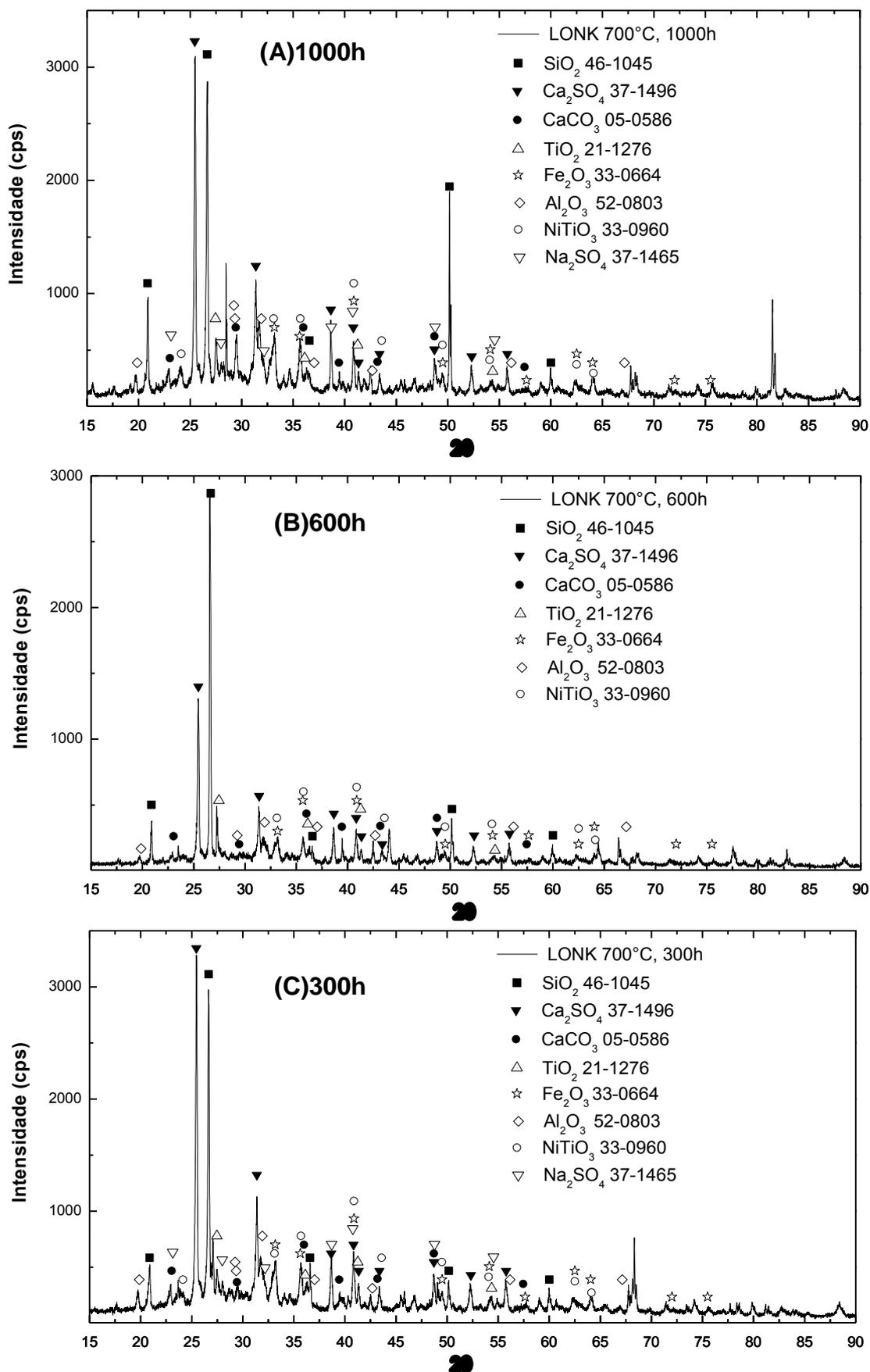


Figura 37 - Difratoogramas da cinza LONK após ensaios de corrosão com a liga IN738LC a 700°C: (A)1000h; (B)600h e (C) 300h.

Os resultados da difração de raios X na temperatura de 900°C por 50h (Figura 38), 100h (Figura 39), 300h (Figura 40), 600h (Figura 41) e 1000h (Figura 42), também mostraram a presença de NiTiO_3 (PDF # 33-0960) que não pertence à cinza LONK, indicando o mesmo processo de incorporação do óxido da liga na cinza, verificado para a temperatura de 700°C. Não foi possível observar a presença de compostos na forma de sais de metais alcalinos (Na e K) por difração de raios X.

Verifica-se também a ocorrência da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) e de sulfato de Cálcio (Ca_2SO_4). Este resultado interessante na temperatura de 900°C estaria relacionado com o aparecimento de vários silicatos contendo cálcio e que não foram encontrados na cinza LO nos ensaios entre as temperaturas de 27°C e 1200°C; e nos resultados da cinza LONK na temperatura de 700°C, para os diferentes tempos. Os silicatos encontrados na cinza LONK foram: $\text{Ca}_3\text{TiFeSi}_3\text{O}_{12}$ (PDF # 47-1877), $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ (PDF # 51-0093) e $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (PDF # 41-1370).

Assim, todos os silicatos formados na cinza LONK para temperatura de 900°C, nos diferentes tempos, podem ter relação com a presença do sulfato de sódio fundido¹¹, o qual reagiria com as fases primárias encontrada na cinza LO formando outros silicatos. Devemos recordar que o sulfato de cálcio descomposto acima de 900°C possui um teor de enxofre, este elemento não foi encontrado formando algum tipo de composto depois dos ensaios de corrosão na cinza LONK. Por tanto, uma análise complementar se faz necessária para caracterizar o teor de enxofre nas diferentes temperaturas de ensaio. Essa questão do teor de enxofre será analisada nos próximos resultados.

¹¹ Ponto de fusão sulfato de sódio e aprox. 884°C e a temperatura de fusão do sulfato de potássio é aprox. 1069°C.

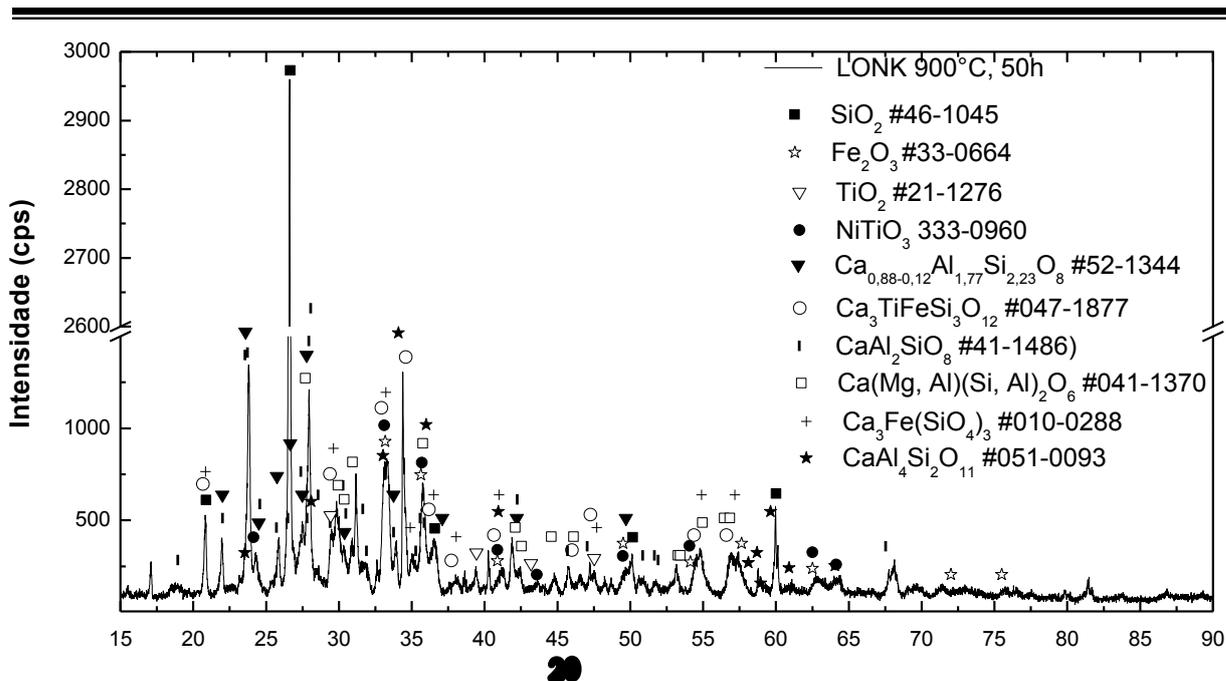


Figura 38 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 50h.

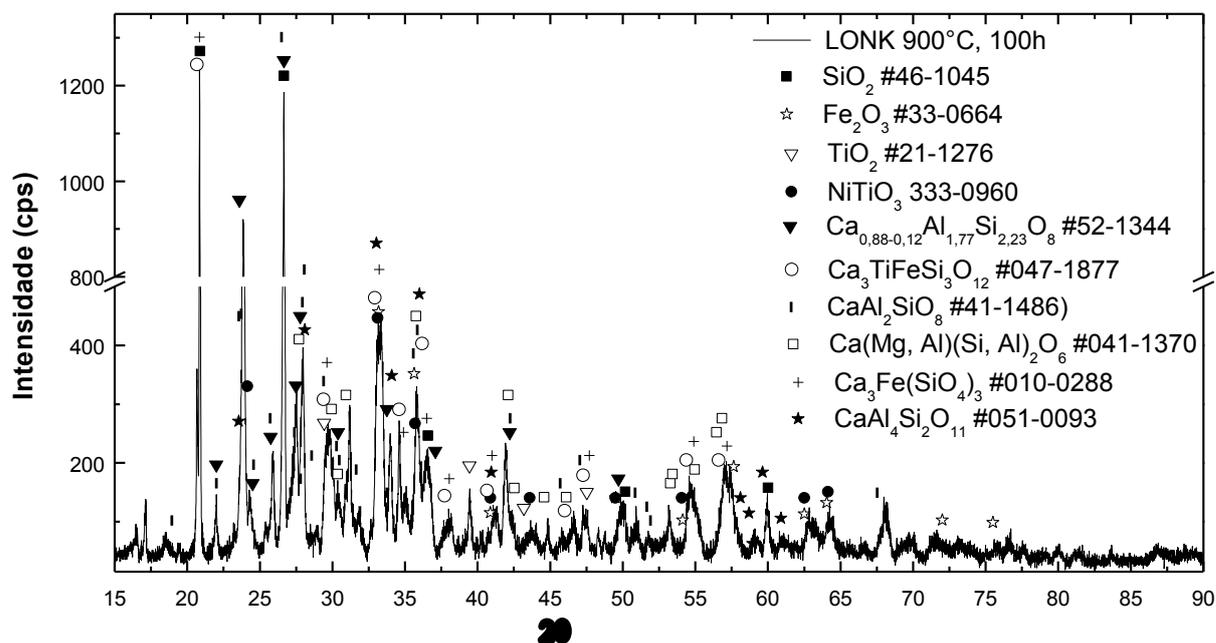


Figura 39 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 100h.

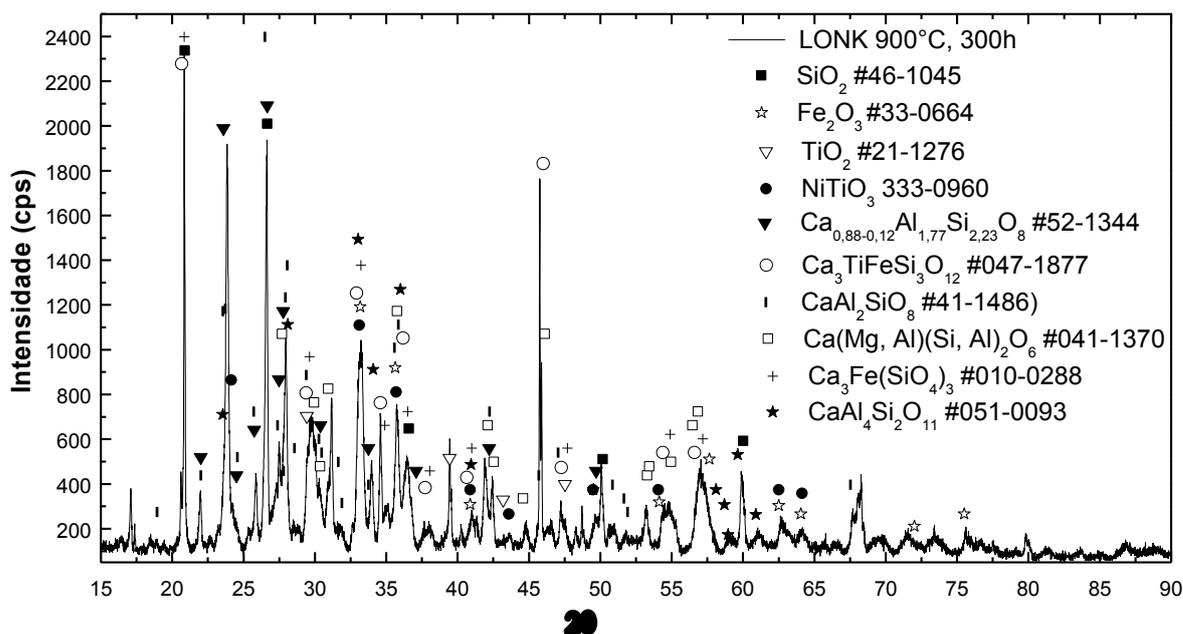


Figura 40 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 300h.

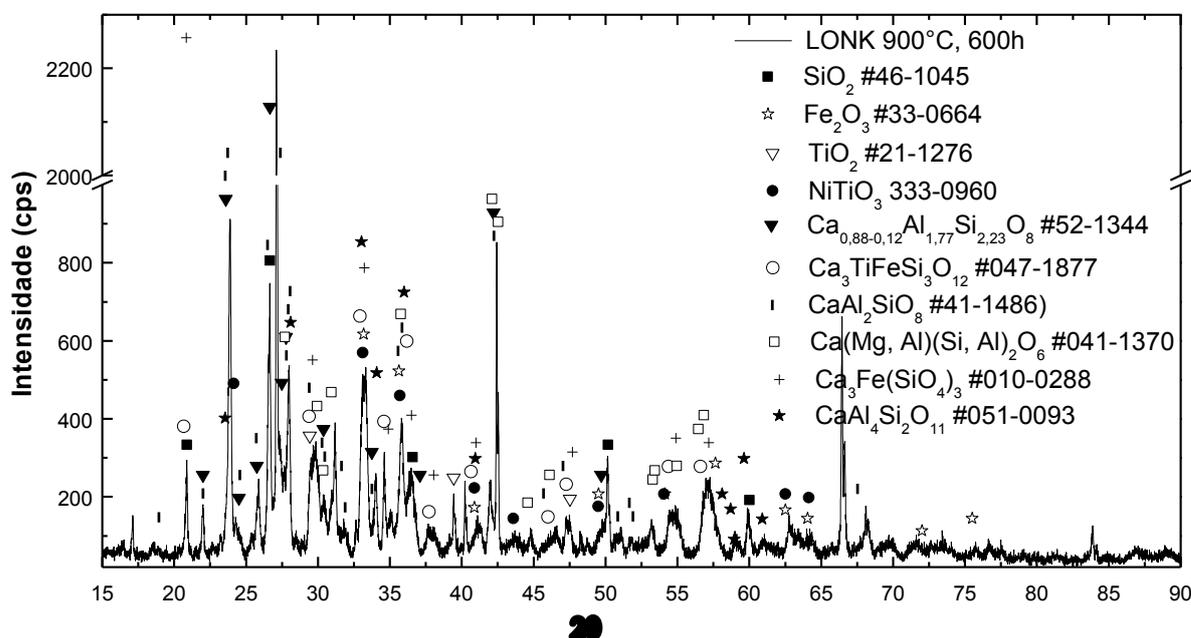


Figura 41 - Difratoograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 600h.

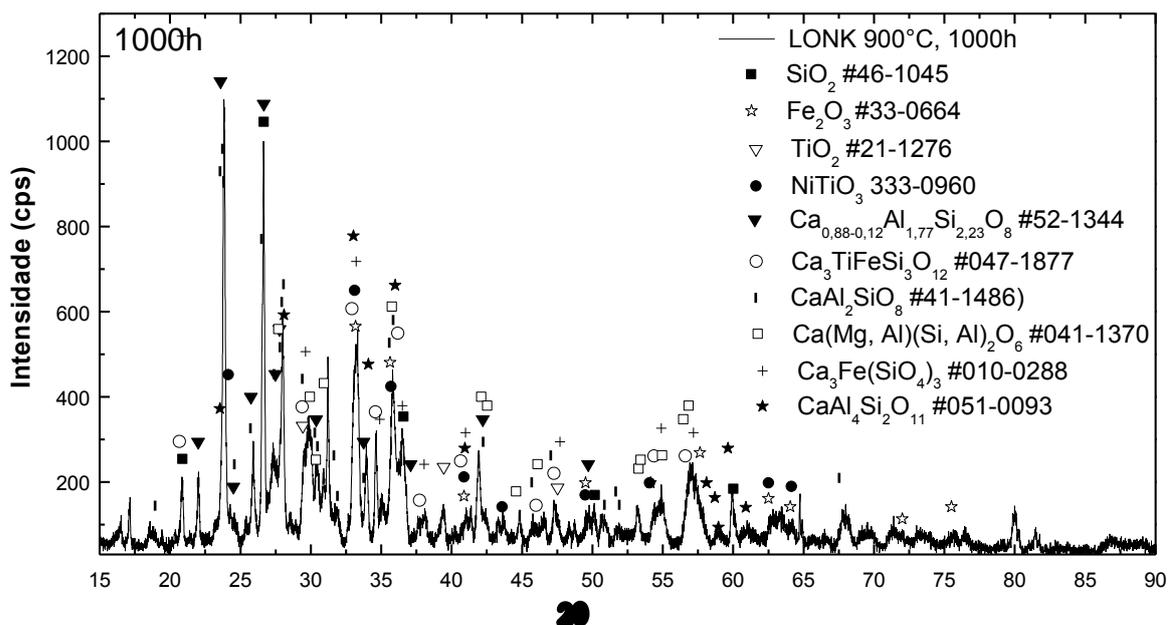


Figura 42 - Difratograma da cinza LONK após ensaios de corrosão com a IN738LC a 900°C, durante 1000h.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DA SUPERLIGA IN738LC ANTES DE SER SUBMETIDA AOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO E CORROSÃO

A micrografia apresentada na Figura 43 mostra o aspecto do acabamento da superfície lateral da IN738LC em uma região próxima à metade de seu comprimento longitudinal, antes de ser submetida ao ensaio de corrosão e oxidação. O acabamento foi obtido em retífica e corresponde à rugosidade de 0,14µm.

O espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia EDS é mostrado na Figura 44. Identificaram-se os seguintes elementos na superliga (% em massa): 14,84% Cr; 4,11% Al; 3,71% Ti; 9,27% Co; 2,51% Mo; 3,66% Ta; 5,53% W; 1,09% C; Ni como metal base. Os resultados encontrados estão em concordância com os dados da literatura da composição da IN738LC (Reed, 2006; Lai, 2007), embora não representem a composição média da liga, pois a microanálise no MEV obtém resultados locais de composição que não refletem a forte segregação dendrítica da liga produzida por fundição.

O excesso (% em massa) de tântalo e tungstênio pode ser devido à superposição de seus picos de energia (tungstênio $M\alpha = 1,77\text{keV}$; tântalo $M\alpha = 1,71\text{keV}$). A superliga IN738LC também possui nióbio ($L\alpha = 2,17\text{keV}$) em sua

composição (Seal *et al.*, 2002), e como sua energia é semelhante a do molibdênio ($L\alpha = 2,29\text{keV}$), seus picos poderiam estar superpostos, ver Anexo B.

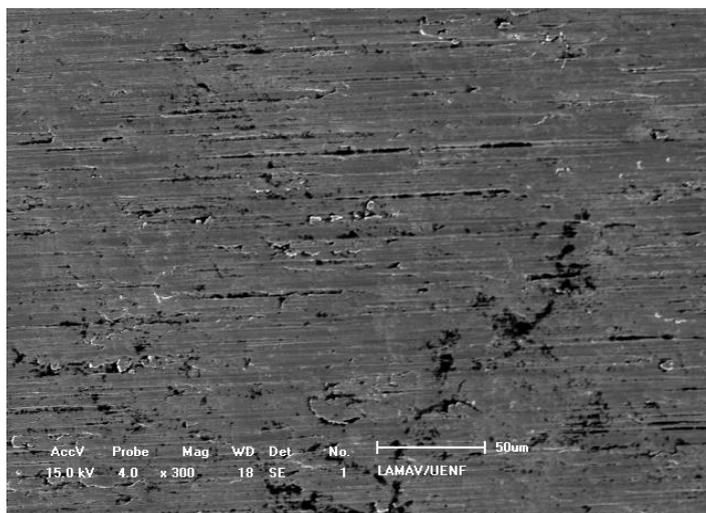


Figura 43 - Micrografia mostrando o aspecto do acabamento da superfície após retífica antes de ser submetida aos ensaios de oxidação e corrosão (MEV).

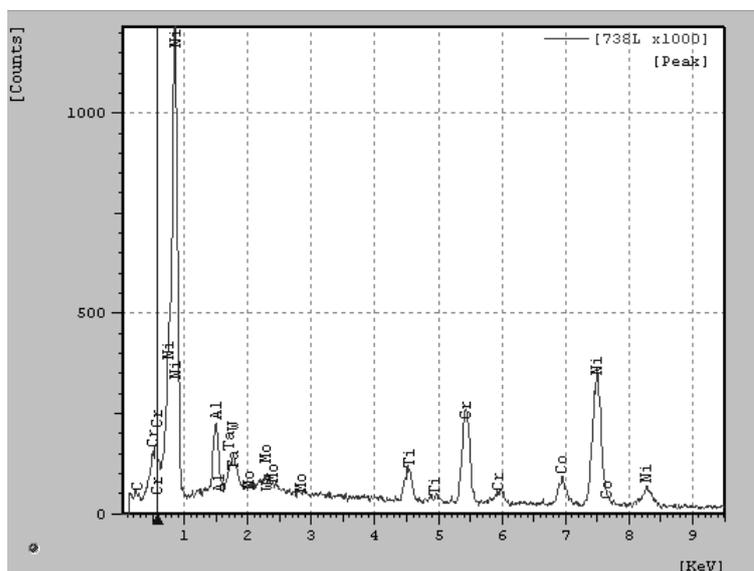


Figura 44 - Espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia da superliga IN738LC.

Uma análise mais detalhada (EDS) em um ponto indicado na Figura 45(c) revelou uma variação quantitativa do tântalo, titânio e tungstênio, identificando-se a

formação dos carbonetos do tipo (Ti,Ta,W)C, os quais são relatados por vários autores nas superligas à base de níquel (Litz, 1988; Reed, 2006).

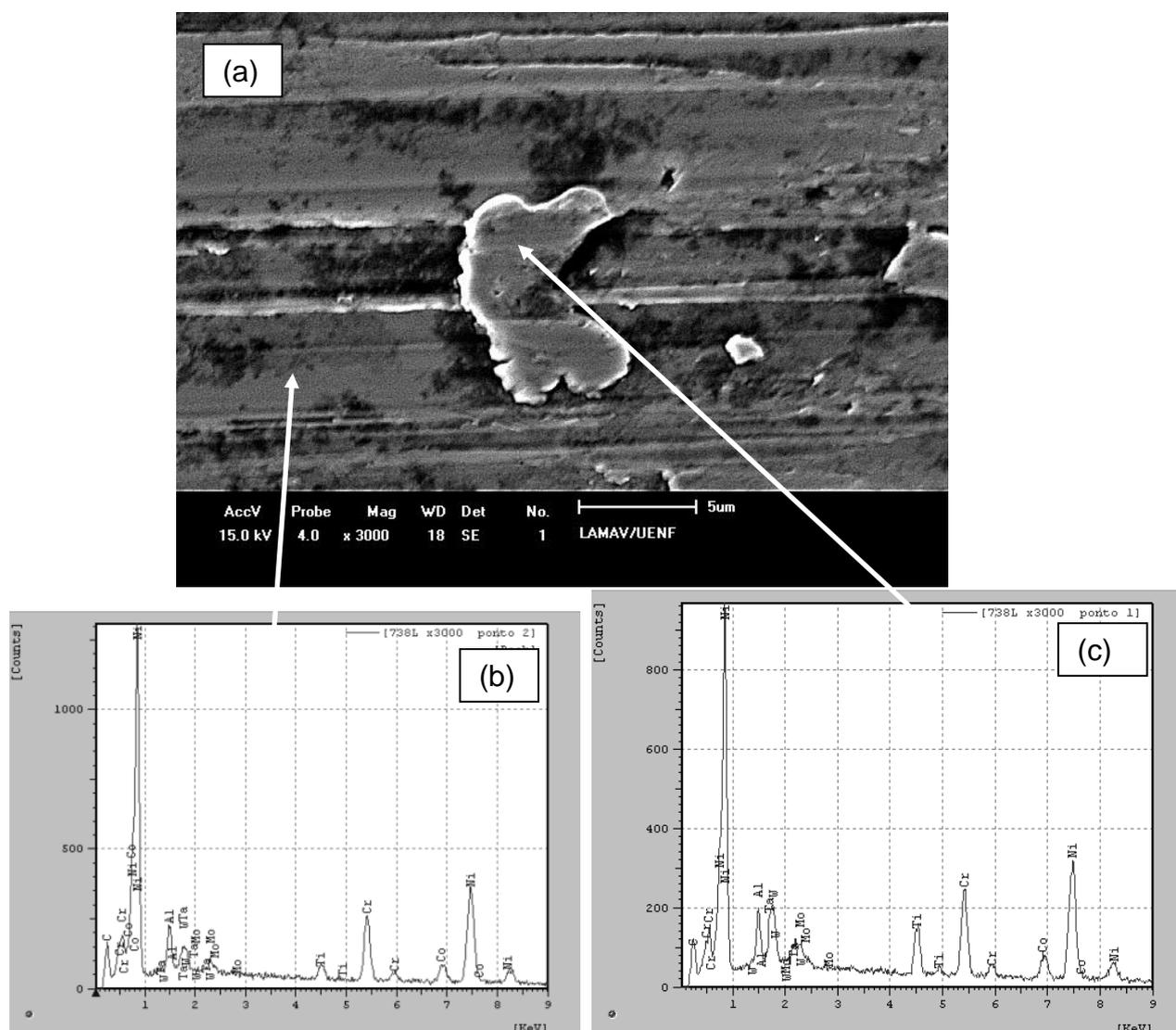


Figura 45 – (a) Micrografia mostrando o local onde foram feitas a análise em ponto por EDS/SEM na superfície da liga IN738LC; (b) análise por EDS da região da matriz; (c) análise por EDS de uma partícula de carboneto primário.

A Figura 46 apresenta a difração de raios X feita na superliga IN738LC antes de ser ensaiada em testes de corrosão com cinza LONK. Foi encontrada a estrutura da fase $Ni_3(Al, Ti)$ típica das superligas de níquel (PDF # 18-0872); porém não foram encontrados carbonetos normalmente relatados nas superligas à base de níquel (Reed, 2006; Szczotok, 2011). Como a microanálise já havia identificado a presença

do carboneto (Ti,Ta,W)C, a ausência de reflexão deste carboneto na difração de raios X pode ser atribuída à uma pequena quantidade presente, em geral inferior a 2%.

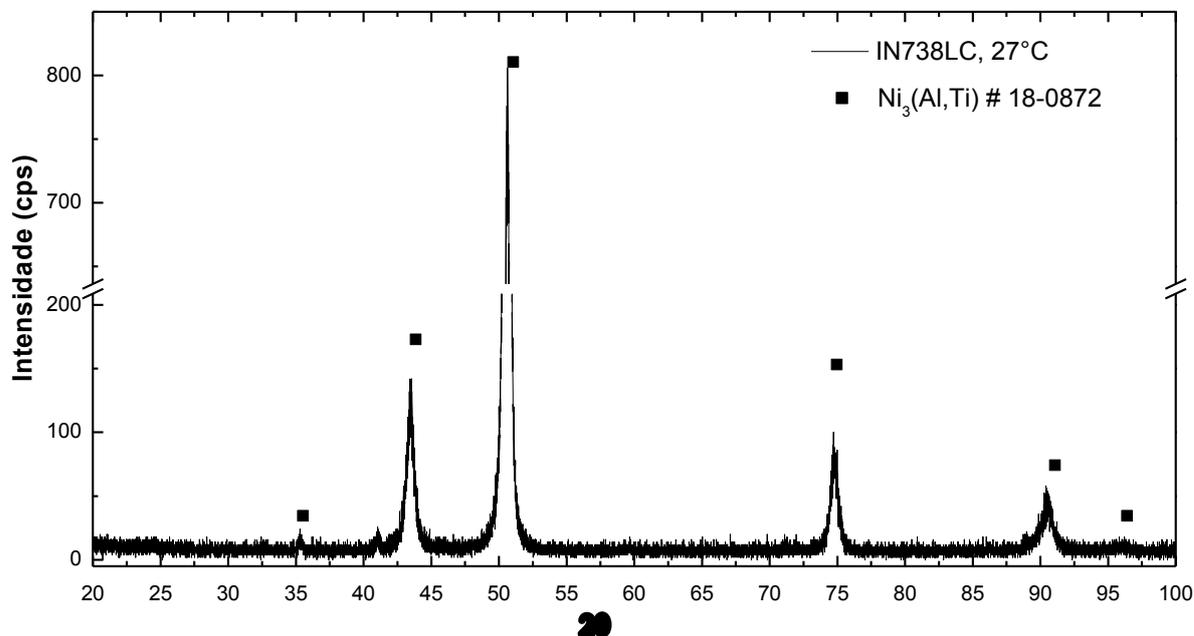


Figura 46 - Difratoograma da superfície da superliga IN738LC antes de ser submetida a ensaio de oxidação pura ou de corrosão com depósito de cinza LO/LONK.

4.3 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS OS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO NA TEMPERATURA DE 900°C, POR 300H

4.3.1– MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA

Antes de fazer uma análise nos produtos de corrosão, foi feito um estudo de oxidação ao ar da liga IN738LC. As micrografias apresentadas na Figura 47 mostram a morfologia dos produtos da oxidação pura da superliga IN738LC ensaiada por 1000h a 900°C. Comparando com a liga IN738LC antes dos ensaios de corrosão e oxidação, Figura 43, podem ser observados sinais evidentes de oxidação com orientação preferencial, ao longo das ranhuras do acabamento da superfície final da liga antes de ser submetida aos ensaios, Figura 47.

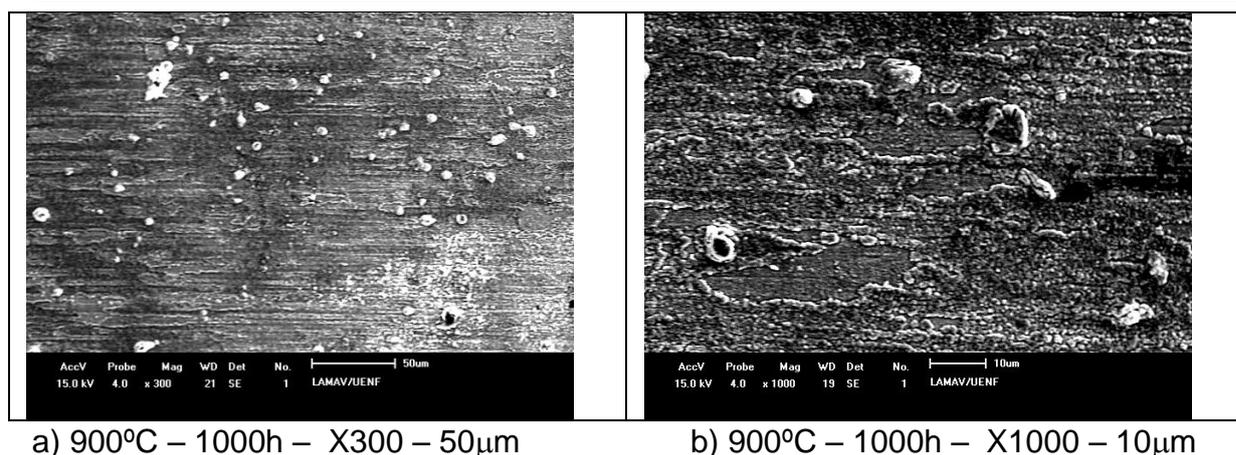


Figura 47 – Micrografias mostrando aspectos gerais da superfície (lateral) da superliga IN738LC submetida a ensaios de oxidação a 900°C.

4.3.2– ANÁLISE DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 900°C, POR 300 HORAS

A análise química por EDS da superfície da liga IN738LC oxidada é mostrada na Figura 48. Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da superfície da liga submetida ao teste de oxidação, a 900°C (1000h) indicam a presença de oxigênio (O), alumínio (Al), níquel (Ni), cobalto (Co), cromo (Cr) e titânio (Ti), além do tântalo (Ta); este possivelmente formando um carboneto do tipo MC e encontrado na Figura 45.

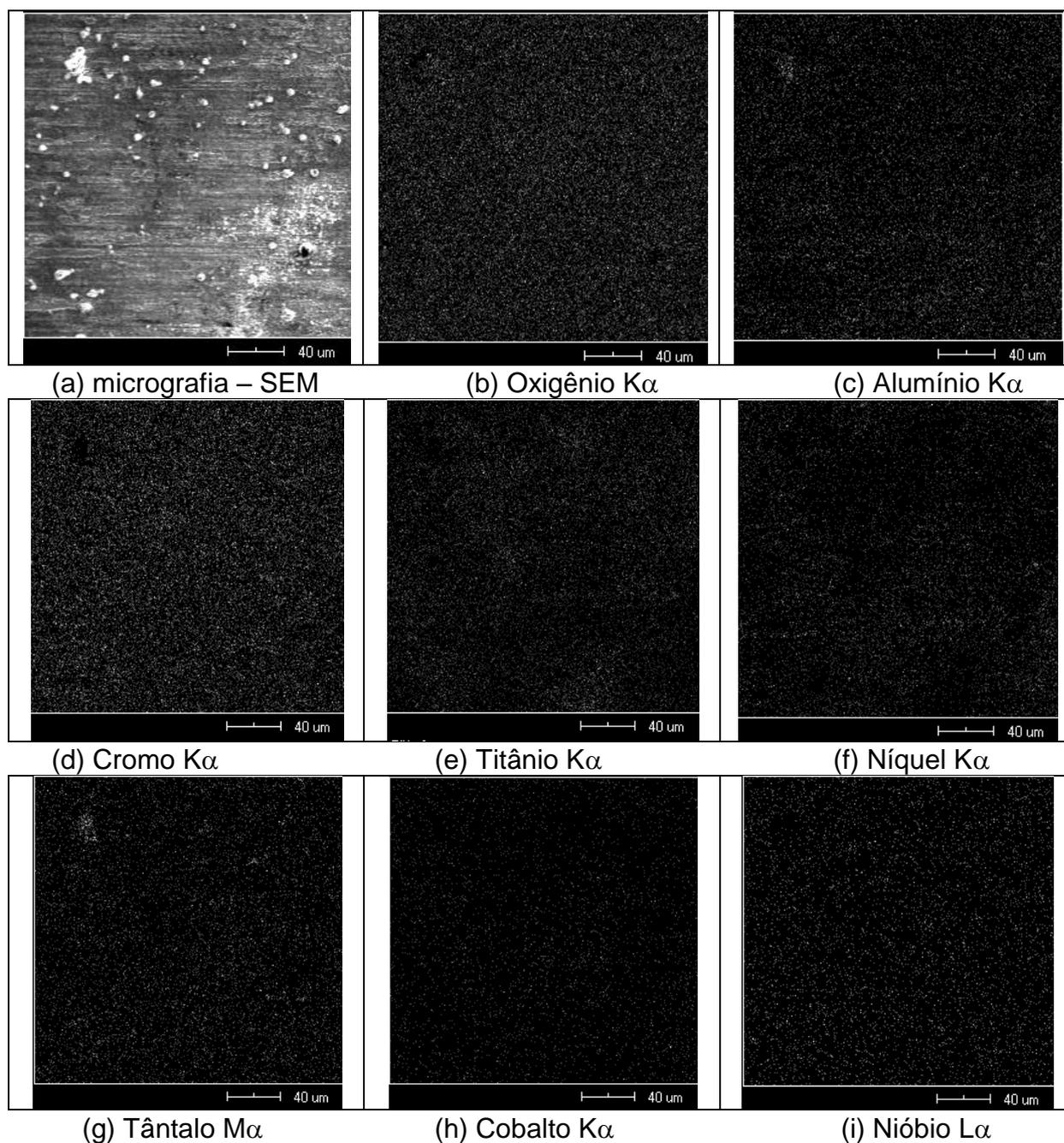


Figura 48 - Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de oxidação a 900°C, por 1000h, (a) micrografia, (b) mapas de distribuição dos elementos O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Ta, (h) Co e (i) Nb.

A Figura 49 apresenta a difração de Raios X da liga IN738LC ensaiada em teste de oxidação pura a 900°C por 1000h. As fases presentes são descritas a seguir: fase gama linha ($Ni_3(Al,Ti)$ – PDF # 18-0872); óxidos de TiO_2 (PDF # 00-021-1276) e óxido de Cr_2O_3 (PDF # 00-038-1479). O deslocamento da posição esperada dos picos de difração da fase gama linha no difratograma, conforme a Figura 49

pode estar relacionado a uma tensão trativa ou compressiva (chamada de macrotensão “*macrostress*”), que provoca um aumento ou diminuição da cela unitária pela incorporação de elementos de liga na cela unitária. Outro efeito que também pode explicar o deslocamento dos picos pode estar relacionado com a rugosidade da superfície da liga.

A presença dos óxidos de titânio e de cromo na superfície da liga decorre da difusão do titânio e cromo, que reagem com o oxigênio para formar os óxidos. A análise por EDS confirma a presença de titânio e cromo na superfície, como se observa na Figura 48.

Não foi encontrada presença de óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) por difração de Raios X, possivelmente pela formação da camada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ abaixo da camada de óxido de cromo como reportado por (Seal, 2001; Seal *et al.*, 2002). Também, não foi possível, por difração de raios X, identificar a presença de NiAl_2O_4 , NiCo_2O_4 , $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_2$, NiCr_2O_4 e NiO , indicados como presentes nos produtos de oxidação da liga IN738LC por outro autor (Litz, 1988, 1989).

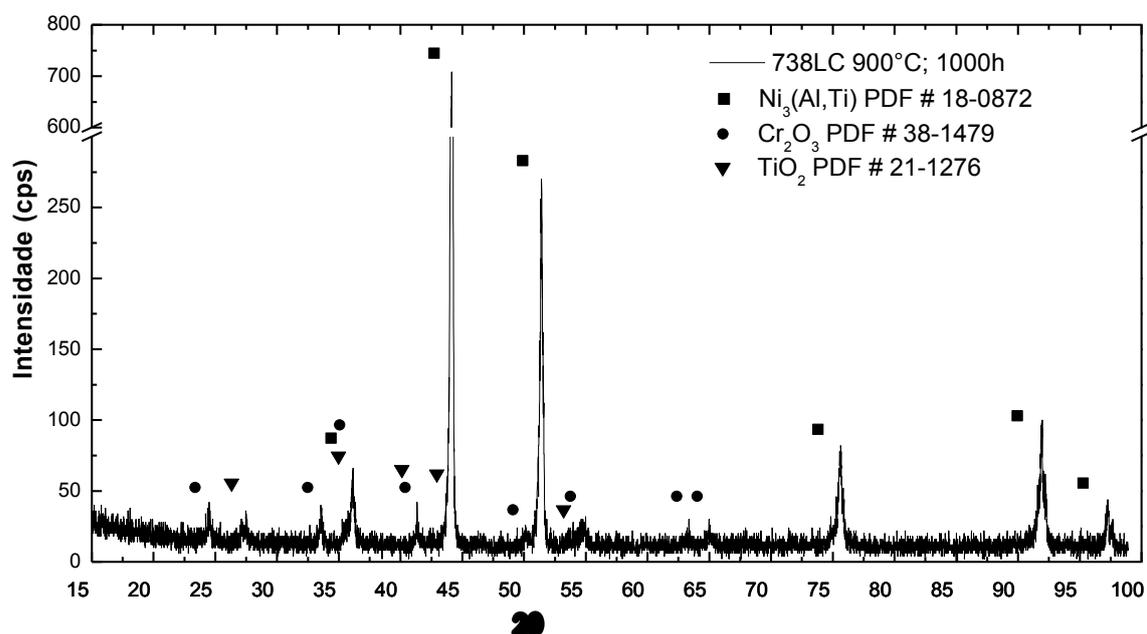


Figura 49 - Difratogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de oxidação pura, a 900°C por 1000h.

Gomes (2002) no estudo da superliga IN738LC em testes de corrosão com cinzas de *celulignina* do bagaço de cana, reportou a presença de óxidos como:

Óxido de níquel (NiO – PDF # 44-1159), óxido férrico (Fe₂O₃ – PDF # 33-0664) e óxido de alumínio (Al₂O₃ - PDF # 46-1212).

Litz (1988) relatou, para a liga IN738LC, que a oxidação interna do Al como Al₂O₃ causa aumento de volume abaixo da camada protetora de Cr₂O₃, gerando trincas na superfície protetora. Portanto, a liga entra em contato com o ar, formando nitretos de titânio TiN abaixo da camada contínua de óxidos. Ainda neste contexto, Szczotok (2011) relatou que na liga IN738LC, com a oxidação dos carbonetos do tipo TiC, WC e TaC presentes na superfície, estes aumentam em volume, resultando em elevadas tensões na interfase liga/carboneto, levando à formação de trincas na camada protetora e a um processo de corrosão interna. No atual trabalho a análise por difração de raios X não possibilitou a identificação desses carbonetos primários ou de seus óxidos.

4.4 – ANÁLISES DA LIGA IN738LC APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO COM CINZA LO NA TEMPERATURA DE 900°C, POR 300H

4.4.1 – CARATERIZAÇÃO MACROGRÁFICA DA LIGA IN738LC SUBMETIDA AOS TESTES DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 900°C

Nas macrografias apresentadas na Figura 50, pode-se observar o aspecto geral da superfície com os produtos de corrosão resultantes dos ensaios com cinza LO para uma temperatura de 900°C por 300h. São observados evidentes sinais de processo de oxidação ou corrosão nas triplicatas. Comparando com o processo de oxidação da liga IN738LC, Figura 47, é observada a presença de uma camada contínua aderida à superfície, mesmo após o processo de limpeza da superliga.

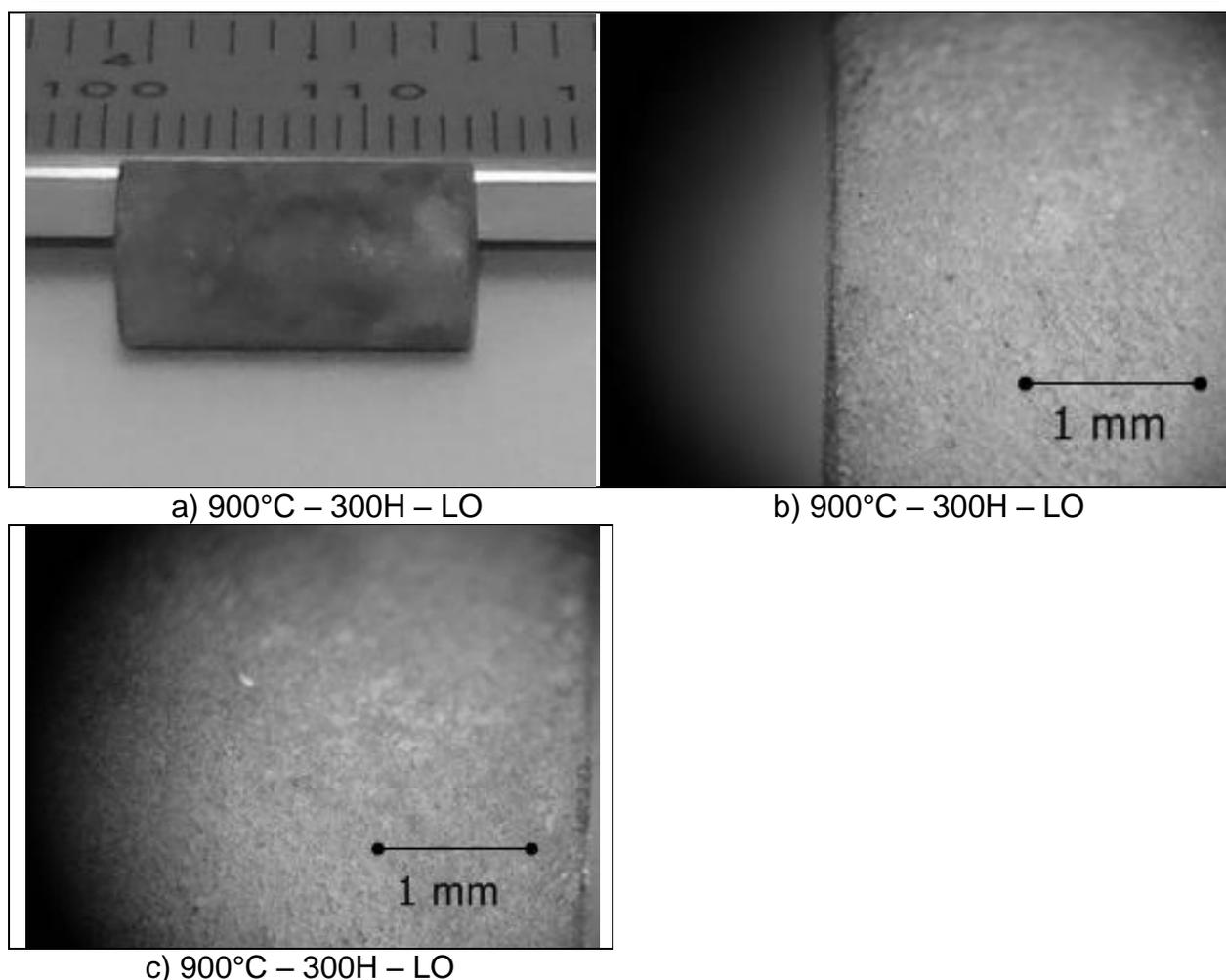


Figura 50 – Macrografias das superligas IN738LC após ensaios de corrosão com cinza LO por 300h a 900°C.

4.4.2 – MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA.

A Figura 51 apresenta micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos da corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LO a 900°C, por 300h. As micrografias apresentadas nessa figura mostram uma camada descontínua de óxidos e evidência de perda de massa na camada, indicando um possível processo de descamação (*spalling*). As micrografias apresentadas na Figura 51(a) e (b), mostram a penetração de óxidos através do contorno de grão. Também, na Figura 51(f) pode-se observar a presença de duas camadas quase contínuas paralelas de produtos de oxidação/corrosão.

