

**“ESTUDO DO INÍCIO DA CORROSÃO A QUENTE DA SUPERLIGA
DE NÍQUEL IN738 LC PELAS CINZAS DA COMBUSTÃO DA
CELULIGNINA PROVENIENTE DO BAGAÇO DE CANA”.**

BELDO SALLES VALLE MACEDO

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
CCT**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
OUTUBRO - 2005**

**“ESTUDO DO INÍCIO DA CORROSÃO A QUENTE DA SUPERLIGA
DE NÍQUEL IN738 LC PELAS CINZAS DA COMBUSTÃO DA
CELULIGNINA PROVENIENTE DO BAGAÇO DE CANA”.**

BELDO SALLES VALLE MACEDO

“Dissertação de mestrado apresentada
ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da
Universidade Estadual do Norte Fluminense
(UENF), como cumprimento de parte das
exigências para obtenção do título de
mestre em Engenharia e Ciência dos
Materiais.”

Orientador: Prof. Ruben Rosenthal, Ph.D.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
OUTUBRO - 2005

“ESTUDO DO INÍCIO DA CORROSÃO A QUENTE DA SUPERLIGA DE NÍQUEL IN738LC PELAS CINZAS DA COMBUSTÃO DA CELULIGNINA PROVENIENTE DO BAGAÇO DE CANA”.

BELDO SALLES VALLE MACEDO

“Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), como cumprimento de parte das exigências para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovada em 24/10/2005

Banca examinadora:

Prof. Daltro Garcia Pinatti, Ph.D. - DEMAR - FAENQUIL -

Prof. Marcelo Filgueira, D.Sc. - CCT - UENF -

Prof. Herval Ramos Paes Júnior, D. Sc. - CCT - UENF-

Prof. Ruben Rosenthal, Ph.D. - CCT - UENF -

Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

30/2005

Macedo, Beldo Salles Valle

Estudo da corrosão a quente da superliga de níquel IN738LC pelas cinzas da combustão da celulignina proveniente do bagaço de cana / Beldo Salles Valle Macedo. – Campos dos Goytacazes, 2005.

xiv, 110 f. : il.

Orientador: Ruben Rosenthal

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2005.

Área de concentração: Síntese e caracterização

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Ruben Rosenthal pela dedicação, paciência e profissionalismo que conduziu esta dissertação de mestrado.

Ao Professor Daltro Garcia Pinatti pelo material cedido para pesquisa e por ter sido membro da banca de minha dissertação de mestrado.

Aos professores Anatoliy Matlakhov, Lioudmila Matlakhova, Luís Augusto Terrones e Ângelus Giusepe pelas disciplinas cursadas, que me ajudaram no desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao coordenador do curso de pós-graduação Professor Marcelo Filgueira por ter sido membro da banca de minha dissertação de mestrado.

Ao Professor Eduardo Atem que participou da banca que me entrevistou e aprovou para o curso de mestrado.

Ao Professor Herval Ramos Paes por ter participado da banca da minha defesa de projeto e da banca da defesa da dissertação de mestrado.

Ao Carlos Henrique Gomes que me auxiliou durante os ensaios de laboratório.

A Rosane Toledo pelos ensaios de difração de raios x .

Ao Ronaldo Quintanilha pelo suporte técnico nos testes de laboratório.

Ao Carlan e o Diego da oficina pela usinagem das amostras.

A Shirlene pelo seu trabalho na secretaria do CCT.

Aos colegas Bruno, Luciano, Cláudio, Frederico e Sidney que me ajudaram durante o curso de mestrado.

A Usina Cupim pelo bagaço de cana cedido que serviu de matéria-prima para fabricação das cinzas da celulignina usadas no meu ensaio.

A RM Materiais Refratários pela fornecimento do combustível usado nos ensaios de corrosão a quente.

A CBPF pelos ensaios de difração de raios x .

A HOWMET pela superliga IN738LC, usada nos ensaios de corrosão a quente.

Conteúdo

Lista de tabelas.....	vii
Lista de figuras.....	viii
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
Objetivos.....	xiv
Justificativas.....	xiv
Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Revisão bibliográfica.....	3
2.1 - Biomassa.....	3
2.1.1 - Celulignina.....	5
2.2 - Turbinas a gás.....	9
2.3 - Superligas de níquel.....	13
2.3.1 - Microestrutura	14
2.3.2 - A superliga de níquel IN738LC	15
2.3.3 - Atuação dos elementos na superliga de níquel IN738 LC.....	16
2.3.4 - Alteração em serviço da microestrutura.....	18
2.4 - Oxidação a altas temperaturas.....	20
2.4.1 - Cinética de oxidação a altas temperaturas.....	21
2.4.2 - Oxidação seletiva.....	22
2.5 - Corrosão a quente.....	25
2.5.1 - Estágios de corrosão.....	26

2.5.2 - Tipos de corrosão.....	27
2.5.3 - Teorias sobre taxas de corrosão.....	29
2.5.4 - Mecanismo de deposição de sais.....	31
2.5.5 - Termoquímica dos sais na superfície da superliga.....	33
2.5.6 - Ensaio e avaliação da corrosão a quente por depósito de cinzas de celulignina.....	34
2.6 - Ensaio de oxidação e corrosão a quente.....	37
2.6.1 - Tipos de ensaios.....	37
2.6.1.1 - Teste em cadinho.....	37
2.6.1.2 - Teste com recobrimento de sal.....	37
2.6.1.3 - Teste em queimador de bancada.....	38
2.6.2 - Fatores que afetam os testes de corrosão.....	38
2.6.3 - Geometria e dimensão das amostras.....	40
2.7 - Avaliação da corrosão.....	41
2.7.1 - Parâmetros de avaliação.....	41
2.7.1.1 - Penetração da corrosão.....	41
2.7.1.2 - Variação de massa.....	42
2.7.1.3 - Caracterização microestrutural.....	43
Capítulo 3: Materiais e metodologia.....	43
3.1 - Materiais.....	44
3.1.1 - Cinzas da celulignina.....	44

3.1.2 - Superliga de níquel IN738 LC.....	45
3.2 - Procedimento experimental.....	45
3.2.1 - Análise das cinzas.....	45
3.2.2 - Preparação dos corpos de prova.....	46
3.2.3 - Execução dos ensaios.....	49
3.2.4 - Avaliação dos ensaios.....	51
3.2.4.1 - Avaliação das cinzas de recobrimento.....	51
3.2.4.2 - Avaliação dos corpos de prova.....	51
3.2.4.3 - Avaliação dos resultados.....	53
Capítulo 4: Resultados.....	54
4.1 - Análise das cinzas.....	54
4.1.1 - Composição química.....	54
4.1.2 - Composição estrutural.....	57
4.2 - Análise dos corpos de prova.....	61
4.2.1 - Variação de massa.....	61
4.2.2 - Caracterização microestrutural dos corpos de prova.....	63
4.2.2.1 - Caracterização da superfície externa.....	63
4.2.2.1. a - Análise microscópica: morfologia.....	63
4.2.2.1. b - Análise química: mapas de composição.....	77
4.2.2.2 - Caracterização da seção transversal interna.....	81
4.2.2.2. a - Análise microscópica: morfologia.....	82
4.2.2.2. b - Análise química: mapas de composição.....	82

Capítulo 5: Discussão dos resultados.....	100
5.1 - Análise das cinzas.....	101
5.2 - Análise dos corpos de prova.....	101
5.2.1 - Variação de massa.....	101
5.2.2 - Caracterização da superfície externa (topo).....	103
5.2.3 - Caracterização da seção transversal interna.....	105
Capítulo 6: Conclusões.....	108
Sugestões para trabalhos futuros.....	110
Capítulo 7: Referências bibliográficas.....	111
Apêndice: Ficha do padrão de raios - x de SiO ₂	117

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição química das cinzas da biomassa de origens diversas.....	5
Tabela 2 - Composição química das cinzas da celulignina proveniente da madeira de eucalipto.....	7
Tabela 3 - Composição química da superliga de níquel IN738 LC.....	16
Tabela 4 - Variação de energia livre padrão.....	23
Tabela 5 - Relação de Pilling Bedworth.....	24
Tabela 6 - Raio iônico dos elementos usados em superligas de níquel.....	24
Tabela 7 - Ponto de fusão de óxidos.....	24
Tabela 8 - Condutividade elétrica de óxidos.....	25
Tabela 9 - Concentração de (% mol) de sais nas palhetas das turbinas a gás.....	32
Tabela 10 - Composição estimada de depósitos de sais em palhetas de turbinas a gás.....	32
Tabela 11 - Composição iônica típica de depósitos de sais em palhetas de turbinas a gás.....	33
Tabela 12 - Composição de atmosferas gasosas recomendadas em testes de corrosão a quente.....	40
Tabela 13 - Análise química por fluorescência de raios - X das cinzas da celulignina, proveniente do bagaço de cana, tratada com água deionizada e com água de poço.....	55
Tabela 14 - Análise química por via - úmida das cinzas da celulignina, proveniente do bagaço de cana, tratada com água deionizada e com água de poço.....	56
Tabela 15 - Variação de massa (mg/cm^2) dos corpos de prova (CAD), com o tempo de exposição.....	61
Tabela 16 - Variação de massa (mg/cm^2) dos corpos de prova (CAP), com o tempo de exposição.....	62

Tabela 17 - Análise pontual semi - quantitativa por EDS/MEV	81
Tabela A-1 - Ficha do Padrão de raios-x de SiO ₂	117

Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de fases para o sistema $K_2O - SiO_2$	4
Figura 2 - Desenho em corte de uma turbina a gás, com seus ciclos de funcionamento.....	11
Figura 3 - Rotor de uma turbina a gás e suas palhetas.....	11
Figura 4 - Componentes principais de uma turbina a gás.....	12
Figura 5 - Evolução da temperatura de serviço das palhetas das turbinas a gás.....	13
Figura 6 - Palheta de uma turbina a gás mostrando a micrografia da parte alterada e não alterada da microestrutura da superliga de níquel.....	18
Figura 7 - Micrografia mostrando partículas de sulfeto em superliga de níquel.....	19
Figura 8 - Aspecto da superfície de uma palheta de turbina a gás submetida a processo de corrosão a quente.....	20
Figura 9 - Curvas de variação de massa em função do tempo das superligas de níquel IN738 e B-1900 em presença de Na_2SO_4 e ar estático a $1000^\circ C$..	27
Figura 10 - Solubilidade de diversos óxidos no sulfato de sódio (Na_2SO_4) a uma temperatura de 1200K e pressão de 1atm de O_2	30
Figura 11 - Superfície externa (topo), após ensaio de corrosão a quente a $820^\circ C$ por 50 horas, mostrando aspecto do filme de óxido formado.....	35
Figura 12 - Seção transversal interna, após ensaio de corrosão a quente a $820^\circ C$ por 50 horas, mostrando formação interna de sulfetos.....	35
Figura 13 - Gráfico da variação de massa, após ensaio de 50 horas a $820^\circ C$ usando depósito de cinzas de celulignina proveniente da madeira de eucalipto (tratamento com água deionizada na pré-hidrólise).....	36
Figura 14 - Gráfico da variação de massa, após ensaio de 50 horas a $820^\circ C$ usando depósito de cinzas de celulignina proveniente da madeira de eucalipto (tratamento com água de poço na pré-hidrólise).....	36

Figura 15 - Metrologia da corrosão.....	42
Figura 16 - Corpo de prova sem depósito de cinzas de celulignina.....	48
Figura 17 - Acabamento da superfície do corpo de prova com lixa 600mesh.....	48
Figura 18 - Corpo de prova com depósito de cinzas de celulignina.....	49
Figura 19 - Disposição dos corpos de prova no forno elétrico.....	50
Figura 20 - Difratoograma das cinzas obtidas pela combustão da celulignina do bagaço de cana de açúcar obtida por pré-hidrólise ácida, usando água deionizada, antes do ensaio de corrosão a quente.....	59
Figura 21 - Difratoograma das cinzas obtidas pela combustão da celulignina da bagaço de cana de açúcar tratada por pré-hidrólise ácida, usando água de poço, antes do ensaio de corrosão a quente.....	59
Figura 22 - Difratoograma das cinzas obtidas pela combustão da celulignina da biomassa de cana de açúcar tratada por pré-hidrólise ácida usando água deionizada, após ensaio de corrosão a quente de 50 horas.....	60
Figura 23 - Difratoograma das cinzas obtidas pela combustão da celulignina da biomassa de cana de açúcar tratada por pré-hidrólise ácida usando água de poço, após ensaio de corrosão a quente de 50 horas.....	60
Figura 24 - Gráfico do ganho de massa dos corpos de prova, em função dos tempos de ensaio a 820°C, corpos de prova da série CAD.....	62
Figura 25 - Gráfico do ganho de massa dos corpos de prova, em função dos tempos de ensaio a 820°C, corpos de prova da série CAP.....	63
Figura 26 - (a-f) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 5 horas a 820°C (série CAD).....	65
Figura 27 - (a-b) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 10 horas a 820°C (série CAD).....	67
Figura 28 - (a-d) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 25 horas a 820°C (série CAD).....	68

Figura 29 - (a-d) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 50 horas a 820°C (série CAD).....	69
Figura 30 - (a-f) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 5 horas a 820°C (série CAP).....	71
Figura 31 - (a-d) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 10 horas a 820°C (série CAP).....	72
Figura 32 - (a-b) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 25 horas a 820°C (série CAP).....	73
Figura 33 - (a-f) - Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 50 horas a 820°C (série CAP).....	75
Figura 34 - (a-f) - Caracterização microestrutural da superfície de um corpo de prova submetido à exposição por 25 horas a 820°C, sem recobrimento com cinzas de celulignina.....	77
Figura 35 - (a-i) - Mostra região da superfície externa que foi analisada por EDS/MEV e os mapas correspondentes de distribuição dos elementos químicos, para o corpo de prova ensaiado a 50 horas a 820°C, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.....	80
Figura 36 - Mostra região da superfície externa analisada EDS/MEV.....	81
Figura 37 - Micrografias das seções transversais dos corpos de prova ensaiados com cinzas de celulignina tratada com: (a-d) água de poço (CAP) e (e-f) água deionizada (CAD).....	82
Figura 38 - Mapas de composição (b-h) referentes à região de borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.....	87
Figura 39 - Mapas de composição (b-i) referentes à região de borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 5 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.....	87

Figura 40 - Mapas de composição (b-j) referentes à região da borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.....	90
Figura 41 - Mapas de composição (b-i) referentes à região da borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.....	96
Figura 42 - Mapas de composição (b-i) referentes à região da borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.....	99

Resumo

Macedo, Beldo Salles Valle, Universidade Estadual do Norte Fluminense; Outubro de 2005; Estudo do início da corrosão a quente da superliga de níquel IN738LC pelas cinzas da combustão da celulignina proveniente do bagaço de cana; Orientador: Ruben Rosenthal.

A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável que já é utilizada como combustível de caldeiras a vapor, mas que tem seu uso vedado nas turbinas a gás por apresentar problemas de formação de depósitos vítreos bem como ocasionar corrosão em altas temperaturas nos componentes das turbinas. A pré-hidrólise ácida da biomassa de origens diversas como madeira, resíduos florestais e agrícolas e lixo orgânico, tem como sub-produto a celulignina, que, por apresentar propriedades de combustão catalítica, apresenta-se como uma importante alternativa aos combustíveis fósseis, capaz de ocupar destaque na matriz energética nacional. Como o processo de pré-hidrólise remove parte considerável do potássio da biomassa, que é um dos principais responsáveis pela ocorrência de corrosão a quente e formação de depósitos vítreos pela biomassa, abre-se a perspectiva de utilizar a celulignina como combustível em turbinas a gás. Foram realizados 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. Os resultados indicaram a formação de óxidos nas superfícies externas dos corpos de prova do teste, bem como a penetração da oxidação através da transformação ocorrida nos carbonetos primários do tipo MC situados junto à superfície. No entanto, a integridade do metal foi minimamente afetada. Não foi observada a presença de depósitos vítreos na superfície dos corpos de prova.

Palavras - chave: biomassa, corrosão a quente, superliga de níquel IN738LC, turbina a gás.

Abstract

Macedo, Beldo Salles Valle, Universidade Estadual do Norte Fluminense; October 2005; Study of the beginning of the hot corrosion of the nickel superalloy IN738LC by the ashes of the combustion of cellulignin originating from the sugar cane bagasse; Advisor: Ruben Rosenthal.

Biomass is a clean and renewable energy source that it is already used as fuel for steam boilers. However, the occurrence of fouling, slagging and hot corrosion does not allow conventional biomass to be used as fuel in gas turbines. The acidic pre-hidrolysis of the biomass of several origins as wood, forest and agricultural residues, and organic garbage, present as a sub-product the cellulignin, that presents properties of catalytic combustion, being considered as an important alternative to fossil fuels, capable to occupy prominence in the national energy matrix. As the pre - hidrolysis removes from biomass considerable part of potassium which is the main element responsible for hot corrosion and vitreous deposits formation caused by conventional biomass, the perspective has now to be considered of using cellulignin as a fuel for gas turbines operating at high-temperature.

Static tests of hot corrosion were accomplished at 820°C during times 5h, 10h, 25h and 50h in nickel base superalloy IN738LC exposed to a layer of ashes of cellulignin.

The results indicate the formation of oxides on the external surfaces of the tested samples, as well as in primary carbides of the type MC. However, the integrity of the metal was minimally affected.

Key - words: biomass, hot corrosion, nickel superalloy IN738LC, gas turbines.

Objetivos

Os principais objetivos do atual trabalho são:

- Investigar o início da corrosão a quente causada pelas cinzas da celulignina nas condições de ensaio;
- Avaliar se ocorre formação de depósitos vítreos indesejáveis na superfície da superliga de níquel IN738LC na temperatura de 820°C.

Justificativas

A relevância do atual trabalho se evidencia em vários campos, ressaltando-se:

- Tecnológico: o trabalho contribui para validar o uso da celulignina como combustível em turbinas a gás terrestres;
- Sócio - Econômico: contribuição para o desenvolvimento de regiões produtoras de biomassa em particular a região do Norte - Fluminense, onde se insere a UENF;
- Energético e ecológico: contribuição para o aumento das fontes não poluentes e renováveis na matriz energética nacional;
- Científico: contribui para ampliação do conhecimento dos mecanismos relacionados com o início da corrosão a quente de superligas de níquel causada pela celulignina.

Capítulo 1 – Introdução

As principais fontes de energia que estão disponíveis na natureza são provenientes de fontes flutuantes (sol, ventos e maré), fontes não renováveis (petróleo, carvão, gás e combustível nuclear) e fontes renováveis (biomassa). As principais formas de biomassa usadas atualmente para geração de energia são a madeira, carvão vegetal, o bagaço de cana de açúcar e a palha de arroz.

A matriz energética mundial é formada em sua maior parte pela energia do petróleo (37%), carvão (25%), gás natural (19%), nuclear (8%), hidráulica (5%) e biomassa (4%). De acordo com o balanço energético nacional de 2003 a matriz energética brasileira é constituída pela energia das hidroelétricas (35%), biomassa (25%) e outros (www.eco21.com.br). Na geração de energia elétrica, a fração proveniente das hidroelétricas representa 96,8% do total (INB, 1997). Parte da biomassa é atualmente queimada em caldeiras a vapor com baixo rendimento térmico e sem ser utilizada para geração de energia elétrica.

O Brasil possui um grande potencial disponível de biomassa de cana de açúcar, superior a 300×10^6 de toneladas de biomassa de cana de açúcar por ano (Pinatti *et al.*, 1997), que se for utilizada na geração de energia elétrica em turbogeradores a vapor esta quantidade de biomassa resulta em $44,4 \times 10^9$ kWh.

A perspectiva de se utilizar biomassa como combustível em turbogeradores a gás, que apresentam maior eficiência térmica, poderá introduzir importante alteração na matriz energética nacional, em que a energia proveniente da biomassa passaria a representar 82% da matriz (Pinatti *et al.*, 2003).

Atualmente é vedada, no entanto, a utilização da biomassa convencional como combustível em turbinas a gás devido à formação de depósitos vítreos na superfície dos componentes das turbinas, comprometendo seriamente a eficiência térmica, bem como pela ocorrência de corrosão a quente, principalmente pelo alto teor de potássio das biomassas.

Estas limitações poderão ser superadas com a utilização como combustível de um sub-produto da pré-hidrólise da biomassa, a celulignina, que apresenta

combustão catalítica, e que por possuir baixo teor de potássio, resulta na provável diminuição de depósitos vítreos e da corrosão a quente.

O atual trabalho se propõe a investigar, através de ensaios de simulação em laboratório, os efeitos da celulignina obtida a partir do bagaço de cana de açúcar na formação de depósitos vítreos e no início da corrosão a quente da superliga de níquel IN738LC.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

2.1 – Biomassa

A biomassa consiste de compostos orgânicos que podem ser usados como combustível com origem principalmente em resíduos agrícolas e florestais, cana de açúcar, madeira e etc. O valor energético de uma biomassa depende do seu tipo e tem um valor de aproximadamente 20MJ/kg (4778,83 kcal/kg) (Pinatti *et al.*, 1997). A biomassa da cana de açúcar constitui um sistema de duas fases: sólida e líquida. A fase sólida é um complexo composto de celulose (polímero natural encontrado nos vegetais), lignina (substância que se deposita nas células vegetais dando consistência a estas células) e pentosana, conhecida geralmente como fibra. A fase líquida, o caldo, é uma solução aquosa contendo uma grande variedade de substâncias orgânicas, entre as quais, 90% consiste de sacarose (açúcar da cana). A biomassa da cana de açúcar possui em média 48% de fibra, 50% de umidade e 2% de sólidos solúveis (Payne, 1989).

A Tabela 1 apresenta para as biomassas da casca da amêndoa, palha de arroz, palha de trigo, mistura de madeira com sua casca e bagaço de cana de açúcar, o percentual dos compostos presentes em suas cinzas em %m/m (massa de óxido/massa de cinzas de biomassa) e a quantidade de cinzas presentes. Os metais alcalinos, principalmente o potássio e o sódio, na forma de óxido podem formar misturas de baixo ponto de fusão com silicatos. A biomassa da palha de arroz, por exemplo, possui um conteúdo de álcali e sílica em proporções relativas, que podem originar a formação de misturas de baixo ponto de fusão. O ponto de fusão da sílica (SiO_2) é de aproximadamente 1700°C, porém uma mistura contendo 32%m/m de K_2O e 68%m/m de SiO_2 tem ponto de fusão igual a 769°C (Miles *et al.*, 1995; Arvelakis *et al.*, 2002). De acordo com a figura 1, o diagrama de estabilidade termodinâmica de fases do sistema $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ apresenta o ponto de fusão de várias misturas entre sílica e óxido de potássio (K_2O).

As misturas na faixa de 25%*m/m* a 35%*m/m* são encontradas em muitas cinzas resultante da queima de biomassa (Miles *et al.*, 1995). Isto significa que, dependendo da temperatura de combustão da biomassa e da composição química de suas cinzas, as cinzas podem fundir formando posteriormente um material vítreo sobre a superfície das superligas. A presença das cinzas vitrificadas tem sido relacionada com a perda de eficiência térmica (Arvelakis *et al.*, 2002) e tem sido um limitador à utilização de biomassa sólida em turbinas a gás.

Os elementos químicos como o potássio, sódio e enxofre, dentre outros, são também responsáveis pela corrosão que é verificada em componentes como trocadores de calor, dutos, palhetas de turbinas em sistemas a vapor de geração de energia.

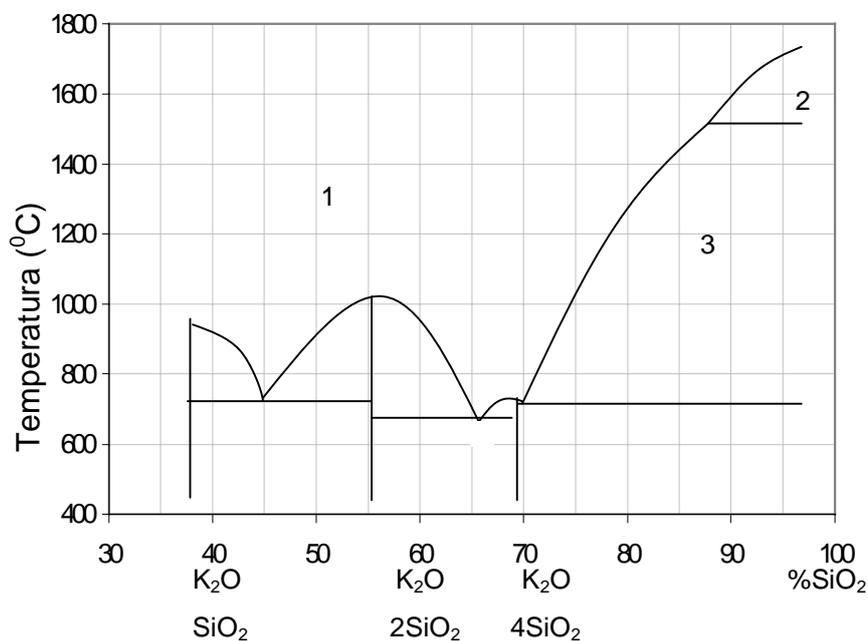


Figura 1 - Diagrama de fases para o sistema K₂O-SiO₂ (Miles *et al.*, 1995).

Tabela 1 - Composição química das cinzas da biomassa de origens diversas (Miles, 1995).

Biomassa	Casca da amêndoa	Palha de arroz	Palha de trigo	Madeira com casca	Bagaço de cana de açúcar
Cinzas (%m/m)	6,16	20,34	8,09	7,25	2,44
SiO ₂ (%m/m)	6,03	80,15	67,54	55,69	46,61
Al ₂ O ₃ (%m/m)	1,28	1,46	2,14	10,75	17,69
TiO ₂ (%m/m)	0,07	0,06	0,10	0,52	2,63
Fe ₂ O ₃ (%m/m)	0,83	0,85	1,22	4,72	14,14
CaO(%m/m)	8,66	2,03	3,08	14,04	4,47
MgO(%m/m)	5,01	2,11	2,88	3,01	3,33
Na ₂ O(%m/m)	0,99	0,91	2,05	2,17	0,79
K ₂ O(%m/m)	53,60	8,51	14,38	4,39	4,15
SO ₂ (%m/m)	1,46	1,22	5,02	1,54	2,08
P ₂ O ₅ (%m/m)	7,33	1,68	1,41	1,11	2,72
Não determinado	14,74	1,02	0,18	2,06	1,39
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100

2.1.1 - Celulignina

A pré-hidrólise da biomassa de origens diversas como bagaço de cana, madeira de reflorestamento, resíduos agrícolas e lixo orgânico urbano, tratada em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 2% em volume, temperatura de 160°C e

pressão de 0,6 MPa (6 atm), durante 30 minutos, fornece dois produtos: celulignina e o pré-hidrolisado.

O pré-hidrolisado cujo constituinte principal é a xilose, serve como matéria prima para produção de furfural, etanol e xilol.

A celulignina pode ser usada como, ração animal e potencialmente como combustível sólido sem gaseificação prévia em turbinas a gás, desde que seja moída em partículas com diâmetros menores que 200 μm , pois abaixo deste diâmetro apresenta cinética de queima parecida com a do gás natural e um livre caminho médio para o O_2 e CO maior que o diâmetro das partículas de celulignina, o que favorece o processo de combustão (Silva, 1999).

A viabilidade técnico-econômica de celulignina já foi demonstrada, sendo que seu máximo aproveitamento se dá dentro do conceito da Refinaria de Biomassa (Pinatti *et al.*, 2003).

A possibilidade de a celulignina ser utilizada em turbinas a gás do tipo com combustor externo, é decorrente do nível mais baixo de potássio devido à remoção parcial deste elemento no processo de pré-hidrólise e lavagem sub-seqüente da celulignina.

Em particular, o uso da biomassa proveniente do bagaço de cana para produzir a celulignina, traz perspectiva de se obter teores de potássio ainda menores, pois estes elementos são lixiviados durante o processo de extração de açúcar (Miles *et al.*, 1995).

A origem da água utilizada no processo de pré-hidrólise é outro fator que influi na composição química da celulignina e portanto, na composição de suas cinzas, podendo afetar, desta forma, a formação dos depósitos vítreos e a corrosão a quente.

A composição química das cinzas da combustão da celulignina proveniente da madeira de eucalipto foi analisada (Gomes, 2002) por fluorescência de raios - X e por via úmida tendo sido encontradas as seguintes composições, de acordo com a tabela 2:

Tabela 2 - Composição química das cinzas da celulignina proveniente da madeira de eucalipto (Gomes, 2002).

*NA – Não analisados

Composição elementar	Concentração (%m/m)			
	Cinzas de celulignina tratada com água deionizada (CAD)		Cinzas de celulignina tratada com água de poço (CAP)	
	Via úmida	Fluorescência de raios-X	Via úmida	Fluorescência de raios-X
SiO ₂	33,82	19,337	35,16	15,821
Al ₂ O ₃	NA*	5,041	NA*	4,790
TiO ₂	NA*	1,416	NA*	0,794
Fe ₂ O ₃	12,09	11,816	12,39	15,741
CaO	15,36	31,104	19,80	48,987
MgO	1,37	-	0,73	-
Na ₂ O	3,48	-	1,21	-
K ₂ O	3,04	7,216	1,40	3,729
SO ₃	16,52	19,823	5,45	9,345
P ₂ O ₅	1,25	-	0,21	-
CO ₂	2,46	-	4,26	-

Como pode-se observar os dois métodos apresentaram resultados conflitantes, o que tornaria a necessidade de análises mais conclusivas.

Ainda no trabalho de Gomes (2002), a difração de raios - X indicou a presença dos compostos relacionados a seguir nas cinzas de biomassa de eucalipto. Nem todos os compostos presentes foram, no entanto, identificados. São indicados os padrões (JCPDS) utilizados na identificação dos compostos listados.

1 - Constituição das cinzas antes do ensaio de corrosão a quente:

a - Celulignina tratada com água deionizada.

- Carbonato de cálcio (CaCO_3 - JCPDS # 05-0586);
- Sílica (SiO_2 - JCPDS # 33-1161);
- Sulfato de cálcio (CaSO_4 - JCPDS # 37-1496);
- Óxido férrico (Fe_2O_3 - JCPDS # 33-0664);
- Óxido de alumínio (Al_2O_3 - JCPDS # 46-1212);
- Silicato de alumínio e cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - JCPDS # 01-0982).

b - Celulignina tratada com água de poço.

- Carbonato de cálcio (CaCO_3 - JCPDS # 05-0586);
- Sílica (SiO_2 - JCPDS # 33-1161);
- Sulfato de cálcio (CaSO_4 - JCPDS # 37-1496);
- Óxido férrico (Fe_2O_3 - JCPDS # 33-0664);
- Silicato de alumínio e cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - JCPDS # 01-0982).

2 - Constituição das cinzas após ensaio de corrosão a quente de 1000 horas:

a - Celulignina tratada com água deionizada.

- Carbonato de cálcio (CaCO_3 - JCPDS # 05-0586);
- Sílica (SiO_2 - JCPDS # 33-1161);
- Sulfato de cálcio (CaSO_4 - JCPDS # 37-1496);
- Óxido férrico (Fe_2O_3 - JCPDS # 33-0664);
- Óxido de alumínio (Al_2O_3 - JCPDS # 46-1212);
- Óxido de cromo (Cr_2O_3 - JCPDS # 01-1294).

b - Celulignina tratada com água de poço.

- Carbonato de cálcio (CaCO_3 - JCPDS # 05-0586);
- Sílica (SiO_2 - JCPDS # 33-1161);
- Sulfato de cálcio (CaSO_4 - JCPDS # 37-1496);
- Óxido férrico (Fe_2O_3 - JCPDS # 33-0664);
- Óxido de cromo (Cr_2O_3 - JCPDS # 01-1294).
- Silicato de alumínio e cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - JCPDS # 01-0982).

2.2 - Turbinas a gás

A turbina a gás é uma máquina térmica composta de compressor, câmara de combustão e turbina. O termo turbina a gás se refere aos gases formados na combustão e que são usados como fluido de trabalho para acionar o rotor da turbina. A figura 2 está mostrando o desenho em corte de uma turbina a gás e seus quatro tempos de funcionamento, que são: compressão do ar ambiente; combustão (queima do combustível com o ar utilizado na turbina a gás); expansão dos gases oriundos da combustão da turbina a gás passando pelas palhetas localizadas no rotor da turbina, realizando com isso trabalho; escape dos gases. O funcionamento de uma turbina a gás tradicional utilizando combustíveis fósseis consiste na compressão do ar atmosférico, elevando a pressão e temperatura do ar antes de chegar à câmara de combustão onde é pulverizado gás, óleo ou querosene sob pressão quase constante, reagindo com o ar quente que sai do compressor resulta na combustão, dando origem aos gases que serão expandidos na turbina para realizarem trabalho. Para as turbinas alcançarem um bom rendimento, os gases resultantes da combustão devem ser aquecidos até a temperatura que o material das palhetas suportem, e sua operação atender a parâmetros como temperatura ambiente, umidade e altitude, pois em condições extremamente quentes e úmidas o rendimento da turbina a gás cai em 1%, e a cada 100m acima do nível do mar. Para melhorar o seu rendimento utiliza-se um equipamento, o qual é um trocador de calor, chamado de regenerador, que aquece o ar que saí do compressor antes de entrar na câmara de combustão da turbina a gás.