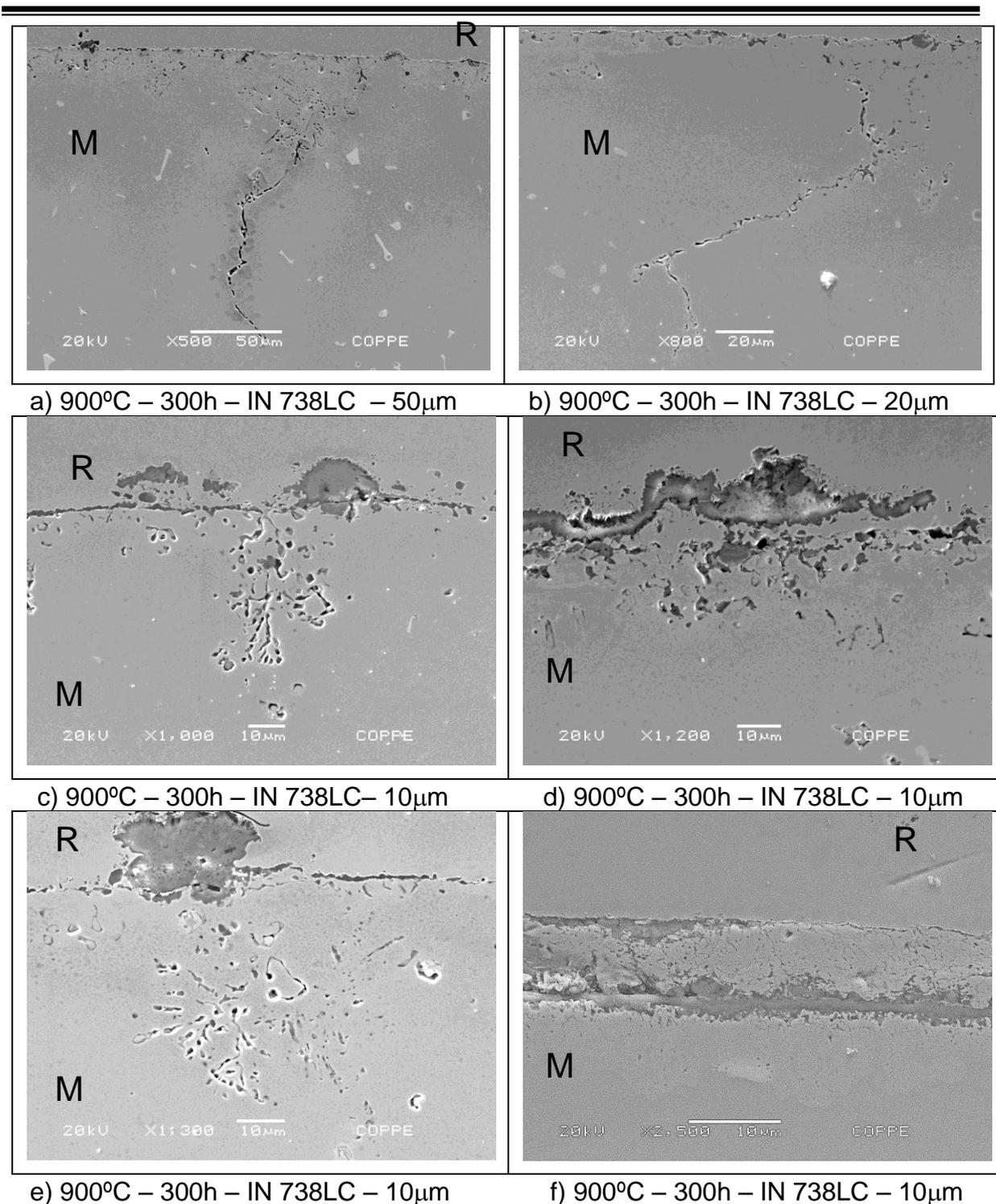


Figura 51 - Micrografias obtidas por MEV mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 300h com cinza LO.

As análises por EDS da superfície da liga IN738LC são mostradas nas Figura 52 e 53. Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da seção transversal dessa liga submetida ao teste de corrosão a 900°C por 300h indicam a presença

localizada de níquel (Ni), oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti) e cobalto (Co). A presença de enxofre (S) por esta análise não foi encontrada.

Os resultados apresentados na Figura 52 (região 1) indicam a formação de duas camadas distintas de óxidos, uma camada externa descontínua e outra mais interna contínua, intercalada por uma camada não oxidada da liga mostrando a ausência de oxigênio e a presença de níquel, cromo e cobalto. Ambas as camadas de oxidação contêm óxidos de alumínio, titânio e cromo. Não foi detectada a presença de enxofre na microestrutura interna da liga.

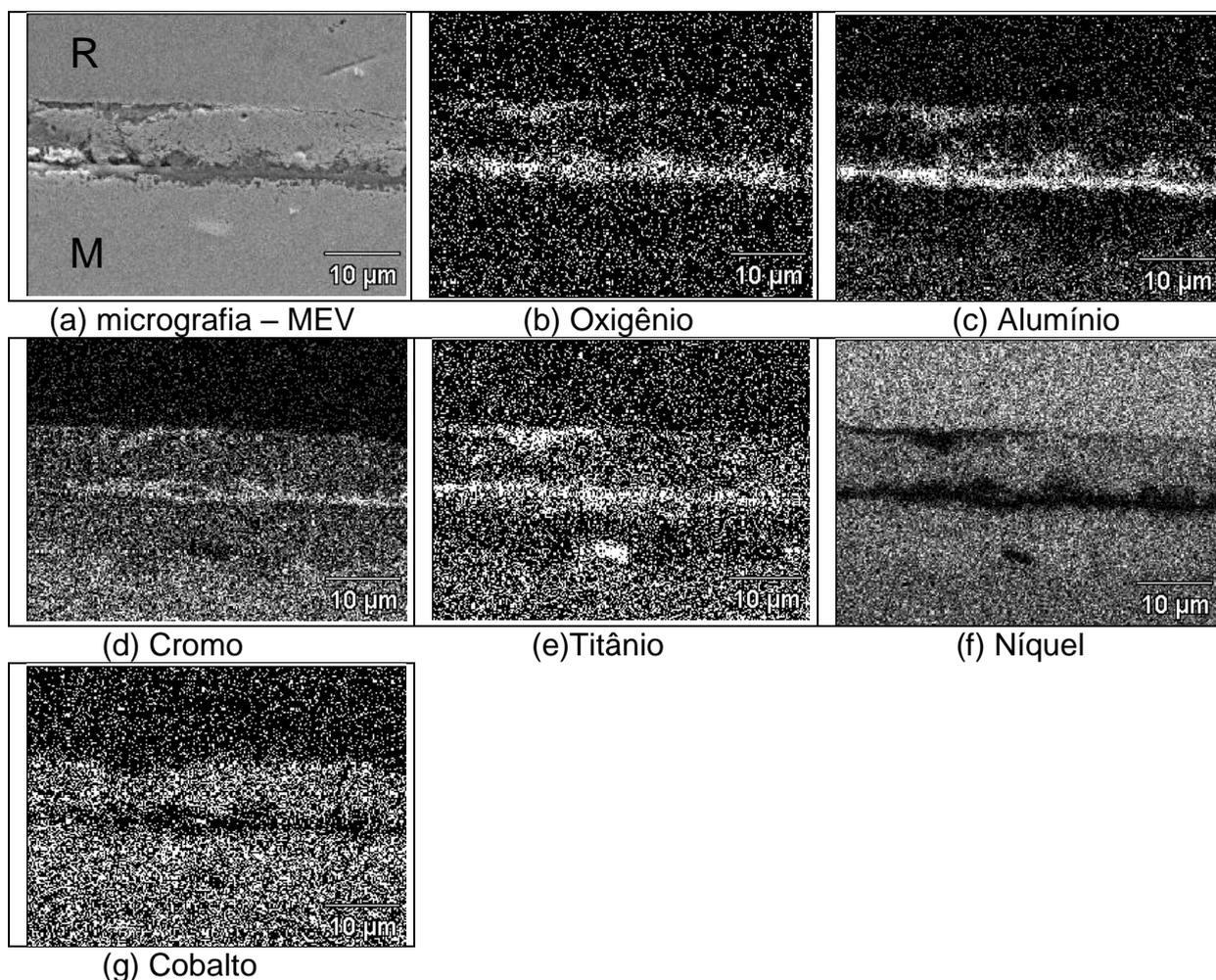


Figura 52 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.

Os resultados apresentados na Figura 53 (região 2), mostram maior concentração na superfície de oxigênio, alumínio e titânio em forma descontínua,

além de um pequeno aumento de concentração de cromo. O aspecto irregular das camadas poderia resultar na descamação parcial de óxidos. A espessura da região onde ocorreu a formação de óxidos de alumínio incluindo a camada externa e a penetração interna corresponde à aproximadamente 20 μ m.

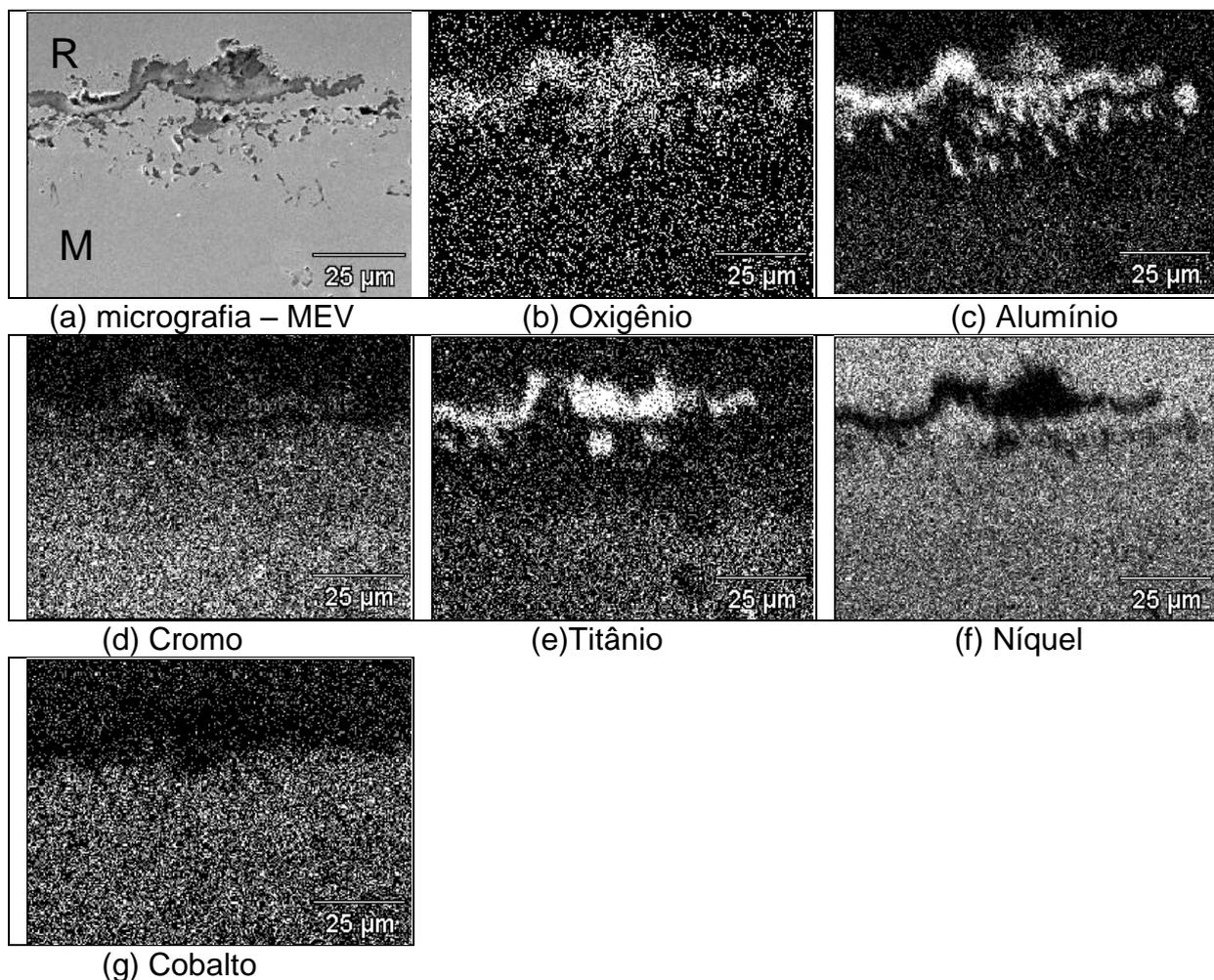


Figura 53 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, e (g) Co.

Na procura de algum indício da presença de sulfetos nos produtos de corrosão foram feitas análises por ponto (EDS/MEV), conforme indicado nas Figuras 54, 55 e 56. No entanto, não foi possível identificar a presença de concentração de enxofre nas regiões analisadas.

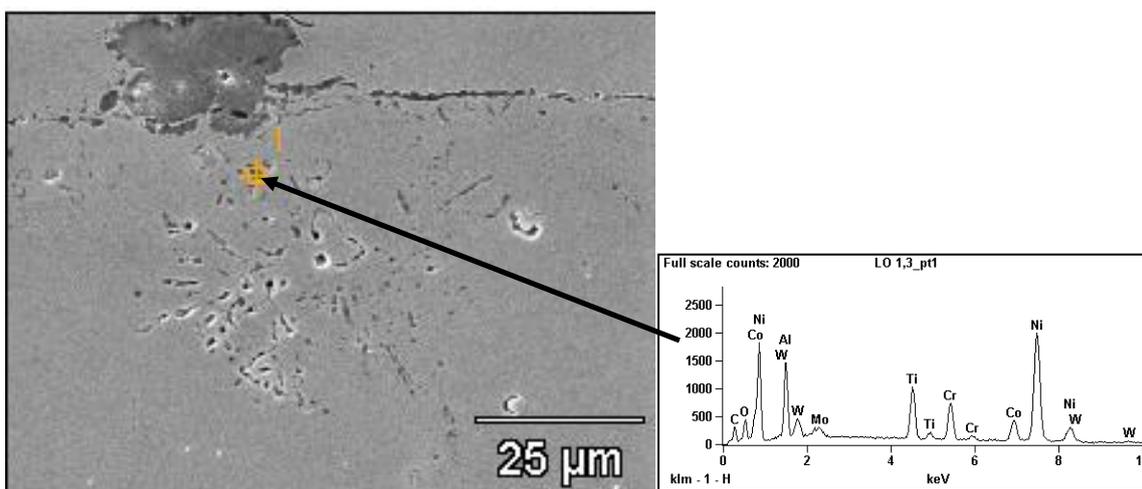


Figura 54 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda de seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual.

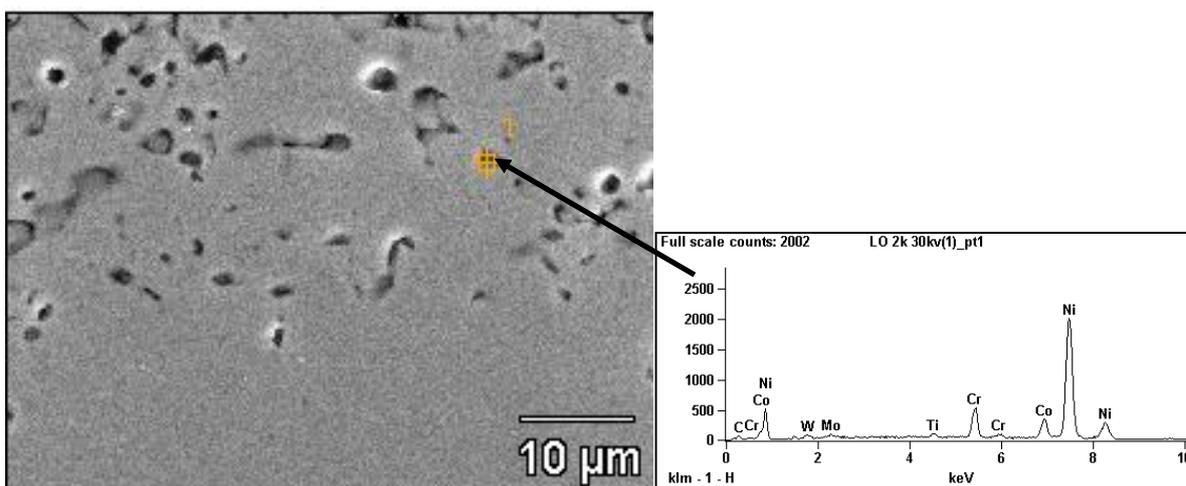


Figura 55 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual.

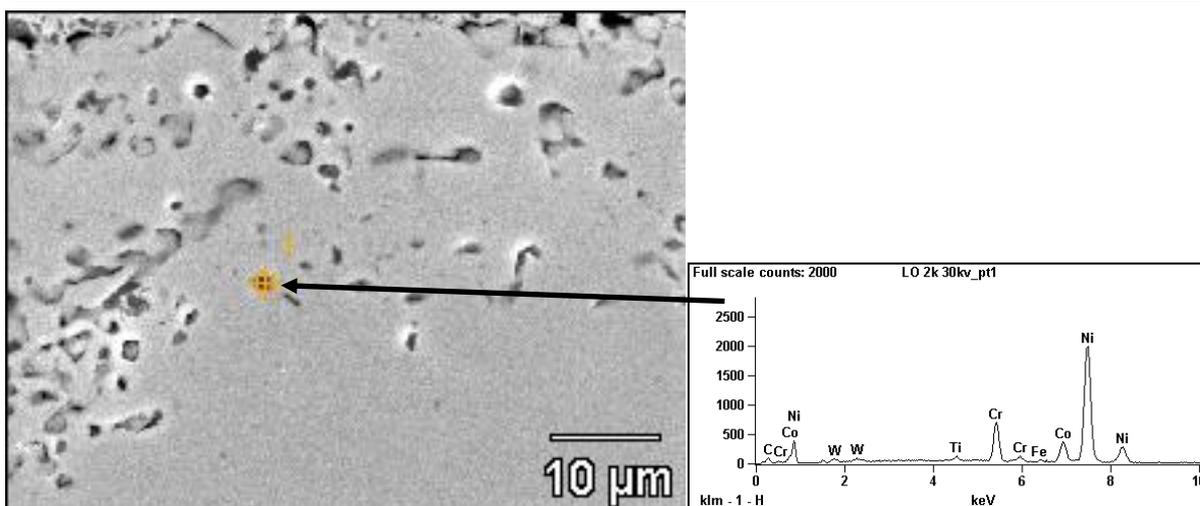


Figura 56 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão da cinza LO a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual.

A Figura 57 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiadas em teste de corrosão com cinza LO a 900°C, por 300h. Os principais óxidos identificados são: Cr_2O_3 (PDF # 38-1479), TiO_2 (PDF # 21-1276), NiTiO_3 (PDF # 33-0960), NiO (PDF # 47-1049), Fe_2O_3 (PDF # 39-1346) e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF # 32-0150).

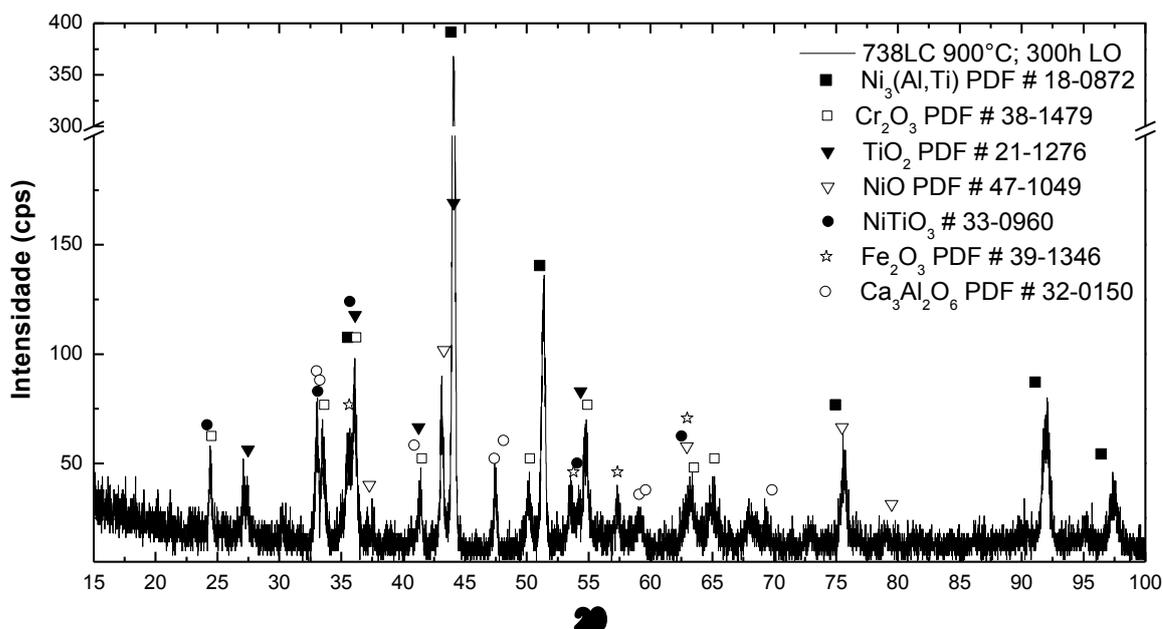


Figura 57 - Difratograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LO a 900°C, durante 300h.

Conforme descrito na Tabela 8, O sulfato de cálcio está presente na cinza LO até temperaturas de 1150°C. A análise por EDS/MEV e por difração de raios X da liga IN738LC não mostrou algum tipo de elemento ou composto contendo enxofre, portanto, a liga IN738LC após ensaios de corrosão com cinza LO contém produtos típicos da oxidação.

No entanto, a presença de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ na superfície da liga, nos leva a concluir que existe a formação de uma camada de cinza LO que foi depositada na superfície da liga. Desta forma foi prejudicado não somente a avaliação de variação de massa (cinética), mas, também, a identificação dos produtos de oxidação presentes na superfície.

4.5 – ANÁLISES DA LIGA IN738LC COM CINZA LONK APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO

4.5.1 – VARIAÇÃO DE MASSA DA SUPERLIGA IN738LC

A variação de massa em testes de oxidação pura e corrosão por cinza LONK é apresentada na Tabela 10 e na Tabela 11, para as temperaturas de 700°C e 900°C, respectivamente.

No ensaio de corrosão com cinza LONK na temperatura de 700°C observou-se uma variação de massa que aumenta com o tempo até 1000h, típica de uma oxidação, Tabela 10 e Figura 58. Comparando o ganho de massa da oxidação pura (900°C, 1000h: 0,131mg/cm²) e do ensaio de corrosão (700°C, 1000h: 0,161mg/cm²), são quase iguais e poderia estar relacionada com um processo típico de oxidação.

Para a temperatura de 900°C é observado um aumento considerável da taxa de variação de massa com o tempo acima de 300 horas, Tabela 11 e Figura 58.

Tabela 10 - Dados de variação de massa da superliga de níquel IN738LC (triplicatas) submetidas a ensaio de corrosão por cinza LONK, a 700°C.

Tempo(h)	Corrosão a 700°C			
	50	300	600	1000
Variação de massa (Δm_s) (mg/cm ²)	0,030	0,077	0,083	0,212
	0,020	0,030	0,303	0,138
	0,030	0,030	0,179	0,132
Média	0,026	0,045	0,188	0,161
Desvio Padrão	0,001	0,027	0,11	0,044

Tabela 11 - Dados de variação de massa da superliga de níquel IN 738LC (triplicatas) submetidas a ensaio de (a) oxidação pura (ao ar) e de (b) corrosão por cinza LONK, a 900°C.

Tempo(h)	Oxidação pura a 900°C	Corrosão a 900°C				
		50	100	300	600	1000
Variação de massa (Δm_s) (mg/cm ²)	0,143	0,763	0,777	0,263	1,112	1,102
	0,157	0,2102	0,212	0,968	-0,138	1,133
	0,094	0,064	0,317	0,086	1,243	1,686
Média	0,131	0,347	0,435	0,439	0,742	1,307
Desvio Padrão	0,033	0,367	0,300	0,466	0,764	0,328

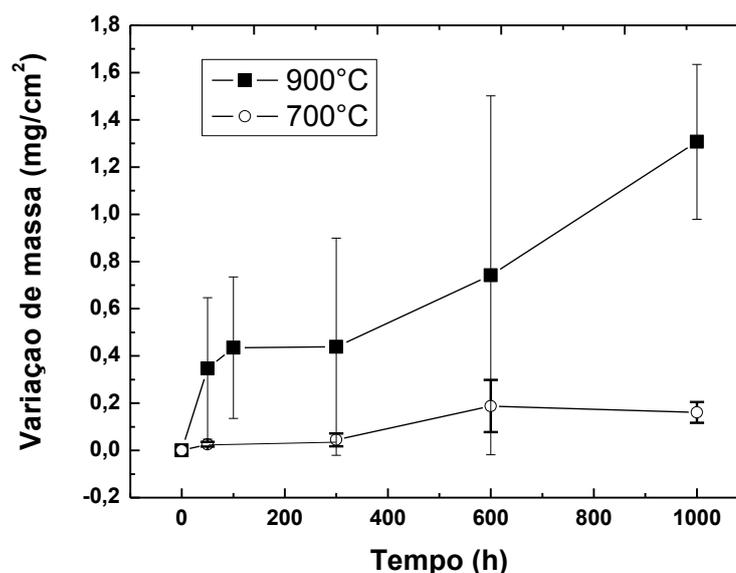


Figura 58.- Curvas de variação de massa (média aritmética de três amostras) com tempo de ensaio para a liga IN738LC, submetidas a ensaio de corrosão com cinza na temperatura de 700°C e 900°C.

Na comparação com outros ensaios de oxidação pura, Seal *et al.* (2002) encontraram que o ganho de massa da oxidação da liga IN738LC ao ar foi de aproximadamente $0,004\text{mg/cm}^2$ na temperatura de 900°C por 1000h, aproximadamente 32 vezes menor que a variação de massa para 1000h apresentada neste estudo da oxidação pura, Tabela 11. Seal (2001) também fez outra análise da oxidação da IN738LC ao ar, e o ganho de massa foi aproximadamente de $0,015\text{mg/cm}^2$ na temperatura de 900°C para um tempo de 300h, ou seja, o ganho de massa foi 8 vezes menor que a variação de massa para 1000h deste estudo. Portanto, os valores obtidos para a variação de massa no presente estudo são superiores aos encontrados por Seal para a oxidação da liga IN738LC.

Pampana (2004) encontrou que o ganho de massa da oxidação da liga IN738LC ao ar foi de aproximadamente 11mg/cm^2 na temperatura de 1000°C para 225 horas, aproximadamente 83 vezes maior que a variação de massa para 1000h apresentada neste estudo, indicando que a difusão do oxigênio na liga é contínua na formação dos óxidos protetores.

Comparando com os dados obtidos por ensaios de corrosão por depósitos de cinzas na variação de massa, os valores observados neste estudo são menores que os observados por vários autores. Por exemplo, Pettit e Meier (1994) observaram

que o ganho de massa da liga IN738, em presença de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e ar estático a 1000°C , foi de $20\text{mg}/\text{cm}^2$ para um tempo de 46 horas de ensaio. No entanto, Erickson (1997) observou que em teste de cadinho nas temperaturas de 750 e 900°C por 500 horas, teve uma perda de massa da ordem de $0,160\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$.

Com outros ensaios com cinzas de biomassa, Gomes (2002) fez uma análise da liga IN738LC submetida a testes de corrosão a 820°C com cinza de biomassa de eucalipto tratada com água deionizada, verificando ganho de massa de $0,346\text{mg}/\text{cm}^2$, para um tempo de 1000h. Quando tratada com água de poço, o ganho de massa foi de $0,021\text{mg}/\text{cm}^2$ na mesma temperatura, com observação de processos de descamação (“*spalling*”) de parte da espessa camada de óxidos formados na superfície da superliga que extrapolados para tempos de 1000 horas na temperatura de 900°C e comparados com os dados de variação de massa do atual trabalho, são muito altos. Isso se justificaria pela presença do teor adicionado de sódio, potássio e enxofre na cinza LONK.

Também, para tempos menores, Macedo (2005) observou que o ganho de massa na temperatura de 820°C na liga IN738LC recoberta com cinzas de combustão da *celulignina* da biomassa de cana de açúcar tratada com água deionizada foi aumentando até $0,056\text{mg}/\text{cm}^2$ para um tempo de 50h. Este resultado é muito menor que os dados deste trabalho e estaria também relacionado com a adição de sódio, potássio e enxofre na cinza.

Nos dados coletados para a temperatura de 900°C , a variação de massa de acordo com a Figura 58, é 326 vezes maior que a oxidação verificada para essa liga à mesma temperatura (Seal, 2001; Seal, *et al.*2002) e 9 vezes maior que o valor obtido no teste de oxidação pura ao ar nas mesmas condições realizado neste trabalho. Portanto, processos de oxidação e/ou corrosão aumentaram a variação de massa na temperatura de 900°C nos testes com a cinza LONK.

É importante lembrar que o teor de sulfatos (Na_2SO_4 e K_2SO_4) adicionados à cinza nesta tese equivale à taxa de deposição de sulfatos de $15\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hora}$, o que pode ter influenciado no aumento considerável na variação de massa observada na temperatura de 900°C após 300 horas.

Pode-se observar também que a curva de variação de massa dos ensaios de corrosão a 900°C , além de apresentar uma maior dispersão dos dados, a dispersão é crescente como tempo, podendo ser um indicativo de presença de resíduos de cinza LONK aderidos na liga IN738LC e que não se soltaram durante o processo de

limpeza adotado como procedimento padrão para todos os ensaios. A investigação da presença de depósitos aderidos sobre a superfície dos corpos de prova foi feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS/SEM) através de mapas de distribuição de elementos.

4.5.2 – CINÉTICA DE OXIDAÇÃO

Como comentado na revisão bibliográfica, a cinética de crescimento da camada de óxidos em superligas submetidas a elevadas temperaturas é dado pela equação logarítmica representada na Equação 2.31 por:

$$\log(W) = n \log(t) + C$$

Onde W (Δm_s) é a variação de massa por unidade de área, t o tempo. E da Figura 59 conseguimos obter os valores de n para cada temperatura. Substituindo os valores para 700°C, Tabela 11, e para 900°C, Tabela 12. Obtem-se que na temperatura de 900°C o valor de $n = 0,387 \pm 0,11$. No entanto, para 700°C o valor de $n = 0,67 \pm 0,22$. Assim os resultados obtidos para 700°C e 900°C seguem uma lei subparabólica.

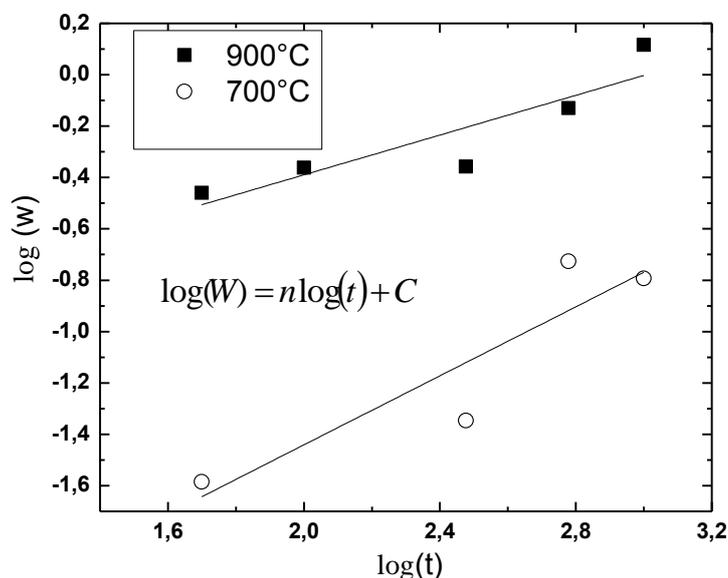


Figura 59 – Gráfico logarítmico da variação de massa por unidade de área em função da temperatura, Equação 2.28.

Seal (2001) relata a cinética de oxidação da IN738LC como uma lei parabólica, observando a Figura 48 com a Equação 2.26 (parabólica) com $n = 0,5$ na temperatura de 900°C , encontra-se a constante parabólica com valor de $24,6 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, muito superior à encontrada por Seal ($2,09 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). Para 900°C é observado um estágio de iniciação, durante o qual os elementos de liga podem estar oxidando-se formando uma barreira protetora logo abaixo da cinza LONK, acima de 300h e observado um aumento na taxa de variação de massa, possivelmente um estado de propagação. Birks (2006) comentou que no estágio de iniciação, para a liga IN738 com depósito de Na_2SO_4 entre 900° e 990°C , a liga e o depósito vão sendo modificados para tornar a liga susceptível ao ataque rápido observado no estágio de propagação. As alterações podem incluir o empobrecimento (*depletion*) do elemento responsável pela formação da camada de óxido protetor na liga, a incorporação de elementos dos depósitos (por exemplo o enxofre) sobre a liga, a dissolução dos óxidos no sal e a formação de trincas na superfície. Assim, essas alterações resultaram em mudanças nas condições corrosivas. Segundo Birks, o estágio de iniciação variaria de alguns segundos para várias horas, isso dependerá de muitas variáveis como: composição da liga, microestrutura da liga, composição do depósito, espessura do depósito, condições de equilíbrio das interfaces depósito/liga, geometria da liga e a temperatura.

Outro aspecto importante que deve ser mencionado no presente estudo diz respeito ao processo de limpeza da superfície das ligas após os ensaios. Conforme relatado no Capítulo III, a limpeza da superfície das ligas após ensaios de corrosão foi restrita à remoção física dos depósitos da cinza com uma escova de cerdas macias e sem uso de quaisquer solventes, que poderiam reagir com os óxidos encontrados na superfície da superliga. Tal procedimento, adotado para preservar os produtos de corrosão, não garante a remoção integral dos resíduos da cinza de *celulignina*. De fato, conforme já mencionado, a análise da superfície externa da superliga precisa ser feita para avaliar a limpeza da superfície das superligas.

4.5.3 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO COM CINZA LONK NA TEMPERATURA DE 700 E 900°C**4.5.3.1 – CARATERIZAÇÃO MACROGRÁFICA DA LIGA IN738LC SUBMETIDA AOS TESTES DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 700°C E 900°C**

Nas macrografias apresentadas na Figura 60(a), (c) e (e), pode-se observar o aspecto geral da superfície com os produtos de corrosão resultantes dos ensaios com cinza LONK para uma temperatura de 700°C por 300h. São observados evidentes sinais de processo de oxidação ou corrosão em todas as triplicatas. Pode-se também, observar a presença de partículas aderidas à superfície, mesmo após o processo de limpeza da superliga.

Nas macrografias apresentadas na Figura 60 (b), (d) e (f) e Figura 61(a) e (b), vê-se a superfície dos produtos de corrosão com cinza LONK para o tempo de 600h e 1000h. As macrografias mostram o progressivo aumento da oxidação ou corrosão. A ocorrência de crescimento de uma camada externa de óxido é consistente com o ganho de massa observado na Tabela 10 e Figura 58.

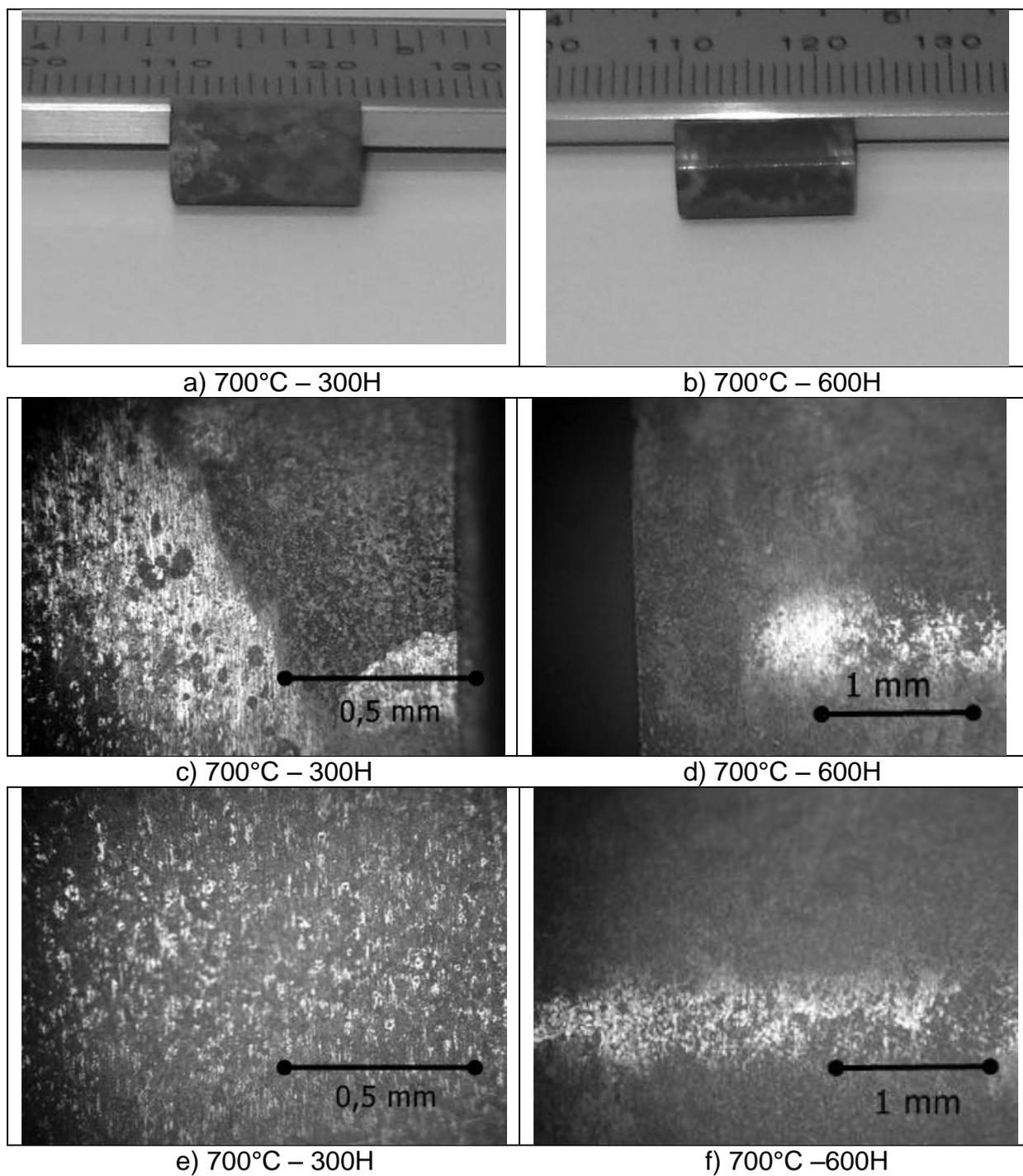


Figura 60- Superliga IN738LC após os ensaios de corrosão com cinza LONK na temperatura de 700°C: (a), (c) e (e) 300h ; (b), (d) e (f) 600h.

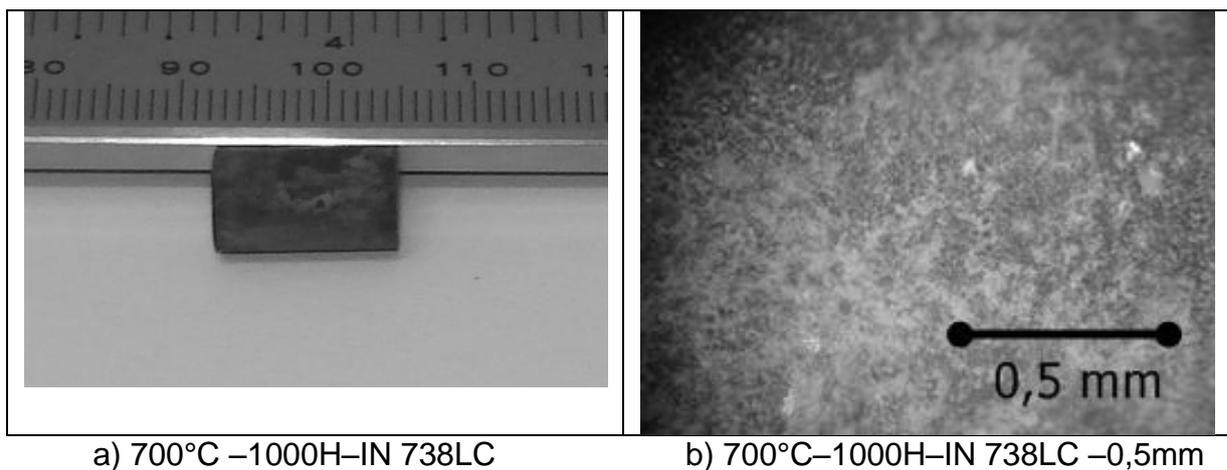


Figura 61 – Superligas IN738LC depois dos ensaios de corrosão, LONK 1000h a 700°C.

As macrografias apresentadas na Figura 62 e Figura 63 apresentam aspectos gerais da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h, Figura 62(a) e (c); e por 100h, Figura 62(b) e (d). Com 50h de ensaio a superfície da liga aparenta estar com uma camada contínua de óxidos, porém, após 100h de ensaio, a fotografia mostra regiões onde ocorreu desprendimento de parte da camada de óxidos na superfície.

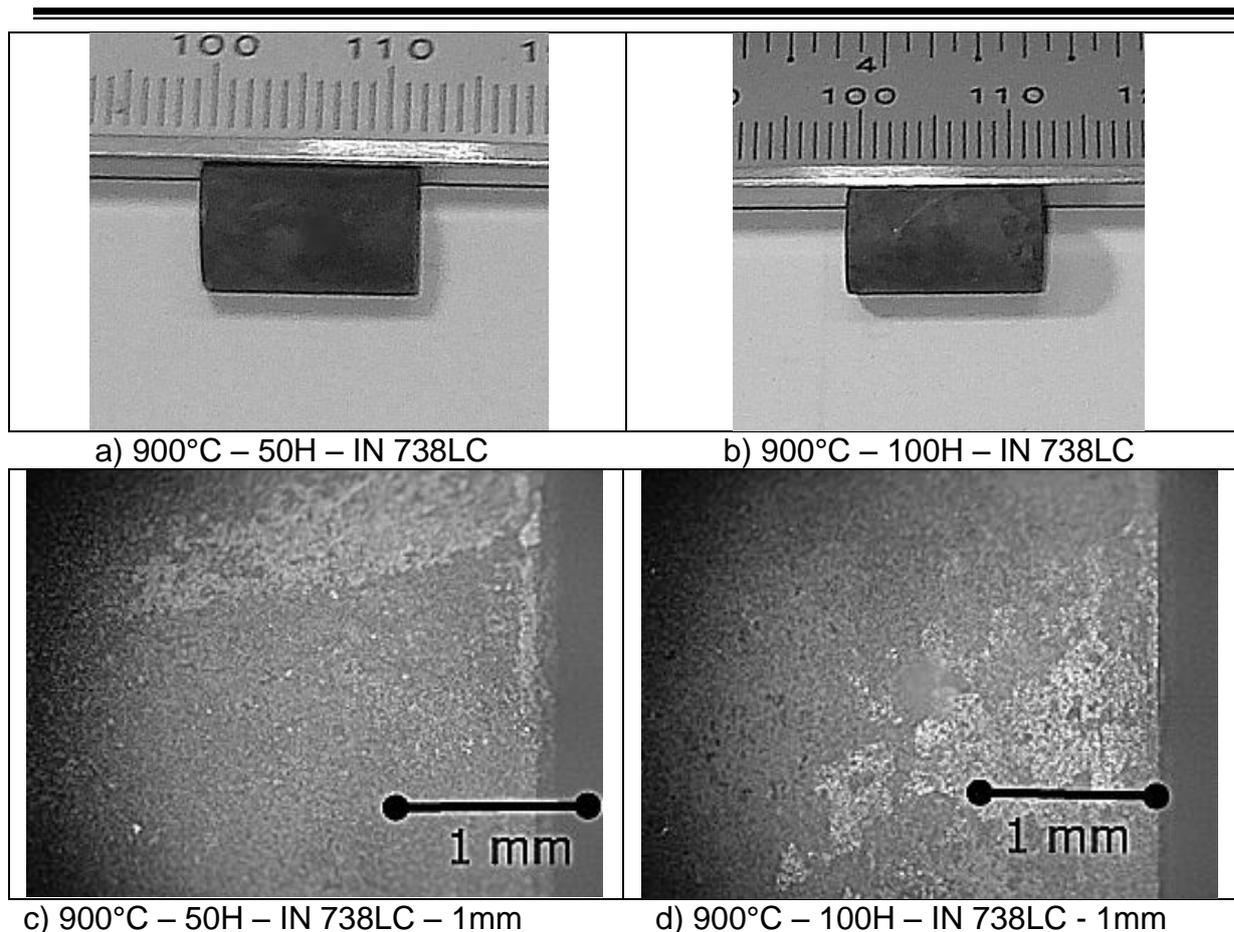


Figura 62 - Fotos das superligas IN738LC após ensaios de corrosão: (a) e (c) com LONK por 50h a 900°C; (b) e (d) com LONK por 100h a 900°C.

A Figura 63 apresenta as macrografias da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 300h, Figura 63 (a), (c) e (e). Comparando com o teste de corrosão da superliga IN738LC com cinza LO, Figura 50, é observada uma semelhança na superfície.

Para tempos de 600h, Figura 63 (b),(d) e (f) e na Figura 64 são apresentadas as macrografias da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C com cinza LONK. Com a progressiva exposição ao tempo de ensaio, observa-se uma corrosão/oxidação não uniforme com sinais visíveis de descamação na superfície das amostras. Além disso, observaram-se diferenças na coloração e na descamação entre as regiões.

Comparando com a variação de massa, Figura 58, observamos que até 300 horas os óxidos formados são quase contínuos. Após 300h é observada na Figura 64 a formação de camadas desordenadas.

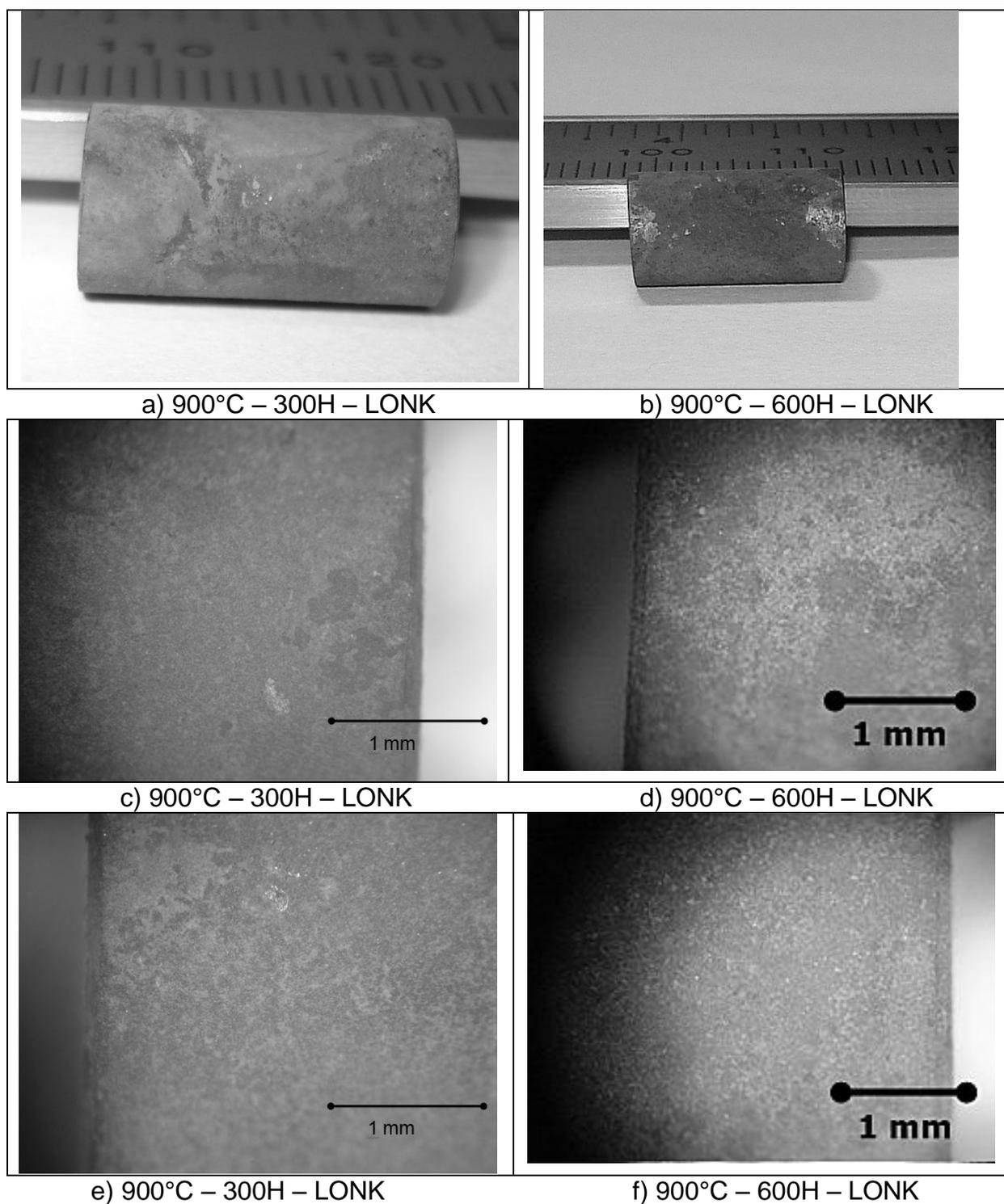


Figura 63 – Macrografias das superligas IN738LC após ensaios de corrosão: (a),(c) e (e) com cinza LONK por 300h a 900°C; (b), (d) e (f) com cinza LONK por 600h a 900°C.