Abaixo temos algumas fórmulas utilizadas para cálculo de rendimento térmico e eficiência em turbinas a gás (Dubbel *et al.*, 1996):

1) cálculo do rendimento térmico sem regenerador:

$\eta_t = (1 - (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2))$, sendo T_1 a temperatura de entrada do ar no compressor ($^{\circ}\text{K}$), T_2 a temperatura de saída do ar do compressor ($^{\circ}\text{K}$), T_3 a temperatura de entrada dos gases na turbina ($^{\circ}\text{K}$), T_4 a temperatura de saída dos gases da turbina ($^{\circ}\text{K}$).

2) cálculo do rendimento térmico com regenerador:

$\eta_t = 1 - ((T_1/T_3)(P_2/P_1)^{(k-1)/k})$, sendo P_2 a pressão de saída do ar no compressor (kgf/cm^2), P_1 a pressão de entrada do ar no compressor (kgf/cm^2), k a razão entre c_v (calor específico do ar a volume constante) e c_p (calor específico do ar a pressão constante).

3) cálculo da eficiência do compressor da turbina:

$\eta_{\text{comp}} = (H_{2s} - H_1)/(H_2 - H_1)$, sendo H_{2s} a entalpia de saída do ar do compressor com perdas (kcal/kg), H_2 a entalpia de saída do compressor sem perdas (kcal/kg) e H_1 a entalpia de entrada do ar no compressor (kcal/kg).

4) cálculo da eficiência da turbina:

$\eta_{\text{turb}} = (H_3 - H_4)/(H_3 - H_{4s})$, sendo H_3 a entalpia de entrada dos gases na turbina (kcal/kg), H_4 a entalpia dos gases na saída da turbina com perdas (kcal/kg) e H_{4s} a entalpia dos gases na saída da turbina sem perdas (kcal/kg).

O ciclo da turbina a gás real difere do ideal, devido as perdas de carga no compressor e dos gases formados na câmara de combustão pela passagem através da turbina. A turbina a gás é usada para propulsão de aviões e navios, acionar geradores elétricos para geração de energia elétrica. As principais vantagens das turbinas a gás são: 1) Unidades compactas e de baixo peso, equivalendo a 1/4 do peso e 1/7 do volume de motores alternativos. 2) Alta eficiência e baixa poluição ambiental. 3) Pode utilizar combustível líquido e sólido. As turbinas a gás são divididas em: aeroderivadas (derivadas de uso aeronáutico) e “heavy duty” (estacionárias).

O custo de manutenção das aeroderivadas é cerca de 2,5 vezes maior que das estacionárias. A turbina a gás apresentada na figura 2 é do tipo aeroderivada.

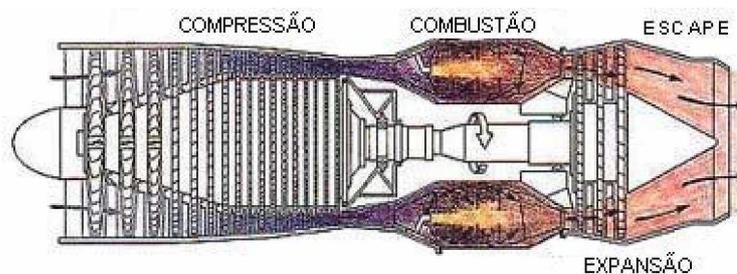


Figura 2 - Desenho em corte de uma turbina a gás, com seus ciclos de funcionamento (<http://www.elsitioaeronautico.com/Motores/T-Turbina.htm>).

A figura 3 mostra o perfil de uma palheta e o espaço entre as palhetas que os gases quentes provenientes da combustão passam, realizando trabalho sobre a palheta.



Figura 3 - Rotor de turbina a gás e suas palhetas
(http://www.vtt.fi/tuo/projects/gt_escs.htm-5k_).

A figura 4 mostra uma turbina a gás e seus componentes principais.

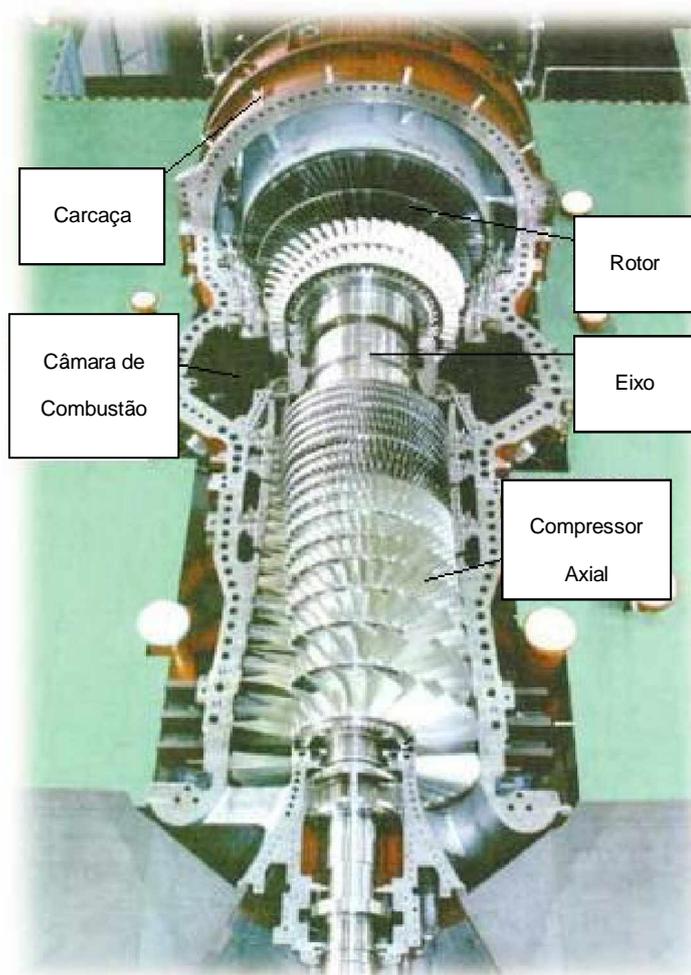


Figura 4 - Componentes principais de uma turbina a gás
(http://www.vtt.fi/tuo/projects/gt_ecsc.htm.5k_).

A figura 5 apresenta através de um gráfico o aumento alcançado na temperatura de entrada dos gases quentes resultantes do processo nas palhetas das turbinas a gás, passando de 1150 °C, em 1985, para 1500°C, no ano 2000.

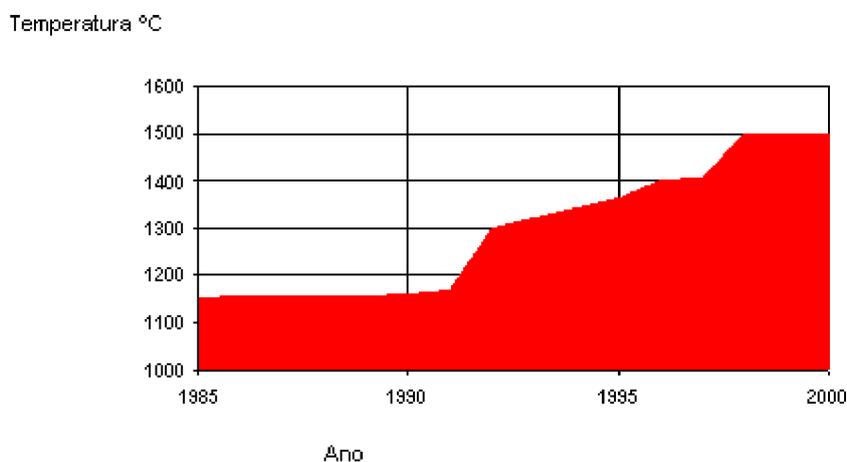


Figura 5 - Evolução da temperatura de serviço das palhetas das turbinas a gás (http://www.vtt.fi/too/projects/gt_ecsc.5k_).

2.3 - Superligas de níquel

As superligas de níquel foram desenvolvidas com uma combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, com o objetivo de serem utilizadas em temperaturas superiores a 650°C em meios altamente corrosivos, como os ambientes de combustão (Durand-Charre, 1997). As superligas de níquel são usadas em palhetas de turbinas a gás de jatos comerciais e militares, além de turbinas terrestres que acionam compressores e geradores elétricos.

Essas superligas são geralmente compostas de 11 elementos diferentes como: níquel, cromo, titânio, alumínio, molibdênio, tungstênio, cobalto, tântalo, nióbio, háfnio e carbono conferindo a esta superliga resistência à fadiga mecânica, resistência à fluência em elevadas temperaturas, resistência à fratura, altos valores de tensão de ruptura e resistência à oxidação e corrosão em temperatura elevada, alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica para evitar a fadiga térmica.

A sua matriz possui uma estrutura cristalina austenítica cúbica de face centrada, sendo as superligas de níquel principalmente endurecidas por precipitação de intermetálicos. As superligas de níquel podem ser usadas em temperaturas de até 80% de sua temperatura de fusão e submetidas a esforços mecânicos por mais de 100.000 horas (Decker e Sims, 1972).

Os principais processos de fabricação de componentes para turbinas a gás são por processamento termo-mecânico, fundição e metalurgia do pó. Para a fabricação de palhetas dos rotores, que requerem alta precisão nas dimensões, acabamento superficial e intrincado sistema de orifícios e passagens internas para resfriamento, a fundição de precisão tem se colocado como método mais indicado (Sims, *et al.*, 1969).

As palhetas fundidas evoluíram de uma estrutura de grãos equiaxiais, para grãos colunares produzidos por solidificação direcional, e para uma estrutura monocristalina na matriz. A eliminação de contornos de grãos possibilitou a eliminação de elementos estabilizadores nos contornos como o carbono, boro e zircônio. Estas superligas monocristalinas alcançaram aumento na temperatura solidus e níveis mais elevados de fluência (Durand-Charre, 1997).

2.3.1 - Microestrutura das superligas de níquel

De acordo com Decker e Sims (1972) a microestrutura básica de uma superliga de níquel é constituída de:

1) Matriz da liga (Gama) - Consiste em uma matriz austenítica de níquel CFC (cúbica de face centrada), contendo elementos em solução sólida como o cromo, cobalto, tungstênio e molibdênio, e correspondendo a cerca de 53% do volume da superliga.

2) Fase Gama Linha - São compostos intermetálicos de rede cristalina CFC, de fórmula geral A_3B , onde A representa o níquel e B, o alumínio, o qual pode ser parcialmente substituído pelo titânio ou nióbio. Esses compostos precipitam coerentemente com a matriz austenítica, distribuídos randomicamente por todo volume da superliga. A morfologia das partículas de gama linha depende dos parâmetros de rede entre a matriz e a fase gama linha. A fase gama linha corresponde à cerca de 45% do volume da superliga.

3) Carbonetos - São formados pelo carbono e por elementos de transição como cromo, tungstênio, vanádio, nióbio, tântalo e titânio. Durante o processo de solidificação da superliga, a forma primária do carboneto (MC) aparece, enquanto outros tipos de carbonetos ($M_{23}C_6$, M_6C , Cr_7C_3 e Cr_3C_2) podem aparecer nos tratamentos térmicos e em serviço. A precipitação dos carbonetos pode aumentar a resistência mecânica da superliga, quando estes se apresentarem na forma de partículas discretas ao longo dos contornos dos grãos, e reduzir a resistência, quando se apresentam na forma lamelar ou de filme contínuo nos contornos dos grãos.

2.3.2 - A superliga de níquel IN738LC

A liga IN738LC é utilizada com estrutura equiaxial de solidificação tendo ainda ampla aplicação em palhetas, mesmo com advento das ligas com solidificação direcional e monocristalinas.

De acordo com a tabela 3, temos a composição química da superliga de níquel IN738LC. O elevado teor de cromo presente concede excelente resistência a corrosão em altas temperaturas, pela formação de camadas protetoras de óxido de cromo. As propriedades mecânicas são também bastantes satisfatórias em temperaturas de até 970°C, embora seu uso se dê em temperaturas abaixo de 900°C.

Tabela 3 - Composição química da superliga de níquel IN738LC (fabricada pela Howmet, Inglaterra).

Elementos	% mínima	% máxima
C	0,09	0,11
Cr	15,7	16,3
Ti	3,2	3,7
Fe	--	0,4
Hf	--	0,2
Al	3,2	3,7
Mo	1,5	2,0
W	2,4	2,8
Co	8,0	9,0
Ta	1,5	2,0
Nb	0,6	1,1
Ni	Diferença	Diferença

A superliga de níquel IN738LC antes da utilização em serviço é submetida a tratamento térmico padrão de 2h a 1120°C com solubilização parcial de gama linha, resfriamento ao ar, seguido de envelhecimento com tempo de 24h a 845°C (precipitação de gama linha) e resfriamento ao ar. O termo LC (“Low Carbon”) é utilizado para indicar baixo carbono.

2.3.3 - Atuação dos elementos na superliga de níquel IN738 LC

Conforme indicado por Durand-Charre, (1997), são as seguintes as principais funções dos elementos presentes na composição da superliga:

Carbono: dá resistência moderada a matriz, e é responsável pela formação dos carbonetos com os elementos de transição, os quais possuem suas vantagens e desvantagens citadas no item 3 da seção 2.3.1.

Cromo: aumenta a resistência a corrosão, desde que a temperatura não exceda 950°C por longos períodos de tempo; aumenta a resistência a sulfetação; concede uma resistência moderada a matriz; provoca um aumento de fração volumétrica de gama linha; em excesso dá origem à fases topologicamente compactas, reduzindo a resistência mecânica.

Titânio: melhora a resistência à corrosão; concede uma resistência moderada à matriz; promove um aumento na fração volumétrica de gama linha.

Alumínio: aumenta a resistência à oxidação; aumenta a resistência a sulfetação e carburetação; concede uma resistência moderada à matriz e promove um aumento na fração volumétrica de gama linha.

Molibdênio: aumenta a resistência da matriz; promove um aumento moderado de fração volumétrica de gama linha. É prejudicial para a resistência à oxidação em altas temperaturas.

Tungstênio: concede alta resistência à matriz e um aumento moderado de fração volumétrica de gama linha.

Cobalto: concede pequeno aumento de resistência à matriz; promove um aumento da fração volumétrica de gama linha e aumenta a linha solidus.

Tântalo: aumenta a resistência da matriz; aumenta a fração volumétrica de gama linha.

Nióbio: aumenta a resistência da matriz; aumenta a fração volumétrica de gama linha.

2.3.4 - Alteração em serviço da microestrutura das superligas de níquel.

A microestrutura da superliga de níquel sofre determinados tipos de alterações em serviço, de acordo com ambiente e regime de trabalho (Swaminathan e Cheruvu, 2001):

- A) crescimento e coalescimento de partículas gama linha;
- B) formação de filme de gama linha e carbonetos ao longo dos contornos de grão;
- C) precipitação de fases frágeis tais como σ e μ durante longo tempo de serviço;
- D) oxidação em atmosferas oxidantes;
- E) sulfetação em atmosferas redutoras formadas por misturas de gases;
- F) corrosão a quente em atmosferas com depósitos de sais.

A figura 6, mostra uma palheta de uma turbina a gás feita de superliga de níquel, apresentando após 25.800 horas de serviço. A alteração da microestrutura em sua parte superior é caracterizada por apresentar crescimento e coalescimento de partículas da fase gama linha, enquanto que a parte inferior, menos sujeita a esforços mecânicos, não apresenta alteração microestrutural significativa. O aumento utilizado nas micrografias foi de 5000 X.

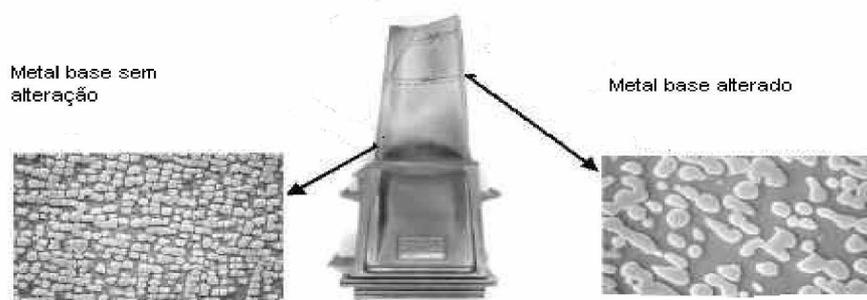


Figura 6 - Palheta de uma turbina a gás, mostrando a micrografia da parte alterada e não alterada da microestrutura da superliga de níquel (<http://swiri.edu/4org/d18/mechflu/planteng/gasturb/conditas.htm>).

A figura 7, mostra o processo de degradação por sulfetação em uma superliga de níquel após 40.000h de serviço, utilizando aumento de 1500X.