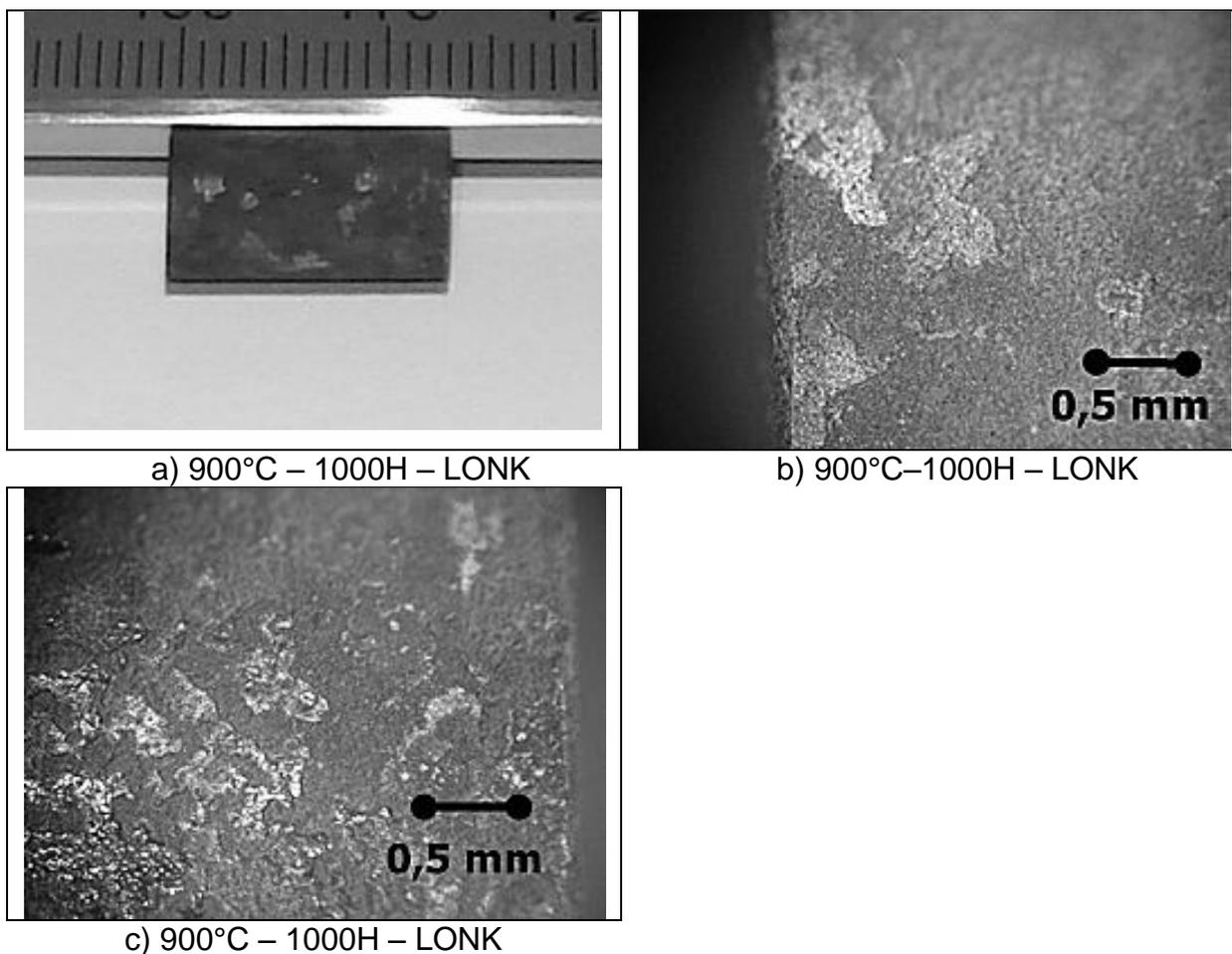


Figura 64 – Macrografias da liga IN738LC após ensaios de corrosão com cinza LONK a 900°C por 1000h.

4.5.3.2 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 700°C

4.5.3.2.1 – MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA.

As micrografias apresentadas na Figura 65 mostram a evolução da camada de óxido com o tempo de ensaio. Para um tempo de 300 horas observa-se nas figuras 65 (a) e (b) a formação de óxidos dispersos. Já para 600 horas, figuras 65 (c) e (d), são observados sinais evidentes de processo de oxidação Com orientação preferencial pelas ranhuras na superfície deixadas pelo acabamento da liga com retífica. Finalmente para um tempo de 1000h, figura (e) e (f), observa-se a formação de uma camada de óxido mais espessa e não homogênea na superfície da liga.

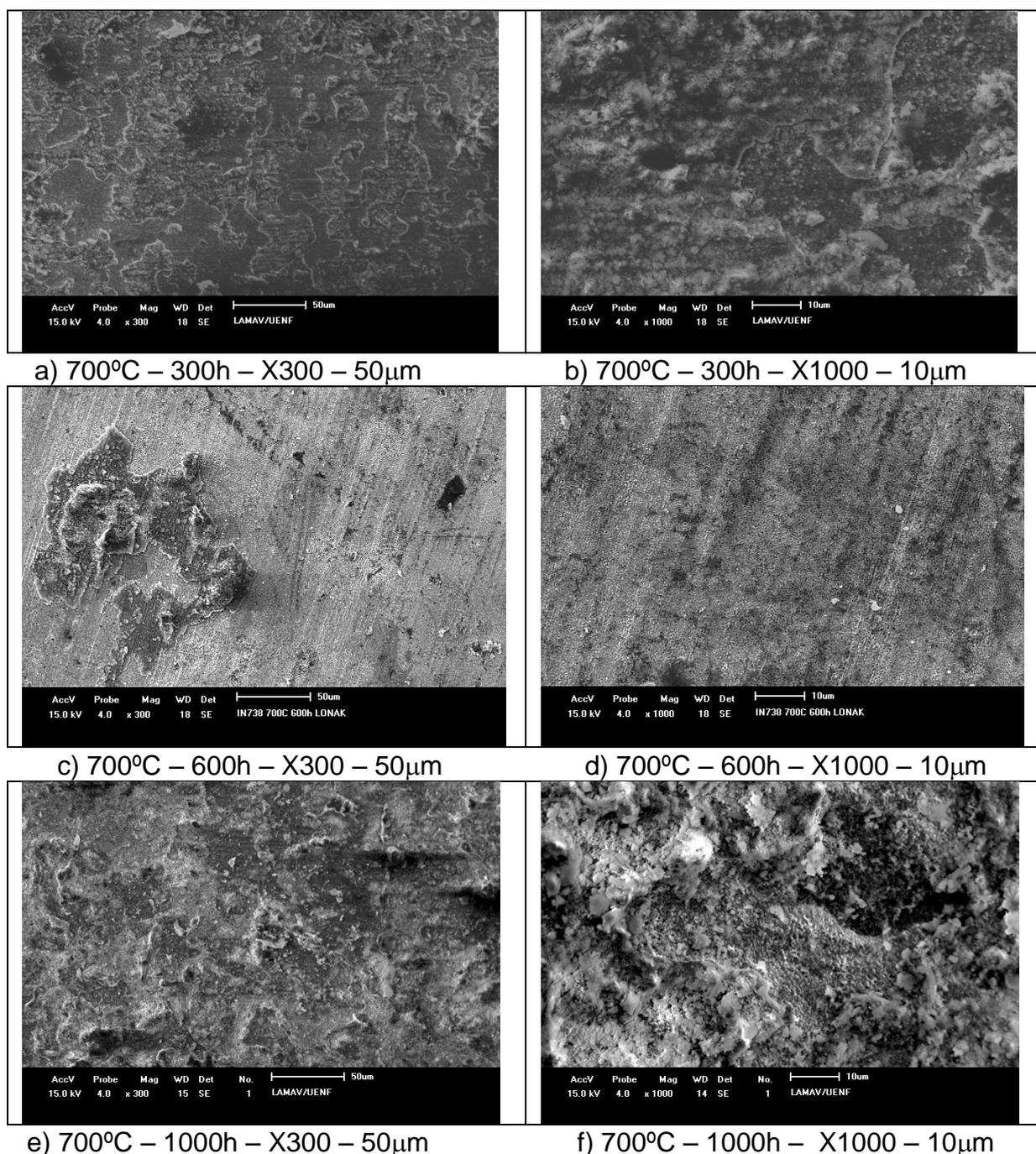


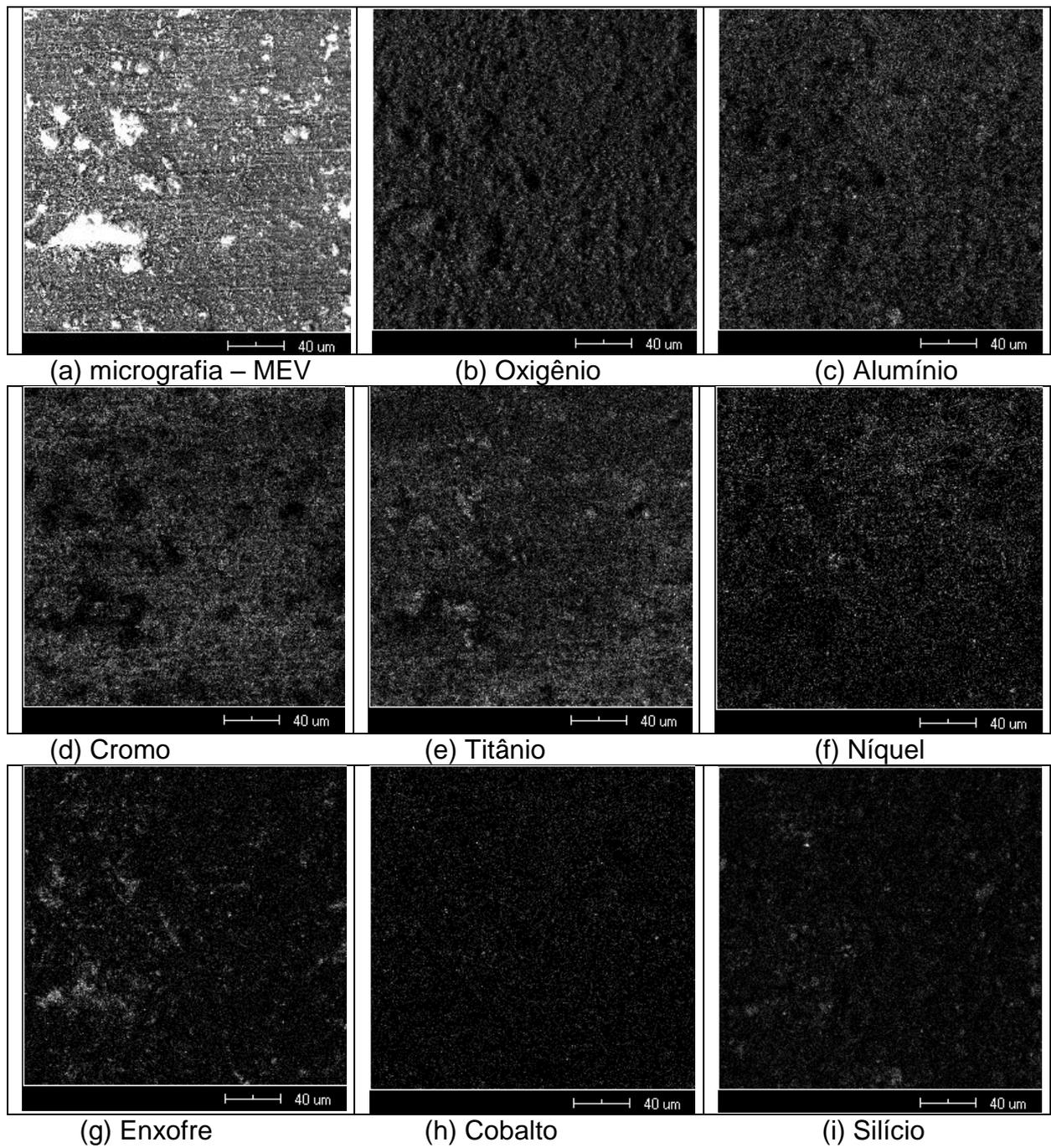
Figura 65 - Micrografias (a-f) mostrando aspectos gerais da superfície lateral da superliga IN 738LC submetida a ensaios de corrosão a 700°C.

4.5.3.2.2 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 700°C, POR 300 HORAS

A Figura 66 apresenta mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da superfície da liga em teste de corrosão com cinza LONK, a 700°C (300h). Os mapas de distribuição foram feitos para verificar a presença de oxigênio (O), alumínio (Al),

cromo (Cr), titânio (Ti), enxofre (S), cobalto (Co), silício (Si), cálcio (Ca), sódio (Na) e potássio (K). Os elementos oxigênio, alumínio, cálcio, silício, sódio, potássio e enxofre fazem parte da composição da cinza LONK utilizada no recobrimento das amostras. Enquanto que alumínio, cromo, titânio, níquel e cobalto são metais presentes na liga. Os mapas indicam a presença de elementos provenientes da cinza (enxofre e silício) que permaneceram na superfície da liga mesmo após o processo de limpeza.

Para a remoção efetiva de todos os resíduos de cinza aderidos à superfície das ligas após os ensaios de corrosão, seria necessária a utilização de algum método abrasivo, químico ou eletrolítico de limpeza, que removeria também parte ou todos os produtos de corrosão. Desta forma seria prejudicada não somente a avaliação de variação de massa (cinética), mas, também, a identificação dos produtos de corrosão presentes na superfície.



Continua

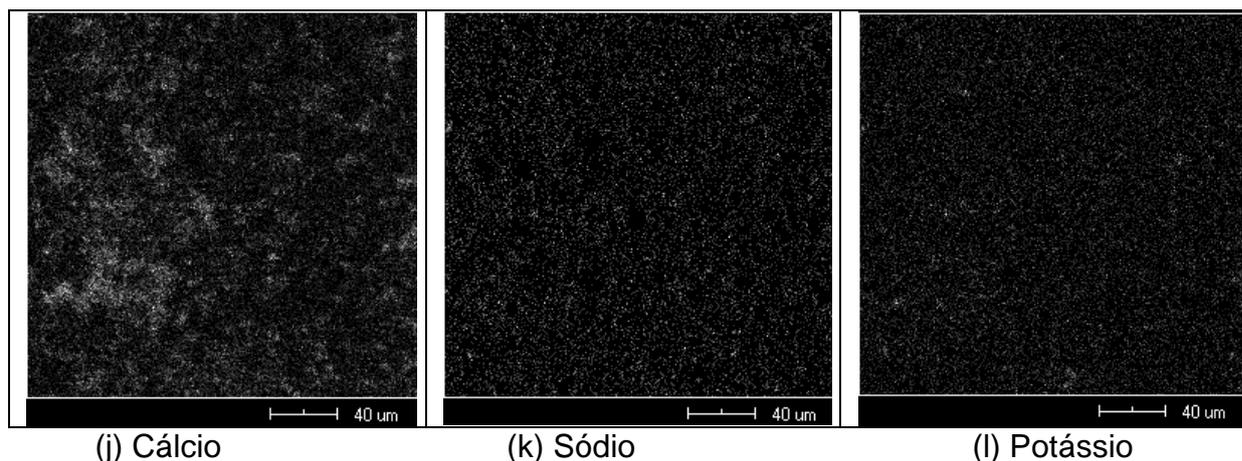


Figura 66 – (a) Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 300h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Co, (i) Si, (j) Ca, (k) Na e (l) K.

Na Figura 67 é apresentada a microestrutura da secção transversal da IN738LC para 300h; observa-se formação de camadas de óxidos duplas. Não é possível definir se existe perda de camada ou desprendimento durante o ensaio de corrosão ou durante o processo de limpeza da superfície, ou ainda durante a preparação metalográfica da seção transversal para a inspeção, como comentado no Capítulo III.

A Figura 68 apresenta mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da superfície transversal da liga submetido a teste de corrosão com cinza LONK, a 700°C (300h). Os mapas de distribuição indicam uma camada apresentando um enriquecimento em oxigênio(O), alumínio(Al), cromo(Cr), titânio(Ti). Não foi detectada a presença de enxofre na microestrutura interna da liga. Os resultados apresentados na Figura 68 indicam a formação de uma camada externa contínua de possivelmente óxidos de titânio e Alumínio. Também, indica a presença de um carboneto de titânio na Figura 68(e).

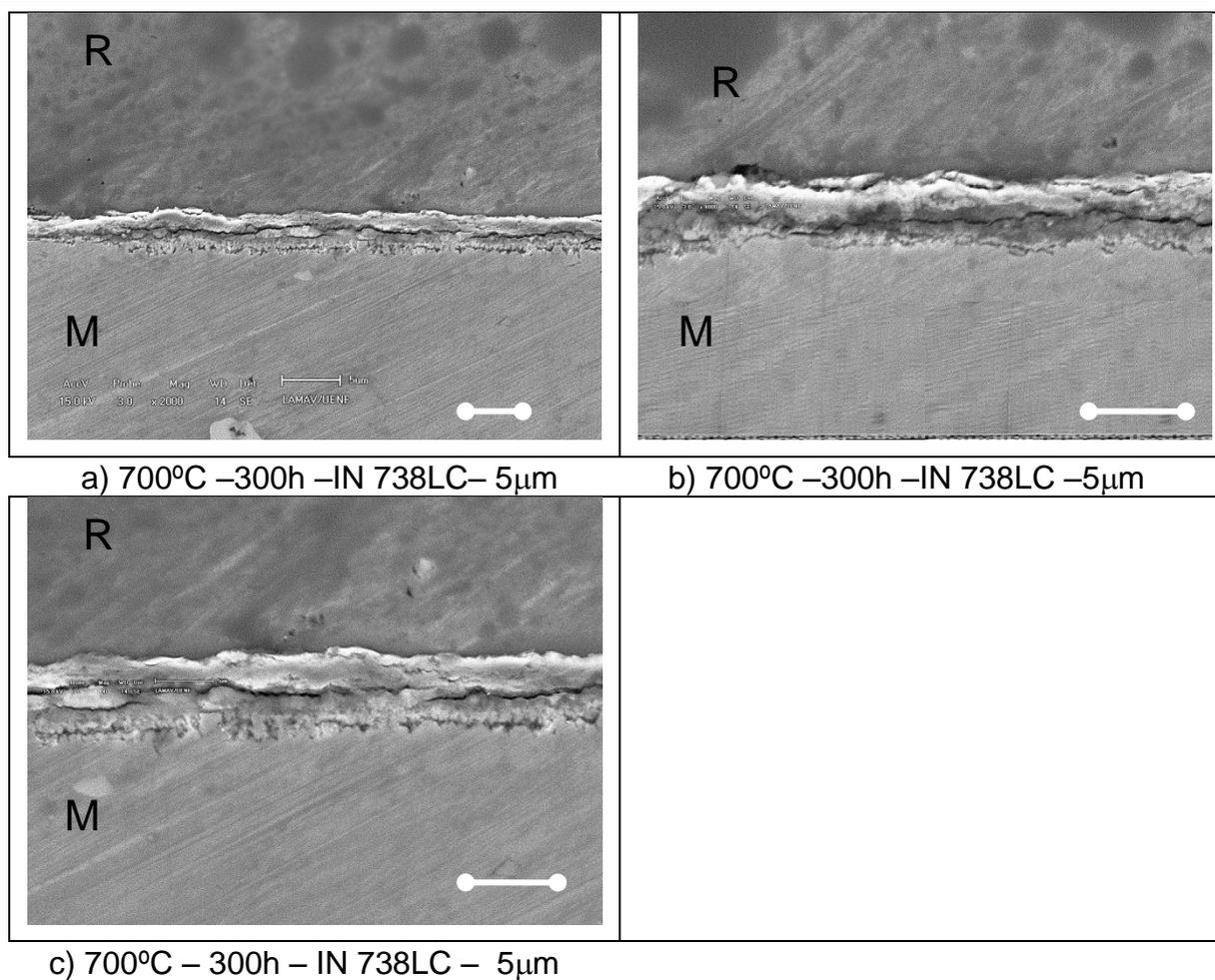


Figura 67 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 300h. (R): região correspondente ao revestimento de níquel eletrodepositado; e (M): região da matriz.

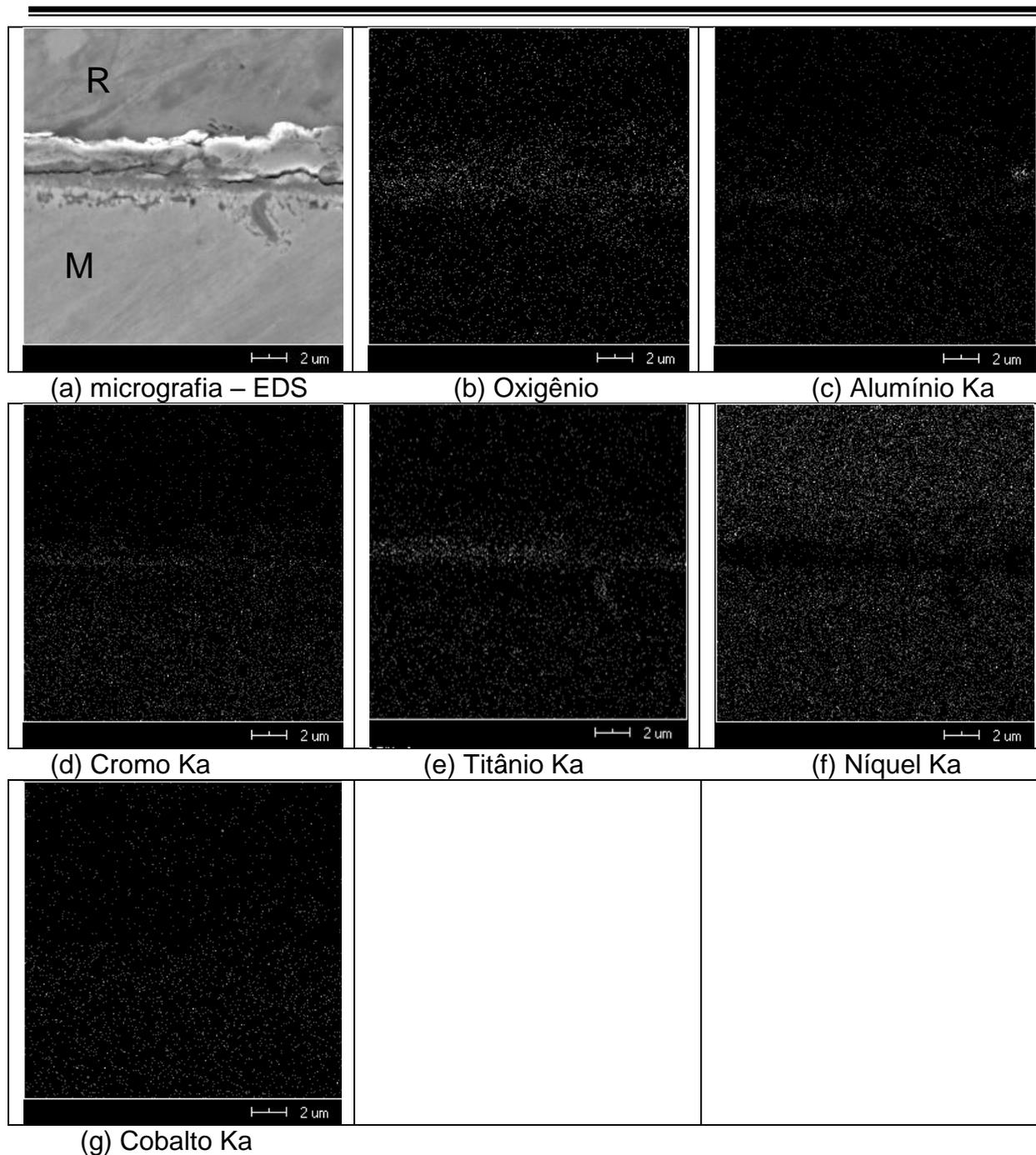


Figura 68 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste corrosão a 700°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, e (g) Co.

Com a finalidade de determinar a composição e a espessura das camadas formadas na superfície foi feita um análise de linha, por EDS/MEV. Os resultados vistos na Figura 69, são representados com ampliação de escala na Figura 70.

Conclui-se que a maior quantidade de alumínio, possivelmente como Al_2O_3 , está abaixo da camada de cromo e titânio. E a espessura da região onde ocorreu a formação de óxidos incluindo a camada externa e interna corresponde à aproximadamente $3\mu\text{m}$, Figura 70.

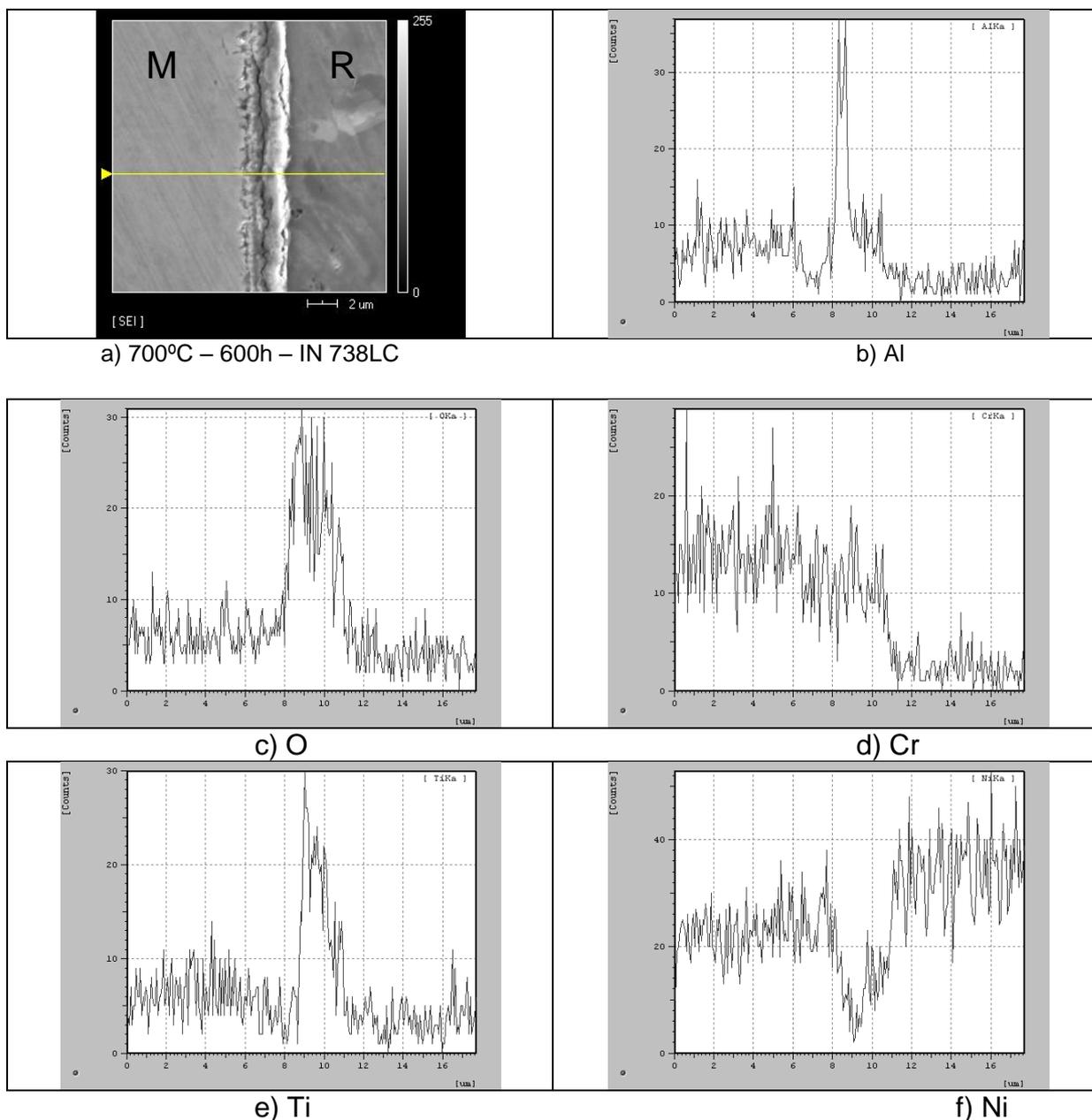


Figura 69 – (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiado em teste corrosão a 700°C , por 300h, mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos: (c) Al, (d) O, (e) Cr, (f) Ti e (g) Ni.

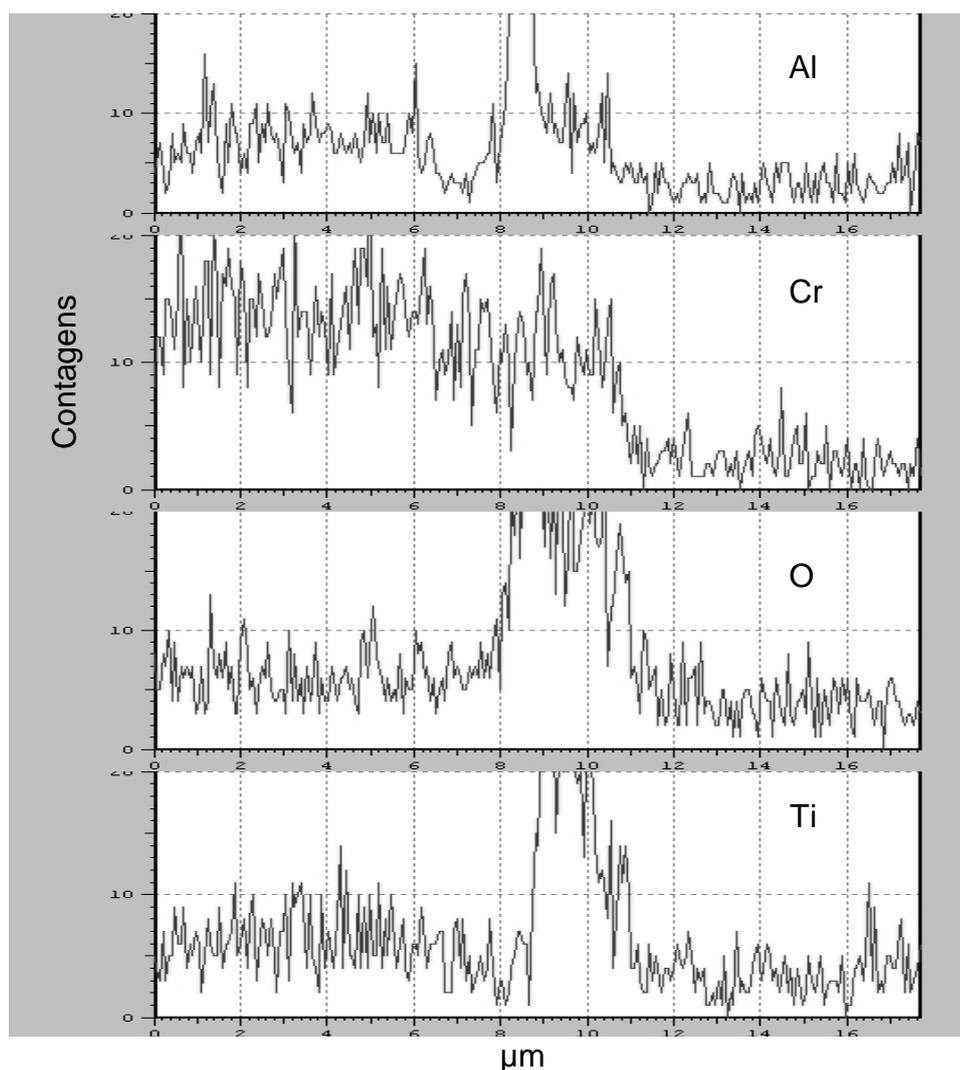


Figura 70 - Análise em linha dos elementos: alumínio (Al), cromo (Cr), oxigênio (O) e titânio (Ti).

A Figura 71 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiadas em teste de corrosão com cinza LONK a 700°C, por 300h. Os óxidos identificados são NiO (PDF #047-1049), TiO₂ (PDF # 21-1276); outros óxidos de elementos encontrados por EDS/MEV na Figura 66 e 68, não foram identificados por difração de raios X. É interessante ressaltar que o cromo, alumínio e oxigênio estão presentes na superfície da amostra, Figura 66; e na seção transversal, Figura 68, porém não foram visto pela difração de raios X, possivelmente pela baixa quantidade dos óxidos.

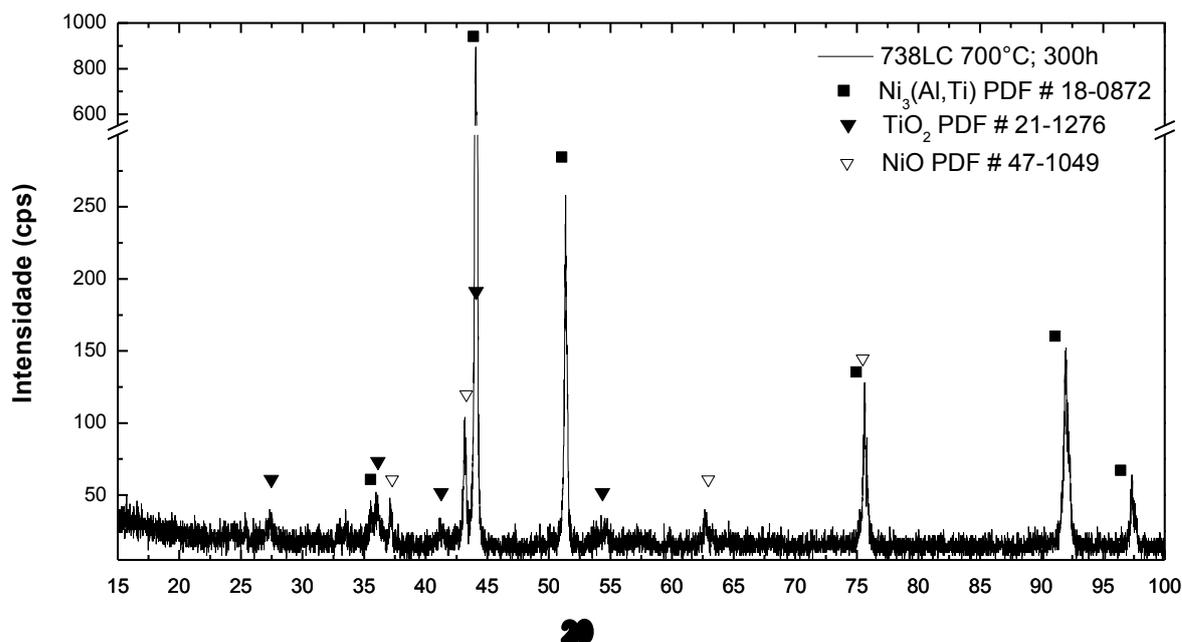


Figura 71 - Difractogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 700°C durante 300h.

4.5.3.2.3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 700°C, POR 600 HORAS

A Figura 72 apresenta mapas de distribuição dos elementos (EDS/SEM), da superfície da liga em teste de corrosão com cinza LONK, a 700°C por 600h. Os mapas de distribuição indicam a presença de oxigênio (O), alumínio (Al), cromo (Cr), titânio (Ti) e cobalto (Co).

Pode-se observar que a camada mais espessa de óxido mostrada em (a) é rica em Al, Ti, não se observando a presença de cromo. O óxido de Al também pode ser observado nas pequenas partículas formadas ao longo das ranhuras do acabamento superficial.

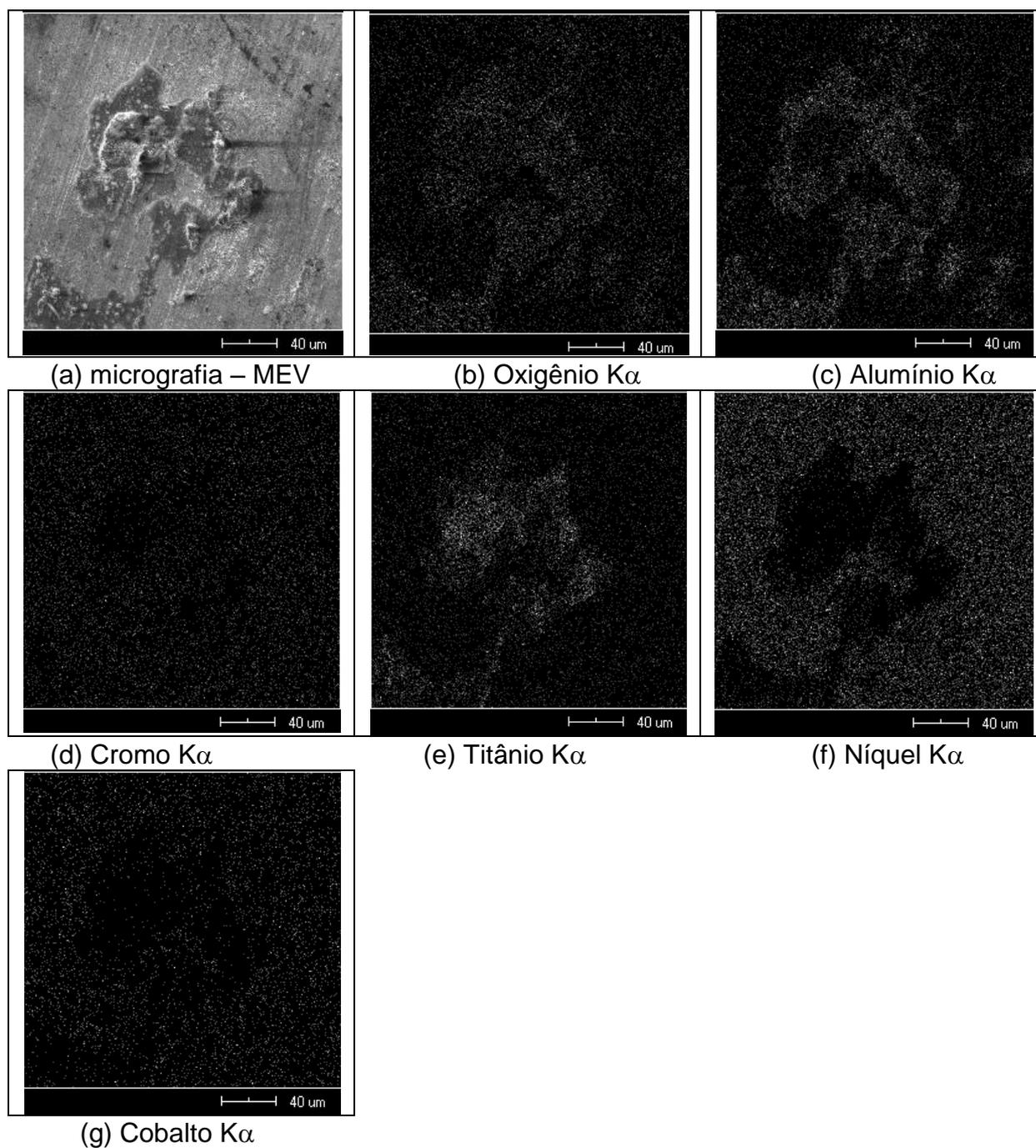


Figura 72 – (a) Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 600h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.

Na Figura 73 é apresentada a micrografia da secção transversal da liga IN738LC para 600h de ensaio, não sendo observada alguma evidência de perda de massa na camada de óxidos. Esta camada é de aproximadamente de 5 μ m.

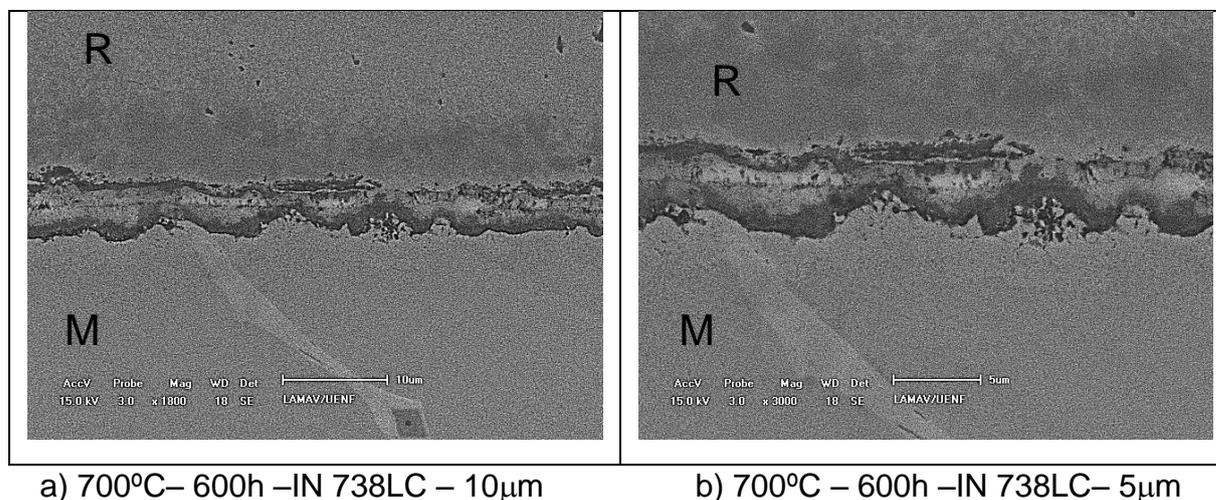


Figura 73- Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 600h.

Nos mapas de composição por EDS/MEV da Figura 74, pode ser observada uma camada mais externa contendo alumínio, titânio e oxigênio, indicando a formação de óxidos destes elementos, abaixo da qual existe uma região rica em níquel e oxigênio, indicando a formação do óxido. E completando a formação estratificada de óxidos, logo abaixo encontra-se uma camada rica em alumínio, cromo, oxigênio e titânio. Também foi possível observar a presença de um carboneto de titânio.

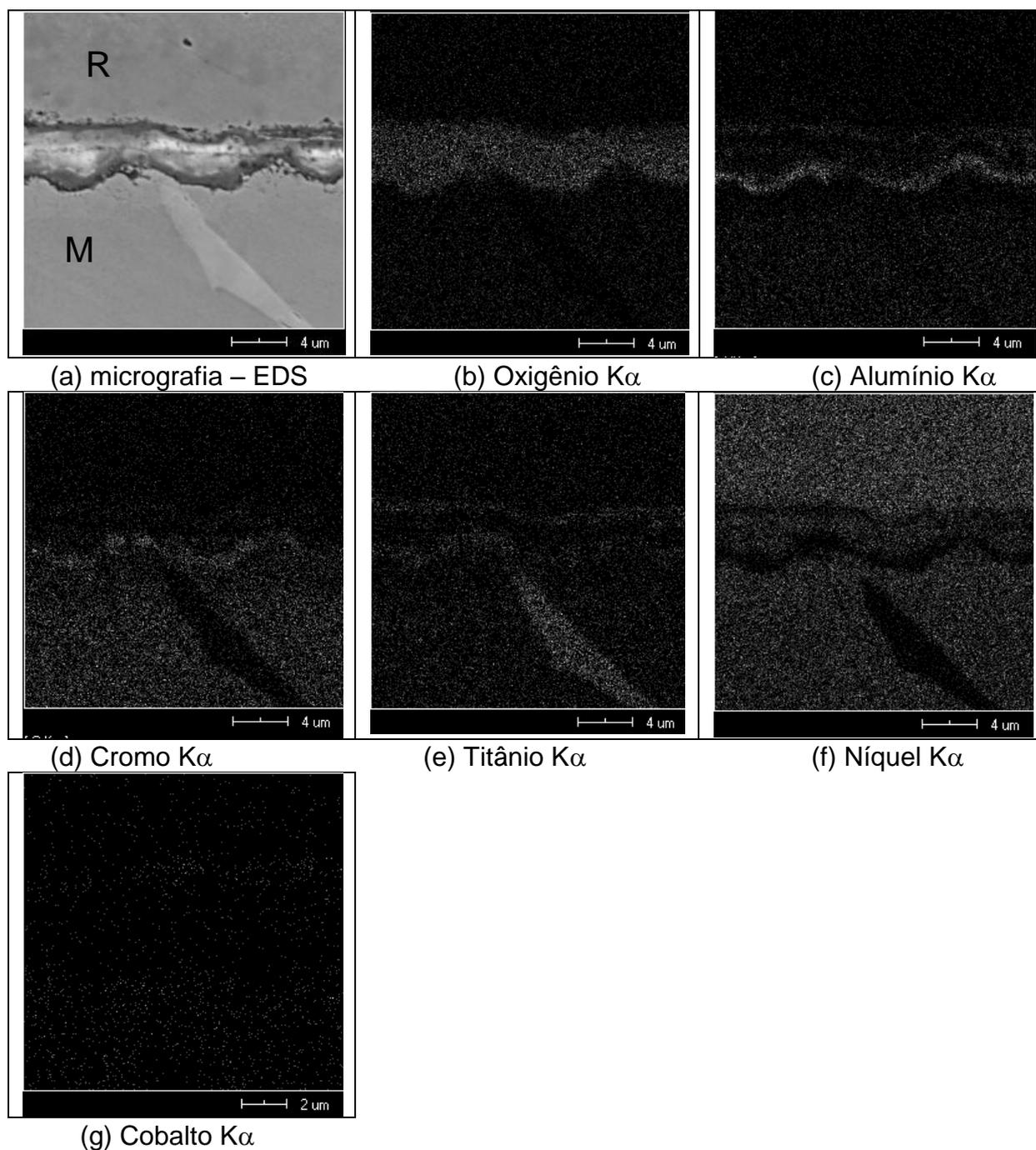


Figura 74 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste corrosão a 700°C, por 600h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.

A Figura 75 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiadas em teste de corrosão com cinza LONK a 700°C, por 600h. Os principais óxidos identificados como presentes, são NiO (PDF #047-1049) e TiO₂ (PDF # 21-1276;

outros óxidos e elementos encontrados por EDS/MEV na Figura 72 e 74, não foram identificados por difração de raios X. Como estes óxidos estão formados na parte inferior da camada de óxido é possível que isto tenha prejudicado na detecção por difração de raios X. Não foi possível identificar um pico presente em 2θ com valor de $90,8^\circ$, pelo PDF.

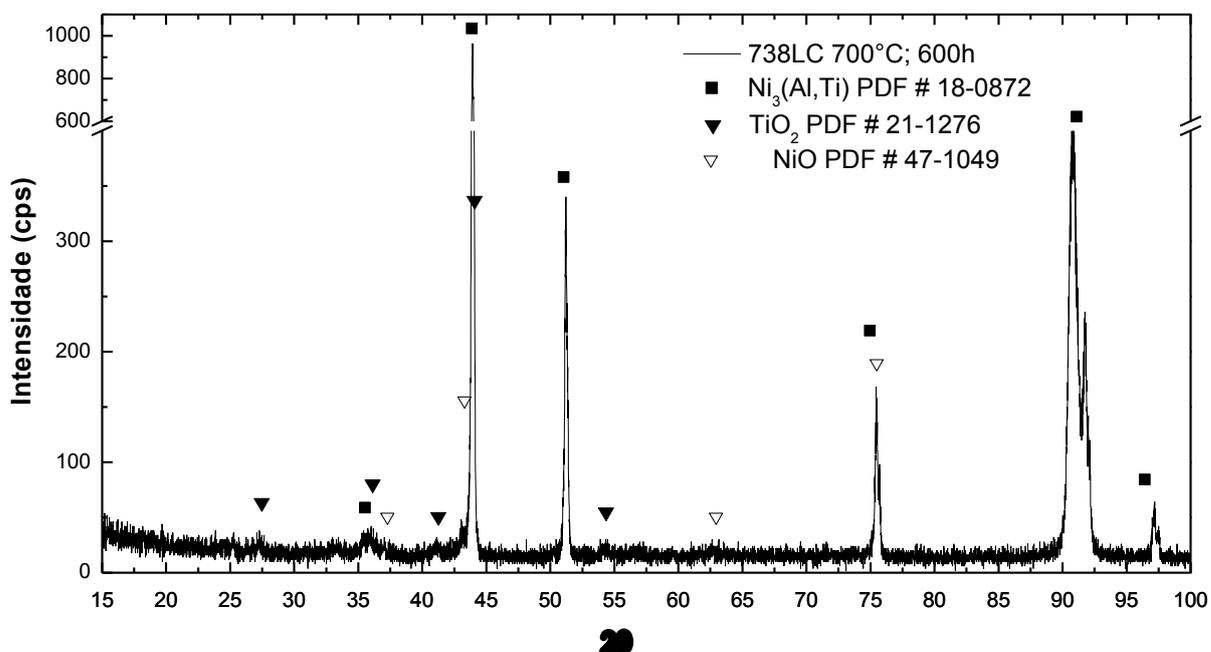


Figura 75 - Difratogramas da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 700°C durante 600h.

4.5.3.2.4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 700°C , POR 1000 HORAS

A Figura 76 apresenta a morfologia da seção transversal da liga IN738LC para 1000h de ensaio a 700°C , onde observa-se evidência de perda de massa na camada de óxidos, possivelmente decorrente do processo de limpeza e preparação da amostra para a caracterização da microestrutura.

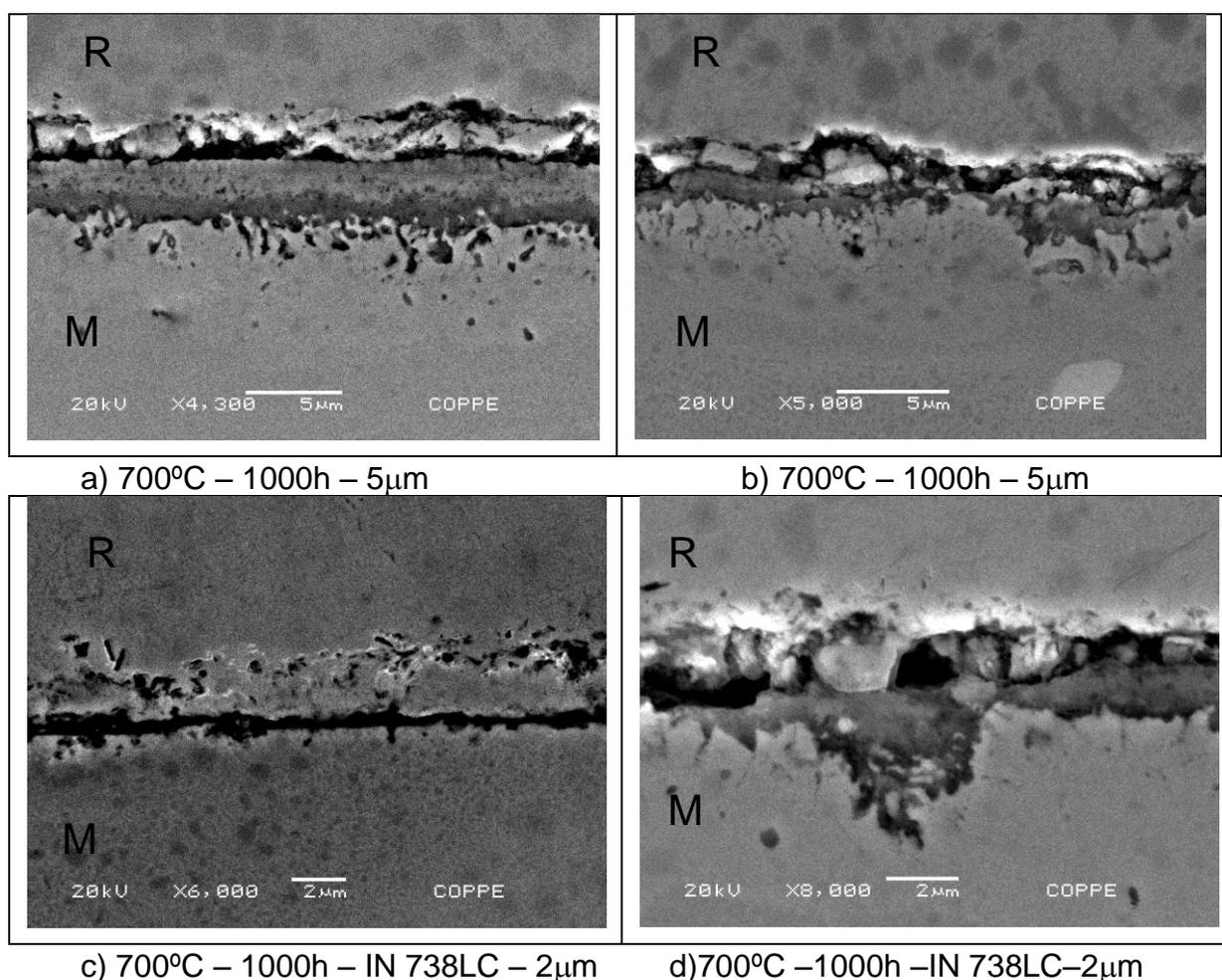


Figura 76 – Micrografias por MEV mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiado em teste de corrosão a 700°C, por 1000h.

Nos mapas de composição por EDS/MEV da Figura 77, pode ser observada uma camada mais externa contendo alumínio, cromo, titânio e oxigênio, indicando a formação de óxidos destes elementos. Logo abaixo dessa camada externa e acima de outra camada mais interna de óxidos, existe uma região rica em níquel, cromo e cobalto, sem a presença de oxigênio indicando que a liga não é afetada pelos processos de oxidação. E completando a formação estratificada de óxidos, logo abaixo encontra-se uma camada rica em alumínio, oxigênio e titânio. Também, foi possível observar na Figura 77(e) a formação de um carboneto de titânio.

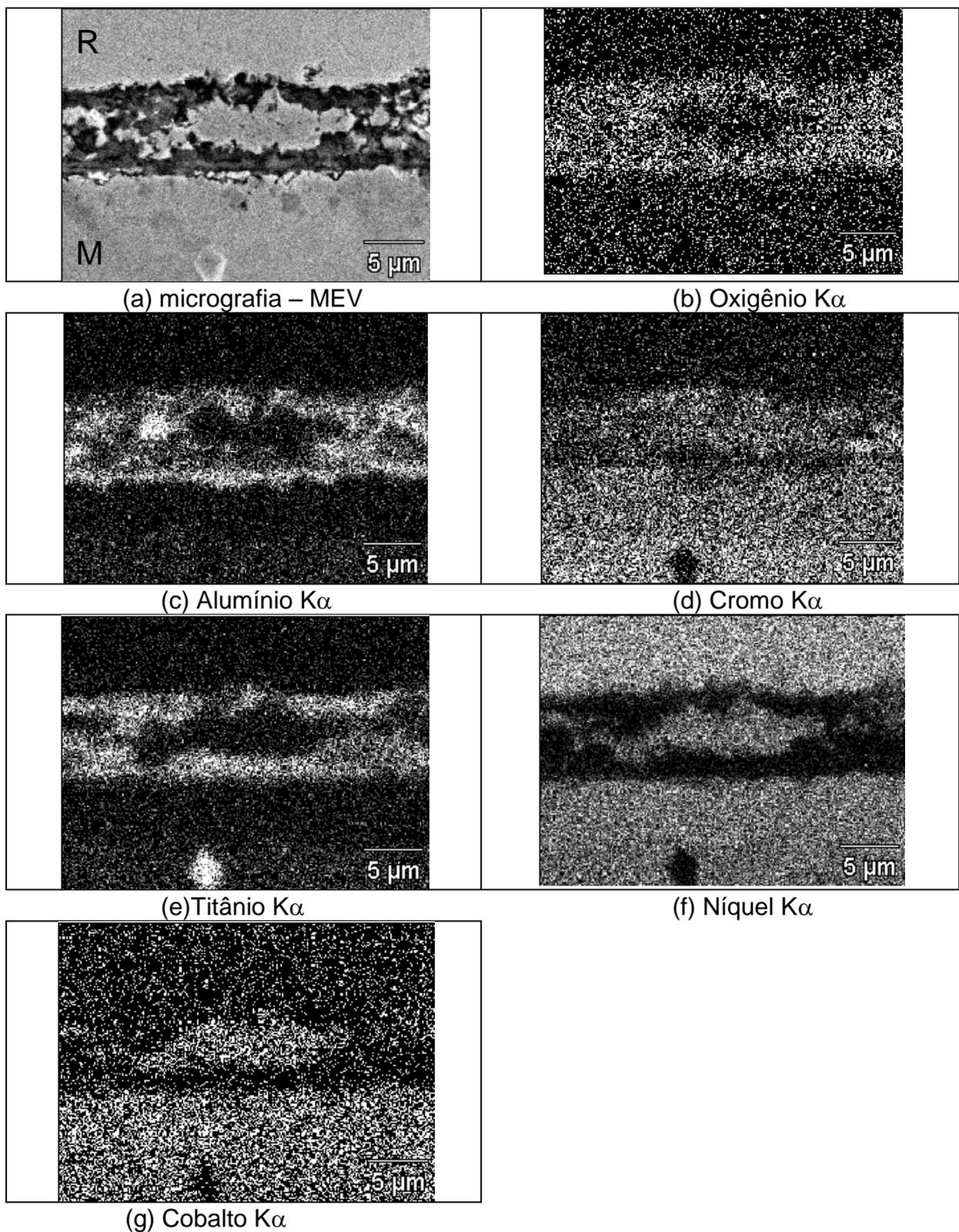


Figura 77 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 700°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, e (g) Co.

A Figura 78 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 700° C, por 1000h. Os principais óxidos identificados são: TiO_2 (PDF # 21-1276), NiTiO_3 (PDF # 033-0960) e NiO (PDF # 47-1049), também encontrados por Liu *et al* (2008). Outros óxidos como Al_2O_3 e Cr_2O_3 encontrados por EDS/MEV na Figura 77, não foram encontrados por difração de raios X. Isto poderia ser explicado pela perda de massa observada na Figura 76.

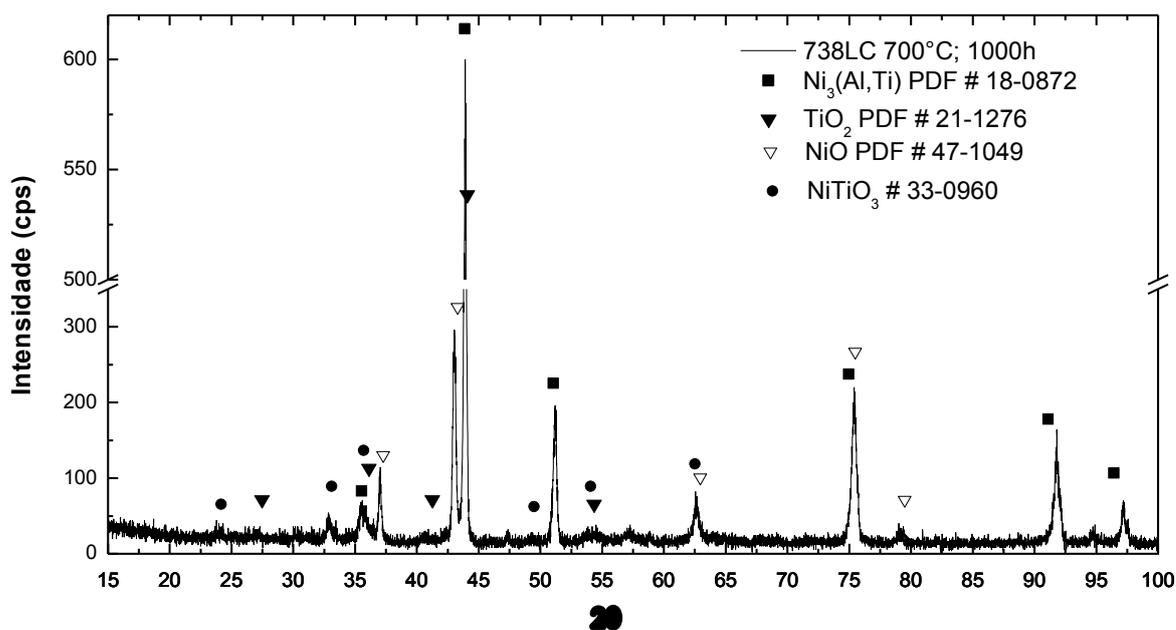


Figura 78 - Difratogramas da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 700°C durante 1000h.

4.5.3.2.5 – AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS A 700°C

Como já observado na Figura 58, para 700°C a variação de massa para o teste de corrosão na temperatura de 700°C é típica de uma oxidação formadora de óxidos protetores. No entanto, devemos observar que na análise por EDS para 300h, foram encontrados cálcio, Figura 66(j), silício, Figura 66(i) e enxofre, Figura 66(g), indicando a presença de resíduos de cinza LONK aderidos à liga que não soltaram durante o processo de limpeza e influenciando na variação de massa da liga. Estes elementos não foram observados para 600h e 1000h. A análise por difração de raios X não confirmou a presença de compostos contendo cálcio, silício ou enxofre para todos os tempos, porém, foram observados produtos típicos da oxidação em altas temperaturas, como TiO_2 , NiO e NiTiO_3 , Tabela 12.

Observando as micrografias da superfície na Figura 65 para 300, 600 e 1000h e da seção transversal para 1000h, Figura 76, e possível observar que existe um processo de desprendimento das camadas superiores da liga IN738LC. O desprendimento poderia estar relacionado com a presença de NiTiO_3 na cinza LONK, encontrado por difração de raios X para 300h, 600h e 1000h, Tabela 9. Este óxido como já comentado anteriormente, é produto da oxidação da liga após teste de corrosão, Tabela 12. Assim, o NiTiO_3 foi em parte removido da liga com o desprendimento parcial das camadas externas, também observado por Li *et al.* (2003).

Nos mapas de distribuição de elementos para 300h, 600h e 1000h Figura 68, 74 e 77, podemos observar a presença de óxidos externo e internos de titânio, alumínio e níquel. O cromo que deveria estar presente como óxido protetor é encontrado em maior concentração para 1000h, sugerindo um processo de desprendimento da camada protetora e exposição das camadas internas. Palur (1997) também observou a formação de uma camada externa de Cr_2O_3 , NiO e TiO_2 ou uma mistura deles na liga IN738 na presença de 99% Na_2SO_4 e 1% NaCl para uma temperatura de 750°C . Um resumo dos resultados obtidos por EDS/MEV na temperatura de 700°C , é apresentado na tabela 13.

Tabela 12 - Principais compostos identificados, por difração de raios X, como presentes na superliga IN738LC após ensaios de corrosão com cinza LONK.

Superliga	IN738LC		
	Corrosão		
	700		
	(°C)		
Temperatura	300h	600h	1000h
Tempo			
TiO_2	X	X	X
NiTiO_3			X
NiO	X		X

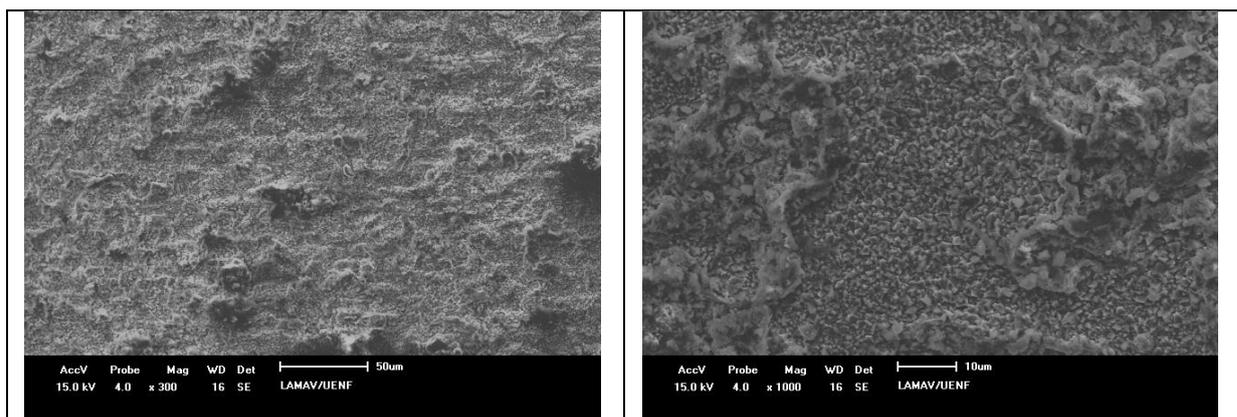
Tabela 13- Caracterização microestrutural da superliga IN738LC por EDS/MEV após ensaios de corrosão com cinza LONK, para 700°C.

Tempo	300h	600h	1000h
Cr_2O_3	Camada externa Figura 68(b) e (d) Figura 69(c) e (d)		Camada externa Figura 77(b) e (d)
		Camada interna Figura 74(b) e (d)	
TiO_2	Camada externa Figura 68(b) e (e) Figura 69(c) e (e)	Camada externa Figura 74(b) e (e) Figura 72(b) e (e)	Camada externa Figura 77(b) e (e)
		Camada interna Figura 74(b) e (e)	Camada interna Figura 77(b) e (e)
$NiTiO_3$	Figura 69(c), (e) e (f)		
NiO		Camada intermediaria Figura 74(b) e (f)	Camada intermédia Figura 77(b) e (e)
			Camada interna Figura 77(b) e (c)
Al_2O_3		Camada externa Figura 72(b) e (c) Figura 74(b) e (c)	
	Camada interna Figura 68(b) e (c) Figura 69(b) e (c)	Camada interna Figura 74(b) e (c)	Camada interna Figura 77(b) e (c)X
Ca (da cinza)	Figura 66(j)		
S (da cinza)	Figura 66(g)		
Si (da cinza)i	Figura 66(i)		

4.5.3.3 – ANÁLISE DA LIGA IN738LC APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO NA TEMPERATURA DE 900°C

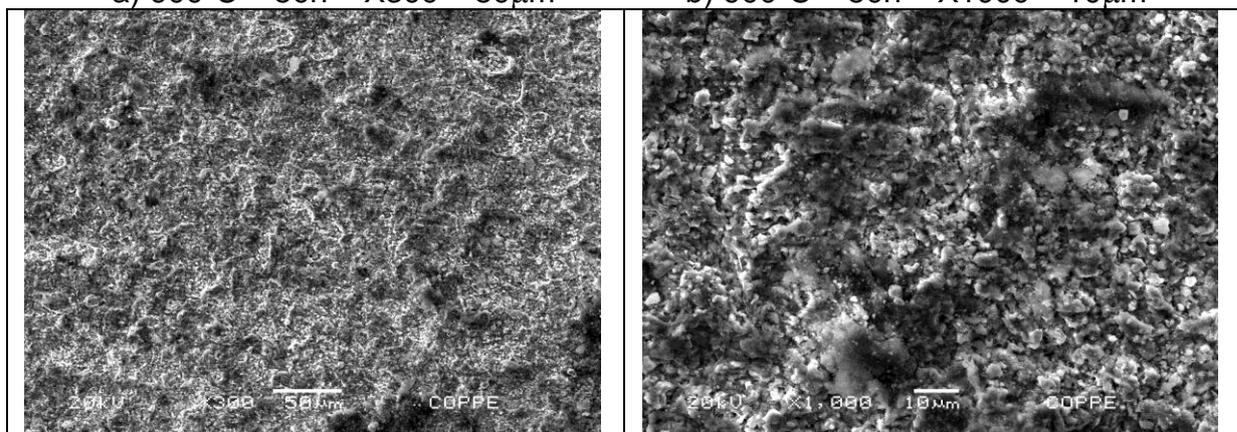
4.5.3.3.1 – MORFOLOGIA DA CAMADA DE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADA NA SUPERFÍCIE EXTERNA

As micrografias apresentadas na Figura 79 mostra um progressivo aumento dos produtos formados na superfície com o tempos de exposição. Também podem ser observadas regiões onde ocorrem desprendimento da camada externa de óxido na superfície.



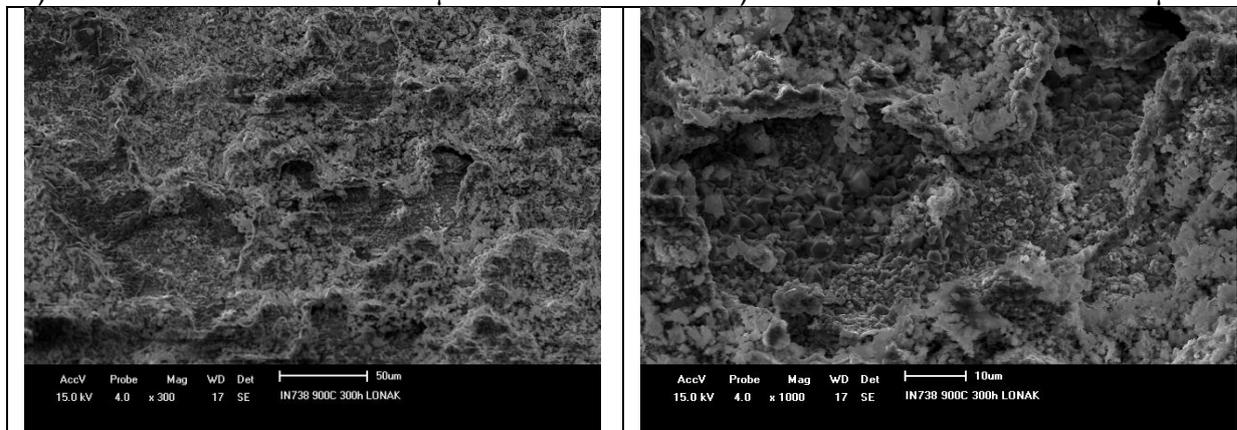
a) 900°C – 50h – X300 – 50µm

b) 900°C – 50h – X1000 – 10µm



c) 900°C – 100h – X300 – 50µm

d) 900°C – 100h – X1000 – 10µm



e) 900°C – 300h – X300 – 50µm

f) 900°C – 300h – X1000 – 10µm

Continua

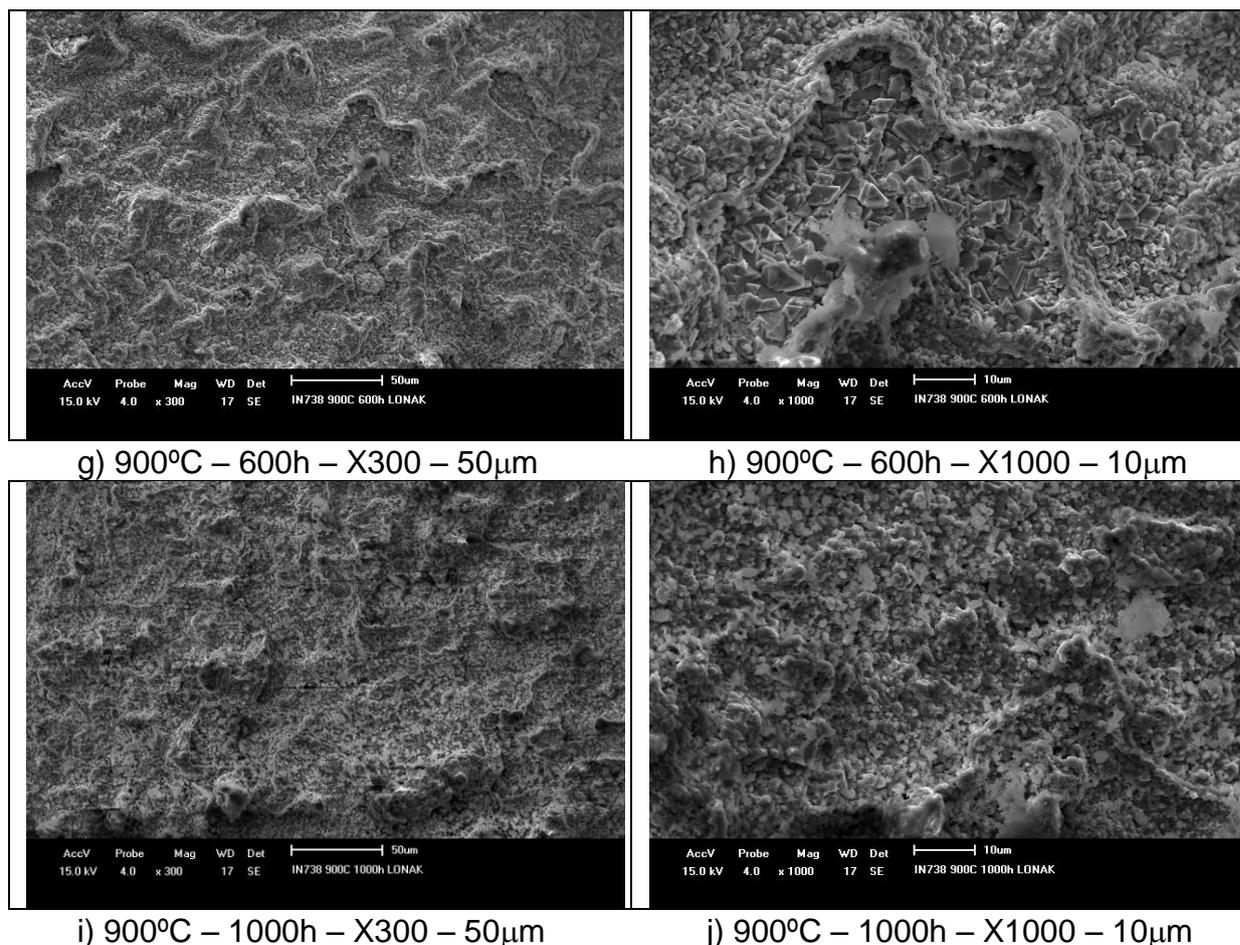


Figura 79 - Micrografias (a-j) mostrando aspectos gerais das superfícies (lateral) da superliga IN738LC submetidas a ensaios de corrosão a 900°C com cinza LONK, em diferentes tempos de exposição.

4.5.3.3.2 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 900°C, POR 50 HORAS

Na Figura 80 é apresentada a microestrutura da secção transversal da IN738LC para 50h; observa-se formação desordenada de óxidos na superfície e uma possível perda de camada ou desprendimento durante o ensaio de corrosão ou durante o processo de limpeza da superfície.

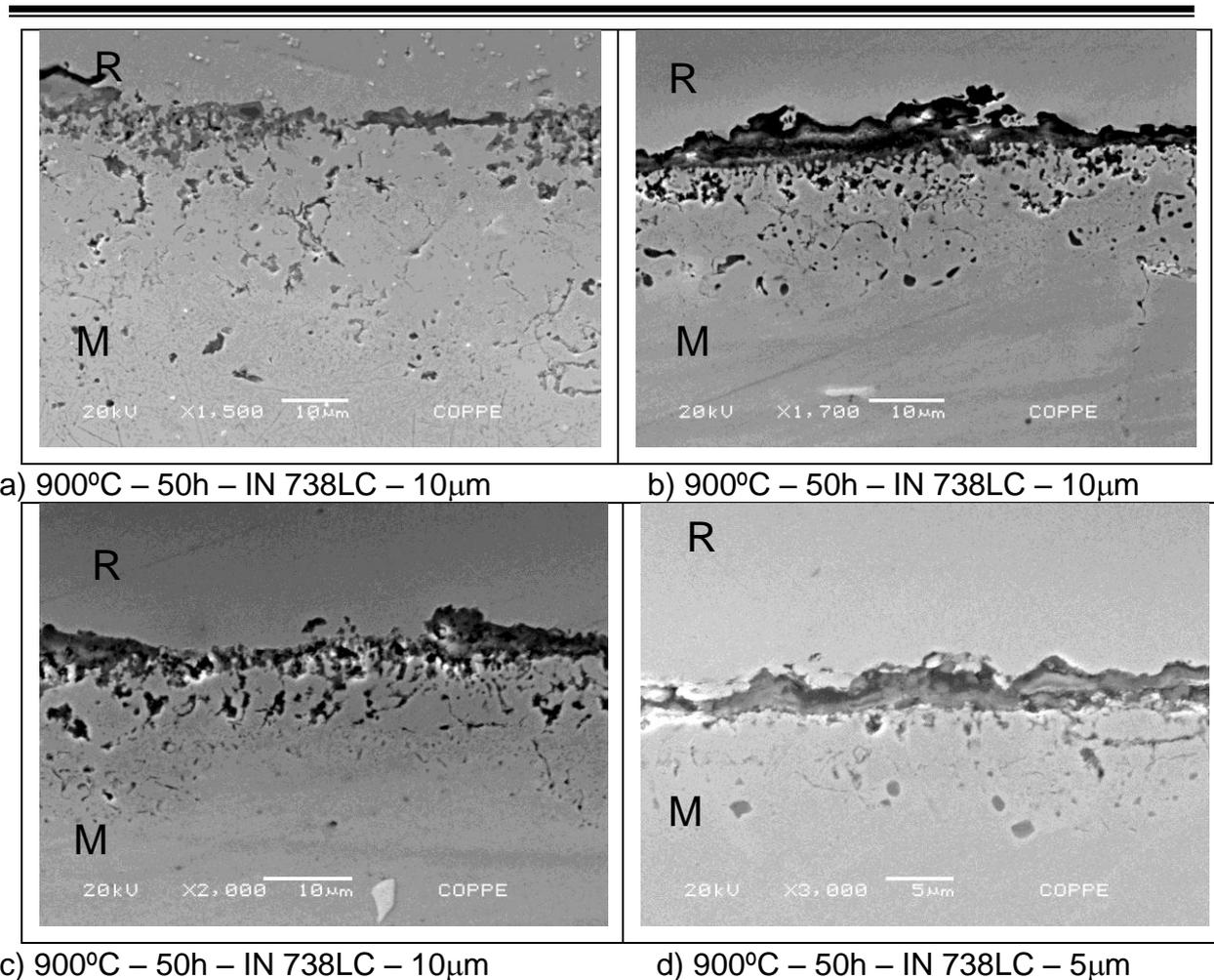


Figura 80 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h.

As análises por EDS/MEV da superfície transversal da liga IN738LC são mostradas na Figura 81 (região 1). Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV) da seção transversal dessa liga indicam a presença de oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti), cobalto (Co) e enxofre (S)¹².

Os resultados apresentados na Figura 83 indicam a formação de uma camada externa contínua de possíveis óxidos de cromo e alumínio. Também, indica a presença de um carboneto de titânio e a possível presença descontínua de um óxido de titânio. O enxofre encontrado no interior na liga na Figura 81(h) pode ser atribuído à difusão do enxofre para o interior da liga.

¹² Com a finalidade de melhorar a qualidade da imagem na tese, foi feita uma inversão da cor na Figura 97(h) e (i).

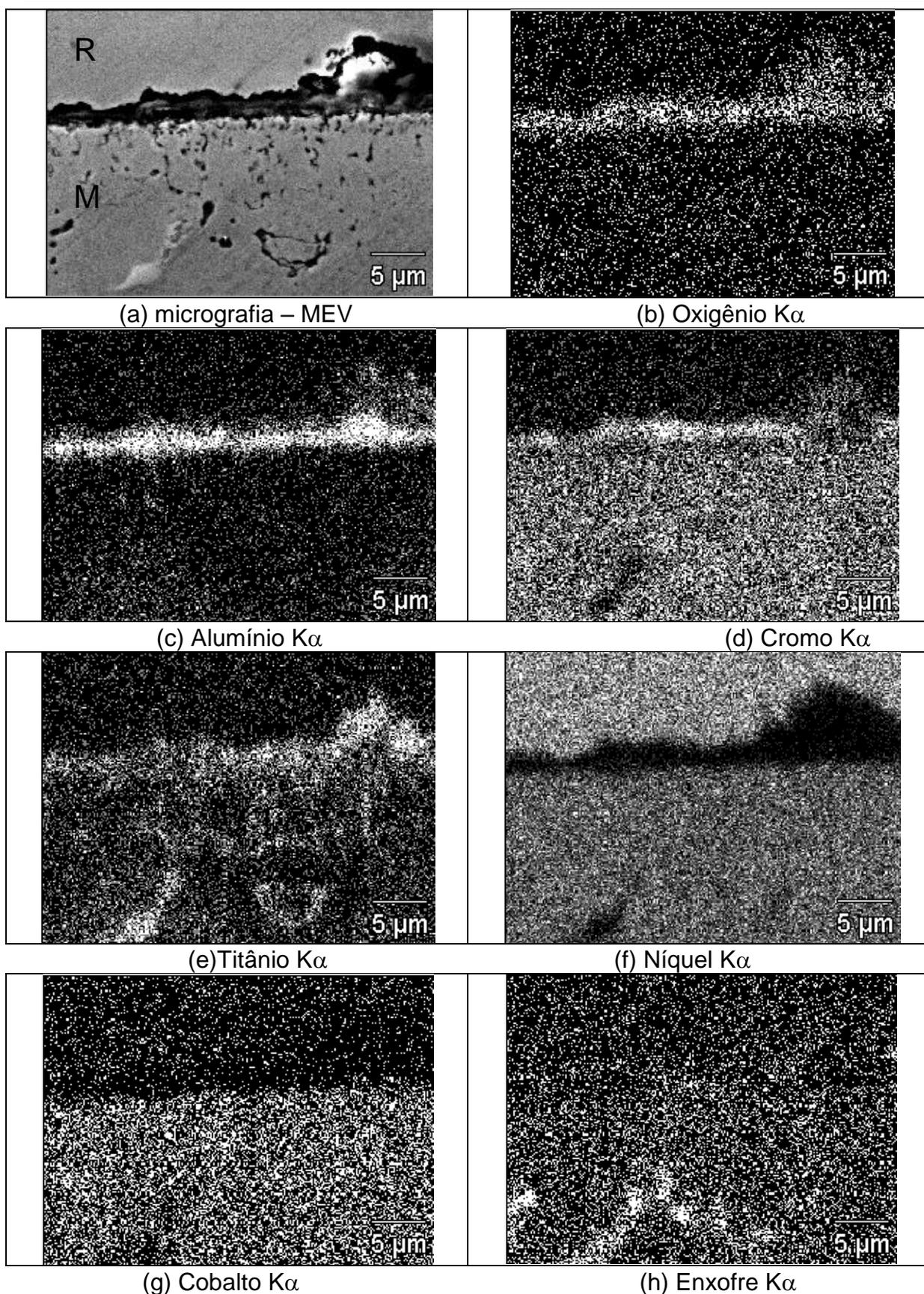


Figura 81 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.

Para confirmar a presença de sulfatos, foi feita uma análise em ponto por EDS/MEV de uma região interna da Figura 81(a). Os resultados mostrados na Figura 82 revelaram uma maior concentração localizada de enxofre e de cromo, possivelmente pela presença de sulfeto de cromo CrS. A formação de sulfetos de cromo no interior da liga como a penetração do enxofre é prejudicial para a liga por remover o cromo da matriz. Assim, tanto o tamanho das partículas de sulfeto como a profundidade de formação são fatores relevantes na análise dos produtos de corrosão.

Também, a análise em ponto de outra região, Figura 83, indica que o ponto chamado de pt1 tem uma concentração localizada de enxofre e cromo, referente a uma análise em ponto da matriz indicada na Figura 83 como pt2, portanto, foi confirmado a presença de sulfetos de cromo na região interna da liga na temperatura de 50h.

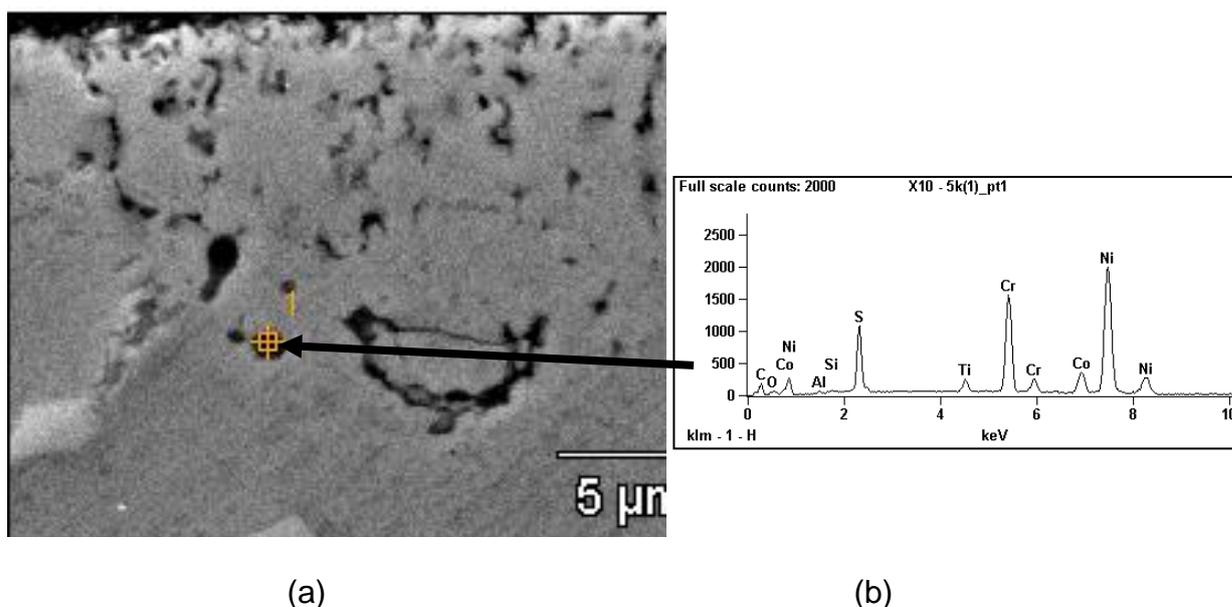


Figura 82 – (a) Micrografia mostrando o local onde foi feita a análise em ponto por EDS/MEV na seção transversal da Figura 81(a) e (b) Resultado da análise em ponto.

Outras análises por EDS da superfície da liga IN738LC são mostradas Figura 84. Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da seção transversal dessa liga indicam a presença localizada de oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti), cobalto (Co) e enxofre (S).

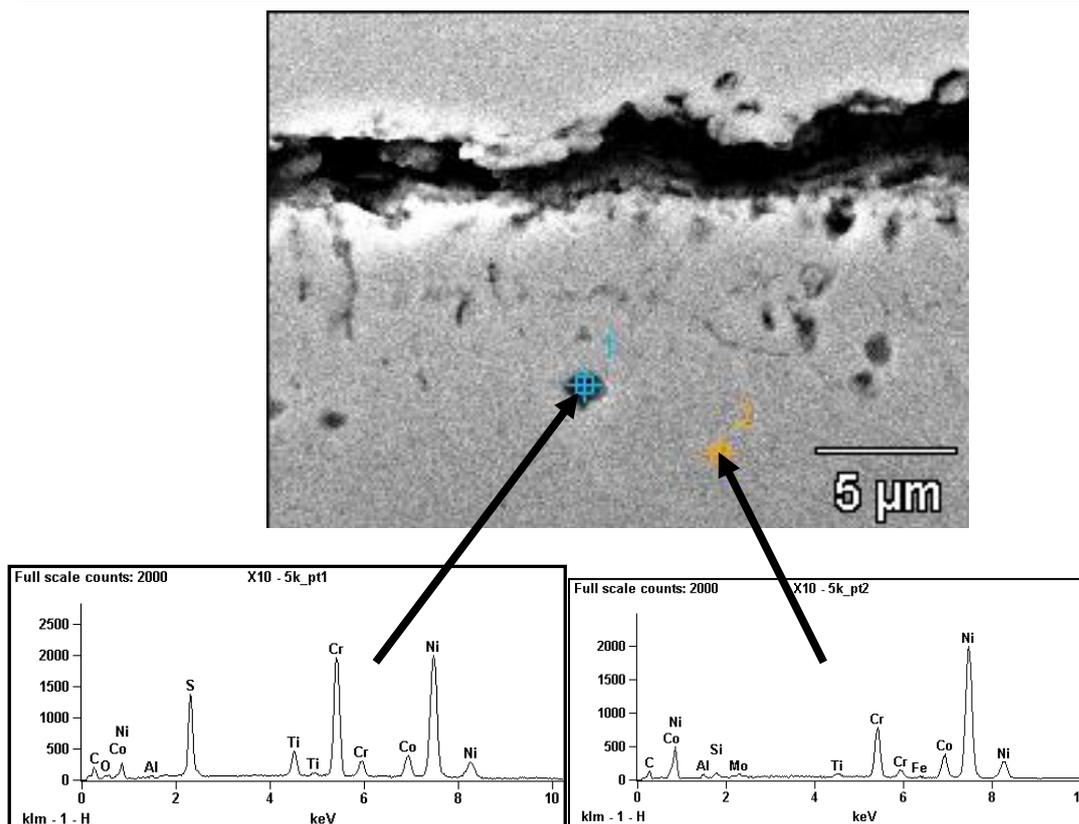


Figura 83 - Micrografia mostrando o local onde foi feita a análise em ponto por EDS/SEM na seção transversal da liga IN738LC submetida a ensaio de corrosão a 900°C, por 50h.

As análises dos mapas de distribuição dos elementos observados na Figura 81 e Figura 84 contem as mesmas camadas de óxidos contínuos na superfície. De acordo com as análises, a oxidação externa está formada por uma camada de óxido de titânio, alumínio e cromo. Foi observada também a presença de enxofre na parte interna da seção transversal.

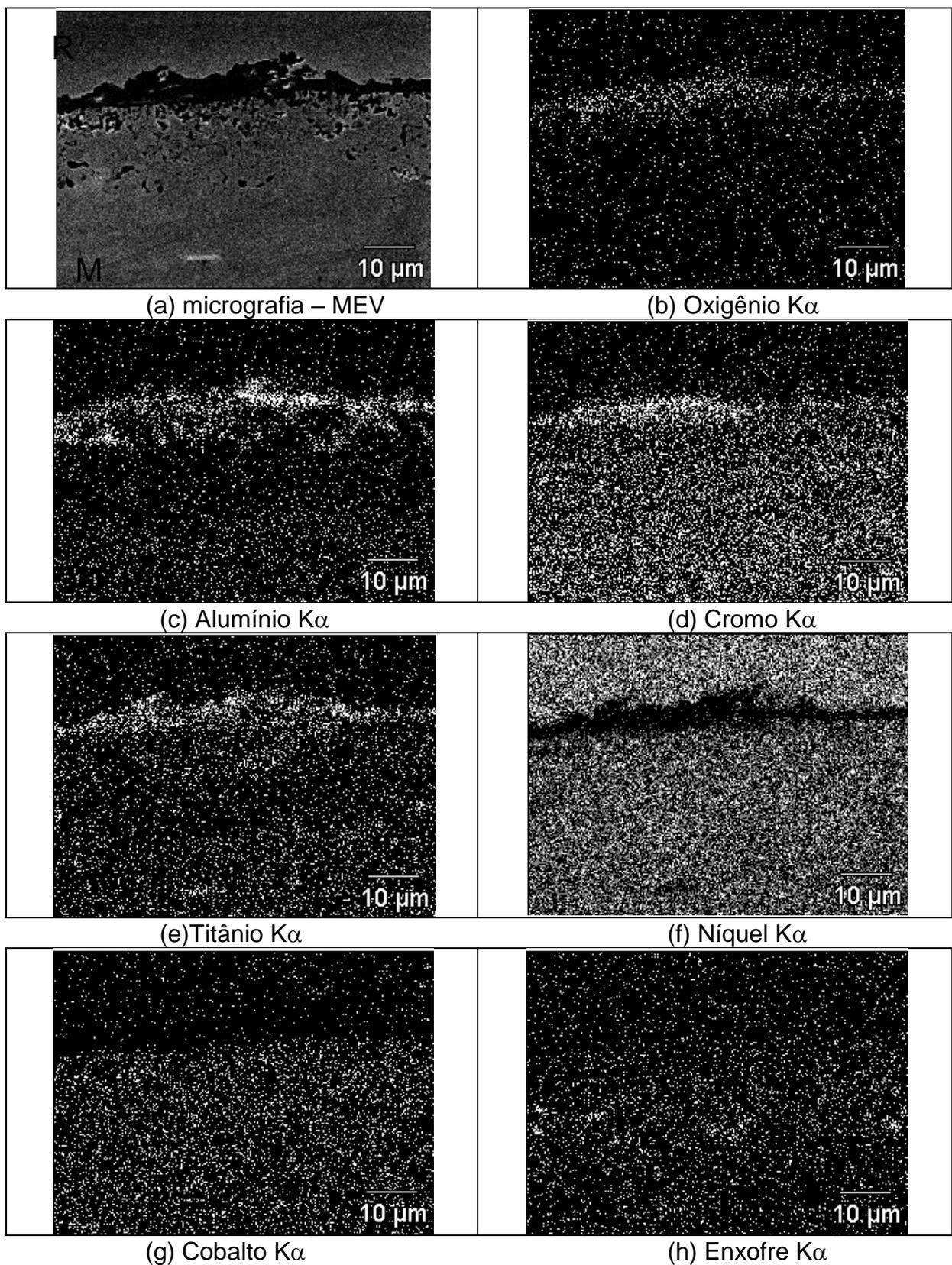


Figura 84- (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h; mapas de distribuição dos elementos; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.

Na Figura 85 é apresentada a análise em linha por EDS da seção transversal da liga IN738LC, onde pode-se observar a presença de enxofre. O aumento na concentração de enxofre atingiu uma profundidade de cerca de 20 μ m.

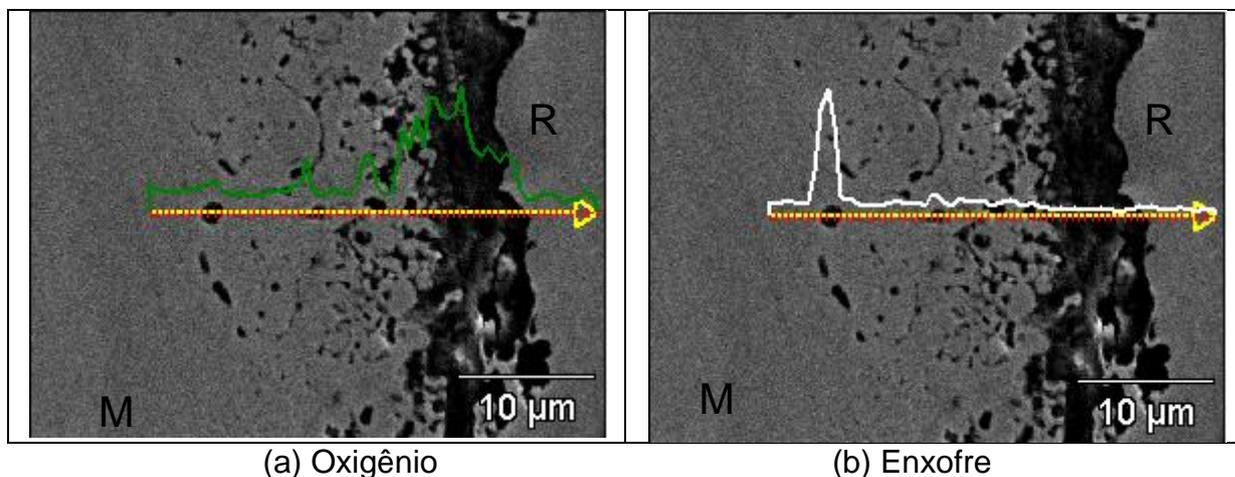


Figura 85 - Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 50h, mostrando onde foi realizada a análise em linha da concentração de: (a) Oxigênio (O) e (b) Enxofre (S).

A Figura 86 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiadas em teste de corrosão com cinza LONK a 900° C, por 50h. Os principais óxidos identificados são: TiO_2 (PDF # 21-1276), este óxido é também encontrado por Liu e Zheng (2010) na superliga M38G quando aquecido acima de 800°C na presença de Na_2SO_4 - NaCl por 102 horas; NiTiO_3 (PDF # 33-0960) observado por Li *et al.*(2003) na oxidação de superligas na temperatura de 1000, 1110 e 1150°C ao ar e por Liu e Zheng (2010). O aluminato de cálcio $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF # 32-0150) encontrado na superfície da liga seria formado pelo cálcio presente na cinza LONK. No entanto, óxidos de alguns elementos encontrados por EDS/MEV na Figura 81 e Figura 84, não foram encontrados por difração de raios X.

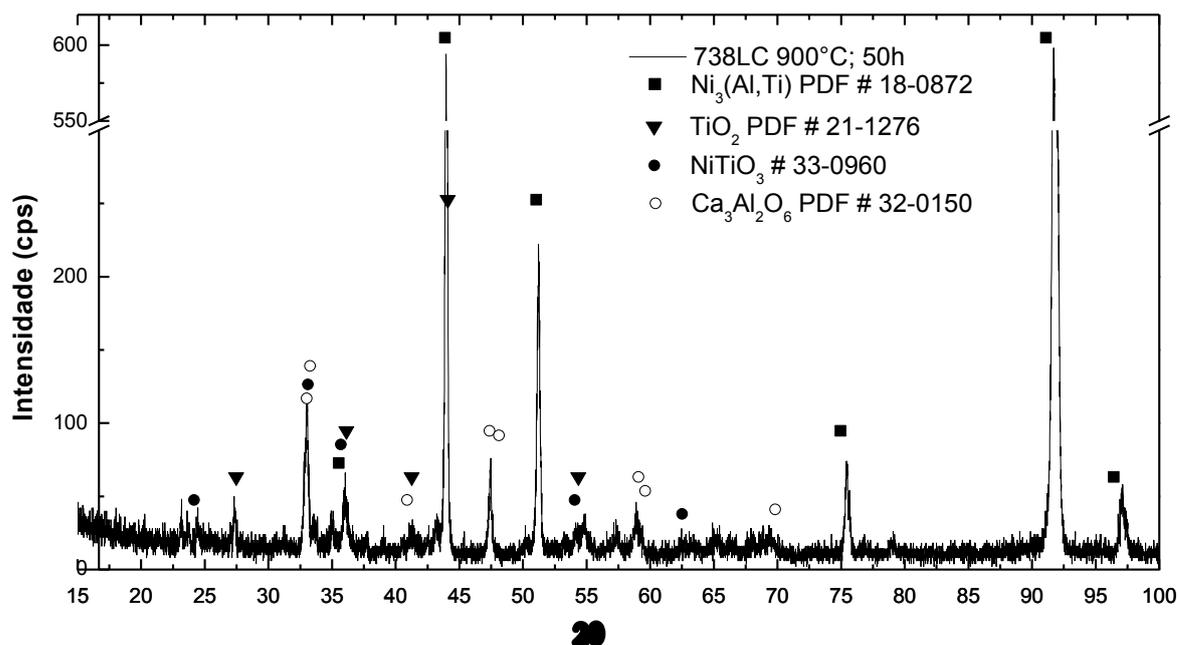


Figura 86 - Difratoograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 50h.