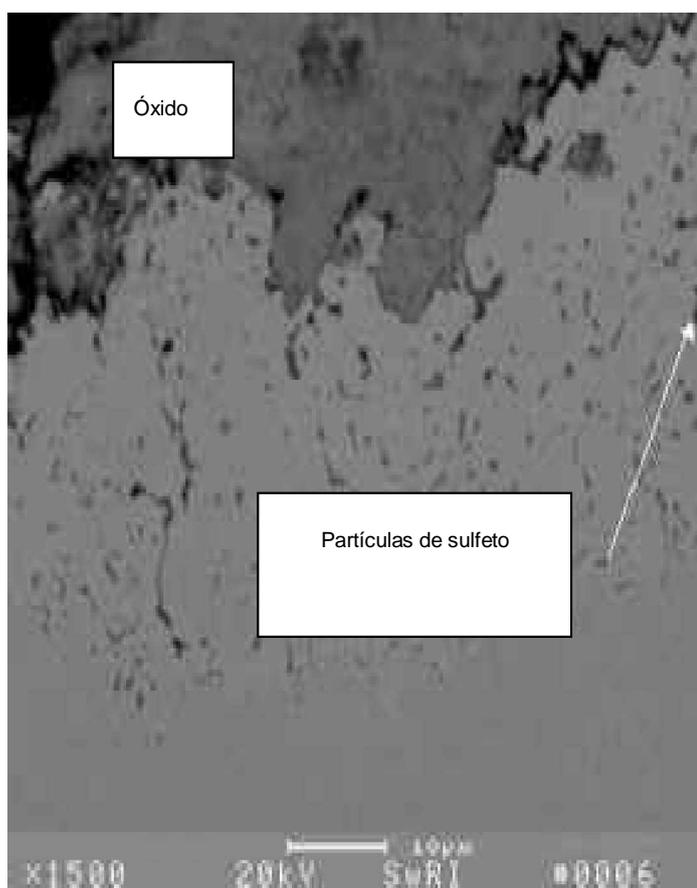


Figura 7 - Micrografia mostrando partículas de sulfeto em superliga de níquel (<http://swiri.edu/4org/d18/mechflu/planteng/gasturb/lifevalu.htm>).

A figura 8 mostra a corrosão a quente por sulfato de sódio alcalino (Na_2SO_4) em uma palheta de turbina a gás de superliga de níquel.



Figura 8 - Aspecto da superfície de uma palheta de turbina a gás, submetida a processo de corrosão a quente ([http://www. hghouston.com/x/07.html-27k](http://www.hghouston.com/x/07.html-27k)).

2.4 - Oxidação a altas temperaturas

A oxidação a altas temperaturas das superligas de níquel ocorre em ambientes altamente oxidantes como em ambientes de combustão, que operam com excesso de ar para melhorar a eficiência da combustão . Nos ambientes industriais onde tem-se alta atividade de oxigênio, as reações de oxidação são consideradas a principal forma de corrosão. A oxidação em ligas leva às vezes à formação de uma camada protetora, que atua como resistência a outras formas de ataque corrosivo como a sulfetação e a corrosão por depósitos de cinzas e sais (Gentil, 1996).

A oxidação de um metal só é possível quando a pressão de dissociação do óxido (pressão de equilíbrio) for menor que a pressão real de oxigênio (pressão total ou parcial do oxigênio mantido em fase gasosa) em equilíbrio com o óxido, pois a variação de energia livre é menor que zero (Gentil, 1996).

2.4.1 - Cinética de oxidação a altas temperaturas

Quando um metal está operando em presença de oxigênio a altas temperaturas, por um longo período de tempo, podemos ter três etapas cinéticas: oxidação inicial, oxidação estacionária e oxidação catastrófica (Gentil, 1996).

A oxidação inicial é regida pela lei cinética linear, na qual a velocidade de oxidação não varia com o tempo; o seu mecanismo é topoquímico, ou seja, resulta da interação química do metal com o oxigênio, onde o metal perde seus elétrons para o oxigênio e oxida-se, enquanto que o oxigênio, ao receber os elétrons do metal, reduz-se. Esta reação ocorre em pontos da superfície metálica energeticamente vantajosos, chamados de centros ativos que são locais favoráveis para que a reação topoquímica ocorra. A película que é formada na oxidação inicial apresenta-se descontínua, com espessura entre 0 - 10nm, invisível a olho nu e não é protetora (Gentil, 1996).

A oxidação estacionária é regida pelas leis cinéticas inversa e direta do logaritmo, cúbica e parabólica, ou seja, a velocidade de oxidação em relação ao tempo pode variar seguindo estes quatro tipos de leis cinéticas, dependendo da temperatura em que o metal está operando. A lei inversa do logaritmo controla a oxidação dos metais em temperaturas de até 200°C, quando a espessura do óxido está entre 10nm e 100nm; sua película é extremamente protetora e visível a olho nu (Gentil, 1996).

A lei logarítmica direta controla a oxidação dos metais operando entre 200 e 300°C, quando a espessura do óxido está entre 100 e 500nm; sua película é extremamente protetora e visível a olho nu. A lei cúbica controla a oxidação dos metais operando entre 300 e 500°C, com espessura do óxido variando entre 0,5μm a 100μm; sua película é extremamente protetora e visível a olho nu.

A lei parabólica controla a oxidação de metais aquecidos entre 500 e 800°C e espessura do óxido entre 100μm e 500μm; a película é protetora e visível a olho nu. O mecanismo da oxidação estacionária ocorre por difusão das espécies ionizadas ou seja ânions de oxigênio e cátions metálicos se deslocando através da película de óxido (Gentil, 1996).

A oxidação catastrófica é regida pela lei cinética linear; o seu tipo de mecanismo é misto, pois resulta de uma combinação do mecanismo topoquímico e do mecanismo de difusão. As áreas do metal não cobertas pela camada de óxido (largas trincas e poros transversais) sofrem oxidação catastrófica pelo mecanismo topoquímico e as áreas do metal cobertas pela camada de óxido muito defeituosa (estreitas trincas e poros transversais), com quantidade grande de imperfeições na estrutura, sofrem oxidação catastrófica pelo mecanismo por difusão. A oxidação catastrófica forma uma película descontínua com espessura superior a 0,5mm, que não é protetora e é visível a olho nu (Gentil, 1996).

2.4.2 - Oxidação seletiva

Para que a oxidação seletiva na superliga ocorra, formando uma camada de óxido protetor, o metal base e o elemento químico que sofrerá a oxidação deve atender aos seguintes parâmetros:

A) Afinidade química pelo oxigênio - O elemento que sofre oxidação seletiva deve possuir uma maior afinidade química pelo oxigênio, ou seja, uma maior variação de energia livre em relação ao elemento base da liga (Pettit e Meier, 1984). A tabela 4 mostra a variação de energia livre padrão para formação de alguns óxidos.

Tabela 4 - Variação de energia livre padrão (Pettit e Meier, 1984).

Elemento	Óxido	ΔG (KJ/ mol de O ₂)
Hf	HfO ₂	-919,2
Al	Al ₂ O ₃	-907,2
Zr	ZrO ₂	-903,2
Ti	TiO ₂	-763,4
Si	SiO ₂	-697,8
Ta	Ta ₂ O ₅	-642,0
Mn	MnO	-623,8
Nb	Nb ₂ O ₅	-616,8
Mo	MoO ₂	-606,4
Cr	Cr ₂ O ₃	-583,4
W	WO ₂	-401,2
Fe	FeO	-397,8
Co	CoO	-326,4
Ni	NiO	-300,6

B) Relação de Pilling-Bedworth - Consiste na razão entre volume de óxido formado e o volume do metal. Os óxidos protetores devem ter esta razão entre 1 e 2,5 para formação de uma camada contínua, pois quando o volume do óxido é menor que 1 o volume de óxido não é suficiente para cobrir toda superfície metálica, não prevenindo o acesso de oxigênio ao metal; e quando a razão é maior que 2,5 o volume de óxido é excessivo, embora a película seja contínua, não consegue manter uma proteção adequada da superfície do metal, pois durante o seu crescimento acumula vários defeitos em sua estrutura, permitindo assim o acesso do oxigênio ao metal base (Callister, 1997). Na tabela 5 temos a Relação de Pilling Bedworth (RPB) de alguns óxidos.

Tabela 5 - Relação de Pilling - Bedworth (Gentil, 1996).

Óxido	Al ₂ O ₃	NiO	FeO	CoO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
RPB	1,275	1,65	1,76	1,99	2,07	2,27

C) Pressão de dissociação do óxido - Os metais que possuem maiores pressões de dissociação do óxido são os mais resistentes a oxidação, pois possuem menores variações de energia livre, dificultando a formação da película de óxido protetor (Ramanathan, 1988).

D) Raio Iônico - O raio iônico do íon do elemento liga deve ser menor que o raio iônico do íon do elemento base, para facilitar a difusão até a superfície e formar o óxido protetor (Menezes, 1995).

A tabela 6 apresenta os raios iônicos de alguns dos elementos químicos utilizados na composição das superligas:

Tabela 6 - Raio iônico de elementos utilizados em superligas (Menezes, 1995).

Ion	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺
Raio Iônico (pm)	42	54	61	69	75	78

E) Os óxidos devem possuir pontos de fusão elevados, para evitar a penetração da oxidação de maneira contínua (Hammond, 1993). Quando ocorre a fusão em óxidos, a camada de óxido perde o seu efeito protetor. A tabela 7 mostra pontos de fusão de alguns óxidos:

Tabela 7 - Ponto de fusão de óxidos (Hammond, 1993).

Óxido	SiO ₂	CoO	NiO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Temperatura (°C)	1723	1795	1984	2072	2266

F) Concentração do elemento de liga no metal base - Através da adição de elementos na superliga pode-se modificar a resistência à oxidação.

Adicionando, por exemplo, elementos como cromo, alumínio, silício, molibdênio, berílio em uma matriz de níquel modifica-se a sua taxa de oxidação consideravelmente, embora a lei parabólica continue a ser obedecida (Sheir, 1965).

G) Expansão Térmica - O metal e o óxido devem ter coeficientes de expansão térmica próximos para evitar que a película de óxido se fracture e com isso perca a capacidade protetora (Gentil, 1996).

H) Condutividade Elétrica: As películas de óxido formadas que possuem uma maior condutividade elétrica, oferecem uma menor dificuldade à difusão iônica e com isso são menos protetoras. Podemos observar na tabela 8, que o óxido que possui menor condutividade elétrica é o óxido de alumínio (Al_2O_3), enquanto que o óxido de ferro (FeO) é o que possui maior condutividade elétrica.

Tabela 8 - Condutividade elétrica de óxidos (Gentil, 1996).

Óxido	Al_2O_3	SiO_2	NiO	Cr_2O_3	CoO	FeO
Condutividade $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	10^{-7}	10^{-6}	10^{-2}	10^{-1}	10^{+1}	10^{+2}

2.5 - Corrosão a quente

A corrosão a quente em superligas de níquel utilizadas em palhetas de turbinas a gás está relacionada principalmente com a formação de depósitos de sais, principalmente o sulfato de sódio (Na_2SO_4), formado pela reação do óxido de sódio (Na_2O), proveniente da reação do sódio presente no ar, principalmente em atmosferas marinhas e do oxigênio do ar de combustão, com o trióxido de enxofre (SO_3), formado pela reação do enxofre presente no combustível e do oxigênio presente no ar de combustão. Este tipo de corrosão tem sido observado desde a década de 60 (Lai, 1997). O depósito do sulfato de sódio (Na_2SO_4) na superliga de níquel separa a superliga de níquel dos gases ambientais (O_2 e SO_3), resultando em

uma menor atividade do O_2 proveniente do ar de combustão, dificultando assim a oxidação seletiva; com isso, a difusão do SO_3 passa a ser mais rápida que a difusão do O_2 sobre a superfície da superliga de níquel, danificando a camada de óxido protetor (Lai, 1997).

No caso de combustíveis de biomassa, o maior risco de ocorrência de corrosão a quente é devido à formação de K_2SO_4 . O potássio desempenha, com outros metais alcalinos e alcalinos terrosos, funções essenciais no metabolismo das plantas e está presente em teor relativamente elevado nas biomassas (Lai, 1997). O sal é formado devido à fácil volatilização deste elemento e reação com SO_3 . O potássio desempenha, com outros metais alcalinos e alcalinos terrosos, funções essenciais no metabolismo das plantas (Lai, 1997).

A morfologia da corrosão a quente na superliga de níquel é caracterizada pela formação de uma fina camada de óxido poroso sobre a superfície da superliga de níquel, com a matriz da superliga de níquel apresentando uma diminuição no teor de cromo e uma camada interna rica em sulfetos (Lai, 1997).

2.5.1 - Estágios de corrosão

Quando uma superliga de níquel sofre o processo de corrosão a quente, em presença de depósito de sulfato de sódio (Na_2SO_4), geralmente dois estágios estão presentes: o estágio de iniciação, que se caracteriza pela baixa taxa de degradação da superliga, sendo esta taxa parecida com a encontrada em superliga de níquel sem a presença de depósitos. Este estágio depende de alguns fatores como: composição química da superliga de níquel, qualidade de fabricação da superliga de níquel, velocidade dos gases de combustão, temperatura dos gases de combustão, composição química dos gases de combustão, composição química do sal, taxa de deposição do sal e geometria da amostra.

O segundo estágio se caracteriza pela taxa mais elevada de degradação da superliga de níquel, levando à sua retirada de operação (Pettit e Meier, 1984). A figura 9 mostra a variação de massa de duas superligas de níquel com composições

diferentes, durante testes de corrosão a quente em presença de Na_2SO_4 e ar estático a uma temperatura de 1000°C . Foi observado que a superliga de níquel IN738 apresenta, nas condições de ensaio, o primeiro estágio mais prolongado, resultando em uma variação de massa bem menor ao compararmos as duas superligas expostas a um mesmo tempo.

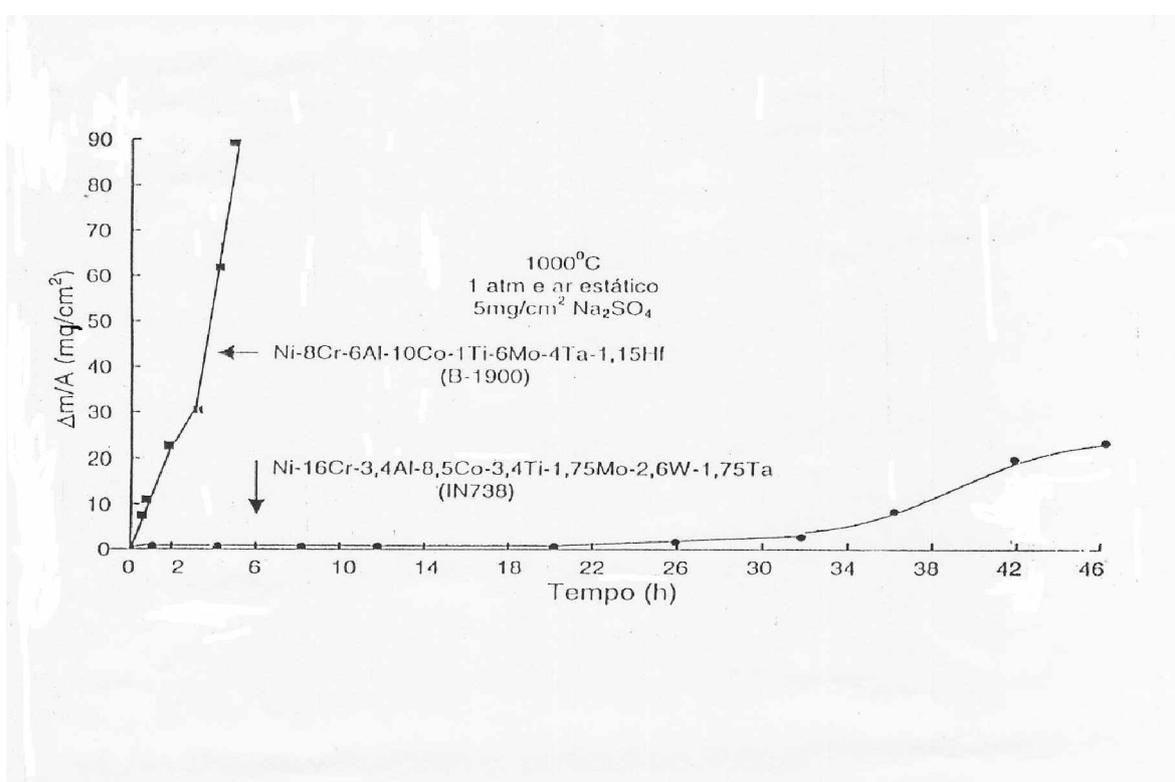


Figura 9 - Curvas de variação de massa em função do tempo das superligas de níquel IN738 e B-1900, em presença de Na_2SO_4 e ar estático a 1000°C (Pettit e Meier, 1984).

2.5.2 - Tipos de corrosão

A corrosão a quente está dividida em dois tipos:

Corrosão do tipo I: também chamada de corrosão a quente em altas temperaturas, ocorre entre as temperaturas de 825°C e 950°C (Stringer, 1977), quando o filme de sal encontra-se em geral fundido.