4.5.3.3.3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC A 900°C, POR 100 HORAS

A Figura 87 apresenta micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos da corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiado em teste de corrosão com cinza LONK a 900° C, por 100h. As micrografias apresentadas nessa figura mostram uma camada irregular de óxidos, indicando um possível processo de descamação (*spalling*).

A análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV) da seção transversal da liga IN738LC é mostrada na Figura 88 (região 1). Os mapas de distribuição dos elementos da superfície transversal dessa liga em teste de corrosão, a 900°C por 100h, indicam regiões com maior concentração de oxigênio(O), níquel (Ni), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti) e cobalto (Co). Não ficou evidenciada a concentração localizada de enxofre (S) no mapa correspondente. Porém, uma análise em ponto realizada próxima à borda da amostra, Figura 89, mostrou alta concentração localizada de enxofre (S), possivelmente também pela presença de sulfeto de cromo.

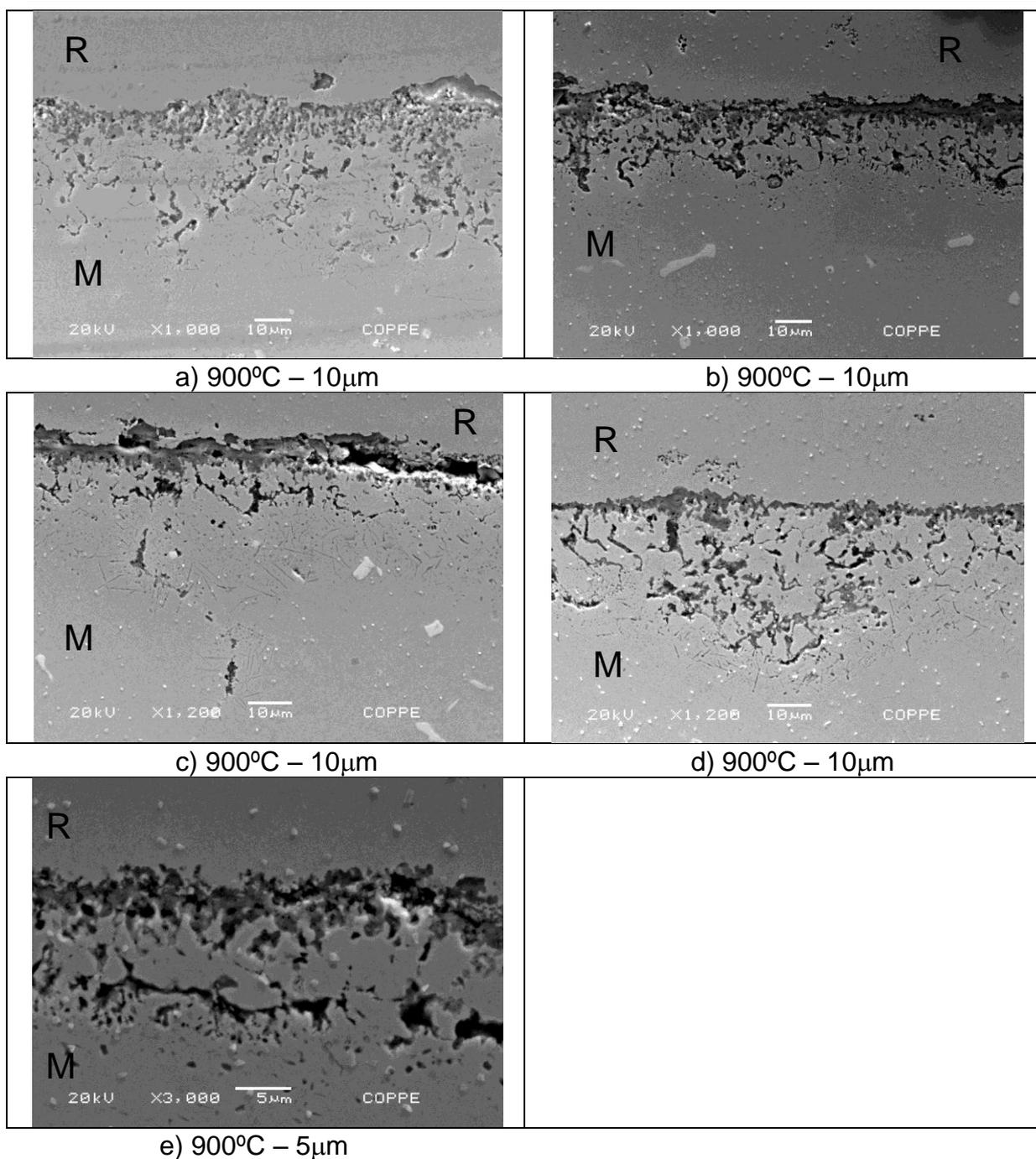


Figura 87 - Micrografias obtidas por MEV mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 100h.

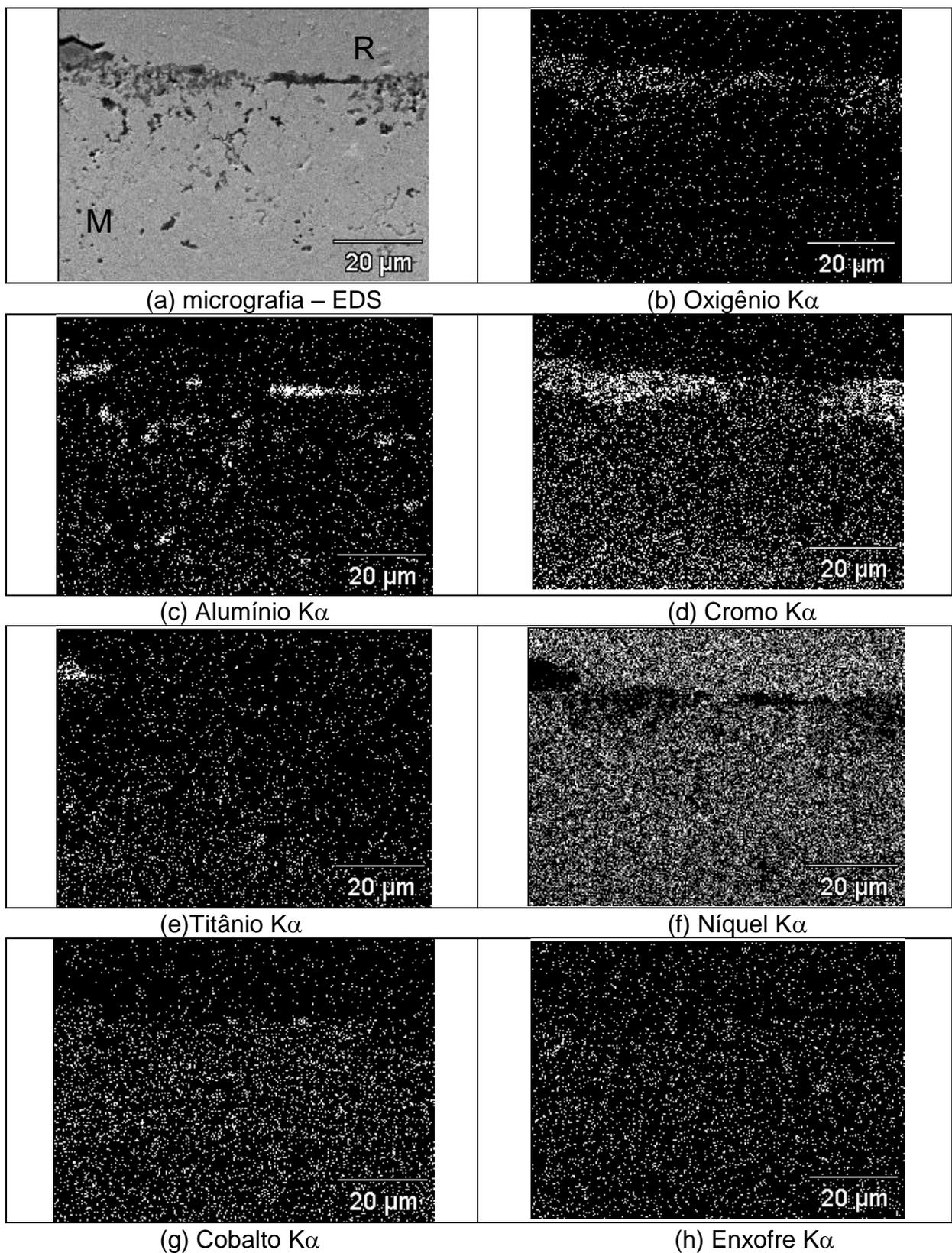


Figura 88 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 100h; mapas de distribuição dos elementos; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.

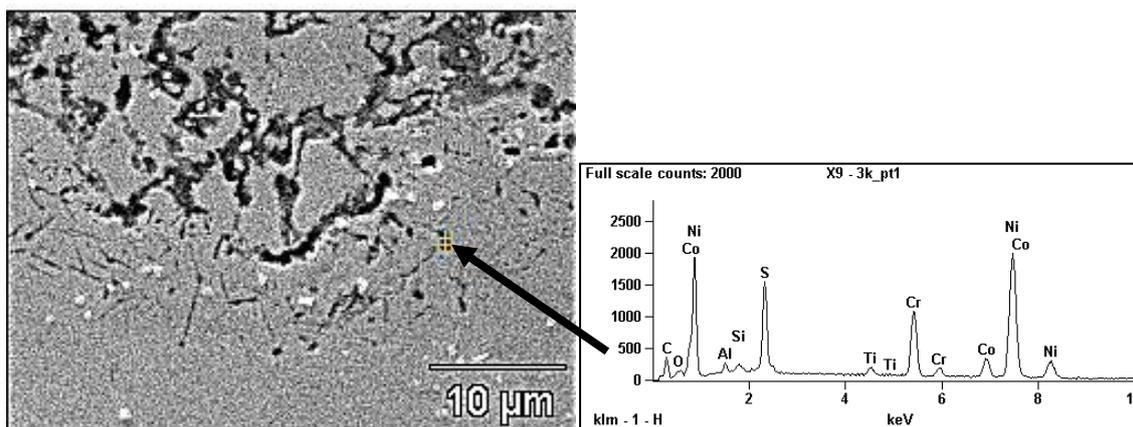


Figura 89 – Reprodução ampliada de uma região da micrografia obtida na Figura 87(d) e espectro EDS/MEV da análise pontual indicando formação de sulfetos.

As análises por EDS/MEV de outra região da superfície transversal da liga IN738LC são mostradas na Figura 90 (região 2). Indicam a presença de oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti), níquel, cobalto (Co) e enxofre (S). Possivelmente formando óxidos de alumínio, titânio e cromo.

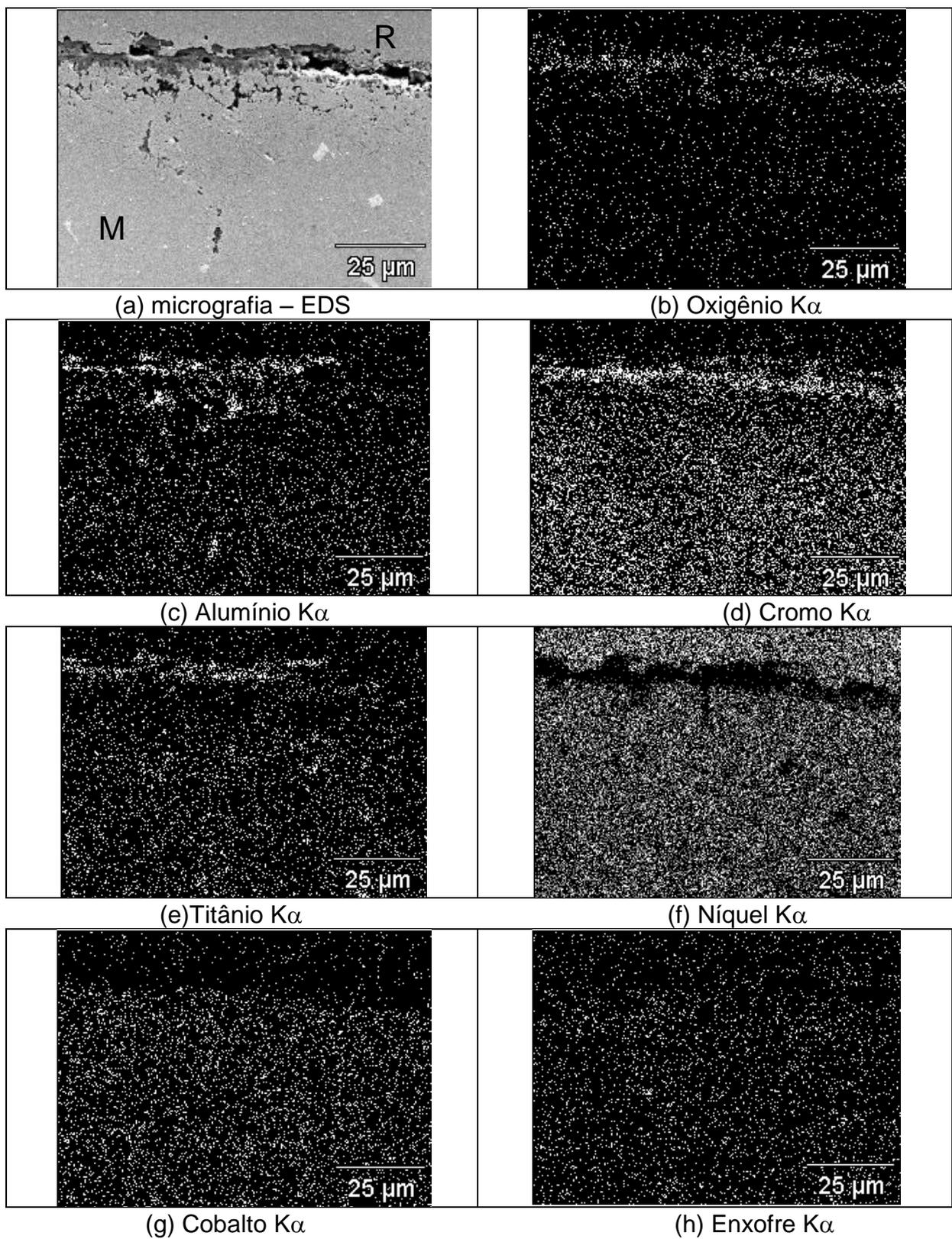


Figura 90 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 100h; mapas de distribuição dos elementos; (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.

A Figura 91 reproduz uma ampliação da Figura 90(a), apresentando também os espectros por EDS de dois pontos, sendo uma da matriz (lado direito) e o outro de um ponto interno (esquerdo) na qual é observada uma alta concentração de alumínio.

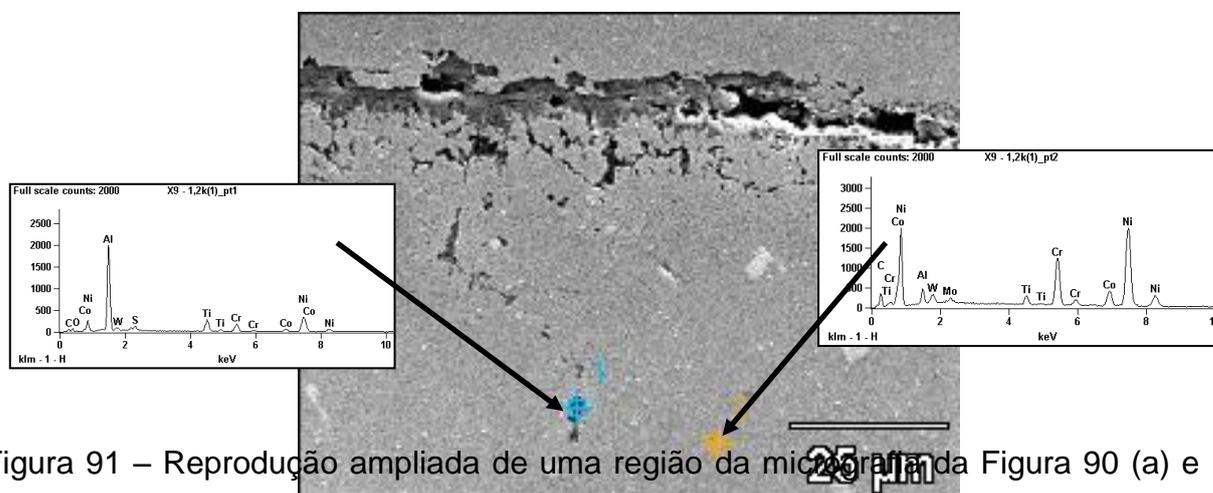


Figura 91 – Reprodução ampliada de uma região da micrografia da Figura 90 (a) e espectro EDS de dois pontos.

Na Figura 92 é apresentada a análise de linha para o alumínio por EDS da seção transversal da liga IN738LC; pode-se observar a formação de produtos de corrosão ricos em alumínio a uma profundidade maior que 10µm.

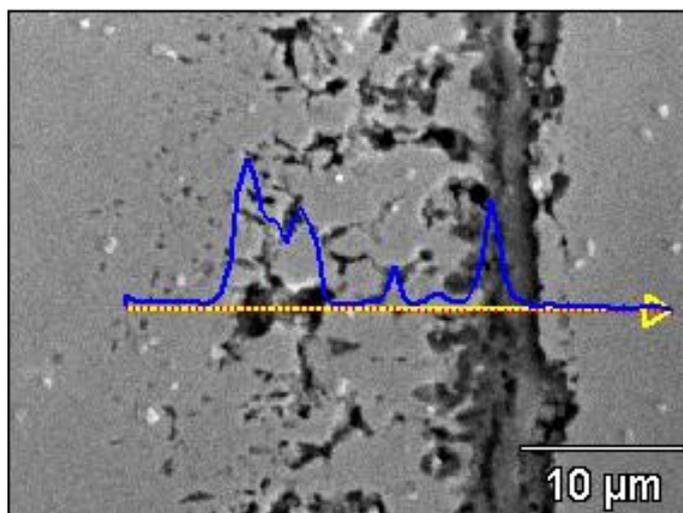


Figura 92 – Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste corrosão com cinza LONK a 900°C, por 100h, mostrando onde foi realizada a análise em linha da concentração de alumínio (linha cinza).

A Figura 93 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiadas em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 100h. Os principais óxidos identificados como presentes, são TiO_2 (PDF # 21-1276), NiTiO_3 (PDF # 33-0960), NiO (PDF # 47-1049), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF # 32-0150) e FeCr_2O_4 .

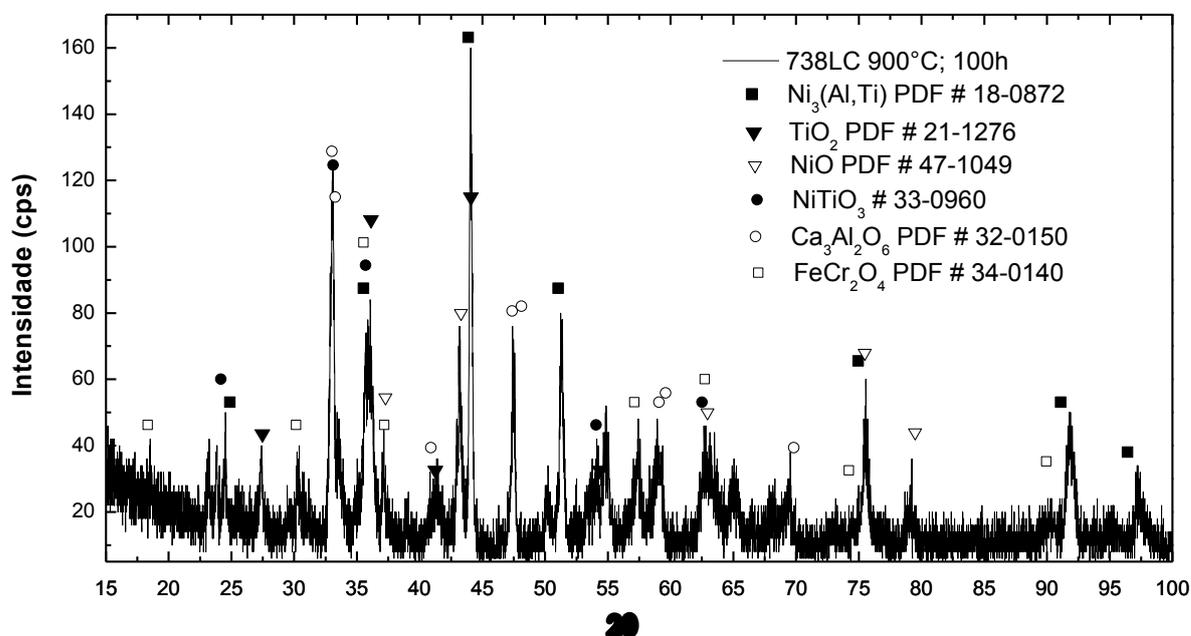


Figura 93 - Difratogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 100h.

4.5.3.3.4 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC COM CINZA LONK A 900°C, POR 300 HORAS

A Figura 94 apresenta micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos da corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiado em teste de corrosão com cinza LONK a 900° C, por 300h. As micrografias apresentadas nessa figura mostram uma camada descontínua e irregular de óxidos, evidencia de perda de massa na camada de óxidos, indicando um possível processo de descamação (*spalling*). A micrografia apresentada na Figura 94(b) mostra a produtos de corrosão em um contorno de grão que penetra para o interior da liga cerca de 60µm.

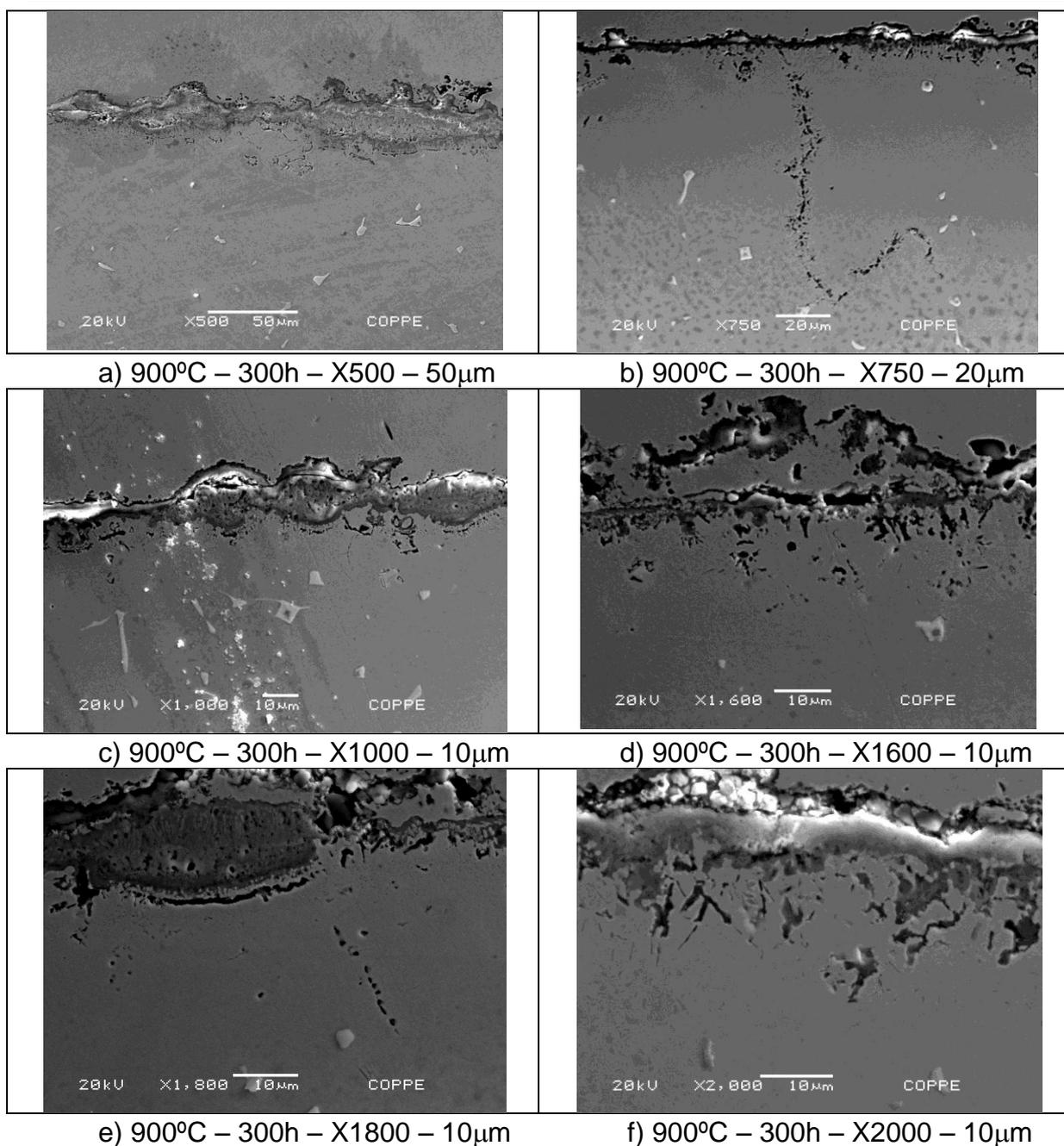


Figura 94 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 300h.

A Figura 95 apresenta os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da superfície da liga submetidas ao teste de corrosão com cinza LONK, a 900°C por 300h. Os mapas de distribuição indicam regiões de maior concentração de oxigênio (O), alumínio (Al), cromo (Cr), titânio (Ti), enxofre (S), silício (Si) e cálcio (Ca). A presença de cálcio, silício e enxofre, revela a presença de elementos típicos da composição da cinza LONK na superfície da liga.

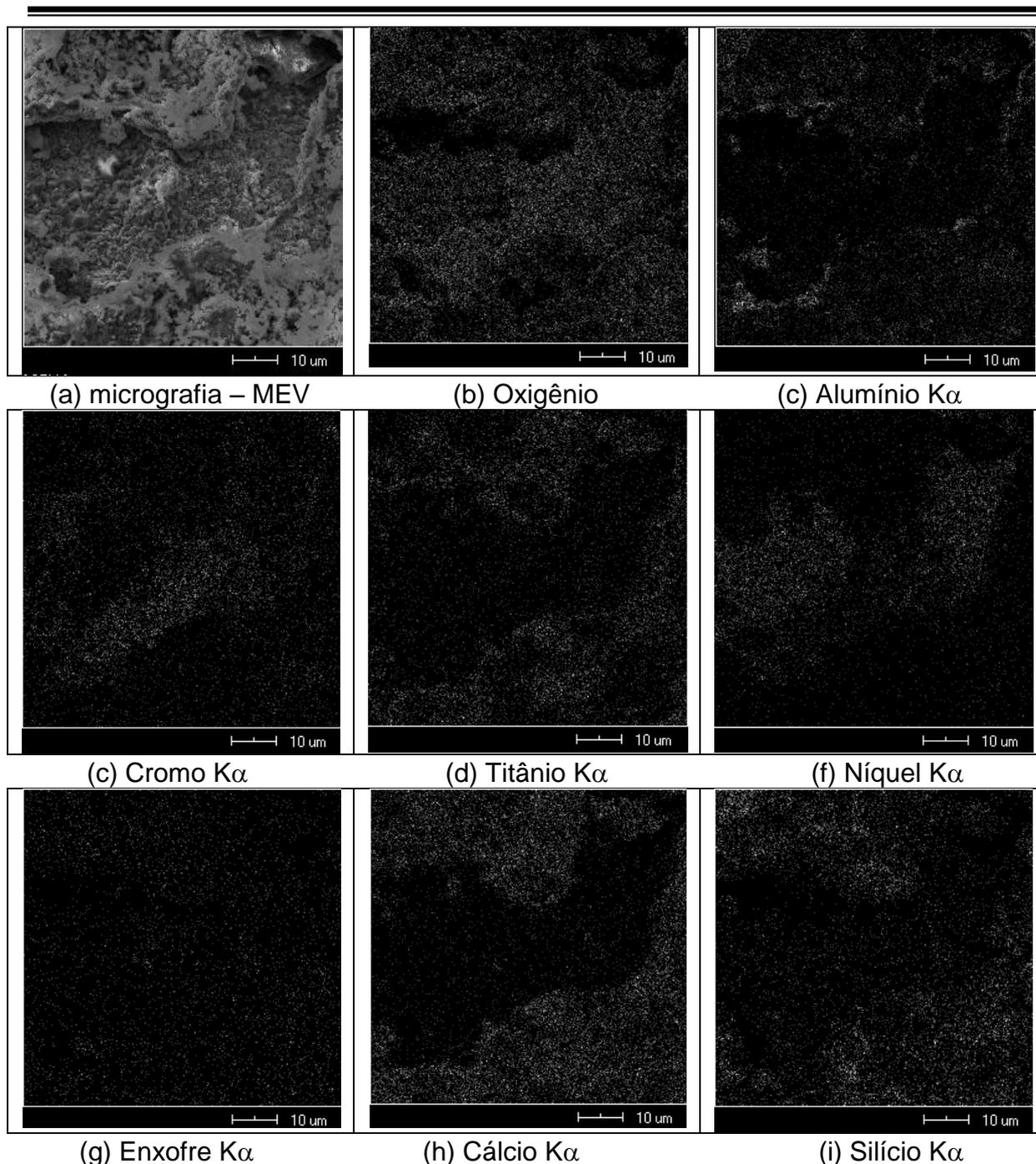


Figura 95- Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 300h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Ca e (i) Si.

A Figura 96(a) e (b) mostra a análise realizada por EDS/SEM com a presença de cálcio na superfície da amostra, indicando a presença de produtos da cinza LONK na superfície da liga.

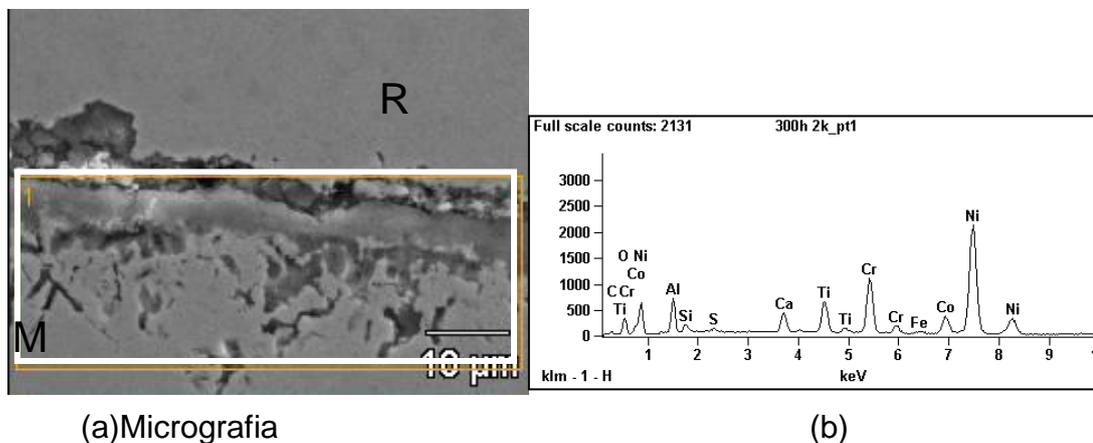
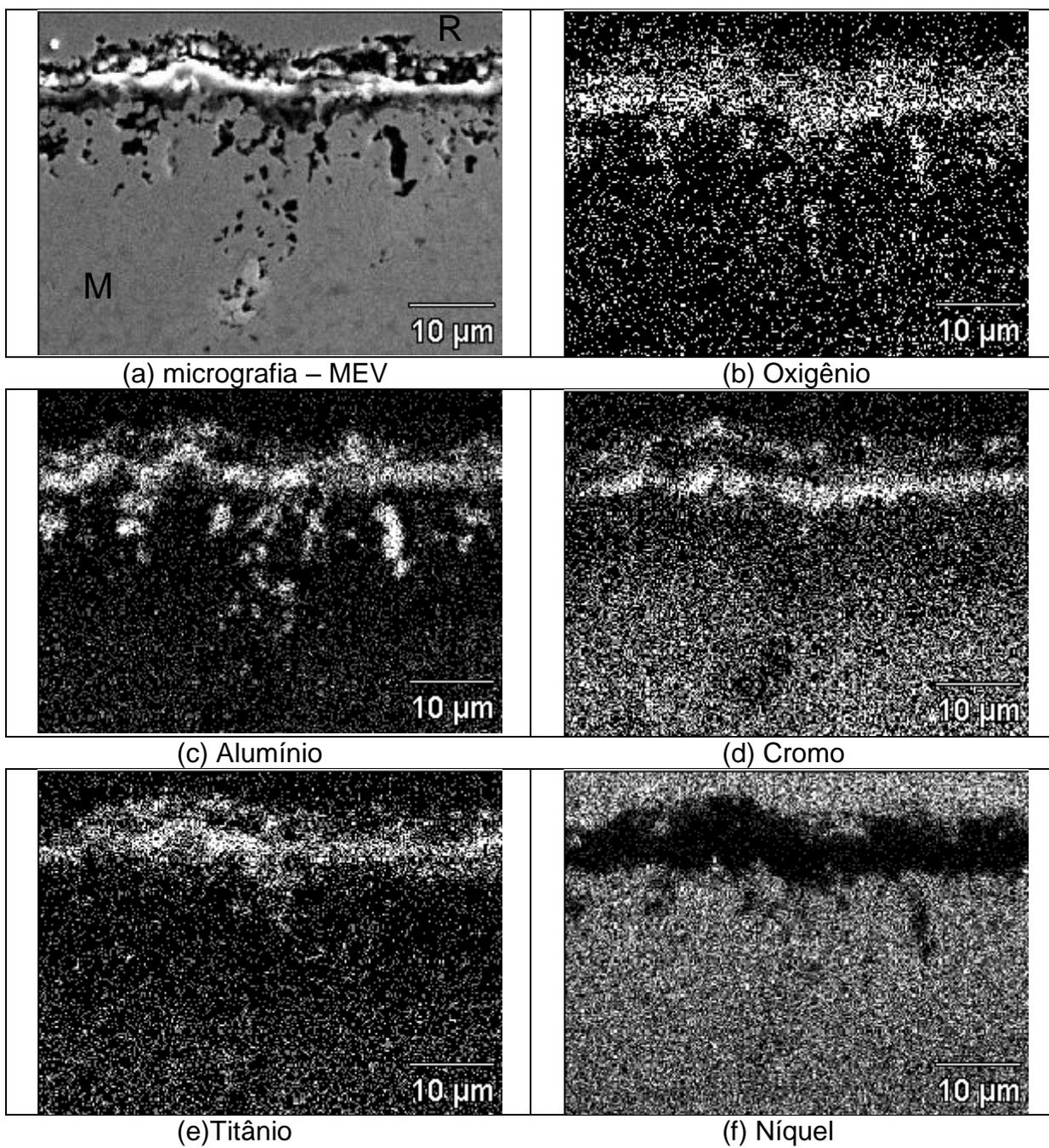


Figura 96 – (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão da cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise de área (quadro branco); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (quadro branco).

As análises por EDS/MEV da seção transversal da liga IN738LC são mostradas na Figura 97 (região 1). Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV) da seção transversal dessa liga indicam a presença de oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti), cobalto (Co), silício (Si) e cálcio (Ca)¹³. Não foi verificada uma maior concentração de enxofre nesta região.

A identificação de silício nessa liga seria problema do ajuste do equipamento EDS/MEV, já que a energia do Si ($K\alpha = 1,74$ keV) é aproximadamente igual às energias do tântalo ($M\alpha = 1,71$ keV) e do tungstênio ($M\alpha = 1,77$ keV) como pode ser visto no anexo B. Os resultados apresentados na Figura 97 revelam uma camada externa irregular possuindo titânio, oxigênio, cromo e o alumínio de aproximadamente 20 μm . A concentração de regiões preferenciais de alguns elementos está em aproximadamente 25 μm de profundidade.

¹³ Com a finalidade de melhorar a qualidade da imagem na tese, foi feita uma inversão da cor na Figura 97(h) e (i).



Continua

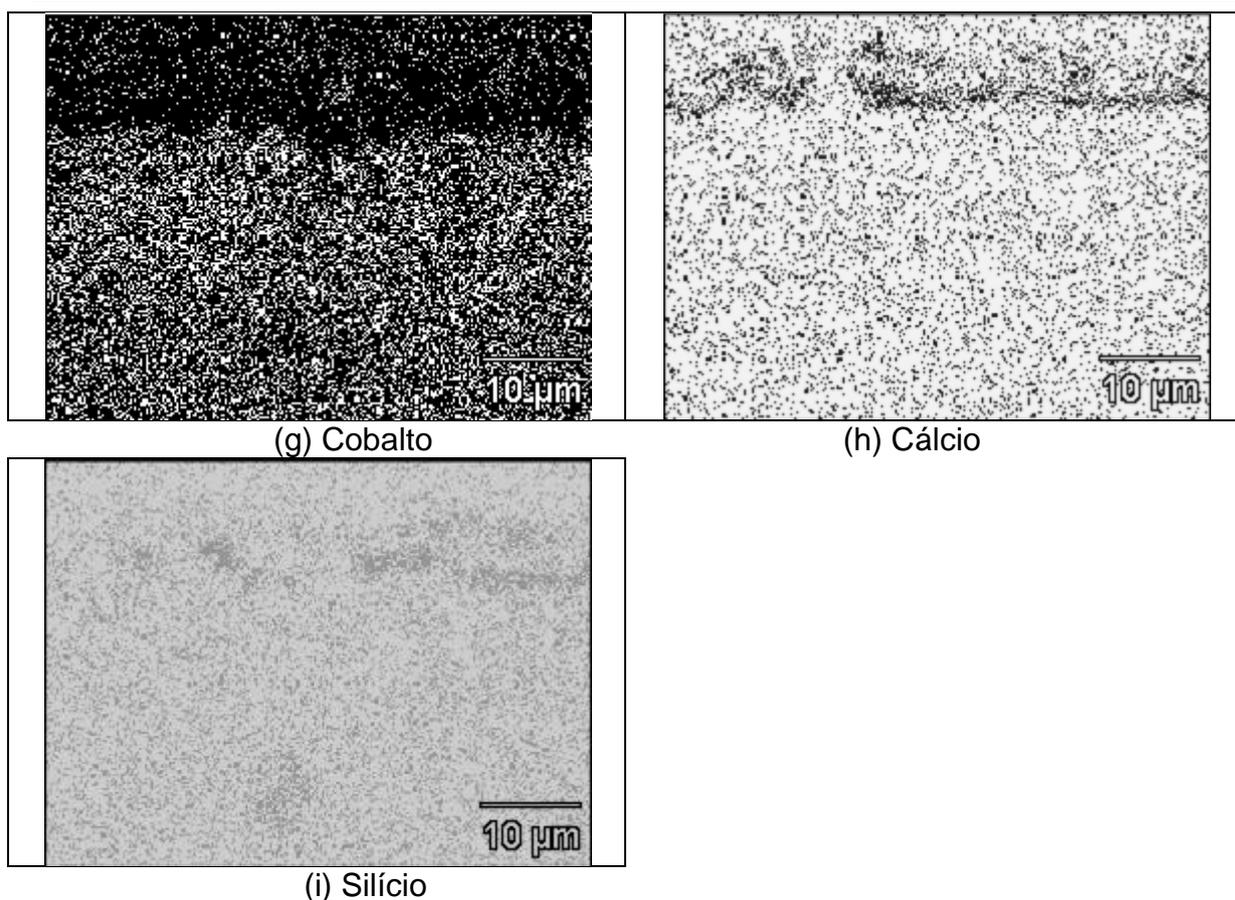


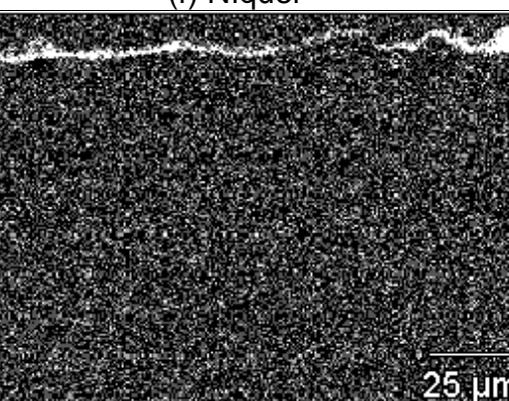
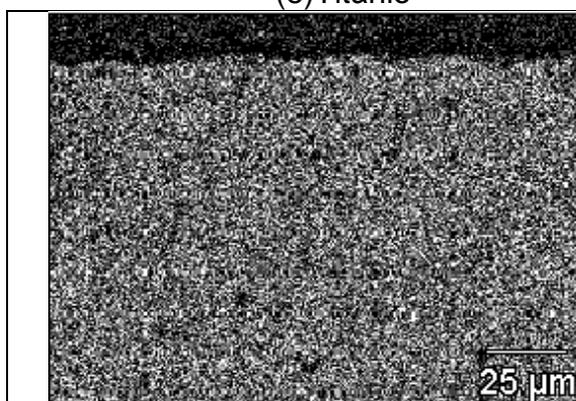
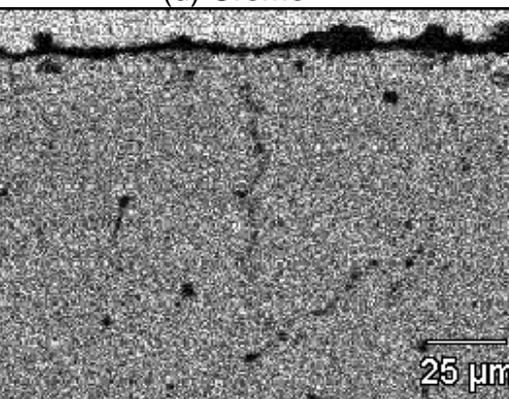
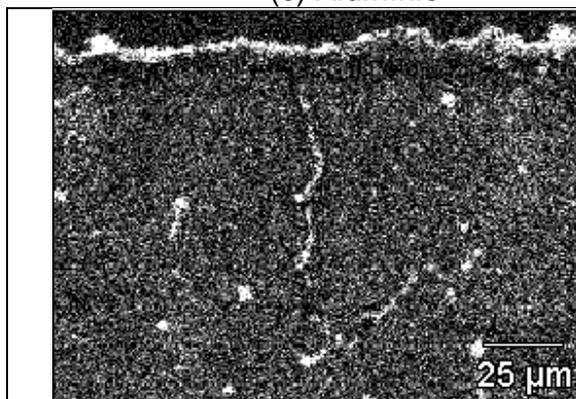
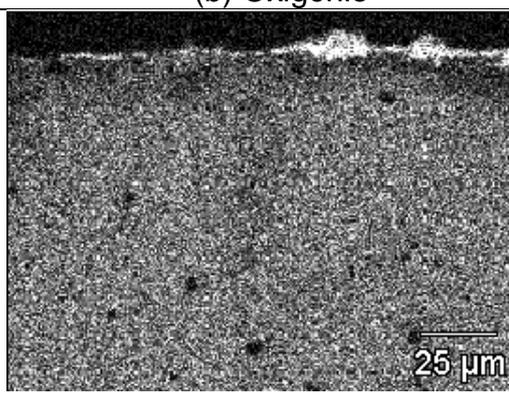
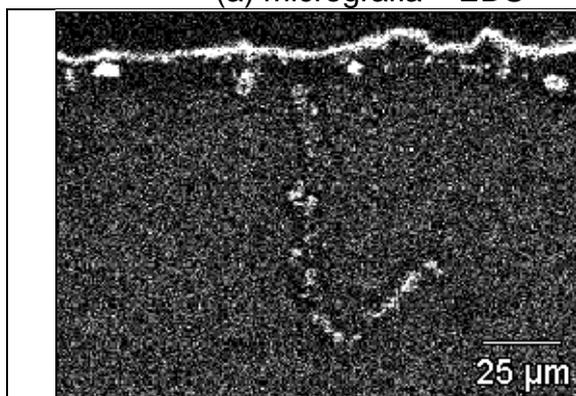
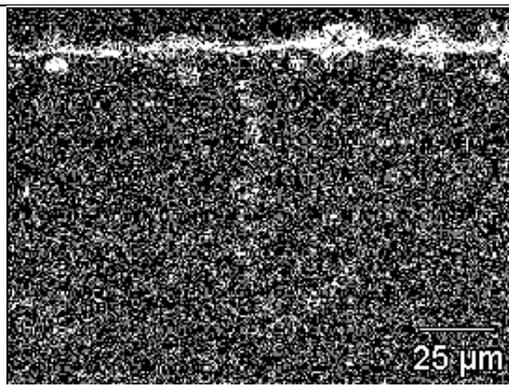
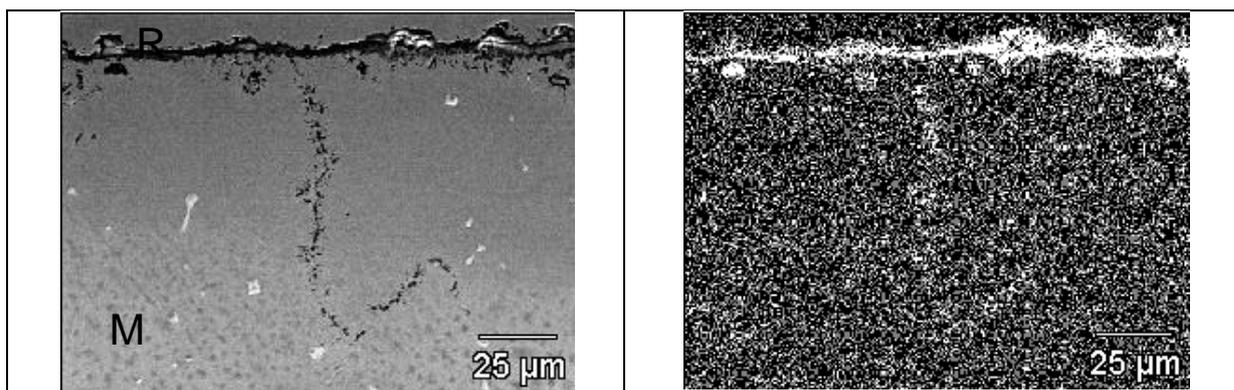
Figura 97 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co, (h) Ca e (i) Si.

As análises por EDS/MEV de outra região (região 2) da seção transversal da liga IN738LC são mostrada na Figura 98. Os mapas de distribuição dos elementos indicam a presença de oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti), níquel (Ni), cobalto (Co) e cálcio (Ca) e silício (Si). A presença de silício nessa liga seria problema de calibração do detector de EDS do MEV, como já foi comentado na figura anterior da região 1. A Figura 98 (i) confirma o erro, já que a energia do Si ($K\alpha= 1,74$ keV) é aproximadamente igual à energia do tântalo ($M\alpha= 1,71$ keV); seria então a formação de carboneto tipo TaC, como reportado por Liz (1988) na liga IN738LC.

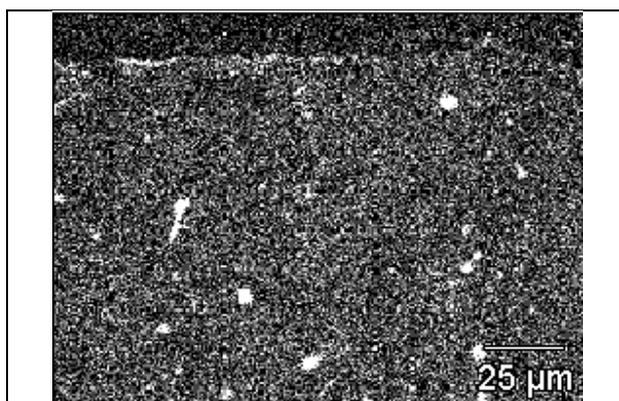
Também, na Figura 98, foi observada a formação de uma camada externa de óxidos de alumínio, titânio e cromo com uma profundidade de aproximadamente 60 µm. Neste sentido, fica claro que existe uma difusão de átomos de oxigênio na liga formando os óxidos. Este tipo de formação de óxidos de alumínio e titânio causa

empobrecimentos da matriz nas regiões próximas ao contorno e pode reduzir a capacidade de suportar carga.

Por outro lado, a presença de cálcio mostrada na Figura 98(h) e um indicativo da presença de cinza na superfície da liga. Observando a Figura 98(e) e (i), podemos deduzir a presença de carbonetos de titânio e tântalo.



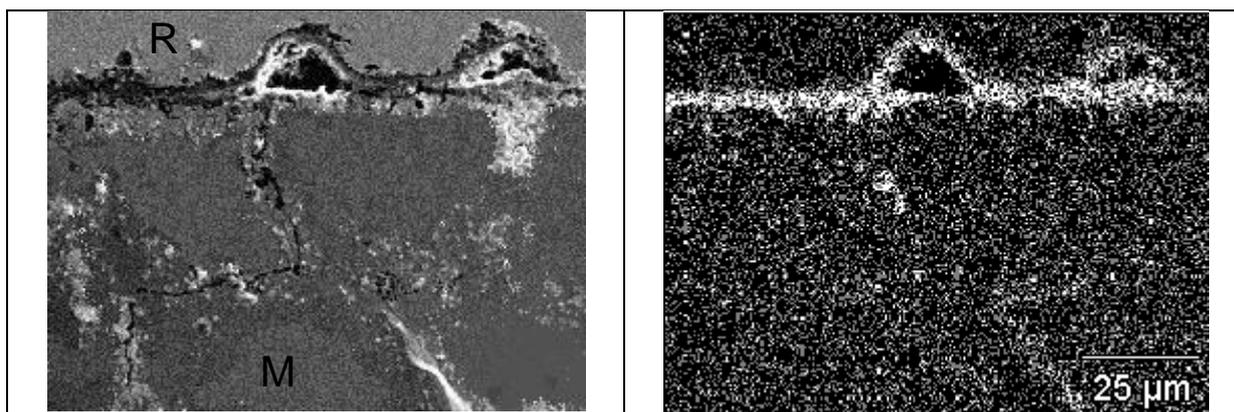
Continua



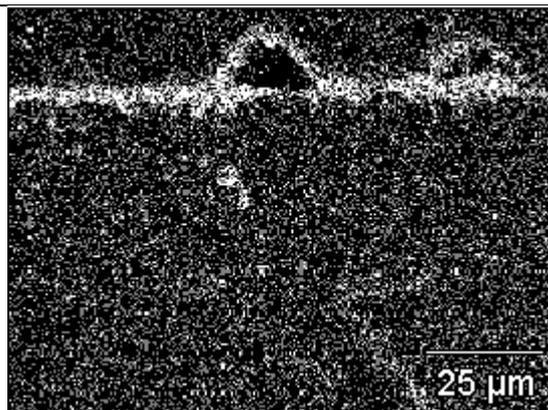
(i) Silício

Figura 98 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co, (h) Ca e (i) Si.

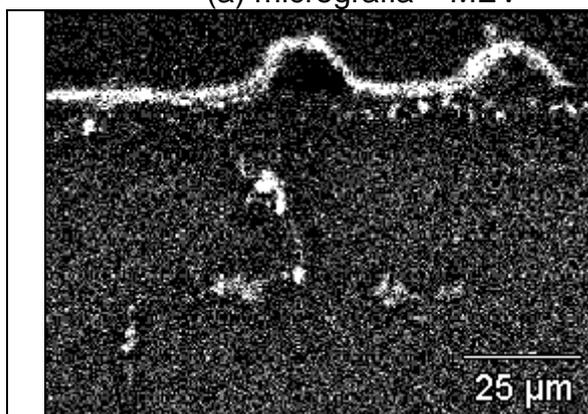
As análises por EDS/MEV da seção transversal da liga IN738LC (região 3) são mostradas na Figura 99. Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), indicam o mesmo padrão já encontrado para as regiões 1 e 2. Também, a presença de cálcio como observada nas regiões 1 e 2, estaria relacionada com a cinza LONK.



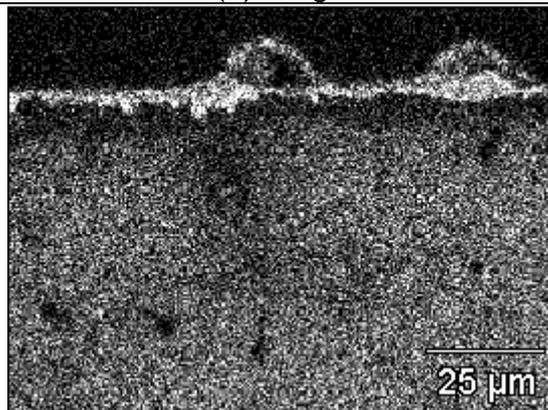
(a) micrografia – MEV



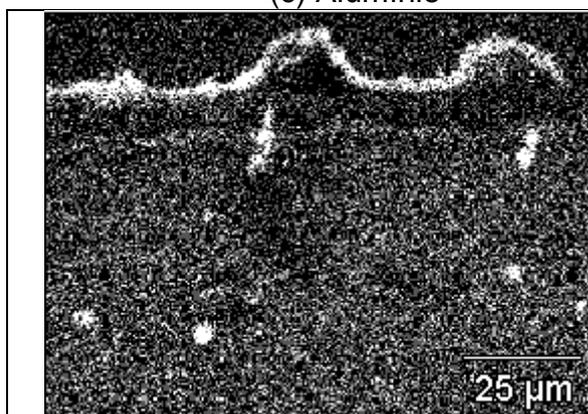
(b) Oxigênio



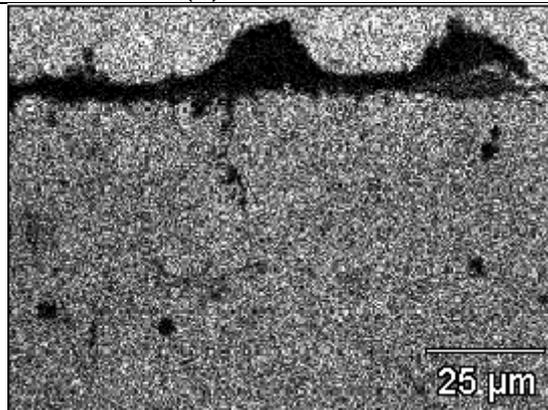
(c) Alumínio



(d) Cromo



(e) Titânio



(f) Níquel

Continua

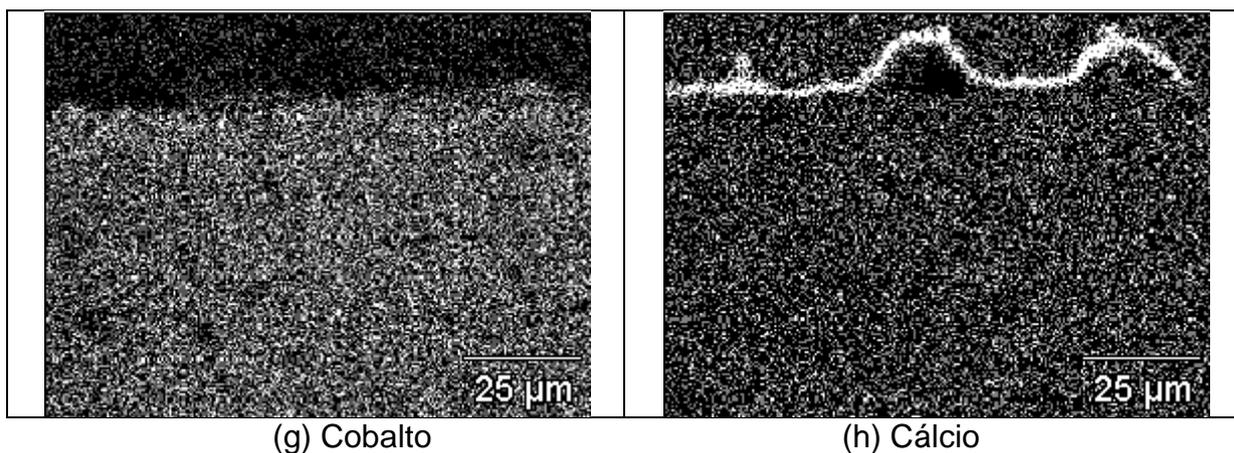
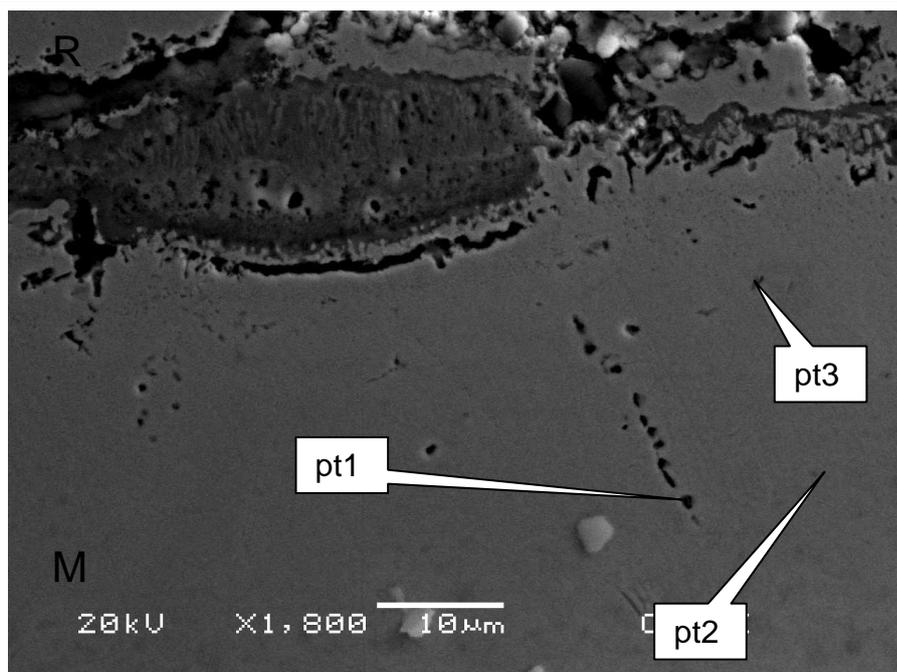
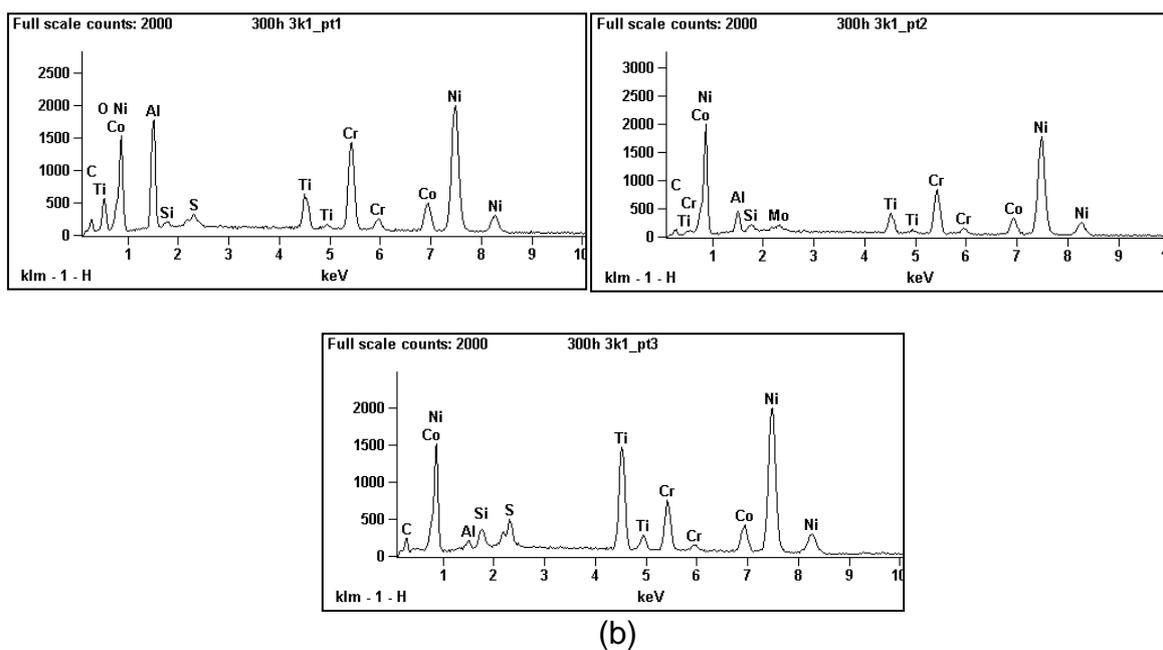


Figura 99 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 3) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) Ca.

A Figura 100(b) apresenta os espectros por EDS de três pontos, sendo uma região com alta concentração de alumínio o ponto pt1, a matriz o ponto pt2 e outro chamado de ponto pt3 na qual é observada uma concentração localizada de enxofre.



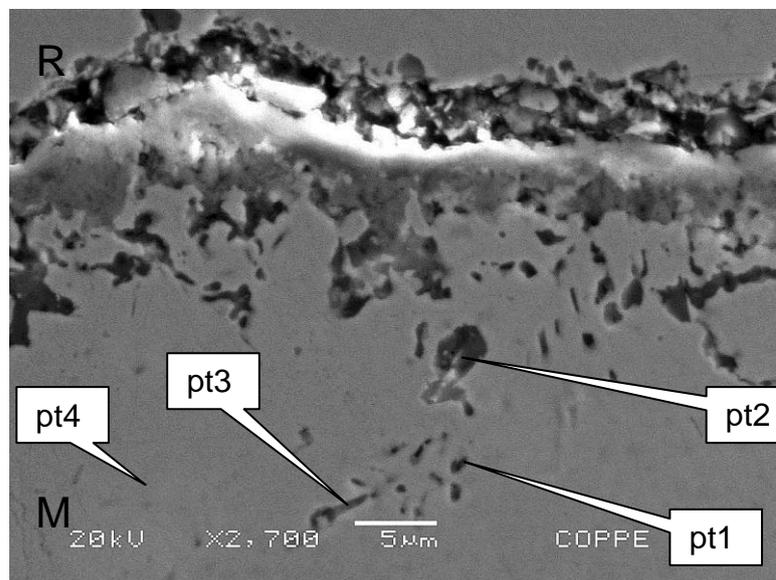
(a) Micrografia



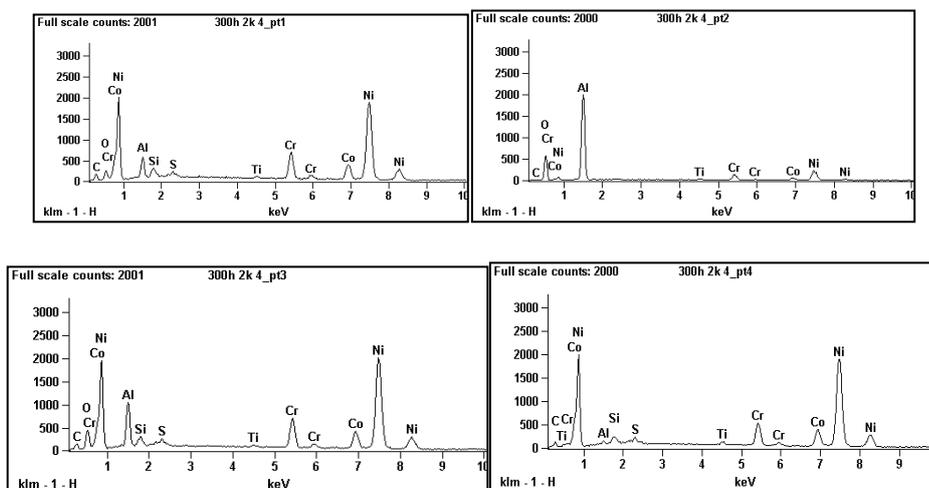
(b)

Figura 100 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1, pt2, pt3); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1, pt2, pt3).

Na Figura 101 é observada a presença de enxofre nos pontos pt1, pt3 e pt4, abaixo da camada de óxido, como também a formação de regiões internas de alumínio, provavelmente na forma de óxido.



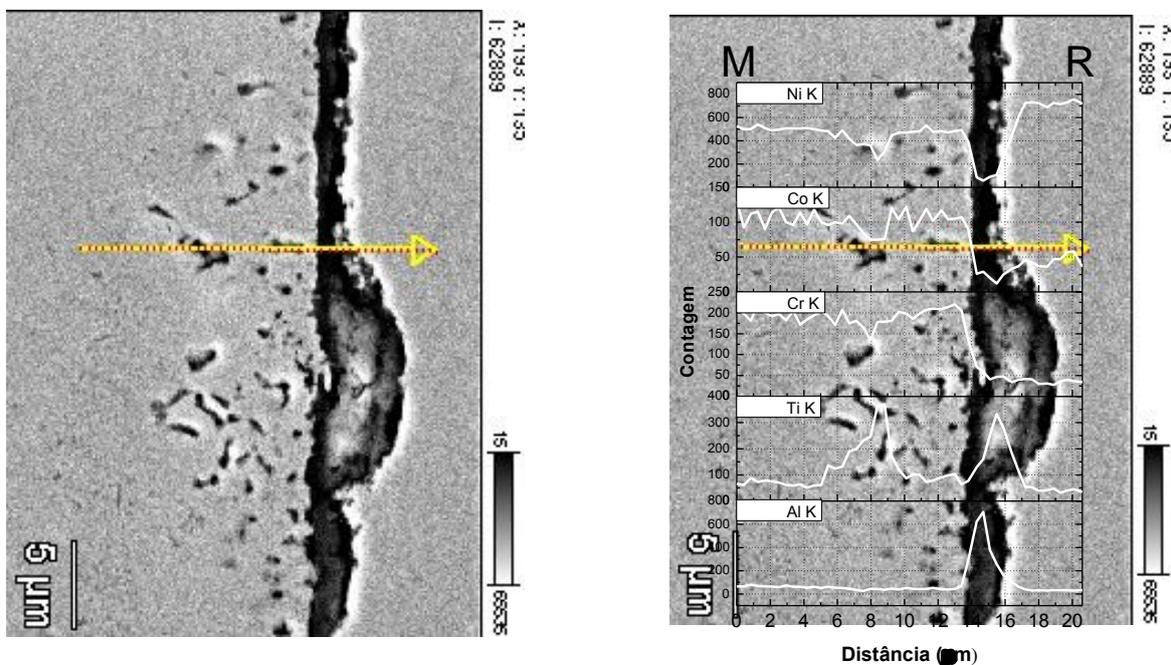
(a) Micrografia



(b)

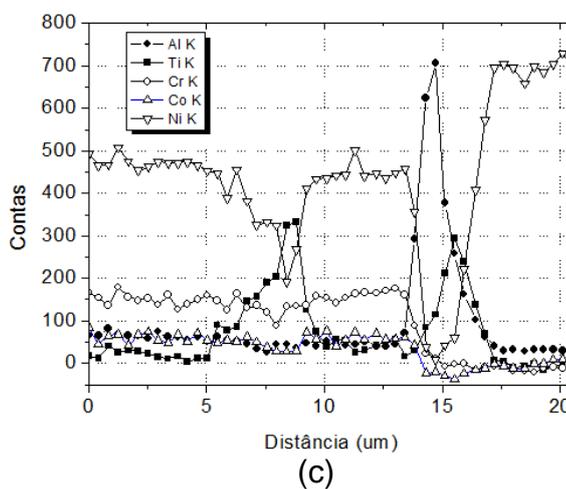
Figura 101 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1, pt2, pt3 e pt4); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1, pt2, pt3 e pt4).

A Figura 102 apresenta a análise em linha por EDS da seção transversal da liga IN738LC, onde pode-se observar a presença de alumínio e titânio na camada superior, e a presença interna de titânio em regiões atingindo até 10µm de profundidade, Figura 102(c).



(a) Micrografia MEV.

(b) Análise em linha.



(c)

Figura 102 - a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com a cinza LONK a 900°C, por 300h, mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) curvas de variação de concentração dos elementos: Al, Ti, Cr, Co e Ni e (c) Perfil de profundidade da concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos.

A Figura 103 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiadas em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 300h. Os principais óxidos identificados são: TiO_2 (PDF # 21-1276), NiTiO_3 (PDF # 33-0960) e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF # 32-0150). A presença de cálcio nas Figura 97(h), Figura 98(h) e Figura 99(h), teria origem na cinza LONK, também indicada pela difração de raios X, que mostrou a presença de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

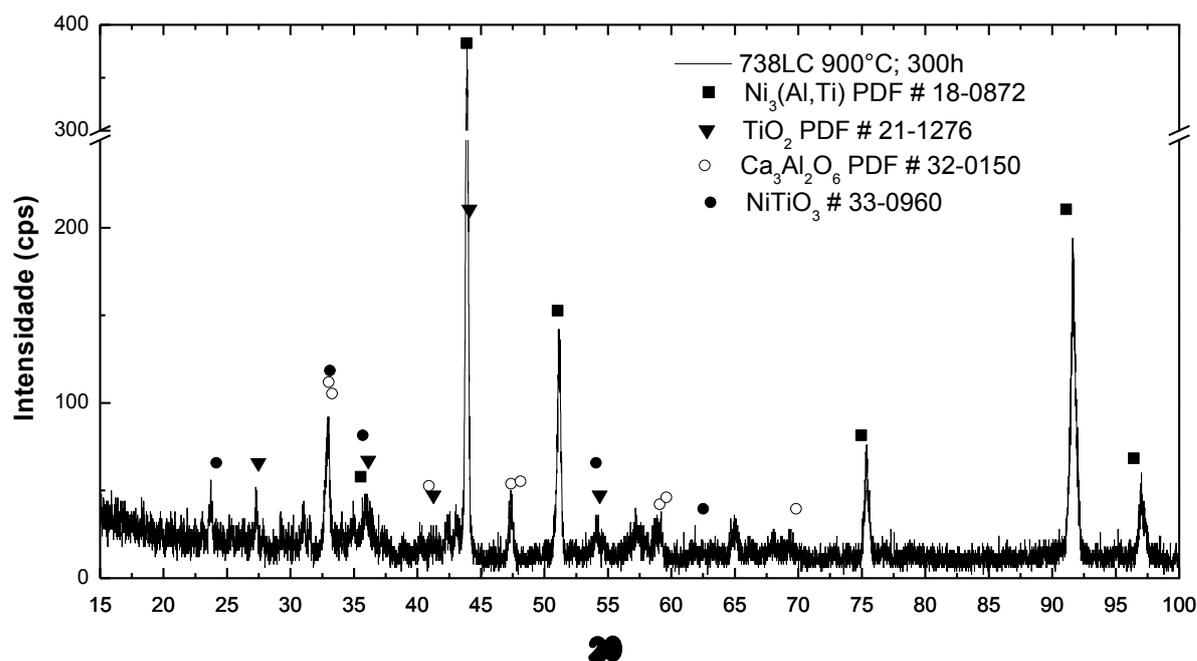
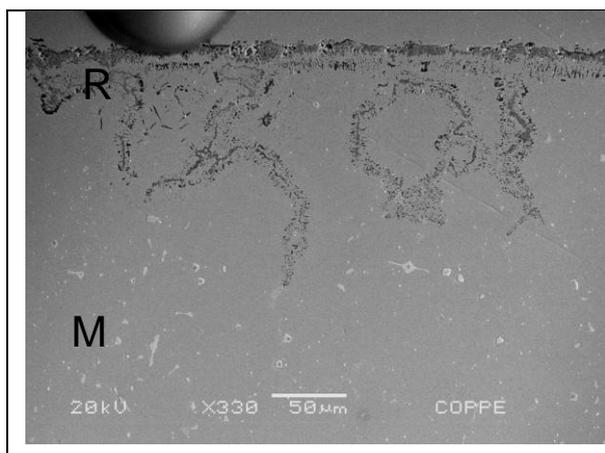


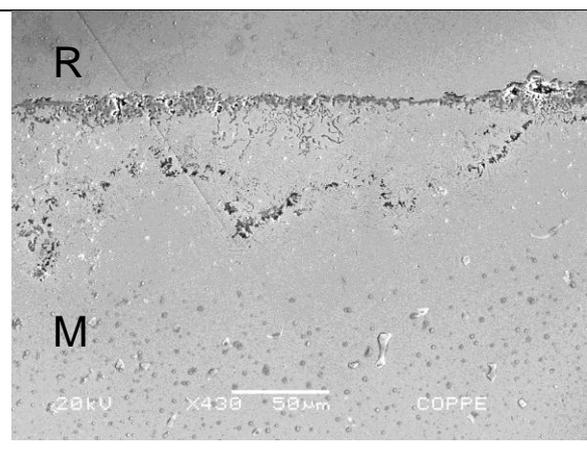
Figura 103 - Difratograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK a 900°C durante 300h.

4.5.3.3.5 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC COM CINZA LONK A 900°C, POR 600 HORAS

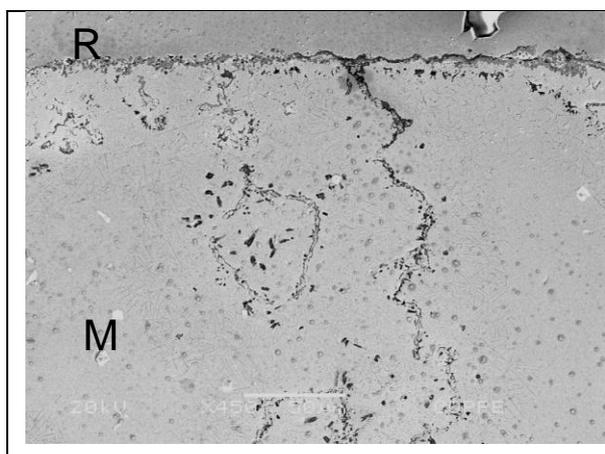
A Figura 104 apresenta micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos da corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 600h. As micrografias apresentadas nessa figura mostram uma camada quase contínua de óxidos na superfície externa e com formação de produtos de corrosão ao longo do contorno de grão que penetra para o interior da liga em aproximadamente 200 μm , indicando um processo severo de oxidação. Também, pode ser observado na Figura 104(h) o avanço para o interior da liga de uma frente de produtos de oxidação logo abaixo da camada externa de óxidos.



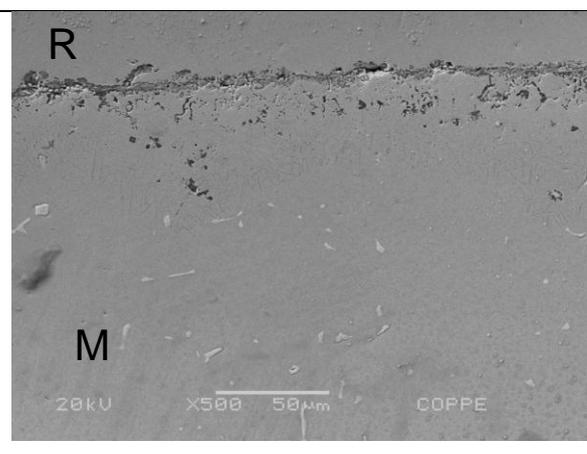
a) 900°C – 600h – IN 738LC – 50µm



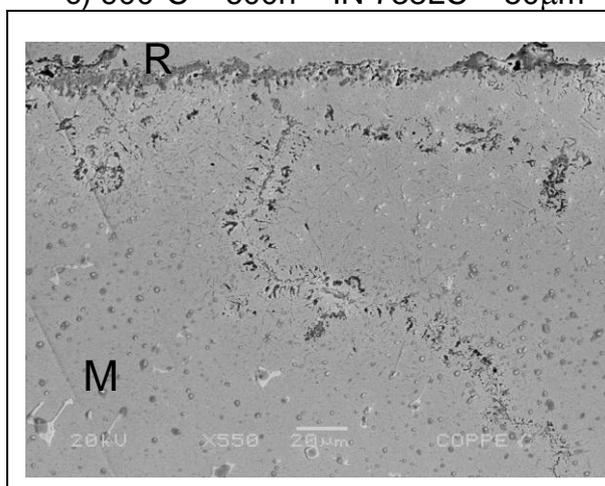
b) 900°C – 600h – IN 738LC – 50µm



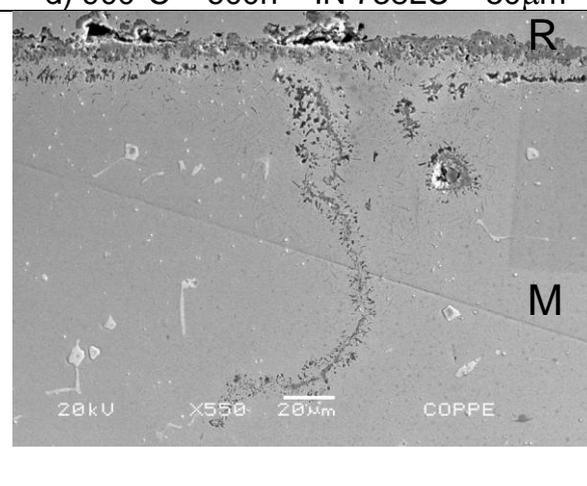
c) 900°C – 600h – IN 738LC – 50µm



d) 900°C – 600h – IN 738LC – 50µm



e) 900°C – 600h – IN 738LC – 20µm



f) 900°C – 600h – IN 738LC – 20µm

continua

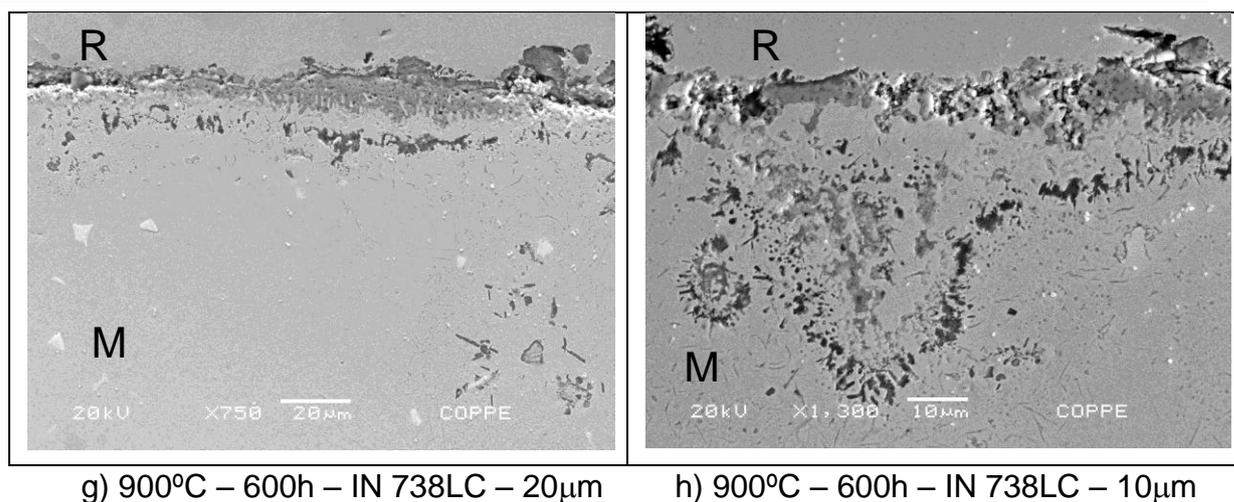


Figura 104 – Micrografias obtidas por MEV mostrando a seção transversal da liga após ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 600h.

A Figura 105 apresenta mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da superfície da liga submetida ao teste de corrosão com cinza LONK, a 900°C por 600h. Os mapas de distribuição indicam a presença de concentrações localizadas de oxigênio(O), alumínio (Al) e possivelmente silício (Si). A presença de silício na superfície da liga estaria associada à composição da cinza LONK.

Os resultados apresentados na Figura 106 (região 1) mostram a formação de uma camada externa contínua de cromo e a presença de regiões contendo alumínio, titânio e cálcio. O mapa de alumínio, Figura 106(c) mostrou uma camada semicontinua de produtos de oxidação situada dentro da matriz, acompanhando a borda. Também, nesta figura (Figura 106) fica evidenciada a formação de produtos de corrosão ricos em alumínio e titânio ao longo de um contorno de grão que penetra para o interior da liga cerca de 100µm. Neste sentido, a formação de óxidos de titânio e alumínio causa um empobrecimento da matriz na região próxima ao contorno de grão, este tipo de comportamento também foi observado para 300h na figura 98(c) e (e).

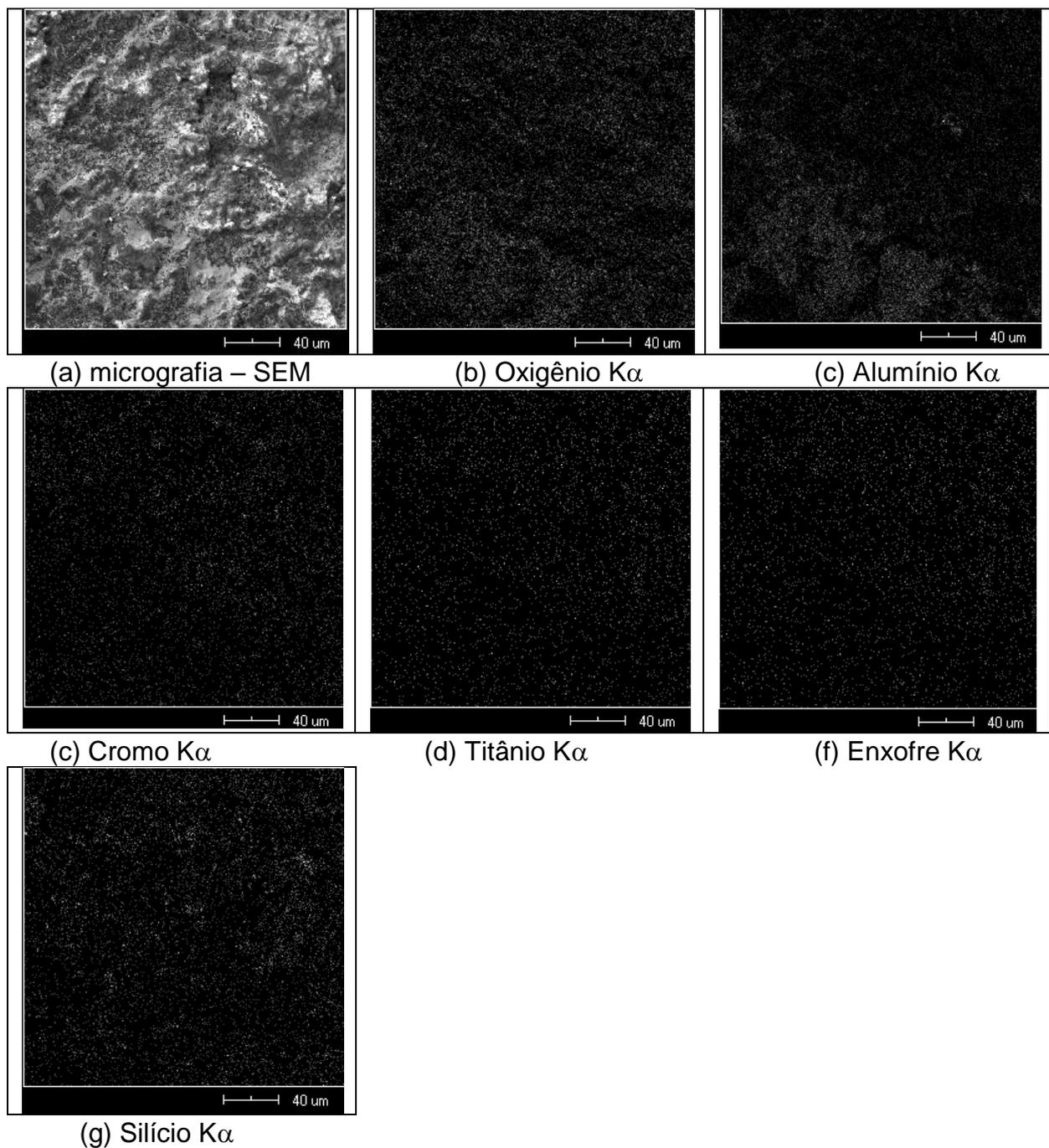


Figura 105 - Micrografia da superfície da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 600h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Co e (i) Si.

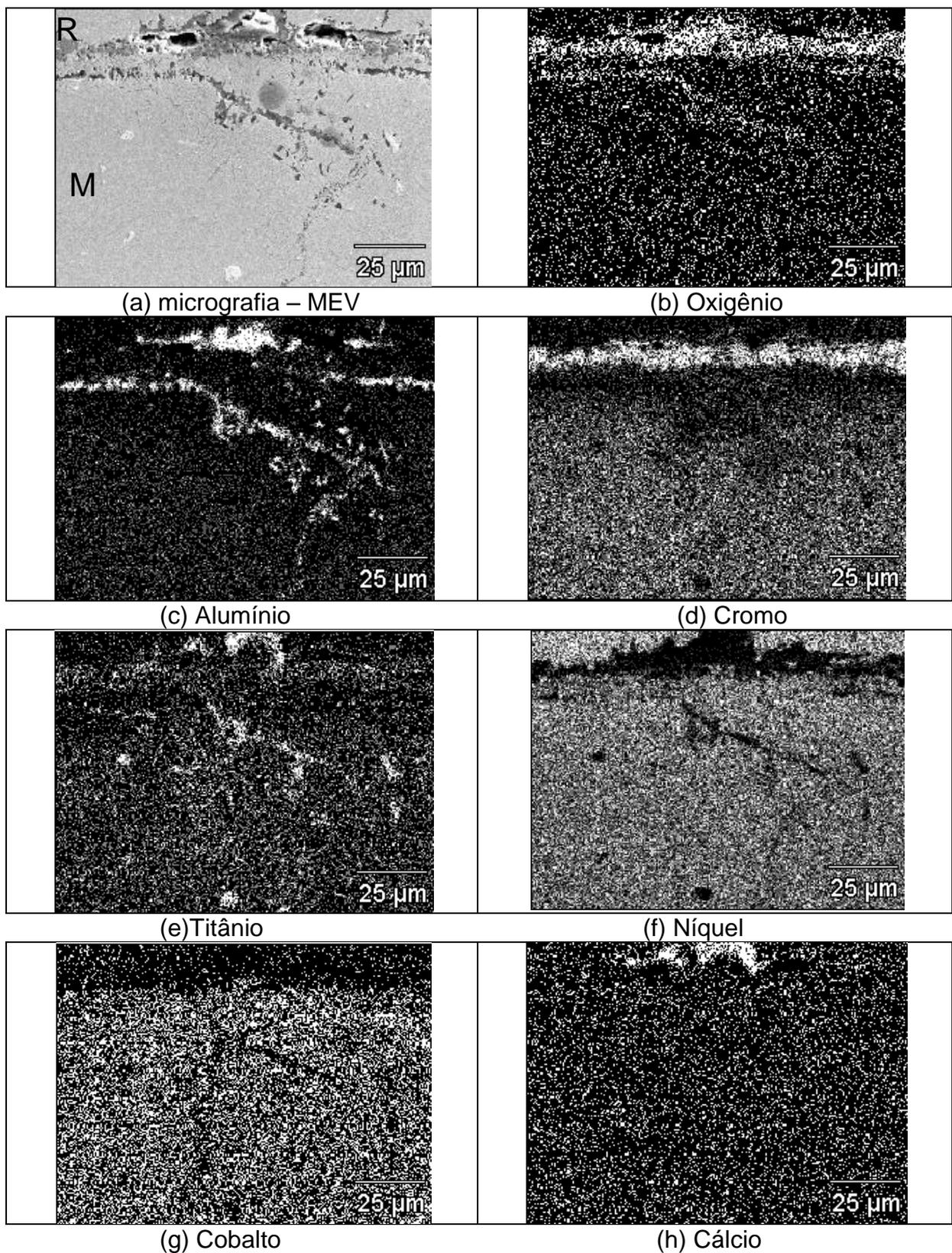


Figura 106 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 600h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) Ca.

A análise por EDS/MEV de outra região (região 2) da seção transversal da IN738LC submetidas às mesmas condições de ensaios que na figura anterior é mostrada na Figura 107. Os mapas de distribuição dos elementos (EDS), indicam aumentos localizados na concentração de oxigênio (O), cromo(Cr), alumínio(Al), titânio(Ti) e cálcio (Ca).

Os resultados de EDS apresentados na Figura 107 mostram a formação de uma camada externa contínua de óxido de cromo e uma região mais interna contendo óxidos de cromo e titânio. Também pode ser observada no exame do mapa de alumínio, Figura 107(c), uma camada quase contínua de óxidos ricos em alumínio inclusive contornando uma partícula de carboneto de titânio, observado na Figura 107(e). A presença de cálcio foi observada apenas em pequenas regiões junto à borda da amostra.

Para investigar a presença de enxofre, foram feitas análises por ponto (EDS/MEV) (Figura 108 e 109). A região examinada na Figura 108 indica, na análise, a possível presença de enxofre, bem como aumento na concentração de alumínio, devido à penetração da oxidação até 50 μ m de profundidade através do contorno de grão, Figura 109.

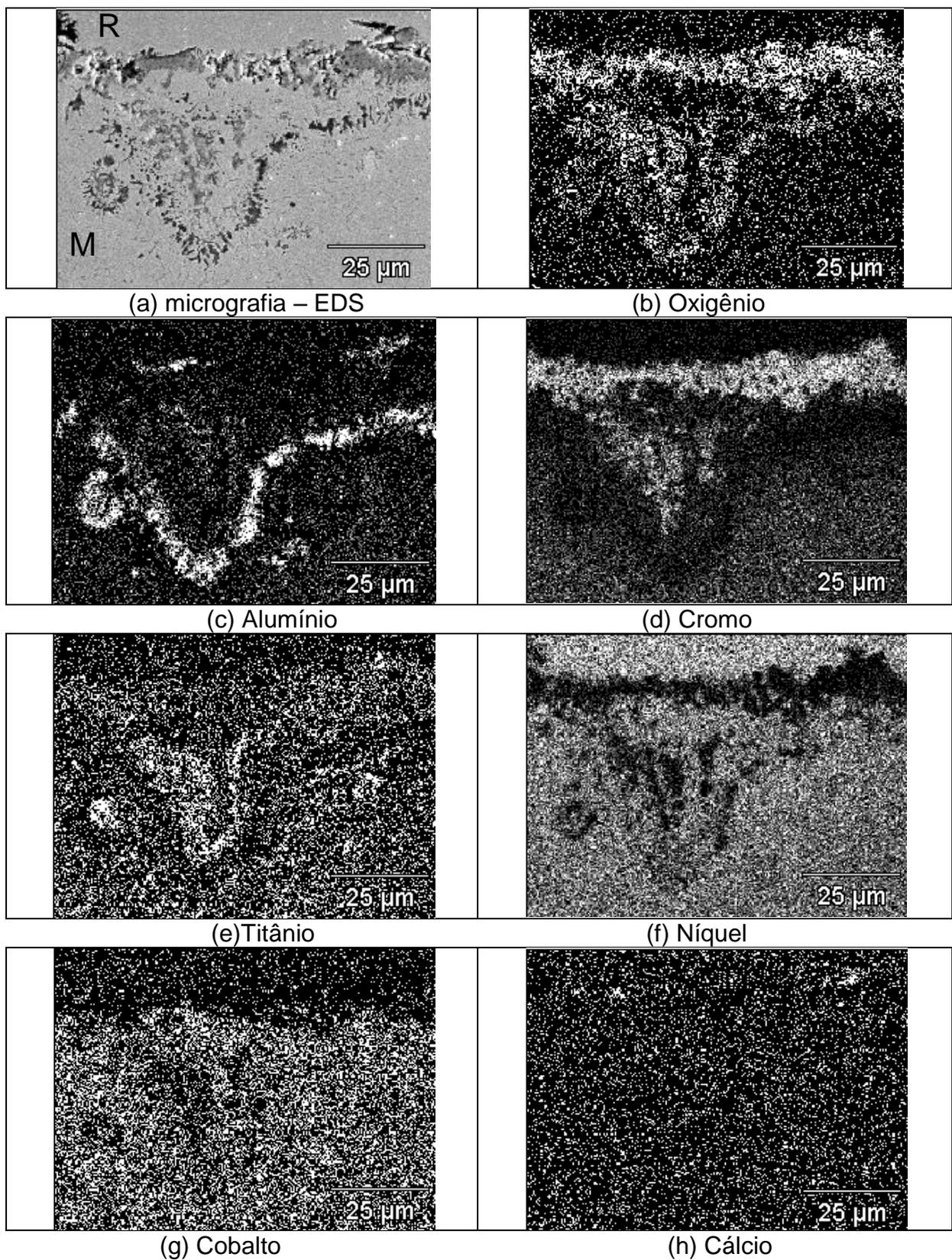


Figura 107 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 600h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) Ca.

romo, intercaladas por uma camada com alta concentração de níquel da matriz austenítica.

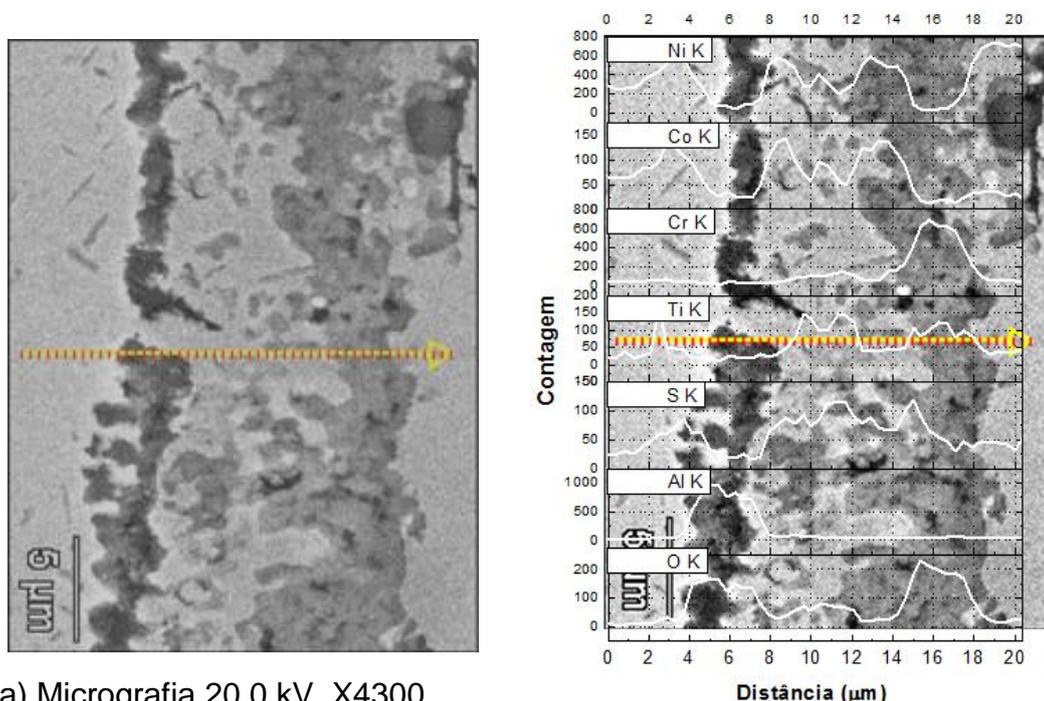


Figura 110 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 600h mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) espectro de energia e (c) curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos: Al, O, S, Ti, Cr, Co, Ni.

A Figura 111 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900° C, por 600h. Os principais óxidos identificados, são TiO_2 (PDF # 21-1276), NiTiO_3 (PDF # 33-0960) e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF # 32-0150), NiCrFeO_4 (PDF # 52-0068), FeCr_2O_4 (PDF # 34-0140), Fe_2O_3 (PDF # 39-1346), CoCr_2O_4 (PDF # 22-1084) e MgCr_2O_4 (PDF # 10-0351). A presença de cálcio nas Figuras 101(h) e 106(h) teria origem na cinza LONK, também indicada pela difração de raios X.

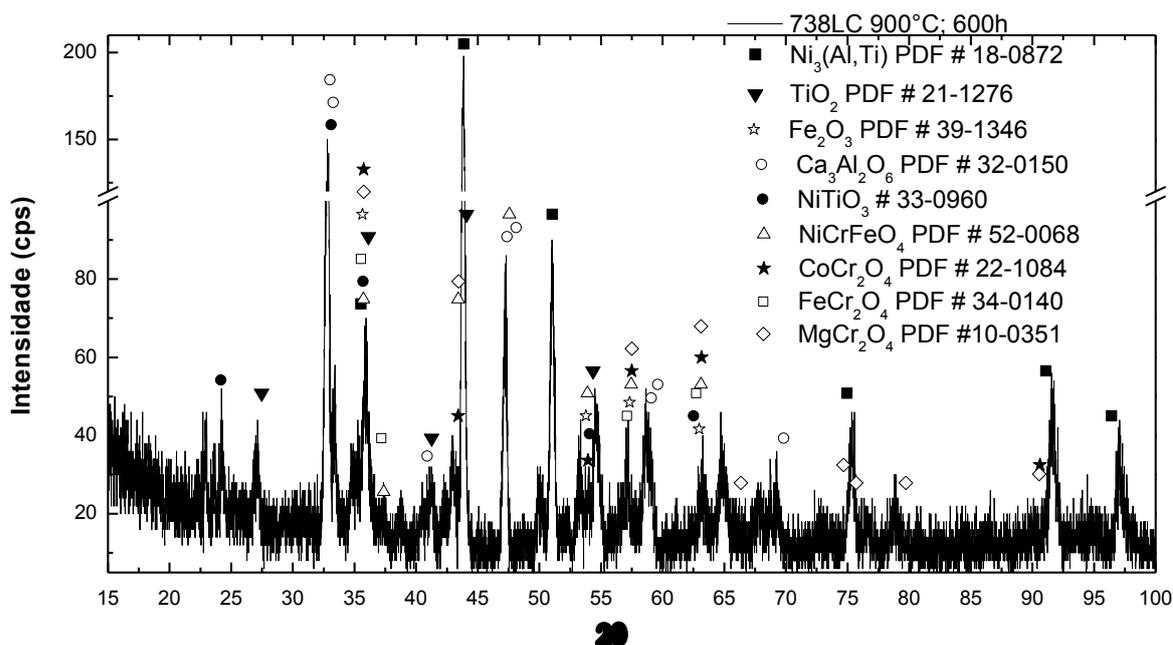


Figura 111 - Difratograma da superfície da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 600h.