Esta forma de corrosão a quente começa com a condensação do sulfato de sódio (no caso dos combustíveis fósseis) sobre a superfície das palhetas das turbinas a gás. No decorrer do processo ocorre reação química entre o filme de Na_2SO_4 e a camada de óxido protetor formado durante a oxidação seletiva (Al_2O_3 ou Cr_2O_3), reduzindo a superliga substrato do elemento que forma o óxido protetor. Assim, a oxidação do metal base torna-se acelerada, formando uma camada de óxido porosa, a qual não é protetora. A forma de ataque neste tipo de corrosão a quente é uniforme, formando uma região interna rica em sulfetos (o enxofre presente no sal formado reage com superliga de níquel) e, como consequência, temos a diminuição de elementos na composição da superliga substrato. A morfologia dos produtos externos da corrosão a quente é caracterizada pela presença de óxido não protetor, disperso pelo filme de Na_2SO_4 (Stringer, 1977).

Corrosão do tipo II: também chamada de corrosão a quente a baixas temperaturas, ocorre entre as temperaturas de 650°C e 800°C. Este tipo de corrosão a quente consiste na formação de mistura eutética de baixo ponto de fusão entre o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de níquel (NiSO_4) nas superligas de níquel. Nesta corrosão aparece o ataque não uniforme na forma de “pitting”, apresentando ou não pequenas quantidades de sulfetos dentro das cavidades e uma redução de alumínio e cromo na superliga substrato (Rapp e Zhang, 1994).

O ataque localizado está relacionado com fraturas na camada de óxido protetor formado durante a oxidação seletiva, devido ao ataque por cloretos resultantes da reação entre cloro e metais alcalinos existentes no combustível, como, por exemplo, sódio e potássio, ciclo térmico (em função da variação de temperatura que ocorre ao longo da geometria das palhetas das turbinas a gás) ou erosão provocada pela alta velocidade em torno de 200m/s dos gases resultantes da combustão que passam pelas palhetas das turbinas a gás, para realizarem trabalho.

A corrosão do tipo II precisa de pressões parciais de SO_3 mais elevadas para ocorrer, ao contrário da corrosão do tipo I (Rapp e Zhang, 1994).

A corrosão a quente pode ser eletroquímica e envolver mecanismos de dissolução de qualquer soluto ácido ou básico no sulfato de sódio fundido, já que o sulfato de sódio (Na_2SO_4) é um composto iônico e, quando fundido, é condutor eletrolítico, possuindo comportamento químico ácido - básico, onde Na_2O é componente básico e o SO_3 é o componente ácido (Rapp e Zhang, 1994).

2.5.3 - Teorias sobre taxas de corrosão

Uma das teorias mais aceita é a da dissolução dos óxidos protetores formados sobre as superfícies das superligas devido à deposição de sais sobre os óxidos protetores, principalmente quando os sais depositados encontram-se no estado líquido (fundidos). Esta teoria foi proposta por Bornstein e Decrescente (1969) e depois aprimorada por Goebel e Pettit (1970 e 1973), a qual consiste na dissolução da camada de óxido como um ânion quando o sal é básico, ou seja, rico em Na_2O (corrosão do tipo I) e como cátion, quando o sal é ácido, ou seja, rico em SO_3 (corrosão do tipo II). Foram feitas diversas medições de solubilidades, o que levou Rapp e Goto (1981) a achar que para que ocorra a dissolução continuada da camada de óxido, dissolução esta baseada na dissolução e reprecipitação da camada de óxido protetor da superliga de níquel no filme de sulfato de sódio (Na_2SO_4), dependendo da basicidade do filme de sal, o gradiente de solubilidade dever ser negativo na interface óxido/sal, ou seja, a solubilidade do óxido no filme de sal deve diminuir da interface óxido/sal para a interface sal/fase gasosa. A figura 10 mostra a variação da solubilidade de diversos óxidos no sulfato de sódio fundido (Na_2SO_4), a uma temperatura de 1200K e pressão de O_2 de 1atm, em função do logaritmo negativo da atividade de óxido de sódio (Na_2O). O óxido de silício está a uma temperatura de 1173K.

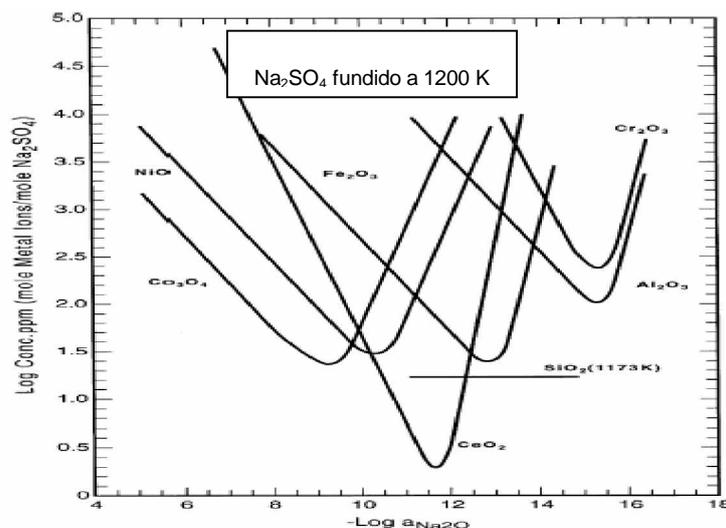


Figura 10 - Solubilidade de diversos óxidos no sulfato de sódio (Na_2SO_4), a uma temperatura de 1200K e pressão de 1atm de O_2 (Rapp, 1986).

Durante a operação em turbinas a gás, o SO_3 encontra-se em uma faixa de pressão parcial na qual o Al_2O_3 e Cr_2O_3 exibem um mínimo de solubilidade no filme de sulfato de sódio (Na_2SO_4) depositado sobre a superliga de níquel; por isso o alumínio e o cromo são recomendados para a proteção de superligas de níquel para palhetas de turbinas a gás (Stringer, 1977).

Estas teorias citadas acima explicam bem as taxas de corrosão em elevadas temperaturas quando o filme de Na_2SO_4 encontra-se no estado líquido, porém não consegue explicar as elevadas taxas de corrosão em baixas temperaturas, abaixo do ponto de fusão do sal.

De acordo com a teoria da dissolução ácido - base a rápida degradação da superliga de níquel resulta da dissolução ácida ou básica da camada de óxido protetor (Cr_2O_3 ou Al_2O_3) no depósito de sal (Na_2SO_4). Esta teoria não se utiliza de prótons ou íons característicos dos solventes para definir espécies ácidas ou básicas. De acordo com ela, os sais oxigenados dos metais alcalinos podem ser caracterizados por um componente básico e ácido.

Para o sulfato de sódio (Na_2SO_4), temos o Na_2O como componente básico e SO_3 como componente ácido (Inman e Wrench, 1966).

Devido a presença em grande quantidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4) nas palhetas das turbinas a gás, as quais utilizam superligas de níquel em sua fabricação, os pesquisadores de corrosão têm dado uma especial atenção a sua estabilidade, em temperaturas elevadas.

2.5.4 – Mecanismo de deposição de sais

Os estudiosos da corrosão a quente têm formulado vários mecanismos de deposição do sal nas superfícies das superligas de níquel, sendo os dois principais: deposição química, quando a pressão de vapor do Na_2SO_4 excede sua pressão parcial de equilíbrio em uma determinada temperatura de trabalho e deposição física, quando algum tipo de sal desprende-se de um componente do equipamento e se deposita por impacto sobre a superfície de outro componente (Rapp, 2002).

Em 1997 Bornstein e Allen fizeram um estudo sobre depósitos de sais nas palhetas da turbina a gás, quantificando a composição dos depósitos de sais encontrados em %mol (número de moles do sal / somatório do número de moles de todos sais encontrados) e observaram que a diferença na constituição do depósito de sal encontrado nos diversos estágios da turbina a gás não foi significativa, por ter sido a deposição realizada por impacto. A tabela 9 mostra os teores dos diferentes sais presentes nos depósitos encontrados no interior e exterior das palhetas.

Tabela 9 - Concentração % mol de sais das palhetas das turbinas a gás (Bornstein e Allen, 1997).

Sais	Superfície externa do aerofólio		Superfície interna de aerofólio	
	Rota do gás		Canal de refrigeração	
	1º estágio	2º estágio	1º estágio	2º estágio
Na ₂ SO ₄	40	28	45	37
K ₂ SO ₄	4	3	3,2	4,4
CaSO ₄	40	59	41	46
MgSO ₄	13	8	9,5	11,5
Outros	3	2	1,3	1,1

De acordo com Bornstein e Allen (1997), se o mecanismo fosse por condensação dos sais, diferenças significativas seriam encontradas na constituição de depósitos de sal entre os estágios da turbina a gás, devido à diferença de temperatura entre os estágios. Eles também verificaram que a deposição de partículas de sal nos componentes de uma turbina ocorre principalmente através do mecanismo de impacto. Mecanismo semelhante tem sido relatado na combustão em caldeiras a vapor queimando biomassa.

A tabela 10 apresenta a composição desses depósitos e a tabela 11 mostra a composição iônica típica de depósitos de sais em palhetas de turbinas a gás.

Tabela 10 - Composição estimada de depósitos de sais em palhetas de turbinas a gás (Bornstein e Allen, 1997).

Sais depositados	NaCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
(%mol)	0	54,68	5,50	15,00	0	24,82

Tabela 11 - Composição iônica típica de depósito de sais em palhetas de turbinas a gás (Bornstein e Allen, 1997).

Íon	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
Composição (% mol)	0	3,67	7,50	12,41	36,45	39,37

2.5.5 - Termoquímica dos sais na superfície da superliga

As superligas de níquel das palhetas das turbinas a gás trabalham em geral em ambientes de combustão oxidantes, mas dependendo da regulação da relação vazão mássica de ar ($\text{kg}_{\text{ar}}/\text{h}$)/ vazão mássica de combustível ($\text{kg}_{\text{combustível}}/\text{h}$), os mesmos podem se tornar redutores. Os ambientes oxidantes são aqueles em que a combustão ocorre com grande excesso de ar, para se obter uma melhor queima do combustível, melhorando com isso o rendimento térmico da turbina a gás. Os ambientes redutores são aqueles em que a combustão acontece com quantidades de oxigênio abaixo do necessário, piorando o rendimento térmico da turbina a gás, e com isso acumulando resíduos provenientes do combustível que não foram queimados, aumentando o consumo de combustível.

No caso de ambientes redutores de combustão, como o que foi citado no parágrafo anterior, na presença do enxofre, a atividade do oxigênio pode ficar reduzida, tornando difícil à formação de uma camada de óxido protetor na superliga, dando origem a uma camada de óxido não eficiente na proteção da superliga contra a corrosão e formando sulfetos que não tem propriedades protetoras. Nestes ambientes redutores, o enxofre está na forma gasosa de H_2S , e em ambientes oxidantes o enxofre dá origem a SO_2 e SO_3 , sendo neste caso a sulfetação mais branda (Lai, 1997).

A sulfetação pode ser acelerada tanto em ambientes oxidantes como em ambientes redutores, quando outras impurezas provenientes do combustível como sódio e potássio, que reagem com SO_2 e SO_3 e dão origem a sais em estado

gasoso, se condensam em locais menos quentes da turbina promovendo uma corrosão acelerada (Lai, 1997).

Os metais alcalinos e o enxofre presentes no combustível reagem com o oxigênio presente no ar de combustão levando à formação de óxidos Na_2O , K_2O e SO_3 . Os óxidos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) constituem a fração de álcali e ao reagirem com SO_3 darão origem a sulfatos (Na_2SO_4 e K_2SO_4) que podem condensar e depositar sobre a superfície das superligas, dependendo da temperatura de trabalho (Lai, 1997).

Quando a palheta da turbina a gás está operando a uma temperatura abaixo do ponto de orvalho do sulfato do metal alcalino, a mesma fica exposta ao condensado formado pelos seus vapores, o que pode levar à formação de sulfetos, através da reação química do enxofre do sulfato de sódio com os elementos da superliga, trazendo como consequência a dissolução da camada de óxido protetor no filme de sal (Lai, 1997).

2.5.6 - Ensaios e avaliação da corrosão a quente por depósito de cinzas de celulignina

Gomes (2002), em sua dissertação de mestrado, usando como meio corrosivo um envólucro de cinzas provenientes da combustão da celulignina obtida da madeira de eucalipto, realizou ensaios de corrosão a quente a 820°C e com tempos de exposição de até 1000h. Foram realizadas duas séries de ensaios, uma utilizando cinzas da celulignina tratada com água deionizada (série CAD) e a outra com corpos de prova utilizando cinzas da celulignina tratada com água de poço (série CAP). Verificou-se na superfície externa dos corpos de prova da superliga IN738LC, após remoção do depósito de cinzas, a formação de uma camada de óxidos (rica em alumínio, cromo e titânio) já para o ensaio de 50 horas, sendo que para o corpo de prova da série CAP, a camada se apresentou mais espessa, sugerindo um processo de oxidação mais acelerado que o da série CAD (figura 11). A figura 12 mostra na seção transversal interna a presença de sulfetos próximos à borda dos corpos de prova das séries CAD e CAP; pode-se observar que tanto o tamanho das partículas de sulfeto como a profundidade de ataque por

sulfetação foi maior nos corpos de prova da série CAP.

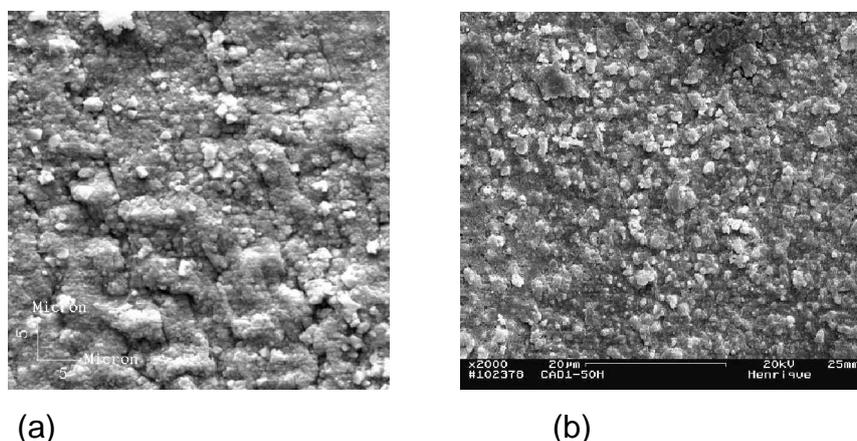


Figura 11 - Superfície externa (topo), após ensaio de corrosão a quente a 820°C por 50 horas, mostrando aspecto do filme de óxido formado. (a) amostra da série CAP (b) amostra da série CAD. Aumentos de 2000X. Microscopia eletrônica de varredura

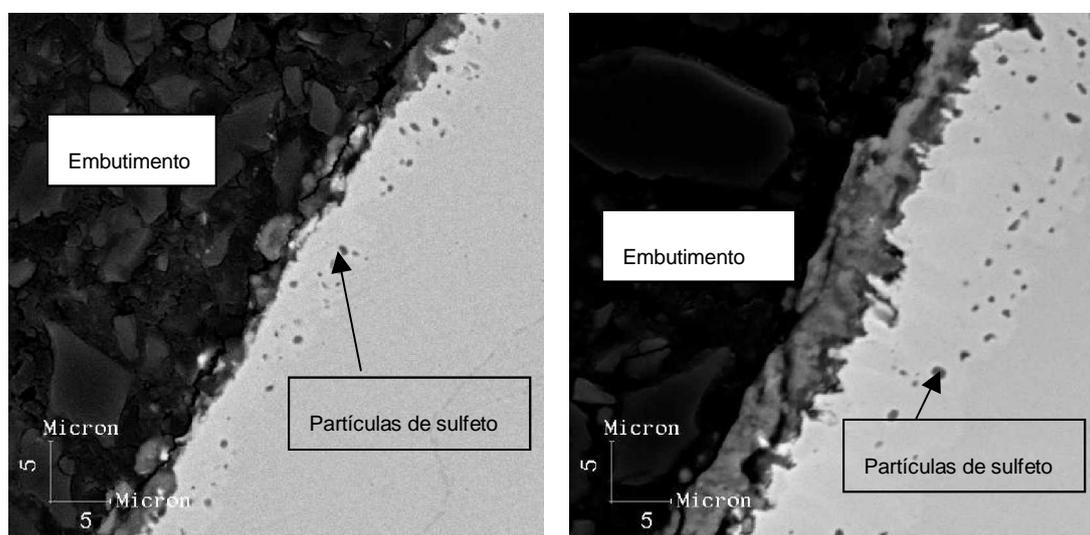


Figura 12 - Seção transversal interna, após ensaio de corrosão a quente a 820°C por 50 horas, mostrando formação interna de sulfetos abaixo da camada externa do óxido formado. (a) amostra da série CAD (b) amostra da série CAP. Aumentos de 2000X. Microscopia eletrônica de varredura.

As figuras 13 e 14 são referentes a variação de massa dos dois corpos de prova ensaiados a 820°C, utilizando recobrimento de cinzas de celulignina proveniente da biomassa da madeira de eucalipto.

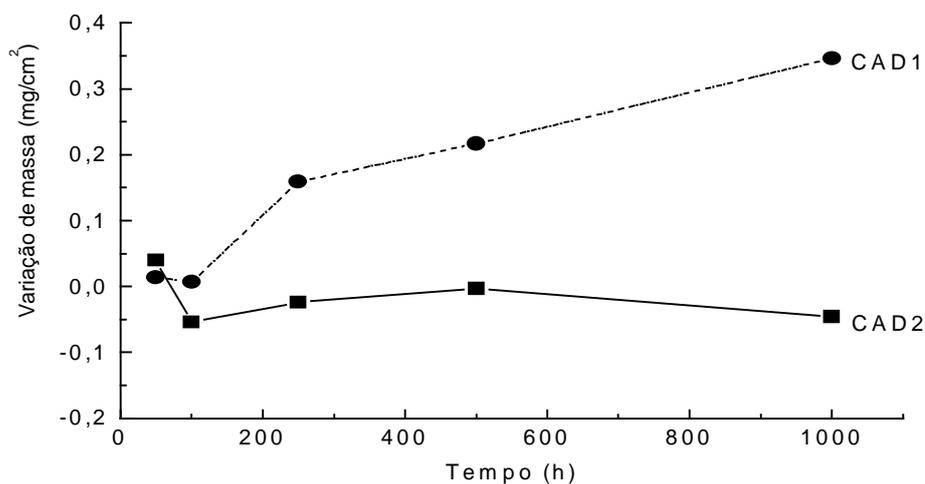


Figura 13 - Gráfico da variação de massa, após ensaio de 50 horas a 820°C usando depósito de cinzas de celulignina proveniente da madeira de eucalipto (tratamento com água deionizada na pré-hidrólise).

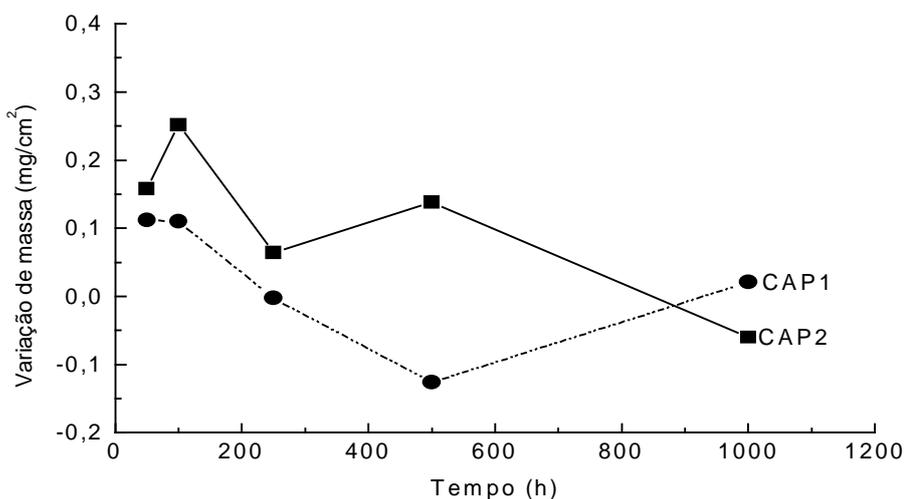


Figura 14 - Gráfico da variação de massa de corpos de prova, após ensaio de 50 horas a 820°C usando depósito de cinzas de celulignina proveniente da madeira de eucalipto (tratamento com água de poço na pré-hidrólise).

2.6 - Ensaios de oxidação e corrosão a quente

Estes testes têm os seguintes objetivos: melhorar os conhecimentos a respeito dos mecanismos de corrosão, previsão da vida em serviço e simular o ambiente de serviço para obter dados quantitativos.

2.6.1 - Tipos de ensaios

De acordo com Nicholls (1995) os métodos mais usados para avaliar mecanismos de oxidação e corrosão a quente em presença de um sal são: teste em cadinho, com recobrimento de sal e de queimador de bancada. Outros tipos de testes podem ser realizados, em que utilizam depósitos de produtos de combustão, como cinzas de carvão (Osgerby *et al.*, 1998) ou cinzas de biomassa (Gomes, 2002).

2.6.1.1 - Teste em cadinho

O corpo de prova é colocado em um forno aquecido dentro de um cadinho, onde fica total ou parcialmente mergulhado em um sal fundido, como, por exemplo, o sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de potássio (K_2SO_4) ou cloreto de sódio (NaCl), ou ainda em mistura de alguns destes sais, podendo também ser usados gases como CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , O_2 , N_2 e H_2S ou mistura deles. Os gases podem ser borbulhados nos sais fundidos ou passarem através do forno (Beltran e Shores, 1972).

2.6.1.2 - Teste com recobrimento de sal

O corpo de prova é nebulizado com uma solução aquosa de um sal, secado e colocado dentro de um forno aquecido à temperatura de trabalho da superliga, onde é submetido à passagem de um fluxo contínuo de oxigênio, ar ou outras atmosferas de interesse, com retiradas periódicas para pesagem e reposição do sal (Beltran e Shores ,1972).

2.6.1.3 - Teste em queimador de bancada

Este teste é o que mais se aproxima das condições reais de trabalho de uma turbina a gás. Consiste em colocar a amostra dentro de um forno, com circulação de produtos de combustão, que podem ser adicionados de 5 a 200ppm (partes por milhão) de sal marinho, correspondente a concentração de sal no ar e cerca de 1% de enxofre, contaminante encontrado em combustíveis. Ciclos térmicos podem ser aplicados.

Estes testes conseguem controlar melhor a reprodução de condições ambientais, como temperatura e composição do gás, porém apresentam limitações em reproduzir as elevadas velocidades de gases das turbinas em torno de 200m/s (Pettit e Meier, 1984).

2.6.2 - Fatores que afetam os testes de corrosão

Os principais fatores que afetam os testes de corrosão estão listados abaixo:

- 1) Composição do depósito: a composição do depósito usada nos testes de corrosão a quente deve ser parecida com as condições reais de trabalho, para que se consiga resultados mais próximos da prática (Saunders, 1995).
- 2) Estrutura e composição do depósito: a estrutura e composição do depósito devem ser caracterizadas (Saunders, 1995).
- 3) Taxa de depósito: deve-se simular nos trabalhos, a taxa de fluxo dos contaminantes (mg/s) que são encontrados nas condições reais de trabalho (Saunders, 1995).
- 4) Velocidade do gás: a velocidade do gás nos testes de corrosão a quente em queimador de bancada deve ser controlada, pois ela tem influência direta no aumento das taxas de corrosão por erosão (Saunders, 1995).
- 5) Temperatura do metal e do gás: o efeito do fluxo térmico é importante, alterando estabilidade do depósito. As temperaturas que são mais usadas em ensaios de oxidação estão situadas em uma faixa de temperaturas entre 250°C a 1500°C

(Nicholls, 1995). O controle de temperatura dentro do forno deve variar $\pm 3^{\circ}\text{C}$ até 600°C , $\pm 4^{\circ}\text{C}$ até 800°C , $\pm 5^{\circ}\text{C}$ até 1000°C , $\pm 8^{\circ}\text{C}$ até 1500°C e $\pm 10^{\circ}\text{C}$ acima de 1500°C (Saunders, 1995).

6) Tempo: o tempo é um fator muito importante para que o processo de corrosão se desenvolva, com a ocorrência de progressiva variação na estrutura dos óxidos formados. Os intervalos de tempo mais usados são: 1h, 5h, 20h, 30h, 50h, 100h, 250, 300h, 500h, 1000h e 5000h (Saunders, 1995).

7) Ciclos térmicos: a estabilidade mecânica do óxido protetor formado durante os ensaios de corrosão a quente e do depósito utilizado nos testes é controlada pela taxa de ciclos térmicos, por isso é importante que se faça o controle da temperatura do forno durante os testes (Saunders, 1995).

8) Controle da atmosfera gasosa: a atmosfera controla a estabilidade do depósito ao redor do sal (Saunders, 1995) e por isso deve ser controlada para que se possa ter um resultado mais próximo das condições reais de trabalho.

A simulação de condições ambientais em atmosferas gasosas tem sido uma das maiores dificuldades para padronizar testes de corrosão (Grabke, 1995).

A tabela 12 mostra a composição de diferentes ambientes recomendados para a realização de testes de corrosão a quente, bem como as respectivas faixas de temperatura.

Tabela 12 - Composição de atmosferas gasosas recomendadas em testes de corrosão a quente (Grabke, 1995).

Ambiente	Composição	Temperatura (°C)
Ar	Ar, 2,5% H ₂ O	450 - 1200
Incineração de resíduo	Ar, 2,5% H ₂ O, 0,1-1% SO ₂ , 0,05-0,1% HCl	400 - 800
Sulfetante	0,1-1% H ₂ S, H ₂ balanceado	300 - 600
Carbonetante	1% CH ₄ , H ₂ balanceado, ponto de orvalho -45°C	800 - 1100
Nitretante	90% N ₂ , 10% H ₂ ponto de orvalho -45°C	800 - 1300
Gás de carvão (úmido)	0,1-1% H ₂ S, 70% CO, 2,5% H ₂ O, H ₂ balanceado	400 - 700
Gás de carvão (seco)	0,1-1% H ₂ S, 70% CO, 2,5% H ₂ O, 25% H ₂	400 - 700
Gás de resíduo (pirólise)	90% H ₂ O, 5% H ₂ , 5% CO, 0,1% HCl, 0,05% H ₂ S	400 - 700

2.6.3 - Geometria e dimensão das amostras

A geometria e dimensão das amostras utilizadas em ensaios de corrosão a quente em altas temperaturas são variadas. As amostras em forma de barras e de discos são as mais usadas para materiais fundidos. As amostras em forma de discos ou retangulares são mais usadas em ensaios para materiais laminados. As amostras em forma de arcos são preferidas para ensaios em tubos.

A superfície da amostra deve ter uma área entre 400mm² e 600mm². Assim, um corpo de prova em forma de barra cilíndrica pode ter um diâmetro de 8mm e um comprimento de 15mm, o que corresponde a uma área de 477,5mm².

2.7 - Avaliação da corrosão

Na investigação da extensão da corrosão em uma amostra submetida a ensaio de corrosão a quente, os dois aspectos mais importantes são os parâmetros de avaliação e as técnicas de análise para obtenção dos resultados relativos a esses parâmetros.

2.7.1- Parâmetros de avaliação

2.7.1.1- Penetração da corrosão

O conceito de profundidade de ataque total leva em conta a perda de metal e a máxima penetração interna da corrosão. Este tipo de análise é útil quando a amostra sofre ataque localizado como corrosão por “pitting” ou ataque intergranular e para calcular a profundidade de ataque total, de acordo com a norma ASTM G 54-84 (1991).

As medidas da figura 15 deverão ser feitas percorrendo a seção circular metalográfica em 24 pontos, distanciando-se o ponto medido do próximo a medir de 15° (Nicholls 1995).

Figura 15 - Metrologia da corrosão.

r_0 = raio original da amostra;

r_m = raio situado na região sem produtos de corrosão;

r_i = raio situado na região que não sofre diminuição do percentual dos elementos de liga;

r_g = raio correspondente a região sem corrosão intergranular;

Estas medidas permitem expressar a dimensão dos efeitos diversos causados pela corrosão, através dos seguintes parâmetros:

1) Seção perdida (cm^2) = $\pi r_0^2 - \pi r_m^2$

2) Penetração interna (cm) = $r_0 - r_i$

3) Região de ataque de contorno de grão (cm) = $r_0 - r_g$

2.7.1.2 - Variação de massa

A variação de massa pode ser definida como taxa de crescimento de óxido (oxidação) ou de perda de massa do metal (corrosão).

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

Através de uma microbalança pode-se analisar a variação de massa. A variação de massa por unidade de área pode ser calculada pela seguinte fórmula de acordo com ASTM G54 - 84 (1991):

$$C = \frac{W_f - W_o}{A}$$

Onde:

C= variação de massa por unidade de área em mg/cm²;

W_f= massa final, em mg;

W_o= massa inicial, em mg;

A= superfície original da amostra, em cm².

2.7.1.3 - Caracterização microestrutural

As principais técnicas utilizadas, em geral, na investigação das alterações microestruturais de corpos de prova submetidos a ensaios de corrosão a quente são a microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raios – X e técnicas de análise de superfície.

Capítulo 3 - Materiais e metodologia

O ensaio estático de corrosão a quente consistiu em cobrir os corpos de prova da superliga de níquel IN738LC com uma camada de produtos de combustão da celulignina oriunda do bagaço de cana de açúcar e submetê-los a uma temperatura de aproximadamente 820°C, por períodos curtos de tempo tendo como atmosfera de trabalho o ar estático, no forno elétrico tubular.

A temperatura foi escolhida em função da expectativa da formação de depósitos vítreos pela presença do eutético $K_2O \cdot 4SiO_2$ normalmente encontrado em cinzas de biomassa.

Após os ensaios, os corpos de prova passaram por processos de limpeza, e foram avaliados os processos corrosivos envolvidos e a extensão da corrosão.

Os testes e as análises de corrosão seguiram, quando possível, as recomendações de Nicholls (1995), que têm como meta estabelecer a padronização de procedimentos experimentais para o estudo da corrosão a altas temperaturas.

3.1 - Materiais

3.1.1 - Cinzas de celulignina

As etapas de produção da celulignina e suas cinzas foram realizadas pela RM Materiais Refratários.

Matéria - prima: as cinzas utilizadas para cobrir os corpos de prova para os ensaios de corrosão a quente foram produzidas a partir do bagaço de cana cedido pela Usina de Açúcar e Álcool do Grupo Othon Bezerra de Mello (da região de Campos dos Goytacazes-RJ).

Produção de celulignina: foram feitas 20 reações de pré-hidrólise ácida, sendo a metade com água deionizada e a outra metade com água de poço, produzindo dois lotes distintos de celulignina. Após a reação a celulignina produzida foi lavada com a mesma água da reação até um pH 5,0.

Secagem: após a lavagem, a celulignina apresentou teor de umidade de 74,0%, sendo então encaminhada ao secador rotativo, finalizando com teor de umidade de 12,0%.

Queima: a celulignina seca foi queimada em mufla a temperatura de 550°C por 72h apresentando pico de temperatura de 650°C. Quando esta cinza apresentava alguns pontos de carbonização, era levada a uma mufla do laboratório a uma temperatura de 550°C por 8 horas para finalizar a queima.

O teor de cinzas foi de aproximadamente 7,0% para as cinzas de celulignina de água deionizada e de 13,0% para cinzas de celulignina com água de poço. Como o teor de cinzas insolúveis (Si, Al e Ti) não é influenciado pela qualidade de água (deionizada ou de poço), esta diferença é creditada à variação de cinzas nos lotes do bagaço, o qual não foi homogeneizado.

As cinzas da celulignina do bagaço de cana de açúcar, produzida utilizando na pré - hidrólise água de poço e as cinzas da celulignina utilizando na pré - hidrólise água deionizada foram passadas em peneiras de 50 mesh.

3.1.2 - Superliga de níquel IN738LC

A superliga de níquel IN738LC utilizada no atual trabalho foi recebida da empresa Howmet (Inglaterra) na forma de corpos de prova para ensaios de tração de 80mm de comprimento e diâmetro de 7mm na seção de menor diâmetro, produzidos por fundição, sem aplicação de tratamentos térmicos .

A composição nominal da superliga de níquel IN738LC recebida já foi especificada na tabela 3 (item 2.3.2).

3.2 - Procedimento experimental

3.2.1 - Análise das cinzas

As cinzas de combustão da celulignina do bagaço de cana de açúcar foram analisadas e sua composição química determinada pelas técnicas de via úmida e de

fluorescência de raios - x por espectrometria por dispersão de energia (EDS). Os compostos presentes foram identificados por difração de raios - x.

O difratômetro usado foi o SEIFERT modelo URD 65 para análise química qualitativa e para análise química foi usado o espectrômetro de raios - x EDX - 700, fabricado pela SHIMADZU.

3.2.2 - Preparação dos corpos de prova

As barras cilíndricas de 80mm de comprimento para ensaios de corrosão foram usinadas a partir dos corpos de prova originais, ficando com diâmetro em torno de 6mm. Após o processo de usinagem, as superfícies laterais cilíndricas das peças passaram por etapas sucessivas de lixamento com lixas abrasivas de carbeto de silício com granulometrias de 220, 320, 400 e 600 mesh. Depois de lixadas, as duas barras cilíndricas de superliga de níquel IN738LC sofreram cinco cortes utilizando a máquina de corte Mesoton, dando origem cada uma a seis amostras com comprimento de 12mm (figura 16). A seguir foi feito lixamento nas duas seções circulares de cada amostra obtida, utilizando lixas de 220, 320, 400 e acabamento final 600 mesh (figura 17).