4.5.3.3.6 – ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DA SUPERLIGA IN738LC COM CINZA LONK A 900°C, POR 1000 HORAS

A Figura 112 apresenta micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos da corrosão da seção transversal da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900° C, por 1000h. Comparando com 300 e 600h, a região da borda apresenta uma degradação irregularidade para 1000h de ensaio, indicando um processo mais severo de oxidação. A espessura da camada contínua de óxido chega a atingir cerca de 50 μm . Pode se também observa que a penetração da oxidação pode alcançar cerca de 150 μm através dos contornos de grãos com início na borda.

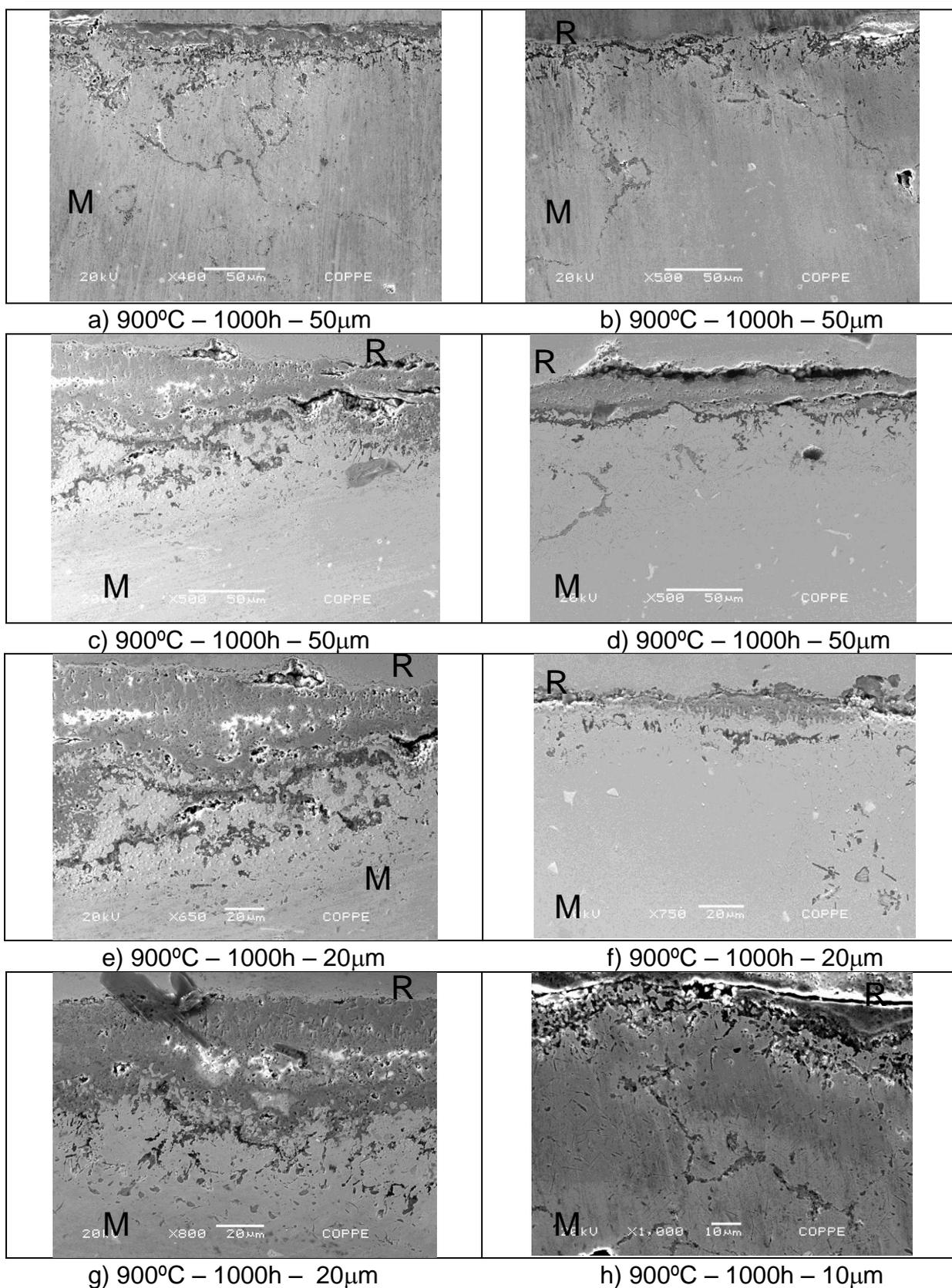


Figura 112 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos gerais dos produtos de corrosão da seção transversal de um dos corpos de prova ensaiado em teste de corrosão a 900°C, por 1000h.

A Figura 113 apresenta mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV) da superfície da liga submetida ao teste de corrosão com recobrimento da cinza LONK, a 900°C por 1000h. Os mapas de distribuição indicam a presença de Oxigênio (O), alumínio (Al), cromo (Cr), titânio (Ti), enxofre (S), cálcio (Ca) e silício (Si); sendo estes três últimos elementos provenientes da cinza LONK.

Os mapas de distribuição de elementos (EDS/MEV) da amostra indicam a formação de camadas estratificadas distintas de óxidos, uma camada externa contínua possivelmente de óxidos de níquel e titânio; e outra mais interna descontínua formando óxido de alumínio. A camada de óxidos é aproximadamente de 25µm. A presença de cálcio na superfície também foi observada.

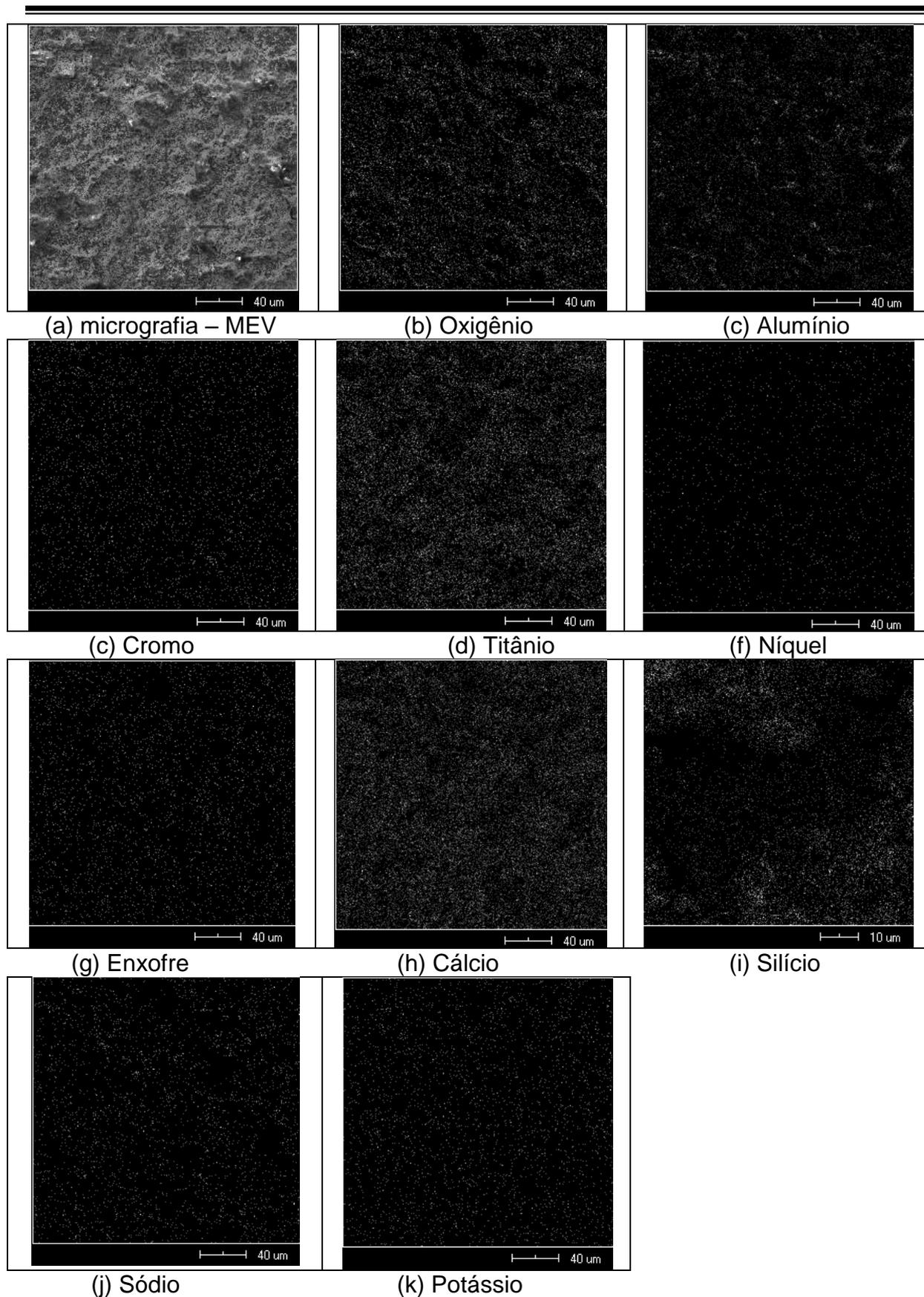
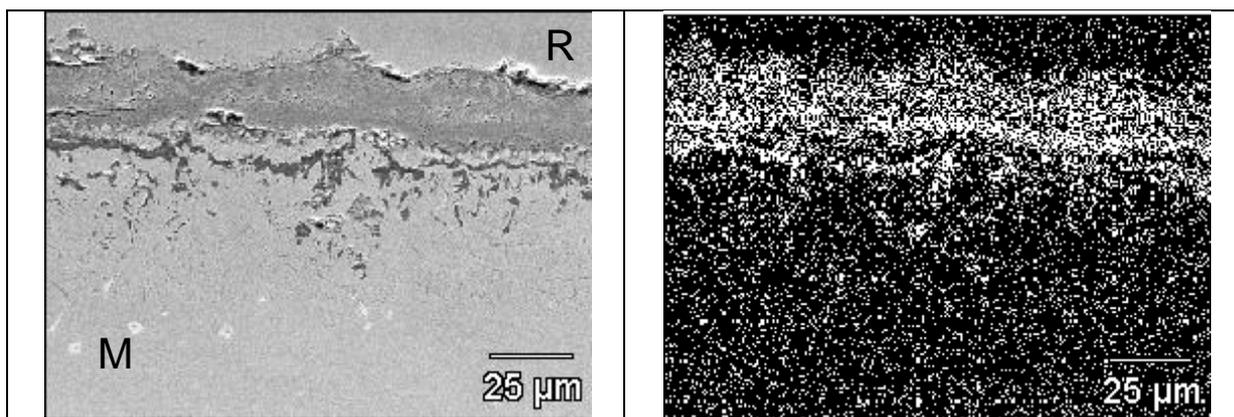
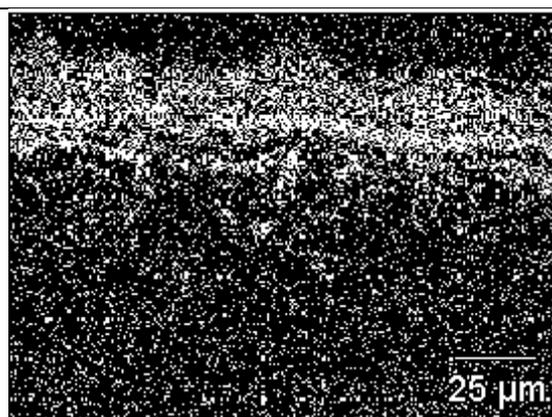


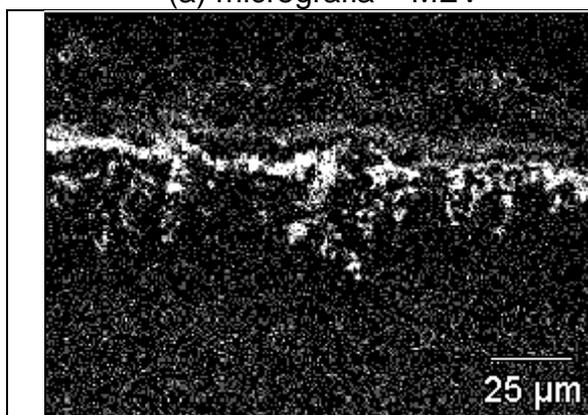
Figura 113 - Micrografia da superfície de um da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h e mapas de distribuição dos elementos (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) S, (h) Ca, (i) Si, (j) Na e (g) K.



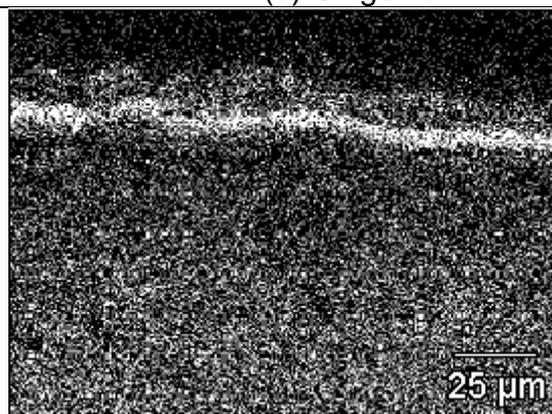
(a) micrografia – MEV



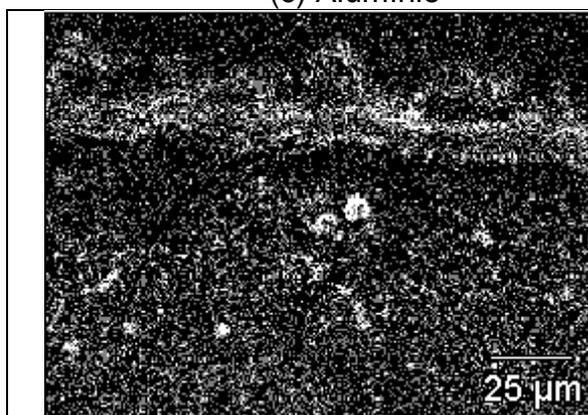
(b) Oxigênio



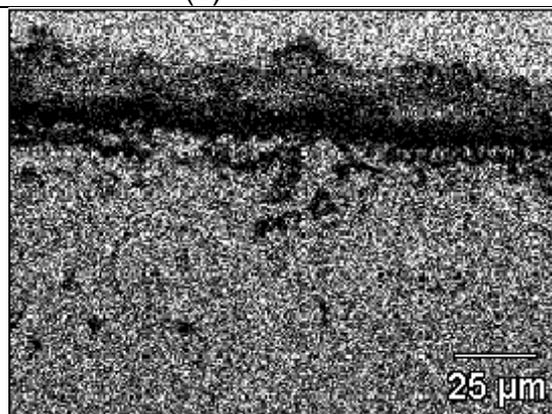
(c) Alumínio



(d) Cromo



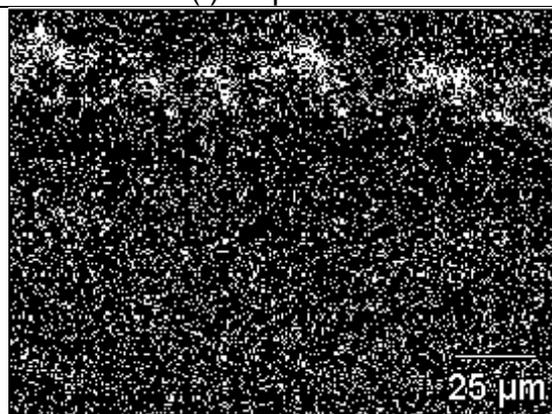
(e) Titânio



(f) Níquel

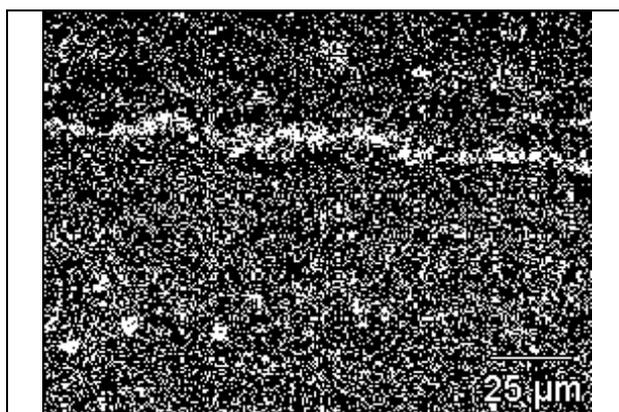


(g) Cobalto



(h) Cálcio

continua



(i) Tântalo

Figura 114 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 1) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co, (h) Ca e (i) Ta.

A análise da mesma região interna embaixo da camada de óxidos da Figura 114, foram feitos mapas de composição por EDS/MEV, indicaram o aumento localizado de concentração de oxigênio (O), alumínio (Al), titânio (Ti). A Figura 115(b) e (c), mostra que foi formado óxido de alumínio. O cromo e cobalto estão presentes na Figura 115(d) e (g) como elemento de liga na Matriz. O titânio na Figura 115(e) está presente em forma de agulhas; este tipo de morfologia segundo Krupp (2000), ocorre pela formação de nitretos de titânio TiN.

A análise por ponto (EDS/MEV) da Figura 115(a) mostrado na figura 116. Verificou a presença de enxofre, titânio e cromo, no entanto, não foi possível caracterizar a presença de nitrogênio que confirmaria a presença de nitreto de titânio na Figura 116.

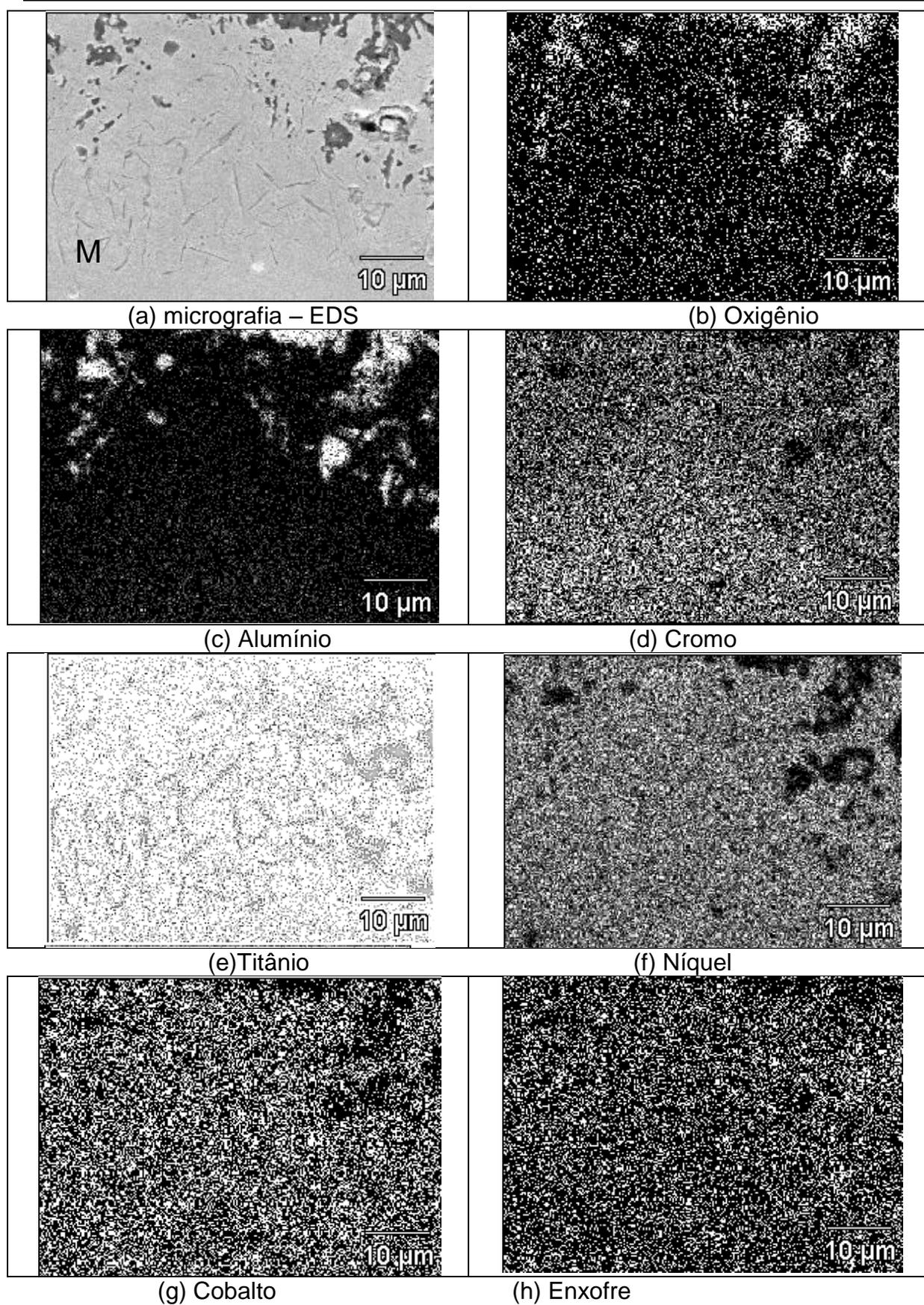
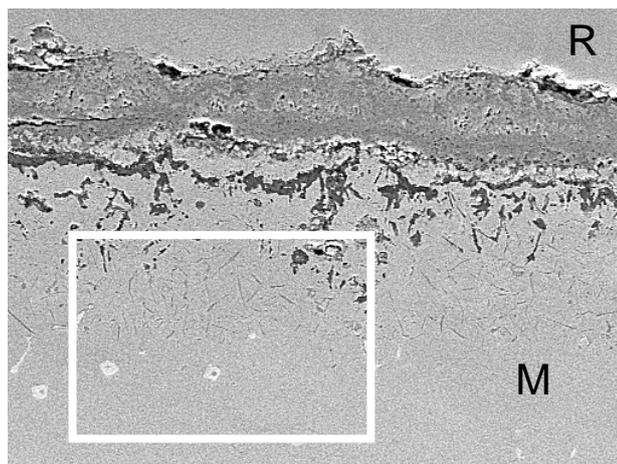
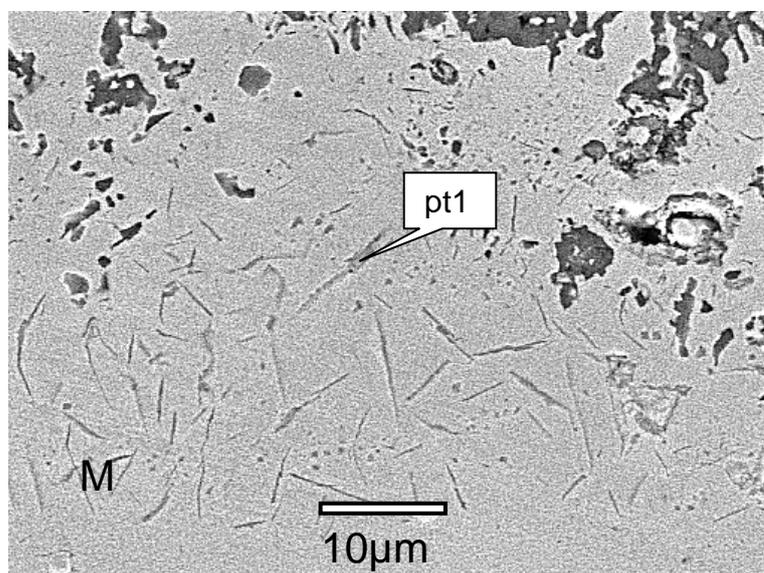


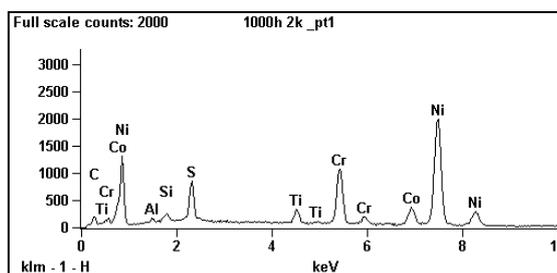
Figura 115 - (a) Micrografia obtida da Figura 116(b); mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.



(a) Micrografia



(b) Região demarcada em (a)



(c)

Figura 116 – (a,b) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1); (c) espectro de energia (20keV), x2000, obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1).

As análises por EDS/MEV de outra região da seção transversal da liga IN738LC são mostradas na Figura 117, (região 2). Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da seção transversal indicam um aumento localizado na concentração de oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti). Estes aumentos estão relacionados com a formação de óxidos destes metais, tendo sido evidenciada a formação de uma camada contínua de óxidos de cromo e titânio, este em menor quantidade; abaixo desta camada encontra-se uma outra camada, semicontínua, de óxido de alumínio. Pode-ser também verificar a formação de óxidos de alumínio e titânio ao longo de um contorno de grão com início na borda da amostra e penetrando mais de 50 μ m para o interior da liga.

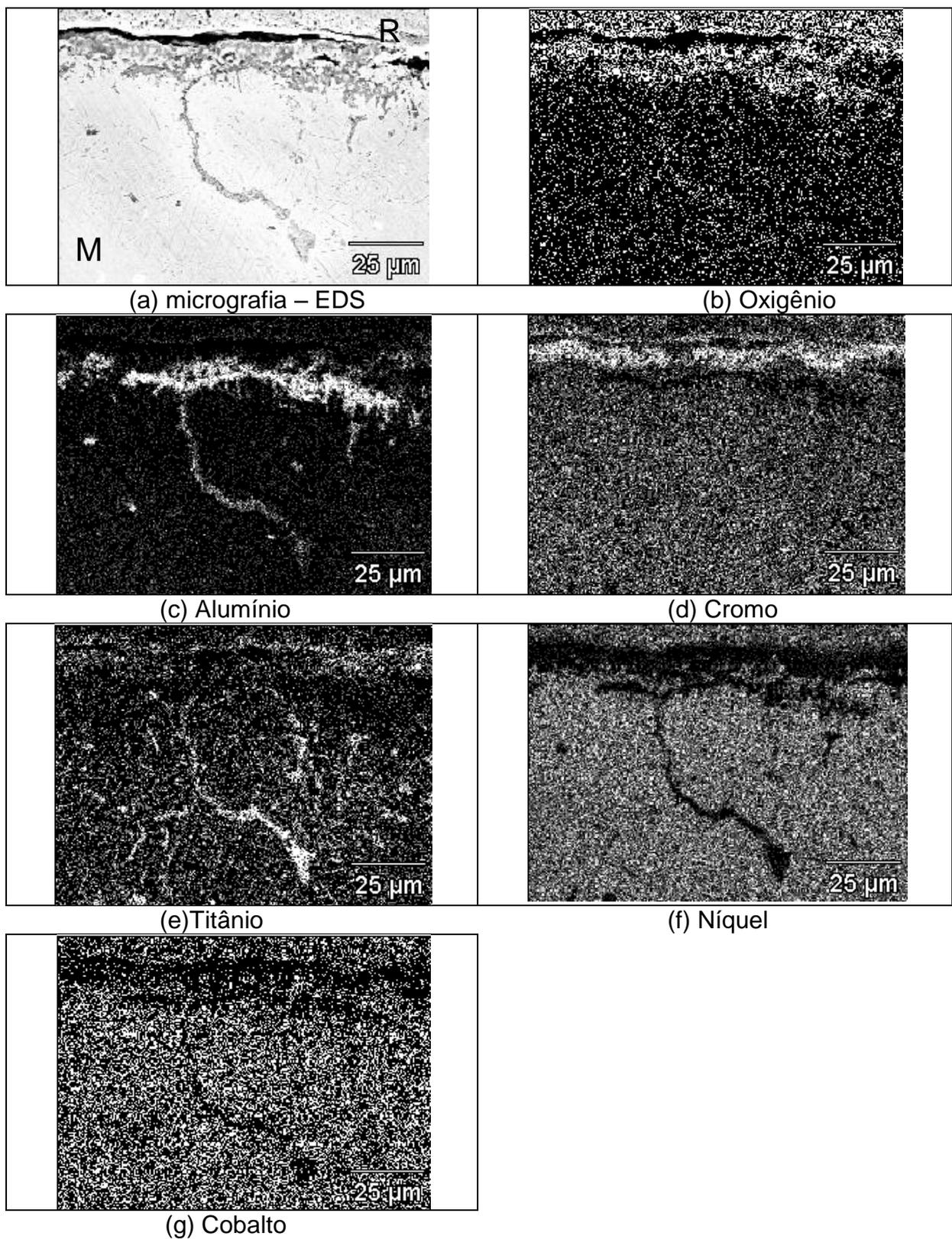


Figura 117 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 2) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni e (g) Co.

Para investigar a presença de enxofre, foram feitas análises por ponto (EDS/MEV) (EDS/MEV), Figura 118. A região examinada na figura indica, na análise, a possível presença de enxofre, bem como aumento na concentração de titânio, possivelmente pela formação de um carboneto ou sulfeto.

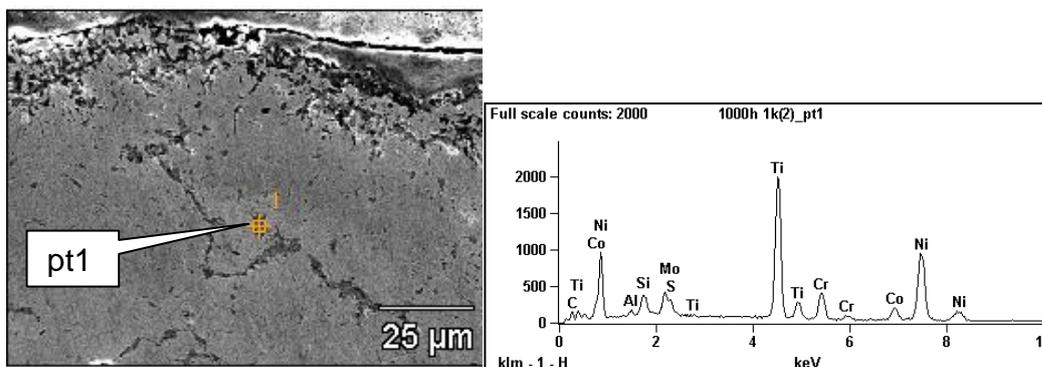


Figura 118-(a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal da IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 1000h, mostrando onde foi realizada a análise pontual (pt1); (b) espectro de energia obtido pela microanálise por dispersão de energia (pt1);

Outra análise de EDS/MEV da seção transversal interna (região 3) é mostrada Figura 119. Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV) indicam a presença localizada de oxigênio (O), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti), cobalto (Co) níquel (Ni) e enxofre (S). Na Figura 119(b) e (d) pode-se observar a formação de óxido de alumínio. Também o mapa mostrou a presença de enxofre (S) na parte interna da liga, Figura 119(h).

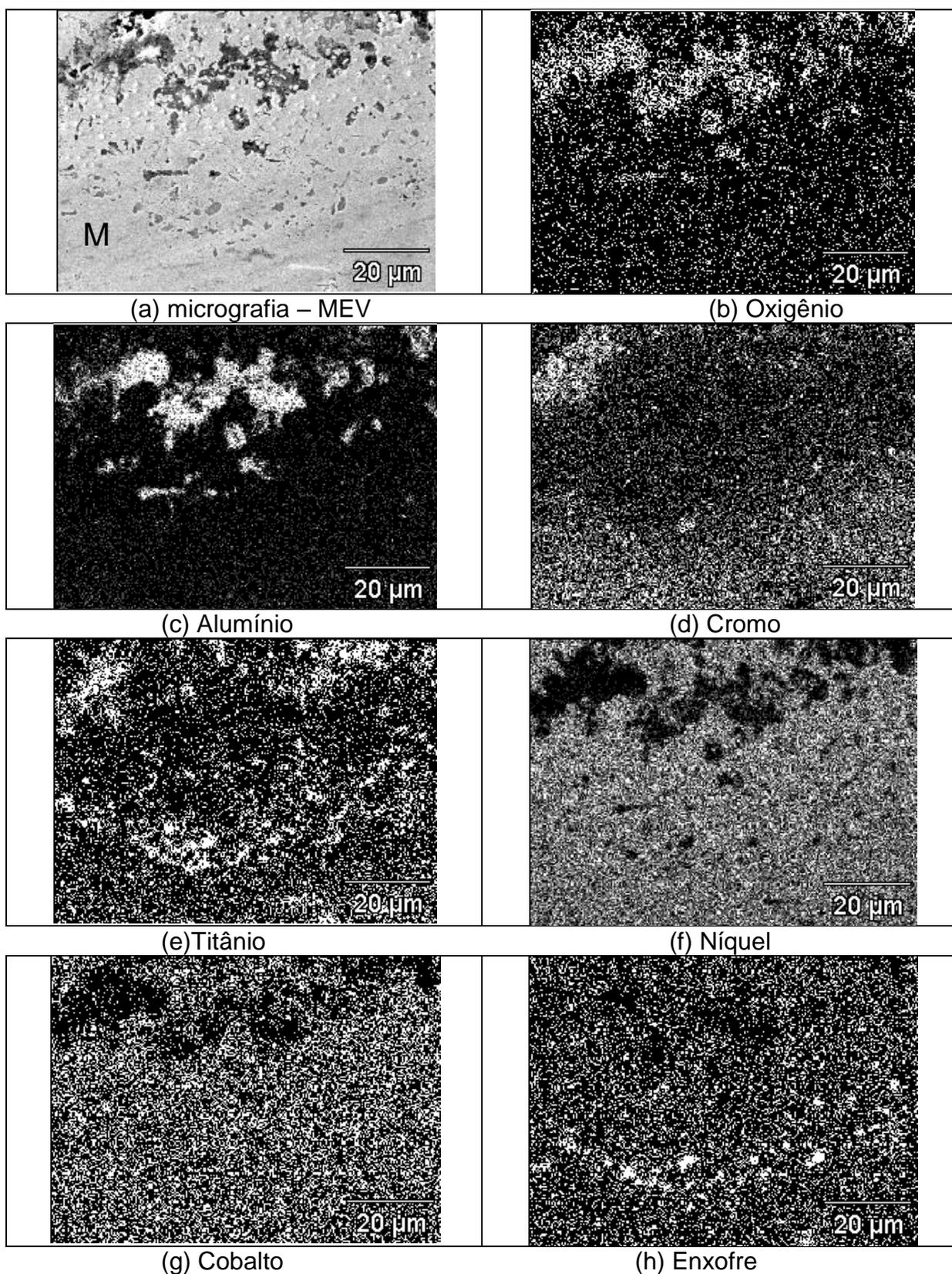
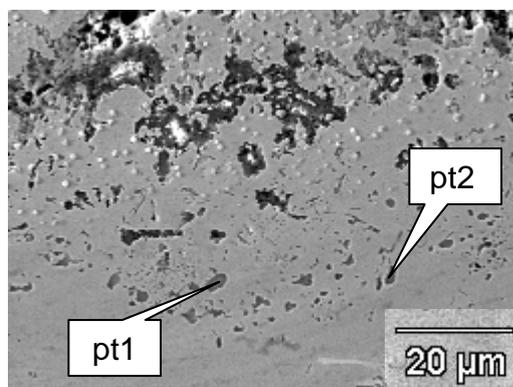
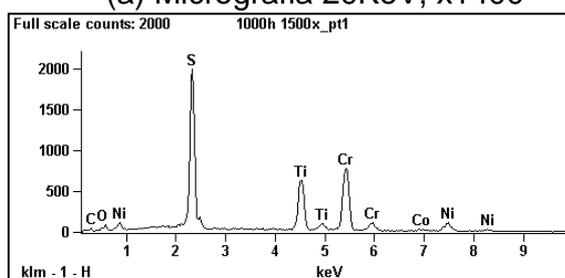


Figura 119 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 3) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co e (h) S.

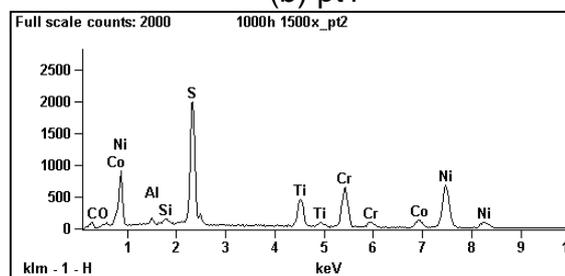
A análise por ponto (EDS/MEV) mostrada na Figura 120 comprovam a presença de enxofre, já mostrado na Figura 119(h), bem como de titânio e cromo, indicando que foram formados sulfetos de cromo e titânio, ampliando a penetração de produtos de corrosão na liga.



(a) Micrografia 20KeV, x1400



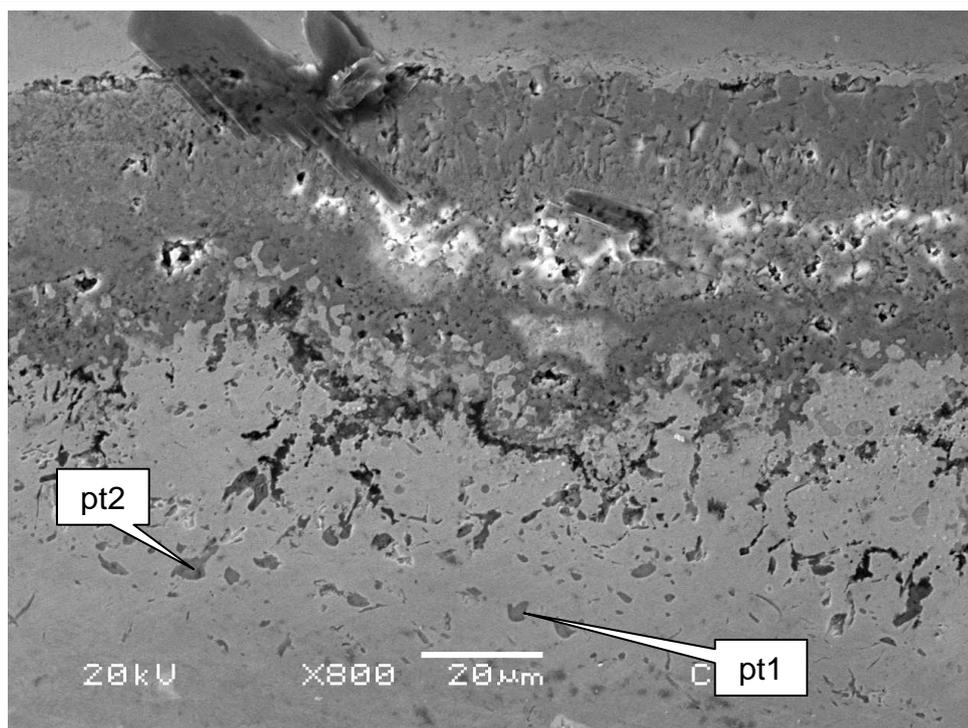
(b) pt1



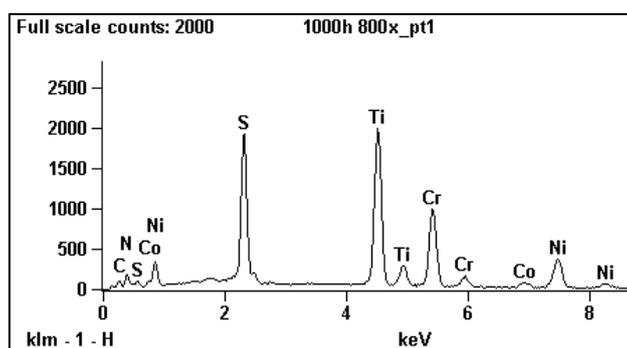
(c) pt2

Figura 120 - (a) Micrografia obtida de uma região interna próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; (b) análise pontual pt1; (c) análise pontual pt2.

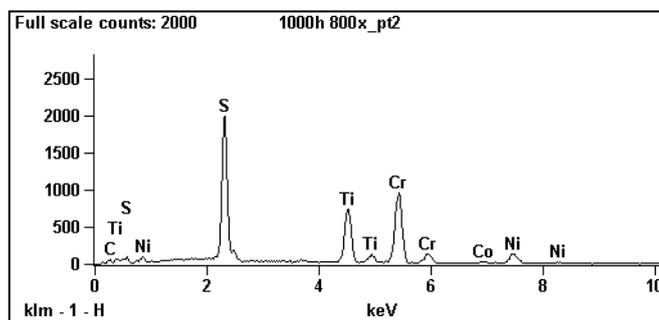
A análise por ponto de uma outra região, Figura 121, confirma a formação de sulfetos em uma profundidade de cerca de 80µm. A espessura da camada de óxido mostrada na Figura 121 é de aproximadamente 45µm. A variação de concentração dos elementos de liga ao longo de uma linha perpendicular à borda pode ser vista na Figura 122.



(a) Micrografia 20KeV, x800

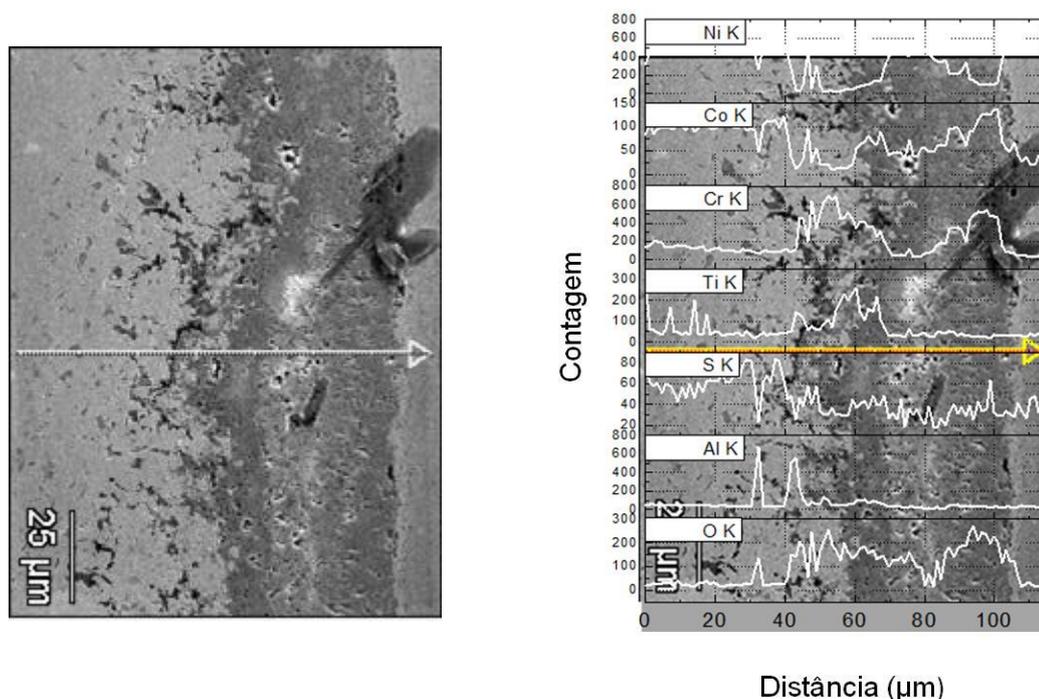


(a) pt1



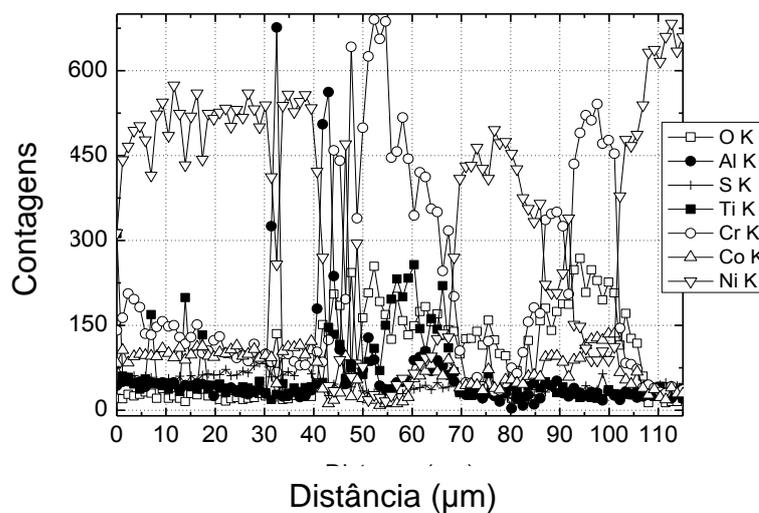
(b) pt2

Figura 121 - (a) Micrografia obtida de uma região interna próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; (b) análise pontual pt1; (c) análise pontual pt2.



(a) Micrografia 20.0 kV, X800

(b) Análise em linha



(c)

Figura 122 - (a) Micrografia obtida de uma região próxima à borda da seção transversal de uma liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h, mostrando onde foi realizada a análise em linha; (b) espectro de energia e; curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos: Al, O, S, Ti, Cr, Co e Ni. (c) Curvas de variação de concentração, ao longo da linha analisada, dos elementos.

A análise por EDS/MEV de outra região, seção transversal interna da liga IN738LC é mostrada na Figura 123, região 4. Os mapas de distribuição dos elementos (EDS/MEV), da seção transversal dessa liga indicam aumento localizado na concentração de oxigênio (O), níquel (Ni), cromo (Cr), alumínio (Al), titânio (Ti) e enxofre (S). Nas Figuras 123(b) e (c) é observada uma camada interna descontínua de óxido de alumínio. O cromo, titânio e cobalto estão em uma camada contínua na superfície formando óxidos; a região mais rica em titânio na superfície está possivelmente associada a um carboneto degradado por oxidação. O mapa também mostrou a presença de enxofre (S) na parte interna da liga aproximadamente a 50µm da superfície.

Em presença de carbonetos primários a camada protetora pode se desprender localmente. Por exemplo, para o carboneto de titânio a taxa em volume molar tem uma relação $(V(\text{TiO}_2) / V(\text{TiC})) = 1,28$, o óxido do carboneto de titânio formado aumenta rapidamente criando tensões na interfase $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, conseqüentemente as tensões podem desprender o óxido protetor, facilitando a entrada de oxigênio e/ou gases formando óxidos internos ou produtos de corrosão Litz (1988).

As análises por ponto (EDS/MEV) mostradas na Figura 124 confirmam que o enxofre na parte interna da liga está associado à formação de sulfetos de cromo e titânio.

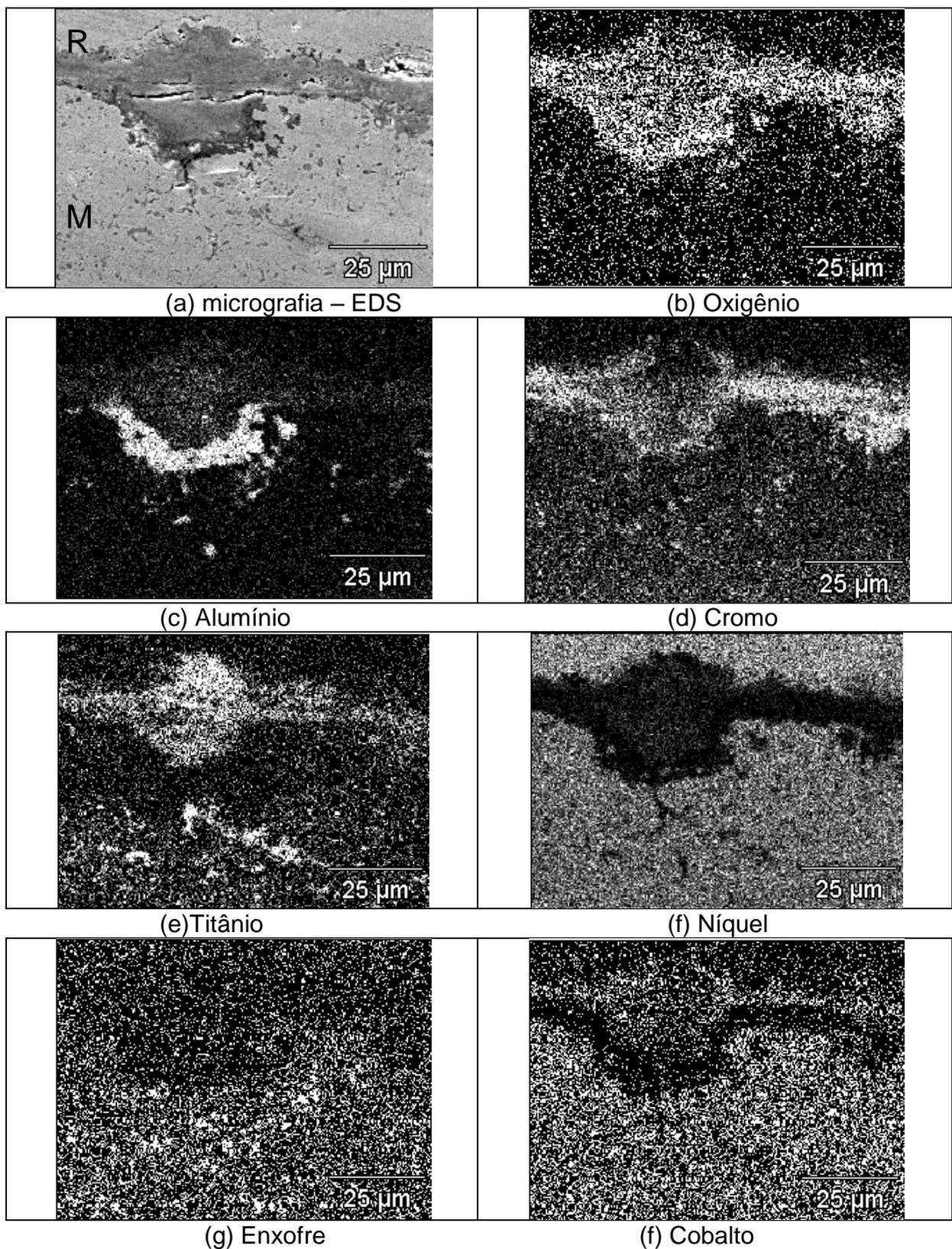


Figura 123 - (a) Micrografia obtida de uma região (região 4) próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h; mapas de distribuição dos elementos: (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ti, (g) S e (f) Co.