Para determinação das dimensões finais do corpo de prova (diâmetro e comprimento) foi utilizado o micrômetro digital da marca MICROMASTER/TESA, com precisão de 10^{-3} mm. Ao redor de cada seção circular localizada na extremidade do corpo de prova foram feitas oito medições de diâmetro e duas de comprimento da amostra, para se obter valores médios de diâmetro e comprimento.

Após as medições, as amostras passaram por um processo de limpeza de superfície, que seguiu as seguintes etapas:

- 1) Lavagem com água corrente e sabão líquido detergente;
- 2) Lavagem com água deionizada;
- 3) Lavagem com álcool isopropílico;

- 4) Secagem forçada com ar quente;
- 5) Limpeza em ultra-som, com imersão em acetona, durante 15min;
- 6) Secagem forçada com ar quente.

Depois do processo de limpeza, os corpos de prova foram pesados em balança analítica, com precisão de 10^{-5} g. A balança analítica usada foi a MC210S de fabricação da SARTORIUS.

A deposição das cinzas sobre os corpos de prova foi feita sob a forma lama fluida, ou seja, a celulignina, antes de ser depositada sobre a amostra foi misturada com água até adquirir uma consistência de lama fluida (figura 17). Foram utilizados nos ensaios oito corpos de prova, ficando quatro corpos de prova de reserva. A lama fluida foi depositada nos oito corpos de prova da superliga de níquel IN738LC, sendo quatro com depósito de celulignina produzida com água deionizada (série CAD) e quatro com celulignina produzida com água potável (série CAP). Foi preparado um corpo de prova de cada cinza de celulignina para cada tempo de ensaio (quatro tempos de exposição).

Os corpos de prova a seguir foram colocados em cadinhos de porcelana e aquecidos sobre uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 250°C, para secar a lama fluida depositada. Durante a secagem, o recobrimento foi periodicamente retocado com um pincel, para se conseguir uma camada de cinzas com aspecto uniforme (figura 18). Foi usada uma balança de precisão (0,01g), modelo AS5500C, de fabricação da MARTES, para fazer o acompanhamento da massa de lama fluida depositada que ficou em torno de 100mg/cm².



Figura 16 - Corpo de prova sem depósito de cinzas de celulignina.

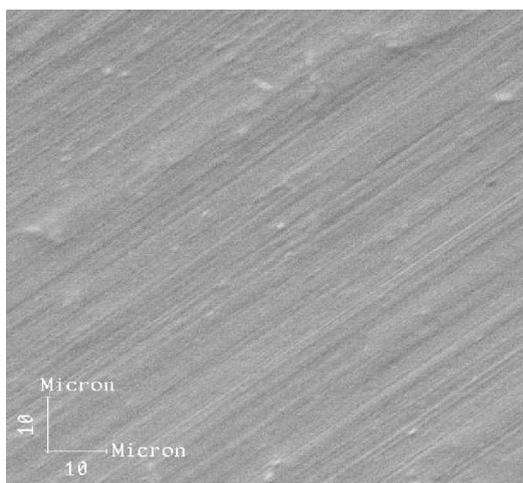


Figura 17 - Acabamento da superfície do corpo de prova com lixa de 600 mesh.



Figura 18 - Corpo de prova com depósito de cinzas de celulignina.

3.2.3 – Execução dos ensaios

Os corpos de prova recobertos com cinzas da celulignina produzida com uso de água deionizada foram colocados em cadinhos de alumina e levados ao forno previamente aquecido à temperatura de ensaio. O controle de temperatura foi feito com um termopar de cromel - alumel com a extremidade dentro do forno situada junto aos cadinhos contendo os corpos de prova. Os cadinhos foram suspensos no forno usando fios de arame KANTHAL com identificação dos tempos de ensaio previstos para cada corpo de prova (figura 19). Os mesmos procedimentos foram usados para ensaios com corpos de prova recobertos com celulignina de água de poço. Na figura 19 temos um diagrama do forno elétrico e da montagem do ensaio; não está representado o termopar de cromel-alumel: 1) Cadinhos de alumina, suspensos por fios de arame; 2) Acionamento e controle do forno elétrico; 3) Plaquetas para identificação dos corpos de prova; 4) Carcaça do forno elétrico; 5) Apoios do forno elétrico e 6) Vara de aço para segurar e regular a posição dos corpos de prova no forno elétrico, bem como sustentar o termopar.

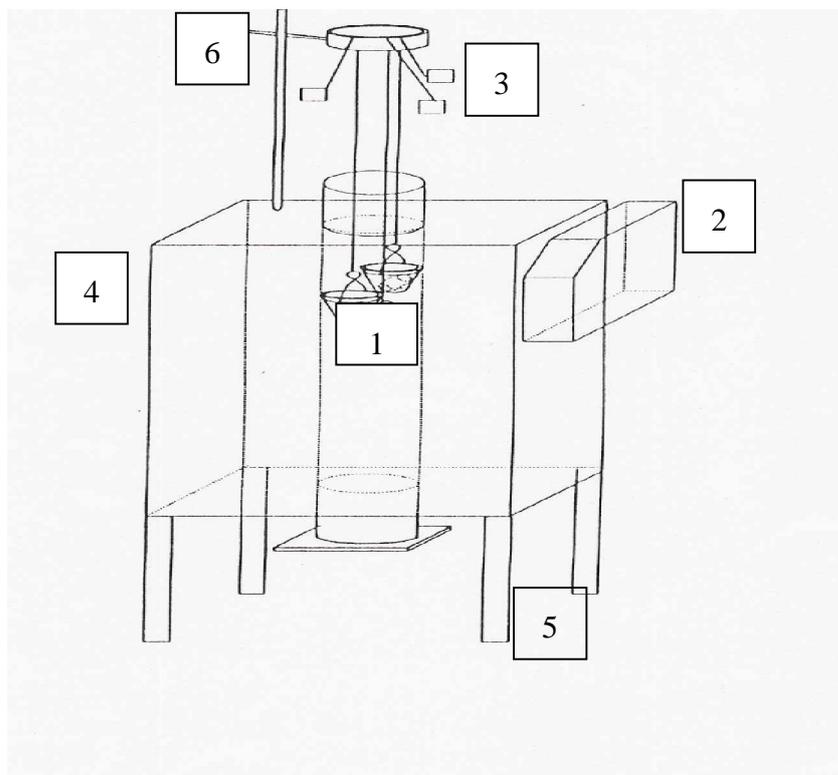


Figura 19 - Disposição dos corpos de prova no forno elétrico.

As condições de ensaio foram:

A) Temperatura de ensaio: Os ensaios foram feitos a 820°C em atmosfera de ar estático, com tolerância de ± 5 °C. A temperatura foi escolhida de forma a se fazer os ensaios em condições que não levassem à formação de depósitos vítreos, com base no trabalho de Marcondes (2002) para celuligninas com origem em biomassas diversas do bagaço de cana de açúcar. No referido trabalho não foi, no entanto, estudada a temperatura de vitrificação da celulignina proveniente do bagaço de cana de açúcar.

Foi também realizado um ensaio consistindo de exposição a 820°C por 25 horas em um corpo de prova da liga IN738LC sem depósito de cinzas, com a finalidade de avaliar o efeito oxidante da atmosfera ambiente na liga e compará-lo com efeito produzido nas amostras recobertas com cinzas. O acabamento superficial

foi o mesmo dos outros corpos de prova.

B) Tempo de ensaio: O tempo máximo de ensaio foi de 50 horas, com retirada dos corpos de provas para avaliar os efeitos corrosivos nos seguintes tempos: 5 horas, 10 horas, 25 horas e 50 horas. Depois de serem submetidos aos tempos de ensaio, os corpos de prova foram retirados do forno e resfriados ao ar, a temperatura ambiente.

3.2.4 - Avaliação dos ensaios

3.2.4.1 - Avaliação das cinzas de recobrimento

As cinzas utilizadas no recobrimento dos corpos de prova ensaiados por 50 horas foram recolhidos para análise por difração de raios - x, com objetivo de se verificar se produtos de corrosão da superliga foram incorporados às cinzas e se as mesmas sofreram mudanças estruturais ou formação de fases vítreas. Foi escolhido o método de análise por difração de raios - x com o difratômetro ZEIFERT modelo URD 65.

3.2.4.2 - Avaliação dos corpos de prova

A) Variação de massa

Após retirada do forno os corpos de prova passaram por três etapas de limpeza, todas acompanhadas de pesagem de balança analítica; ao final da terceira etapa foi alcançada a estabilidade no peso do corpo de prova e, portanto, um grau de limpeza “plena”.

Primeira limpeza:

- 1) Retirada da camada cinzas de celulignina, pressionando levemente com uma pinça;

- 2) Imersão em etanol absoluto PA durante 30 minutos em ultra-som;
- 3) Secagem com ar quente;
- 4) Verificação do grau de limpeza no microscópio ótico;
- 5) Medida de massa em balança analítica com precisão de 10^{-5} g.

Segunda limpeza:

- 1) Limpeza com escova de cerda macia e etanol absoluto PA;
- 2) Imersão em etanol absoluto PA durante 30 minutos em ultra-som;
- 3) Secagem com ar quente;
- 4) Medida de massa em balança analítica com precisão de 10^{-5} g.

Terceira limpeza:

- 1) Limpeza com escova de cerda dura e etanol absoluto PA;
- 2) Imersão em etanol absoluto PA durante 30 minutos em ultra-som;
- 3) Secagem com ar quente;
- 4) Medida de massa em balança analítica com precisão de 10^{-5} g.

B) Análise microestrutural

Após os três processos de limpeza citados no item anterior as oito amostras foram cortadas transversalmente aproximadamente ao meio utilizando a máquina de corte Miniton com fluido de refrigeração. Para cada condição (tipo de cinza e tempo de ensaio), parte da amostra foi analisada na superfície externa (topo) sem lixamento e polimento desta superfície, e a outra parte desta amostra foi embutida a frio em resina epóxi para exame da seção transversal interna.

Seguiu-se a preparação metalográfica desta seção, utilizando lixas de granulometrias de 220, 320, 400 e 600mesh a seco para evitar uma possível reação de óxidos com a água. Após lixamento estas seções foram polidas com pastas de diamante utilizando as seguintes granulometrias: $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ e $1/4\mu\text{m}$. A seguir foi feita nova limpeza para as amostras embutidas, que foram então recobertas com

uma camada de carbono utilizando o evaporador de carbono da BALTEC, modelo CED030, de forma a tornar condutora a resina epóxi, para possibilitar as análises no microscópio eletrônico de varredura.

A análise microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio da marca Zeiss modelo DSM 962, e por microanálise por EDS, utilizando o “software” ISIS da Oxford Instrument LTD.

3.2.4.3 - Avaliação dos resultados

Através do estudo comparativo dos efeitos causados pelos diferentes tempos de exposição à temperatura de ensaio, para cada tipo de cinza utilizada, espera-se determinar os processos iniciais de corrosão a quente pela ação das cinzas da celulignina produzida do bagaço de cana de açúcar.

Capítulo 4 - Resultados

Os resultados das análises apresentadas neste capítulo seguem a seguinte seqüência:

- 1) Análise das cinzas: composição química e difratometria de raios-x.
- 2) Análise dos corpos de prova: variação de massa e caracterização micro - estrutural dos corpos de prova.

Com relação à análise microestrutural dos corpos de prova ensaiados são apresentados os aspectos morfológicos observados na superfície externa (topo) e em sua seção transversal, e também a análise por EDS/MEV de determinadas regiões dessas seções.

4.1 - Análise das cinzas

4.1.1 - Composição química

São apresentados na tabela 13 os resultados obtidos da análise química por fluorescência de raios - X das cinzas de celulignina oriunda do bagaço de cana de açúcar tratada com água deionizada (CAD) e das cinzas da celulignina tratada com água de poço (CAP), antes dos ensaios de corrosão a quente.

Tabela 13 - Análise química por fluorescência de raios-x (%m/m - percentagem em massa) das cinzas da celulignina proveniente do bagaço de cana, tratada com água deionizada (CAD) e com água de poço (CAP).

CAD			CAP		
SiO ₂	75,015	%m/m	SiO ₂	72,391	%m/m
Al ₂ O ₃	17,452	%m/m	Al ₂ O ₃	19,085	%m/m
Fe ₂ O ₃	2,435	%m/m	Fe ₂ O ₃	2,344	%m/m
SO ₃	2,054	%m/m	SO ₃	2,473	%m/m
K ₂ O	1,139	%m/m	K ₂ O	1,165	%m/m
CaO	0,844	%m/m	CaO	1,337	%m/m
TiO ₂	0,816	%m/m	TiO ₂	0,914	%m/m
V ₂ O ₅	0,062	%m/m	V ₂ O ₅	0,045	%m/m
ZnO	0,052	%m/m	ZnO	0,062	%m/m
ZrO ₂	0,040	%m/m	ZrO ₂	0,032	%m/m
MnO	0,033	%m/m	MnO	0,036	%m/m
Cr ₂ O ₃	0,000	%m/m	Cr ₂ O ₃	0,032	%m/m

Nas tabelas 14 e 15 são apresentadas, respectivamente as análises obtidas pelo método de via úmida, realizadas por Ambiental Laboratório e Equipamentos Ltda e Fundação Norte Fluminense de Desenvolvimento Regional. Podem ser observadas diferenças substanciais entre os resultados obtidos pelos métodos de análise por fluorescência e via úmida. Independente do método que se considere, ao se comparar os resultados deste trabalho com os obtidos por Gomes (2002) para análises das cinzas provenientes da celulignina da madeira de eucalipto (tabela 2), pode-se verificar que no caso atual, tanto as cinzas do tipo CAD como CAP, apresentaram um valor substancialmente mais elevado no teor de SiO₂ presente, e uma drástica diminuição na quantidade de CaO, além de considerável redução no teor de K₂O e SO₃.

Tanto o Si, como Ca e o K tem importância decisiva na formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, que levam a deposição de fases vítreas na superfície metálica dos componentes de caldeiras e turbinas. O potássio, em particular, é em geral o principal elemento responsável pelos processos de corrosão a quente causados pelas biomassas, devido à formação de K₂SO₄.

Tabela 14A - Análise química por via úmida (%m/m - percentagem em massa) das cinzas da celulignina proveniente do bagaço de cana tratada com água deionizada (CAD) e com água de poço (CAP). Análise realizada por Ambiental Laboratório e Equipamentos Ltda.

CAD			CAP		
CO ₂	> 100	mg/kg	CO ₂	> 100	mg/kg
Al ₂ O ₃	3,66	%m/m	Al ₂ O ₃	0,05	%m/m
CaO	0,02	%m/m	CaO	< 0,01	%m/m
Fe ₂ O ₃	0,88	%m/m	Fe ₂ O ₃	0,99	%m/m
MgO	< 0,01	%m/m	MgO	< 0,01	%m/m
MnO ₂	< 0,01	%m/m	MnO ₂	< 0,01	%m/m
Na ₂ O	0,03	%m/m	Na ₂ O	0,19	%m/m
K ₂ O	0,15	%m/m	K ₂ O	0,17	%m/m
TiO ₂	< 0,01	%m/m	TiO ₂	< 0,01	%m/m
P ₂ O ₅	1010	mg/kg	P ₂ O ₅	504	mg/kg
SiO ₂	86,7	%m/m	SiO ₂	84,9	%m/m
SO ₃	< 20	mg/kg	SO ₃	< 20	mg/kg

Tabela 14B - Análise química por via úmida (%m/m - percentagem em massa) das cinzas da celulignina proveniente do bagaço de cana, tratada com água deionizada (CAD) e com água de poço (CAP). Análise realizada por Fundação Norte Fluminense de Desenvolvimento Regional.

	CAD		CAP	
P ₂ O ₅	0,15	%m/m	0,22	%m/m
K ₂ O	0,07	%m/m	0,07	%m/m
CaO	0	%m/m	0,014	%m/m
MgO	0	%m/m	0,015	%m/m
SO ₃	0,39	%m/m	0,86	%m/m
S ₂ O ₃	0,01	%m/m	0,02	%m/m
CuO	0,02	%m/m	0,018	%m/m
ZnO	0,052	%m/m	0,07	%m/m
MnO	0,014	%m/m	0,018	%m/m
CO ₂	0,92	%m/m	1,03	%m/m

4.1.2 - Composição estrutural

São apresentados os difratogramas de raios-x referentes às análises das cinzas de celulignina do bagaço de cana de açúcar, obtidas por pré-hidrólise ácida utilizando água deionizada (CAD) e das cinzas de celulignina de biomassa de cana de açúcar obtida por pré-hidrólise ácida utilizando água de poço (CAP), antes e após os ensaios de corrosão a quente.

O método indicou através da análise dos difratogramas das figuras 20, 21, 22 e 23, e da comparação com os padrões do JCPDS que as principais reflexões correspondem à presença de SiO₂ hexagonal (JCPDS 46-1015).