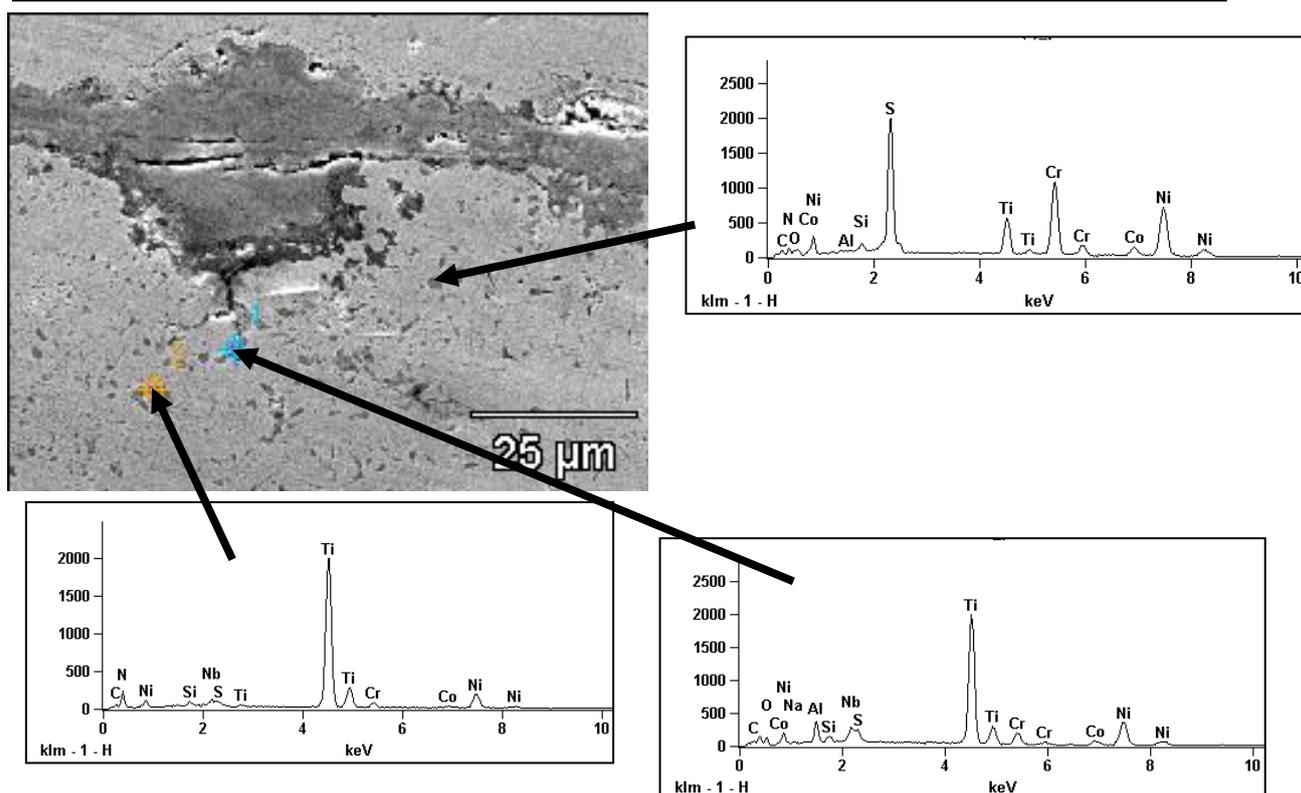


Figura 124 - Micrografia obtida de uma região interna próxima à borda da seção transversal de uma amostra ensaiada em teste de corrosão a 900°C, por 1000h e análise por ponto de três regiões diferentes.

A Figura 125 apresenta o difratograma de raios X da liga IN738LC ensaiada em teste de corrosão com cinza LONK a 900°C, por 1000h. Os principais óxidos identificados são: NiTiO_3 (PDF # 33-0960), NiO (PDF # 47-1049), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF # 32-0150), NiCrFeO_4 (PDF # 52-0068), CoCr_2O_4 (PDF # 22-1084), FeCr_2O_4 (PDF # 34-0140), Fe_2O_3 (PDF # 39-1346) e MgCr_2O_4 (PDF # 10-0351).

A presença de cálcio, que estaria relacionada com a cinza LONK, foi identificada pela difração de raios X como $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, Figura 125. Também o Cobalto, encontrado na Figura 123(f), está relacionada com os dados de difração de raios X.

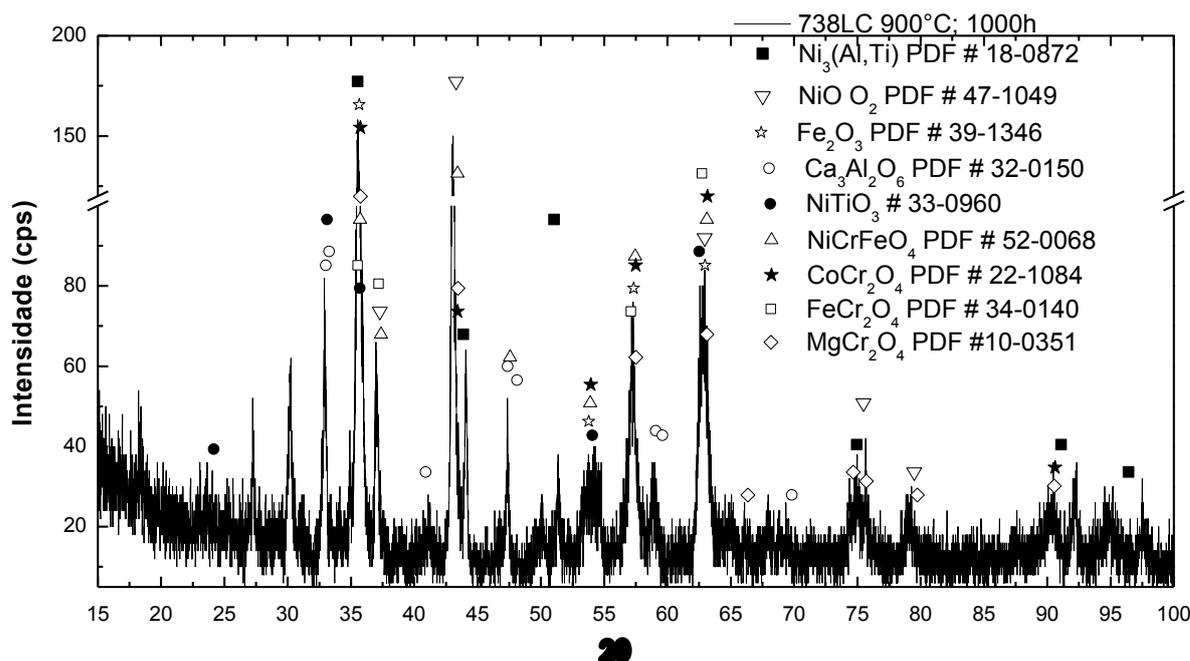


Figura 125 - Difratoogramas das superfícies da superliga IN738LC após ensaio de corrosão com depósito de cinza LONK, a 900°C durante 1000h.

4.5.3.3.7 – AVALIAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS

O comportamento das curvas de variação de massa com o tempo mostrou, como esperado, maior aumento de massa com o tempo para a temperatura de 900°C, Figura 58. As micrografias das superfícies das ligas ensaiadas a 900°C mostraram sinais de um progressivo aumento dos produtos da oxidação/corrosão na superfície, para tempos de 50, 100, 300, 600 e 1000 horas Figura 79. No entanto, deve-se observar que foram encontrados indicativos da presença de depósitos remanescentes de cinza, não removidos durante o processo de limpeza, que podem ter influenciado a variação de massa. Na análise por EDS foi observada a presença de cálcio para 300h, Figuras 95(h), 97(h), 98(h), 99(h); para 600h, Figura 106(h) e para 1000h, Figuras 113(h) e 114(h). A análise por difração de raios X confirmou a presença de cálcio na forma de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ na superfície da liga IN738LC, Tabela 14. Também foi constatada, como mostrado na Figura 113, a presença de sódio e silício depositados na superfície da liga.

Milles (1995) afirma que o sódio e potássio são os principais elementos que indicam o potencial de fusão das cinzas nos biocombustíveis sólidos. Esses elementos, quando na forma de óxidos, podem formar juntamente com silicatos,

compostos que fundem à baixa temperatura. Miles comentou que um problema grave decorrente da fusão das fases são as incrustações de cinzas na liga, que podem levar a um desbalanço das pás da turbina.

A análise por difração de raios X da superfície da liga, após ensaio de corrosão, mostrou a presença de compostos cristalinos como TiO_2 , NiO , $NiCrFeO_4$, $CoCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $NiTiO_3$, além de compostos provenientes das cinzas como $Ca_3Al_2O_6$ e também $FeCr_2O_4$ e Fe_2O_3 , indicativo da presença de resíduos de cinza LONK aderidos na liga, Tabela 14.

Tabela 14 - Produtos da corrosão por cinza LONK e da oxidação ao ar na superliga IN738LC (difração de raios X).

Liga	IN738LC					
temperatura	900(°C)					
	Corrosão					Oxidação pura
Tempo	50h	100h	300h	600h	1000h	1000h
Cr_2O_3						X
TiO_2	X	X	X	X		X
$NiTiO_3$	X	X	X	X	X	
Fe_2O_3				X	X	
NiO		X				X
$NiCrFeO_4$				X	X	
$FeCr_2O_4$		X		X	X	
$CoCr_2O_4$				X	X	
$Ca_3Al_2O_6$	X	X	X	X	X	
$MgCr_2O_4$				X	X	

As análises feitas por EDS/MEV confirmam a presença, na superfície da liga após ensaios de corrosão a 900°C, do principal óxido protetor Cr_2O_3 para 300h, Figura 99(b) e (d), para 600h Figura 106(b) e (d) e para 1000h, Figura 114(b) e (d). Este óxido de cromo foi encontrado no teste de oxidação feito a 900°C por 1000h, conforme apresentado na Tabela 14, e reportado por vários autores, (Seal *et al.*, 2002; Misbahul, 2003).

Liang (2005), em testes com deposição de cinzas com adição de NaCl e Na₂SO₄ na superfície da superliga 80H, relata que a típica camada protetora dos óxidos é destruída pelo Na₂SO₄ fundido. Assim, essa camada se torna porosa e, quando isso ocorre, impurezas tais como os elementos sódio, enxofre e potássio, participariam diretamente em um ataque corrosivo. Segundo Liang, é importante lembrar que o enxofre participa ativamente neste ataque, pois os átomos de enxofre entram na liga e se concentram em regiões cada vez mais profundas da liga., de acordo com o tempo de exposição.

Estas observações podem justificar os resultados obtidos no atual trabalho para a difração de raios X da superfície da liga após os testes de corrosão com as cinzas LO e LONK, nas mesmas condições de temperatura e tempo (900°C e 300h). Se compararmos os difratogramas das ligas quando recobertas com cinza LO (Figura 57) e cinza LONK (Figura 103), podemos observar que na liga recoberta com cinza LO temos uma concentração de óxido de cromo. No entanto, com a cinza LONK não foi observada a presença desse óxido, o que sugere a ocorrência de alguma reação do óxido protetor de cromo com os sulfatos presentes na cinza LONK, favorecendo os processos corrosivos.

A comparação dos difratogramas de raios X da cinza LO não utilizada em ensaios (após exposição a 800 e 950°C, Tabela 8) e da cinza LONK usada para recobrir a liga após ensaios de corrosão a 900°C, Tabela 9, revelou diferenças na constituição da cinza LONK que estariam relacionadas à transformações químicas na cinza pela presença dos sulfatos adicionados e que alteraram a estabilidade de alguns compostos presentes na cinza LONK. Em particular, a ausência de Ca₂SO₄ na cinza LONK a 900°C libera o enxofre para participar do processo de corrosão pela formação de sulfetos.

A formação inicial de Cr₂O₃ na liga IN738LC é atribuída à porosidade da cinza LONK, facilitando a formação do óxido. No entanto, além da camada protetora dos óxidos estar sendo destruída pelo sulfato fundido, como sugerido por Liang (2005), também, o óxido de cromo que se formou na superfície poderia estar-se desprendendo da liga, expondo o óxido interno de alumínio Al₂O₃, como pode ser visto na Figura 81c, 84c e 88c. Esta perda do óxido protetor tenderia a favorecer a difusão do titânio até à superfície para formar óxido de titânio, visto na Figura 77(e), Figura 81(e), Figura 84(e). A presença de NiTiO₃, Tabela 14, foi relatado também por Wei e Hou (2007), Liu *et al.* (2008) e Li *et al.* (2003) e atribuída por eles a uma

reação sólida do TiO_2 com Cr_2O_3 em presença de sulfetos que também foram observados no atual trabalho. Meiheng e Xiaofeng (2006) relataram que em presença de $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$, a temperatura de 900°C , as superligas sofrem um processo de corrosão baseado na formação de sulfetos.

A transformação da cinza LONK a 900°C levaria, portanto, à formação de sulfetos internos encontrados na liga IN738LC, conforme mostrado nas Figuras 81-85, 89, 100, 101, 115, 119-121, 123 e 124. Para 50 horas de ensaio foram observados sulfetos à profundidade entre $5\text{-}20\mu\text{m}$ (Figuras 81-83 e 85), enquanto que para tempos maiores, os sulfetos foram observados em profundidades de até $25\text{-}40\mu\text{m}$ (Figura 119 e 121). Bordenet (2004) observou a presença de sulfetos internos na liga IN738 a uma profundidade de $30 - 40\mu\text{m}$ quando aqueceu a superliga IN738 à temperatura de 950°C por 223 horas, em presença de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ e 300ppm de SO_2 . Também Li *et al.* (2006) observaram por difração de raios X que, em um monocristal de níquel (6,3%Al, 6% Cr, com menor quantidade Co, Ti, Mo, W e Ta) exposta à temperatura de 900°C em presença de Na_2SO_4 , forma-se NiO, nas primeiras 10 horas com pequenas quantidades de outros compostos como Al_2S_3 , Ni_3S_2 , TiS. Após 100 horas ocorre um aumento considerável da presença de Al_2S_3 , Ni_3S_2 , TiS, NiAlO_4 e CrS_3 . A tabela 15 indica as figuras que mostram os produtos de corrosão encontrados por EDS/MEV, após ensaios de corrosão a 900°C com cinza LONK.

CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 15 – Caracterização microestrutural da superliga por EDS/MEV após ensaios de corrosão com cinza LONK a 900°C.

Tempo	50h	100h	300h	600h	1000h
Cr ₂ O ₃	Figura 81 Figura 84	Figura 88 Figura 90	Figura 95 Figura 97 Figura 98 Figura 99	Figura 105 Figura 106 Figura 107	Figura 114 Figura 117 Figura 119 Figura 123
Al ₂ O ₃	Figura 81 Figura 84	Figura 88 Figura 90 Figura 92	Figura 95 Figura 97 Figura 98 Figura 99	Figura 105 Figura 106 Figura 107 Figura 109	Figura 113 Figura 114 Figura 115 Figura 119 Figura 123
TiO ₂	Figura 81 Figura 84	Figura 90	Figura 95 Figura 97 Figura 98 Figura 99	Figura 107	Figura 113 Figura 114 Figura 123
NiTiO ₃				Figura 107	Figura 123
NiO			Figura 95		Figura 123
Compostos contendo Cálcio			Figura 92 Figura 97 Figura 98 Figura 99	Figura 106 Figura 107	Figura 113 Figura 114
Sulfetos	Figura 81 Figura 82 Figura 84 Figura 85	Figura 89 Figura 90	Figura 100		Figura 116 Figura 115 Figura 119 Figura 120 Figura 121 Figura 123 Figura 124

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

Os ensaios estáticos de corrosão realizados à temperatura de 700°C e 900°C por tempos de até 1000 horas, aos quais foi submetida a superliga de níquel IN738LC recoberta com depósitos de cinza proveniente da queima da *celulignina* obtida do lixo urbano, forneceram resultados que permitiram obter as seguintes conclusões:

1. Através da DRX foi mostrada a presença de compostos típicos das cinzas de outras biomassas como: óxido de silício (SiO_2), sulfato de cálcio (CaSO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3), apresentando ainda picos menos intensos de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Não foi verificada a presença de sulfatos de sódio (Na) e potássio (K) embora a análise química por absorção atômica tenha mostrado que Na e K estão presentes na cinza .
2. A introdução da análise por difração de raios-X se mostrou eficiente quando à determinação da temperatura de vitrificação das cinzas, entretanto, a caracterização de uma temperatura específica, na qual a cinza LO formou fases líquidas foi acima de 1150°C.
3. As análises por difração de raios X da cinza com adição de sulfato de sódio e de potássio (LONK) após ensaios de corrosão na temperatura de 900°C, mostraram a ausência de sulfato de cálcio. Para a cinza original (LO), esta ausência ocorreu acima de 1150°C. A adição de sulfatos (Na_2SO_4 e K_2SO_4) pode estar relacionada com a diminuição da temperatura de transformação do sulfato de cálcio.

4. O exame da morfologia da superfície externa da liga IN738LC ensaiada em teste de oxidação pura sem recobrimento com cinza, a 900°C por 300h, apresentou a formação de óxidos orientados pelas ranhuras do acabamento da superfície da liga. A análise realizada por difração de raios X, confirmou a presença de óxidos típicos desta liga como: óxido de titânio e óxido de cromo.
5. Nos testes com recobrimento de cinza com adição de sulfatos (Na_2SO_4 e K_2SO_4), a 700°C, não foi possível definir um comportamento cinético típico de uma oxidação. Isto pode decorrer da presença de cinzas aderidas à superfície da liga e ao desprendimento da camada de óxido NiTiO_3 , o qual foi encontrado na cinza LONK que foi retirada desta liga após ensaio de corrosão. A formação de incrustações a partir da fase líquida (eutética) pode constituir um fator limitante para o uso de *celulignina* produzida do lixo orgânico em turbinas a gás.
6. No estudo com recobrimento de cinza com adição de sulfatos (Na_2SO_4 e K_2SO_4) a 700°C, após 1000h de ensaio, constatou-se a formação de uma estrutura estratificada de óxidos. Na superfície da liga observou-se uma oxidação externa, formada basicamente por Cr_2O_3 , NiO , TiO_2 e NiTiO_3 ; logo abaixo dessa camada externa existe uma região da matriz da liga não afetada por oxidação. E completando a formação estratificada, encontra-se logo abaixo uma camada de óxidos de alumínio e titânio. O esquema é mostrado na Figura 126.

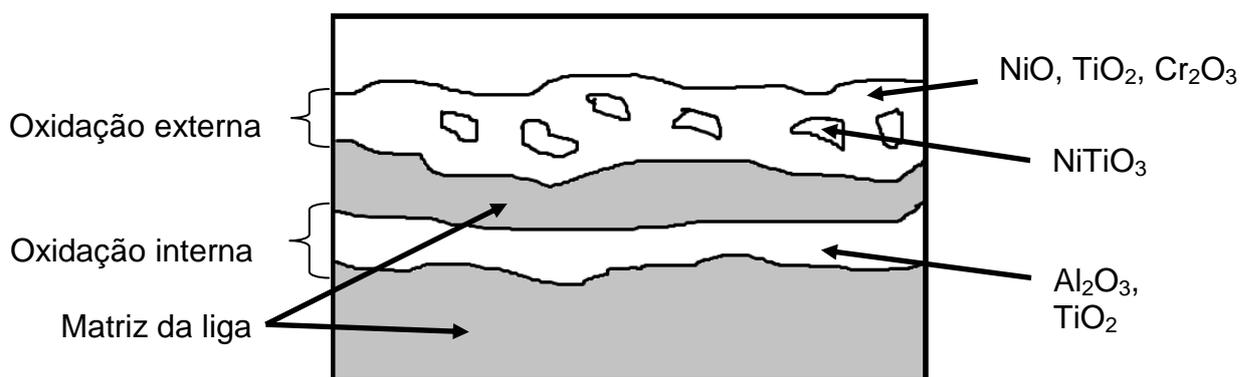


Figura 126 – Morfologia típica dos produtos de corrosão a 700°C.

7. No estudo da corrosão com adição de sulfatos a 900°C após 1000h de ensaio, a morfologia típica dos produtos da corrosão na superfície da liga foi composta por uma oxidação externa, formada basicamente por Cr_2O_3 , NiO , TiO_2 e NiTiO_3 , outra interna, formada por Al_2O_3 , sulfetos e nitretos, além da formação de Al_2O_3 nos contornos de grão, Figura 127.

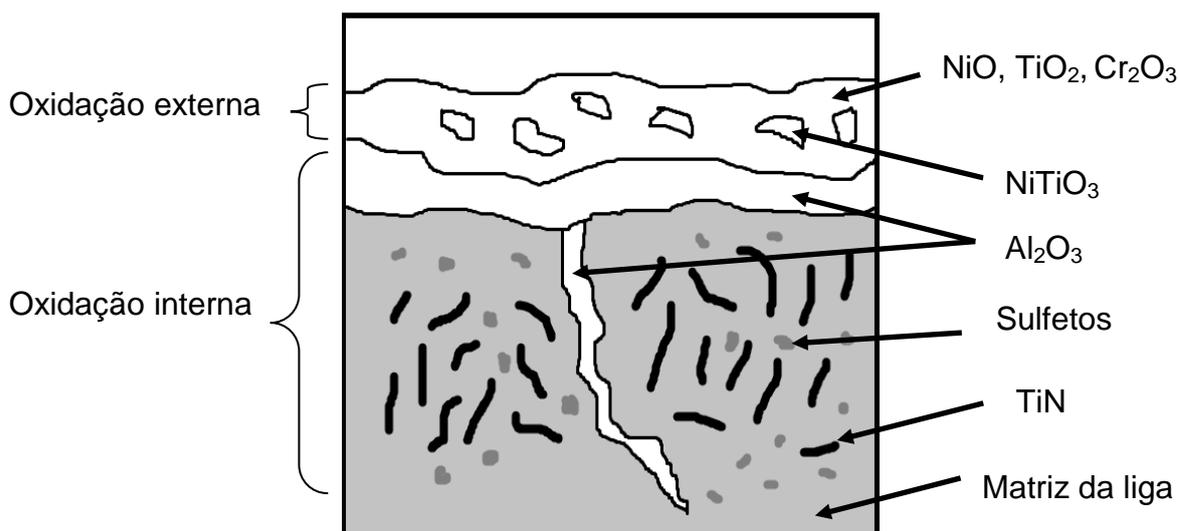


Figura 127 - Morfologia típica dos produtos de corrosão a 900°C.

8. A espessura da camada dos produtos da corrosão encontrados na liga (oxidação externa e oxidação interna) aumentou com a elevação da temperatura do ensaio de 700°C para 900°C.
9. O efeito da presença de cálcio na superfície formando composto de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ precisa ser investigado, para avaliar se as propriedades da liga ficariam prejudicadas.
10. Nas condições de ensaios utilizadas no atual trabalho, o estudo defeito do depósito de cinza com sulfatos na liga à temperatura de 900°C mostrou que na superliga IN738LC são formadas morfologias típicas da oxidação, com óxidos formados nos contornos de grão da liga. Foi também encontrada a ocorrência de sulfetação na região interna da liga. A extensão destes efeitos pode impossibilitar a utilização dessa cinza em turbinas.

CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Fazer testes de corrosão com cinzas sintéticas, para uma melhor avaliação dos efeitos dos constituintes primários e da quantidade de agentes corrosivos adicionados.
2. Fazer testes de corrosão variando-se a quantidade de sulfatos na cinza de lixo orgânico.
3. Fazer ensaios em atmosferas contendo SO_2 e SO_3 .
4. Realizar ensaios em outras superligas de níquel, para estudar o efeito do teor de cromo e de alumínio na estabilidade da camada protetora.
5. Utilizar a técnica de microanálise por WDS (espectroscopia por dispersão de comprimento de onda) para obter melhor resolução na identificação de elementos químicos como silício, tungstênio e tântalo, quando comparada com a espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA

ANEEL (2009) Agência Nacional de Energia Elétrica, <http://www.aneel.gov.br>. Pagina consultada em 15/09/2011.

ASTM (1991) Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing: G 54-84.

ASTM (1991) Standard Test Methods for Analysis of Coke Ash: D 2795-86.

Arvelakis, S., Gehrman, H. (2002) *Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification*. Biomass and Bioenergy, 22:55-69.

Bai, C. Y., Luo, Y. C., Koo, H. (2004) *Improvement of high temperature oxidation and corrosion resistance of superalloy IN-738LC by pack cementation*, Surface and Coatings Technology 183: 74–88.

Baxter, L. L. (1994) "Task 2. *Pollutant Emission and Deposit Formation During Combustion of Biomass Fuels.*" Quarterly Report to National Renewable Energy Laboratories, Livermore, California.

Beltran, A. M., Shores, D. A. (1972) Hot Corrosion. *In: Chester T. Sims and William C. Hagel, The Superalloys*. New York: John Willey & Sons, p. 317-339.

Berntein, H. (2006). *ASM Handbook Corrosion: Environments and Industries: Corrosion of industrial Gas Turbines. USA: Ohio. p. 486-490.*

Birks, N. M., Meier, G. H., Pettit, F. S. (2006). *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metal*. Cambridge Univesity. United States of America, 352p.

Bordenet, B. (2004). *High Temperature Corrosion in Gas Turbines: Thermodynamic Modelling and Experimental Results*. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Mecânica Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Alemanha, 106p.

Carbolite. (2012). Pagina <http://www.carbolite.com/DocGallery/MF12%20v3'10%20-%20TZF%20GZF.pdf>.

Cervenka, M. (2002). *The Rolls-Royce Trent Engine*. Rolls-Royce.

Davis, J. (1997). *ASM SPECIALTY HANDBOOK: Heat Resistant Materials. Corrosion at Elevated Temperature*. USA: Ohio. p. 293-330.

Deb, D., Iyer, S. R., Radhakrishnan, V. M. (1996) A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel-base superalloy in different corrosive environments. *Materials Letters* 29: 19–23.

Durand-Charre, M. (1997) *The Microstructure of Superalloys*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 124p

Erickson, G. (1997). *Super alloys resist hot corrosion and oxidation*. *Advanced Materials & Processes* 3. 27-30.

Energia (2012):
http://www.energiasrenovables.ciemat.es/adjuntos_documentos/Biomasa.pdf. Pagina consultada em 01/02/2012.

Gaur, S., Reed, T. (1995) *An Atlas of Thermal Data for Biomass and Other Fuels*

Gomes, C. (2002) *Estudo do efeito dos produtos de combustão da celulignina na corrosão a quente da superliga de níquel IN738LC*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Norte Fluminense.

Gomes, C. (2009) *Estudos dos efeitos da cinza de combustão de celulignina de bagaço de cana de açúcar sobre a corrosão em altas temperaturas na superliga de níquel MAR M247C*. Dissertação de Doutorado. Universidade Estadual Norte Fluminense.

Gurgel, C. (2008). *Treinamento em gaseificação de biomassa*. Apostila. Laboratório de Energia e Ambiente, Faculdade de Tecnologia, UnB, p.51.

Grabke, H. J. (1995) Definition and Preparation of Gas Atmospheres. In: H. J. Grabke, D. B. Meadowcroft, *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. London: Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, p. 63-84.

Huang, L., Sun, X. F., Guan, H. R., Hu, Z. Q. (2006). *Improvement of the Oxidation Resistance of NiCrAlY Coating by the Addition of Rhenium*. 201: 1421-1425.

Kai, W., & Lee, H. (2001). Sulfidation Behavior of Inconel 738 Superalloy at 500–900°C. *Oxidation of Metals*, 56, Nos. 1/2

Khajavi, M. R., Shariat, M. H. (2004) *Failure of first stage gas turbine blades*. *Engineering Failure Analysis* 11:589-597.

-
- Khanna, A. (2002). *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion* (2^a Ed ed.).
- Kumar A., Jones D., Hanna A. (2009) Thermochemical Biomass Gasification: Energies. 2: 556-581.
- Krupp, U., Christ, H. J. (2000) *Selective Oxidation and internal Nitridation during High-Temperature Exposure of Single-Crystalline Nickel-Base Superalloys*. Metallurgical and Materials Transactions, 31A: 47-56.
- Lai, G. Y. (2007). *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*. ASM International , 5-13.
- Lawless, K. (1974). *The oxidation of metals. Rep. Prog. Phys.* 37:231-316.
- Li, M. H., Sun, X. F., Jin, T., Guan, H. R., Hu, Z. Q. (2003). Oxidation Behavior of Single-Crystal Ni-Base Superalloy in Air-II: At 1000, 1100 and 1150 °C. *Oxidation of Metals*.
- Li, M., Sun, X., Hu, W.(2006). Hot Corrosion of a Single Crystal Ni-base Superalloy by Na-Salts at 900°C. *Oxidation of Metals*, 65(1/2):137-150.
- Liang, Y. (2005). High Temperature Corrosion of gas turbine materials with ash deposition in methane gas combustion environment. *Corrosion Nace International Society* .
- Litz, J. (1988). Selective Carbide Oxidation and Internal Nitridation of the Ni-Base Superalloys IN 738 LC, *Oxidation of Metals*, 30: 95-100.
- Litz, J. (1989). Scale formation on the Ni-base superalloys IN 939 and IN738LC. *Oxidation of Metals* Volume 32, Issue 3-4, Pages 167-184.
- Liu, E., Zheng, Z. (2010). Influence of Pre-oxidation on the Hot Corrosion of DZ68 Superalloy in the Mixture of Na₂SO₄-NaCl. *J. Mater. Sci. Technol.* Vol 26(10), 895-899.
- Liu, G. M., Yu, F., Tian, J. H., & Ma, J. H. (2008). Influence of pre-oxidation on the hot corrosion of M38G in the mixture of Na₂SO₄-NaCl melts. *Materials Science and Engineering A*.
- MME (2011) Resenha Energética 2011, <http://www.mme.gov.br>. Pagina consultada em 24/02/2012.

-
- Macedo, B. S. (2005) "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 - Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 136p.
- Misbahul Amin, M. (2003). Oxidation Behaviour of IN-738 LC Superalloys in the Presence of Ionic Salts at 1173 K. *Portugaliae Electrochimica Acta* 21. p 389-398.
- Meiheng, L., Xiaofeng, S. (2006). Hot Corrosion of a Single Crystal Ni-Base Superalloy by Na-Salts at 900°C. *Oxidation of Metals*, 65:137-150.
- Miles, P. E. T. R., Miles, Jr. T. R., Baxter, L. L., Bryers, R. W., Jenkins, B. M., Oden, L. L., (1995) *Alkali deposits found in biomass power plants: A preliminary investigation of their extent and nature*. Summary report for National Renewable Energy Laboratory, 117p.
- Morin, F. (1972). Limits of application for Wagner's oxidation theory. *Oxidation of metals*, Vol. 4, Number 1, p. 51-62.
- Nicholls, J. R., Smith, P. J. (1994) Prediction of hot Salt Corrosion Within Utility Gas Turbines. In: D. Coutsouradis, *Materials for advanced power engineering 1994 I* pp. 1273-1289.
- Pampana, M. (2004). Study of Characteristics of Plasma Nitriding and Oxidation of Superalloy IN738LC. Dissertação de mestrado - Jawaharlal Nehru Technological University, India. 66p.
- Palur, S. (1997). "Role of sodium chlorid in low temperature hot corrosion of superalloys". Thesis of Master. King Fahd University Of petroleum and Mineralsis. 102p.
- Pérez, N. (2004). *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic Publishers. United States of America, 374p.
- Pfennig, A., Fedelich, B. (2008). Oxidation of single crystal PWA 1483 at 950°C in flowing air. *Corrosion Science*, 50:2484-2492.
- Park, C. O., Rapp, R. A. (1986) *J. Electrochem. Soc.* 133:1636.
- Pettit, F. S., Meier, G. H. (1984) Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys. *Proceedings of Fifth International Symposium on Superalloys*, Pennsylvania. The Metallurgical Society of AIME, p. 651-687.

-
- Pinatti, D. G., Vieira, C. A., Cruz, J. A. da, Conte, R. A., (1997a). Cellulignin: A New Thermoelectric Fuel. Third Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission. Campos do Jordão-SP: Mont Blanc Othon Hotel, p. 95-100.
- Pinatti, D. G., Conte, R. A., Borlini, M. C., Santos, B. C., Oliveira, I., Vieira, C. M. F., Monteiro, S. N. (2006). *Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles*. Journal of the European Ceramic Society. 26:305-310
- Pinatti, D (2009) *Production of Syngas and Oil at Biomass Refinery and their Application in Low Speed Two Stroke Engines for Combined Cycle Electric Energy Generation*. The 8th Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission. TEE.
- Pinatti, D. G., Couto, L., Soares, A. G., Vieira, C. A., Conte, R. A., (1999). Report on Bioenergy in Brazil. *Annual Meeting of International Energy*. Agency-Task 17. Production of Short Rotation Biomass Crops. September. Auburn University Conference Center, Auburn, Alabama, USA.
- Prasad, B., Sankran, S. (1999). Platinum substitutes and two-phase-glass overlayers as a low cost alternatives to platinum aluminide coatings. *Thin Solid Film*,. 345:255-262.
- Rapp, R. A. (2002) Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism? *Corrosion Science*, vol. 44, p. 209-221
- Rahmel, A., Kolarik, V. (1995) Metallography, Electron Microprobe and X-Ray Structure Analysis. In: H. J. Grabke, D. B. Meadowcroft (eds.) *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. London: Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, p. 147-157.
- Reed, R. C. (2006) *The Superalloys Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. The Edinburgh Building, Cambridge cb2 2ru, UK, 372p.
- Romão E. (2000) Pre-Hidrólise da matéria orgânica do lixo. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Matéria. Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 147p.

-
- Roberge, P. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice*. The McGraw-Hill Companies. United State of America, 770p.
- Seal, S., Kuiry, S. C., Bracho, L. A. (2002) Surface Chemistry on Oxide Scale on IN-738LC Superalloy: Effect of Long-Term Exposure in Air at 1173K. *Oxidation of Metal*. 57(3/4):297-322.
- Seal, S. (2001). Studies on the Surface Chemistry of Oxide Films Formed on IN-738LC Superalloy at Elevated Temperatures in Dry Air, *Oxidation of Metals*, 56(5-6): 583-603.
- Simms, N. J., & Nicholls, J. R. (2008). Hot corrosion of coated and uncoated single crystal gas turbine materials. *Materials and Corrosion*. Vol. 59. p476-483.
- Shreir, L. L. (1965) *Corrosion, Metal-environment reactions*. Second Edition. London.
- Shifler, D. (2003). *ASM HANDBOOK VOL 13: CORROSION. High-Temperature Corrosion Testing. USA: Ohio. p. 294-330*
- Szczotok. (2011). Quantitative evaluation of carbides in nickel-base superalloy MAR-M247. *Materials Science and Engineering* 22 012007:1-10.
- Vagnerl, G. (2004). *Metallography and Microstructures of Heat-Resistant Alloys*. In *ASM Handbook. Vol 9. Metallography and Microstructures alloys* p820–859.
- Van Loo, S., Koppejan, J. (2007) *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. 1 Ed. 465p.
- Vieira, C. A. (2000) “Fundamentos da combustão da *celulignina* e suas aplicações como combustível de Caldeiras, Turbinas e MHD”. Tese de Doutorado. Instituto de Física “Gleb Wataghin” - Universidade Estadual de Campinas. 130p.
- Wang, B. (2004). *Oxidation behaviour of the alloy IC-6 and protective coatings*. *Corrosion Science*, 46:519-528.
- Wasielowski, G. E., Rapp, R. A. (1972) High-Temperature Oxidation. In: Chester T. Sims, William C. Hagel, *The Superalloys*. New York: John Willey & Sons, p. 287-316.
- Wei, H., Hou, G. (2007). Oxidation Behavior of a Cast Polycrystalline Ni-Base Superalloy in Air: At 900°C and 1000°C. *Oxid Met* Vol 68:, p 149-163.
- Young, D. (2008). *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. p576.

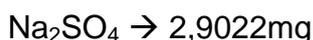
Yuan, F. H., Yoo, Y. S., Chi, B. G., Hu, Z. Q.(2004) Surface orientation dependent oxidation behaviour of aluminized DS CM 247 LC nickel-base superalloy, *Surface and Coatings Technology* 183:106–110.

Zhao, S., & Xie, X. (2004). *The oxidation behavior of the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na₂SO₄ deposit. Surface & Coatings Technology*, 185:178-183 .

APÊNDICE A – JUSTIFICATIVA DA DENSIDADE DE DEPÓSITO DE CINZA

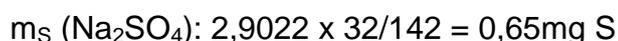
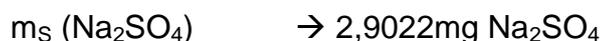
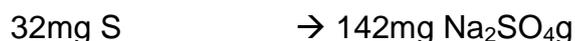
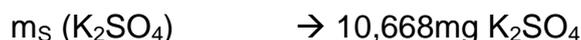
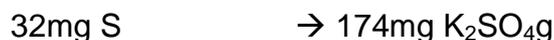
O teor de enxofre encontrado na cinza LO, como SO_3 , foi 3,92% m/m (Tabela 06). Os resultados das análises do corpo de prova da superliga IN738LC ensaiado em teste de corrosão com cinza LO como depósito mostraram apenas processos típicos de oxidação “pura” (temperatura de 900°C e tempo de 300h: vide resultados apresentados).

A cinza LONK foi obtida pela adição de certa quantidade de enxofre como sulfatos na cinza LO. Esta adição de sulfatos foi realizada visando obter teor em enxofre intermediário àqueles encontrados nas cinzas utilizadas nos trabalhos de Gomes (2002) (Teor de enxofre com $\text{SO}_3 = 9,345\%\text{m/m}$) e Macedo (2005) (Teor de enxofre com $\text{SO}_3 = 2,47\%\text{m/m}$). Assim, a preparação da cinza LONK observou a seguinte proporção:



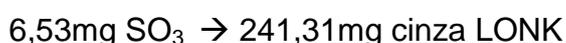
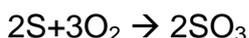
Total: 241,31mg cinza LONK

Calculando o valor de enxofre como SO_3 na composição da cinza LONK:



Total (S)= 1,96+0,65=2,61mg S

Como SO_3 :



APÊNDICE

A cinza LO tem 3,92% como SO₃ (Tabela 06). Corrigida para a cinza LONK, tem-se:

$$\begin{array}{rcl}
 3,92\text{mg} & \rightarrow & 100\text{mg} \\
 m & \rightarrow & 227,74\text{mg} \\
 & & m=6,65\text{mg} \\
 6,65\text{mg} & \rightarrow & 241,31\text{mg} \\
 m & \rightarrow & 100\text{mg} \\
 & & m=2,76\text{mg}
 \end{array}$$

Teor total de enxofre (como SO₃) na cinza LONK:

$$\text{Total SO}_3 = 2,76\text{mg} + 2,71\text{mg} = 5,47\text{mg SO}_3/100\text{mg cinza}$$

Portanto, este teor de enxofre, como SO₃, se encontra na faixa de composição intermediária do trabalho de Gomes (2002) (9,345%*m/m*) e Macedo (2005) (2,47%*m/m*). Os outros valores de sódio e potássio, não foram tomados na análise.

ANEXO A – TEMPERATURA DE FUSÃO DE POTENCIAIS MINERAIS DE BAIXO PUNTO DE FUSÃO ENCONTRADO EM BIOMASSA

Grupo	Composto	Temperatura de fusão (°C) (Bryers, 1994)
Carbonatos	NaCO ₃	851
	CaCO ₃	1339
	K ₂ CO ₃	891
	MgCO ₃	990
	FeCO ₃	----
Cloratos	NaClO ₃	248-261
	Ca(ClO ₃) ₂	340
	KClO ₃	356
	MgClO ₃ .6H ₂ O	350
	Fe(ClO ₄) ₂	----
Sulfatos	Na ₂ SO ₄	884
	CaSO ₄	750-950(pres. de silicatos)
	K ₂ SO ₄	1069 Tr. 558
	MgSO ₄	1124
	Fe(SO ₄) ₃	---
Hidróxidos	NaOH	318
	Ca(OH) ₂	580 –H ₂ O
	KOH	360
	Mg(OH) ₂	350-H ₂ O
	Fe(OH) ₂	----
Sulfetos	Na ₂ S	1180
	K ₂ S	470
	MgS	2227
	FeS	1171
Fosfatos	Ca ₂ P ₂ O ₇	1230
	K ₃ PO ₄	1340
	Mg ₃ (PO ₄) ₂	1184

APÊNDICE

ANEXO B – VALORES DE ENERGIA DOS RAIOS X CARATERISTICOS

Z	Element	K α_1	K β_1	L α_1	L β_1	Z	Element	K α_1	K β_1	L α_1	L β_1	Z	Element	K α_1	K β_1	L α_1	L β_1	M α_1	M β_1
3	Li Lithium					34	Se Selenium	11.224	12.497	1.379	1.419	65	Tb Terbium	44.482	50.385	6.273	6.975	1.240	1.269
4	Be Beryllium	0.108				35	Br Bromine	11.924	13.292	1.491	1.526	66	Dy Dysprosium	45.999	52.113	6.499	7.248	1.293	1.325
5	B Boron	0.182				36	Kr Krypton	12.648	14.112	1.595	1.636	67	Ho Holmium	47.547	53.977	6.720	7.526	1.348	1.393
6	C Carbon	0.277				37	Rb Rubidium	13.396	14.961	1.692	1.751	68	Er Erbium	49.129	55.874	6.949	7.811	1.404	1.449
7	N Nitrogen	0.392				38	Sr Strontium	14.165	15.935	1.806	1.871	69	Tm Thulium	50.742	57.905	7.180	8.102	1.462	1.503
8	O Oxygen	0.525				39	Y Yttrium	14.958	16.739	1.924	1.998	70	Yb Ytterbium	52.398	59.382	7.416	8.402	1.526	1.573
9	F Fluorine	0.677				40	Zr Zirconium	15.775	17.688	2.044	2.126	71	Lu Lutetium	54.070	61.290	7.655	8.710	1.580	1.630
10	Ne Neon	0.849				41	Nb Niobium	16.615	18.625	2.169	2.260	72	Hf Hafnium	55.790	63.244	7.899	9.023	1.646	1.700
11	Na Sodium	1.040				42	Mo Molybdenum	17.490	19.606	2.292	2.394	73	Ta Tantalum	57.535	65.222	8.146	9.343	1.712	1.770
12	Mg Magnesium	1.254	1.302			43	Tc Technetium	18.367	20.626	2.423	2.535	74	W Tungsten	59.319	67.244	8.398	9.672	1.775	1.838
13	Al Aluminium	1.486	1.557			44	Ru Ruthenium	19.279	21.656	2.559	2.683	75	Re Rhenium	61.141	69.309	8.652	10.010	1.843	1.908
14	Si Silicon	1.740	1.837			45	Rh Rhodium	20.216	22.724	2.697	2.834	76	Os Osmium	63.000	71.414	8.911	10.354	1.907	1.979
15	P Phosphorus	2.010	2.139			46	Pd Palladium	21.177	23.818	2.838	2.990	77	Ir Iridium	64.896	73.560	9.175	10.708	1.980	2.052
16	S Sulfur	2.309	2.465			47	Ag Silver	22.163	24.941	2.983	3.150	78	Pt Platinum	66.831	75.750	9.442	11.071	2.050	2.127
17	Cl Chlorine	2.622	2.812			48	Cd Cadmium	23.173	26.093	3.133	3.315	79	Au Gold	68.806	77.982	9.713	11.443	2.123	2.203
18	Ar Argon	2.958	3.190			49	In Indium	24.210	27.275	3.296	3.487	80	Hg Mercury	70.819	80.255	9.989	11.824	2.195	2.291
19	K Potassium	3.314	3.590			50	Sn Tin	25.271	28.485	3.444	3.663	81	Tl Thallium	72.872	82.573	10.269	12.213	2.271	2.363
20	Ca Calcium	3.692	4.013	0.341	0.345	51	Sb Antimony	26.359	29.725	3.604	3.842	82	Pb Lead	74.970	84.939	10.551	12.614	2.342	2.444
21	Sc Scandium	4.093	4.464	0.395	0.400	52	Te Tellurium	27.473	30.993	3.768	4.029	83	Bi Bismuth	77.107	87.349	10.839	13.023	2.423	2.526
22	Ti Titanium	4.512	4.933	0.452	0.459	53	I Iodine	28.612	32.294	3.938	4.221	84	Po Polonium	79.291	89.903	11.131	13.446	2.499	2.614
23	V Vanadium	4.953	5.429	0.510	0.519	54	Xe Xenon	29.775	33.620	4.110	4.418	85	At Astatine	81.516	92.304	11.427	13.876	2.577	2.699
24	Cr Chromium	5.415	5.947	0.572	0.582	55	Cs Cesium	30.973	34.982	4.295	4.619	86	Rn Radon	83.795	94.966	11.727	14.315	2.654	2.794
25	Mn Manganese	5.900	6.492	0.637	0.649	56	Ba Barium	32.194	36.378	4.486	4.828	87	Fr Francium	86.106	97.474	12.031	14.771	2.732	2.889
26	Fe Iron	6.405	7.059	0.705	0.719	57	La Lanthanum	33.442	37.797	4.647	5.038	88	Ra Radium	88.479	100.130	12.339	15.236	2.806	2.949
27	Co Cobalt	6.931	7.649	0.775	0.790	58	Ce Cerium	34.720	39.256	4.839	5.262	89	Ac Actinium	90.894	102.846	12.652	15.713	2.900	3.051
28	Ni Nickel	7.480	8.267	0.849	0.866	59	Pr Praseodymium	36.027	40.749	5.035	5.492	90	Th Thorium	93.351	105.805	12.968	16.202	2.996	3.149
29	Cu Copper	8.046	8.904	0.928	0.947	60	Nd Neodymium	37.361	42.272	5.229	5.719	91	Pa Protactinium	95.868	108.427	13.291	16.703	3.082	3.240
30	Zn Zinc	8.637	9.570	1.012	1.035	61	Pm Promethium	38.725	43.827	5.432	5.961	92	U Uranium	98.440	111.303	13.614	17.220	3.171	3.336
31	Ga Gallium	9.251	10.267	1.098	1.125	62	Sm Samarium	40.118	45.414	5.633	6.201	93	Np Neptunium	101.059	114.234	13.946	17.751	3.250	3.435
32	Ge Germanium	9.886	10.982	1.198	1.219	63	Eu Europium	41.542	47.038	5.849	6.458	94	Pu Plutonium	103.734	117.228	14.282	18.296	3.339	3.534
33	As Arsenic	10.543	11.726	1.292	1.317	64	Gd Gadolinium	42.996	48.695	6.053	6.708	95	Am Americium	106.472	120.284	14.620	18.956	3.438	3.646

Tabela B.1 – Valores de energia dos raios X característicos da análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS/MEV) para identificação dos elementos. Fonte: JEOL.