O padrão de SiO_2 é apresentado na tabela A-1 do apêndice. Esta identificação originalmente foi dificultada em função das reflexões dos difratogramas obtidos não obedecerem aos valores de intensidade estabelecidos pelo padrão, provavelmente devido ao fato da granulometria das partículas de cinzas analisadas não ter sido suficientemente fina, pois os tamanhos iniciais analisados eram da ordem de 50 mesh. Procedeu-se então um novo peneiramento para 280 mesh das cinzas correspondentes aos lotes de antes dos ensaios. As figuras 20 e 21 mostram os difratogramas obtidos na segunda análise, já utilizando as amostras de cinzas com granulometria adequada. As figuras 22 e 23 correspondem às análises das cinzas que passaram pelos ensaios de corrosão a quente e mostram reflexões cujas intensidades não correspondem exatamente ao padrão de SiO_2 , pois a granulometria de 50 mesh das cinzas altera as reflexões presentes.

Algumas reflexões de baixa intensidade não identificadas em todos os difratogramas apresentados provavelmente representam compostos que estão presentes em quantidades menores. Pode-se observar também, em todas as condições examinadas, a presença de uma fração de material amorfo correspondente a faixa angular de 15 a 25 °.

Tendo a análise química por fluorescência de raios - X indicado a presença de um teor considerável de alumínio, é possível que fases não identificadas nos difratogramas possam conter este elemento químico. Na análise por via úmida da tabela 14A, pode-se observar uma razoável quantidade de alumínio apenas para as cinzas do tipo CAD, enquanto que para a análise por via úmida apresentada na tabela 14B, a análise do alumínio não foi realizada.

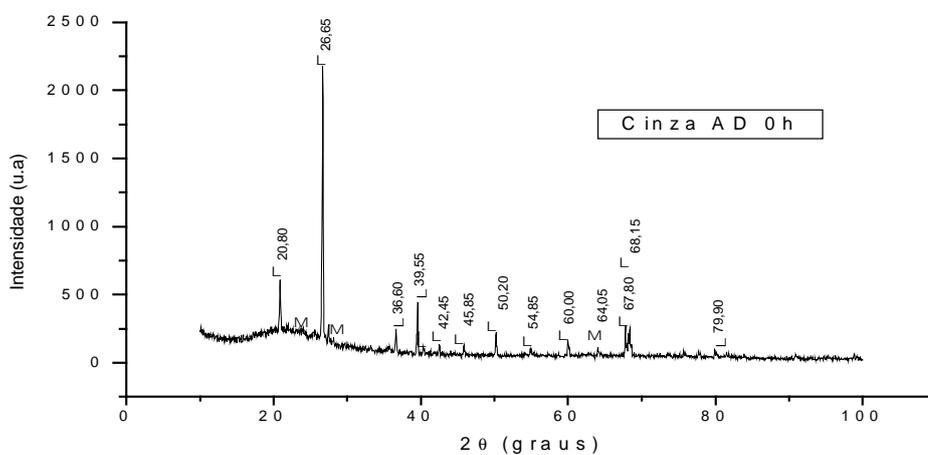


Figura 20 - Difratoograma de cinzas obtidas pela combustão da celulignina do bagaço de cana de açúcar, obtida por pré-hidrólise ácida usando água deionizada, antes do ensaio de corrosão a quente. Granulometria < 280 mesh (reflexões do SiO₂ ◆ , ◇ - não identificado).

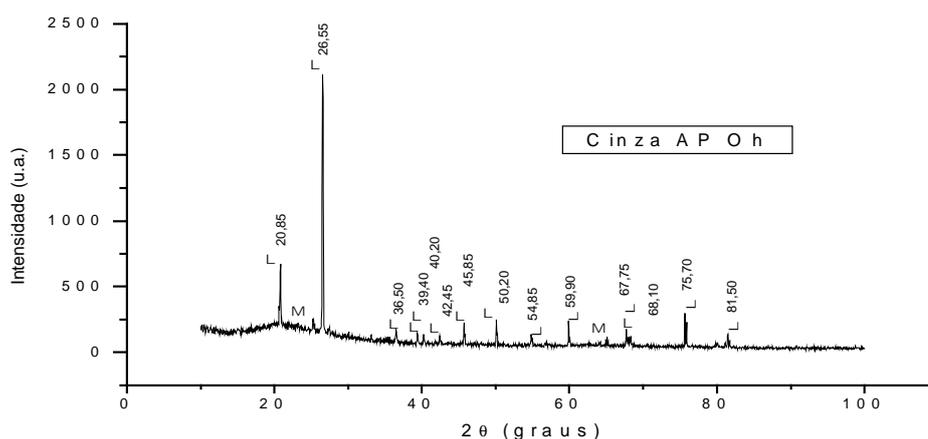


Figura 21 - Difratoograma das cinzas obtidas pela combustão da celulignina do bagaço de cana de açúcar, tratada por pré-hidrólise ácida usando água de poço, antes do ensaio de corrosão a quente. Granulometria < 280 mesh (reflexões do SiO₂ ◆ , ◇ - não identificado).

O objetivo da análise das cinzas após os ensaios de 50 horas a 820°C foi verificar se ocorreu alguma transformação estrutural nas mesmas durante os ensaios, inclusive pela possível incorporação de elementos químicos provenientes da camada de óxido dos corpos de prova.

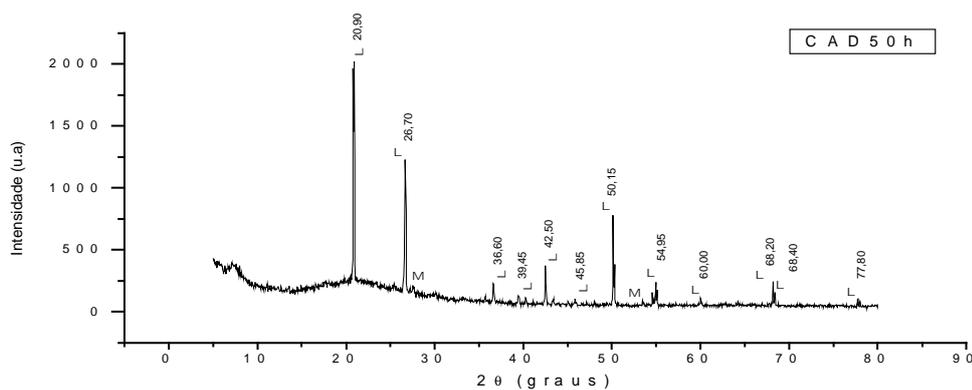


Figura 22 - Difratograma de cinzas obtidas pela combustão da celulignina do bagaço de cana de açúcar, tratada por pré-hidrólise ácida usando água deionizada, após ensaio de corrosão a quente de 50 horas. Granulometria < 50 mesh (reflexões do SiO_2 \blacklozenge , \diamond - não identificado).

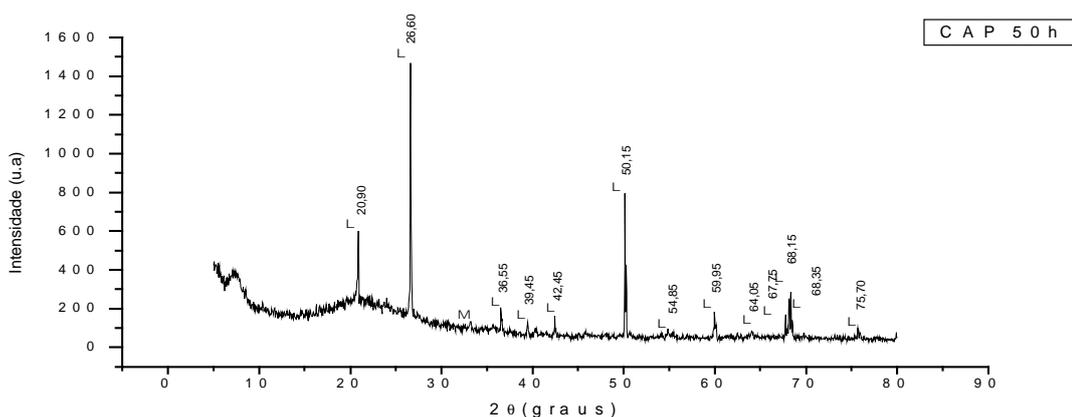


Figura 23 - Difratograma das cinzas obtidas pela combustão da celulignina da bagaço de cana de açúcar, tratada por pré-hidrólise ácida usando água de poço, após ensaio de corrosão a quente de 50 horas. Granulometria < 50 mesh (reflexões do SiO_2 \blacklozenge , \diamond - não identificado)

Os difratogramas relativos aos tipos de cinzas, CAP e CAD, após ensaio de 50 horas não evidenciam, ao serem comparados com os respectivos difratogramas obtidos antes dos ensaios, alteração significativa que indique a formação de novos compostos.

4.2 - Análise dos corpos de prova

4.2.1 - Variação de massa

A variação de massa ocorrida durante os ensaios a 820°C foi medida com a balança de fabricação da Sartorius modelo MC 210 S com precisão de 10^{-5} gramas para as oito amostras de superliga de níquel IN738LC submetidas a tempos de ensaio de 5 horas, 10 horas, 25 horas e 50 horas, sendo quatro amostras expostas às cinzas de combustão da celulignina da biomassa de cana de açúcar tratada com água deionizada (CAD) e as outras quatro, submetidas às cinzas de combustão da celulignina da biomassa de cana de açúcar tratada com água de poço.

A tabela 15 mostra os dados obtidos de ganho de massa para a série CAD, em todos os intervalos de tempo considerados.

Tabela 15 - Variação de massa (mg/cm^2) dos corpos de prova (CAD) com o tempo de exposição.

(mg/cm^2)	0,00416	0,01618	0,04787	0,05651
Tempo (horas)	5	10	25	50

Os dados da tabela 15 são apresentados no gráfico da figura 24, evidenciando um aumento contínuo da taxa de ganho de massa, para então, a partir do tempo de 25 horas ter-se uma redução nesta taxa, mostrando uma possível tendência de estabilização desta curva para tempos maiores.

No entanto, como apenas um corpo de prova foi avaliado para cada tempo de ensaio, a análise dos resultados não pode ser considerada como conclusiva.

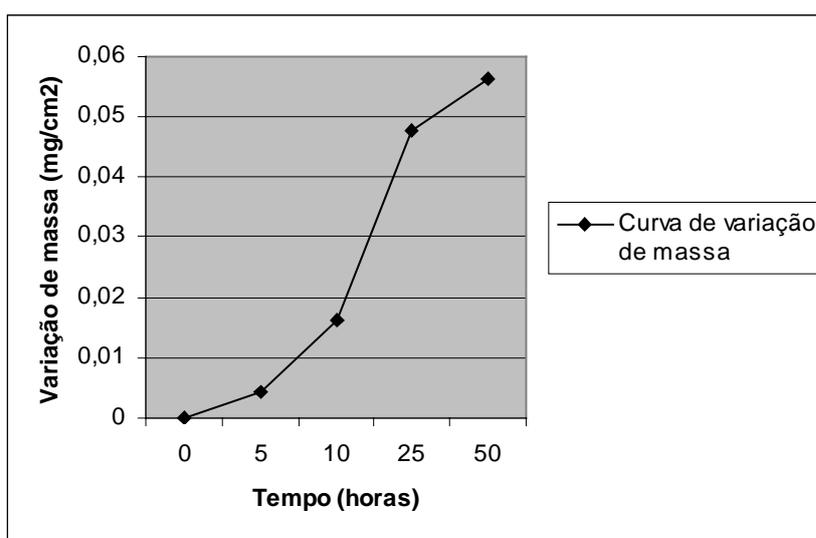


Figura 24 - Gráfico do ganho de massa dos corpos de prova, em função dos tempos de ensaio a 820°C, corpos de prova da série CAD.

A tabela 16 mostra a variação de massa por área total da peça em função do tempo, das amostras da série CAP.

Tabela 16 – Variação de massa (mg/cm²) dos corpos de prova (CAP) com o tempo de exposição.

(mg/cm ²)	0,01187	0,01575	0,01139	0,04625
Tempo (horas)	5	10	25	50

Os dados da tabela 16, quando analisados através do gráfico da figura 25, evidenciam que ocorreu ganho de massa (mg/cm²) até o tempo de 10 horas;

seguindo-se entre os tempos de 10 e 25 horas, de uma perda relativa de massa até 25 horas, e então, novo aumento de massa entre os tempos de 25 e 50 horas.

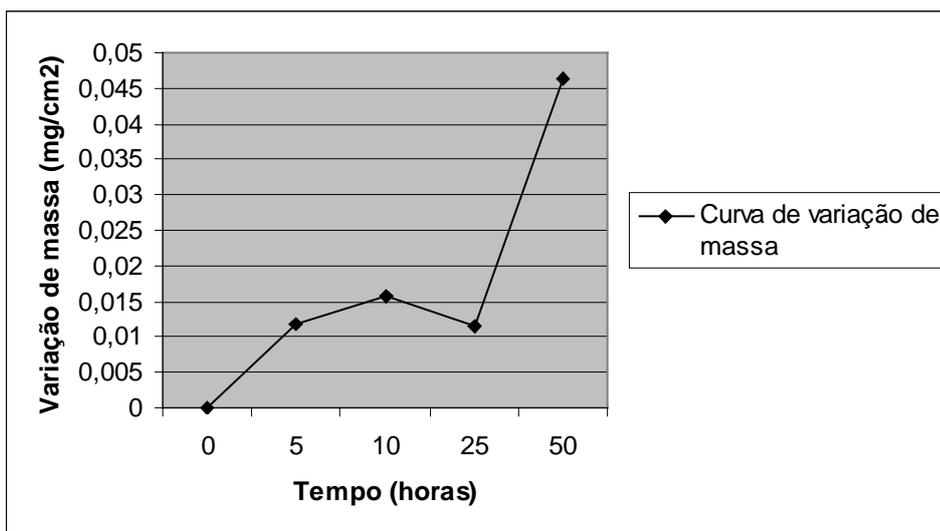


Figura 25 - Gráfico do ganho de massa dos corpos de prova, em função dos tempos de ensaio a 820°C, corpos de prova da série CAP

São também aplicáveis a estes resultados as mesmas considerações feitas acima sobre a incerteza na precisão de dados quantitativos provenientes de um único ensaio.

4.2.2 - Caracterização microestrutural dos corpos de prova

As técnicas de análise usadas para caracterizar seções transversais interna e externa dos corpos de prova submetidos aos ensaios de corrosão foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para exame das características morfológicas das transformações microestruturais, e a microanálise por dispersão de energia (EDS/MEV), para obtenção dos mapas de distribuição dos elementos químicos na região examinada.

4.2.2.1 - Caracterização da superfície externa

4.2.2.1.a - Análise microscópica: morfologia

Para caracterização dos aspectos morfológicos das transformações decorrentes dos ensaios, as superfícies externas (topo) dos corpos de prova foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários.

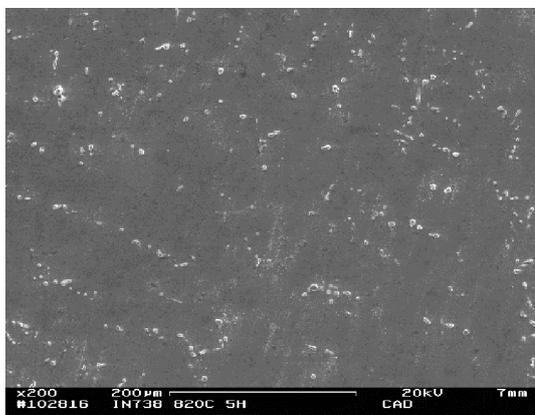
As regiões que foram documentadas na superfície externa de cada corpo de prova procuram mostrar os aspectos que caracterizam a condição em que se encontra o corpo de prova.

Abaixo de cada micrografia dos corpos de prova que foram recobertos com cinzas de celulignina é apresentada uma legenda composta de três partes. Na primeira parte temos o termo CAD ou CAP, que se refere ao tipo de água usado na pré-hidrólise da celulignina, ou seja, água deionizada ou de poço; na segunda parte temos o tempo de duração de cada ensaio de corrosão a quente, e na terceira parte está indicado o aumento da micrografia apresentada.

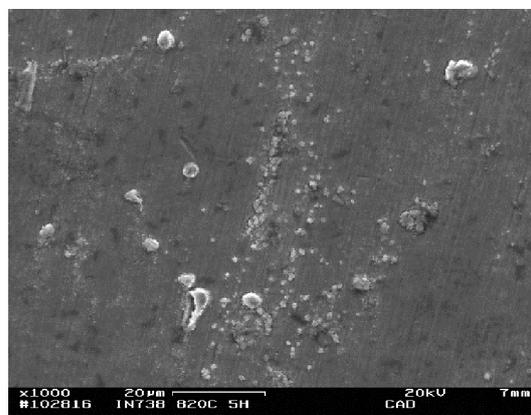
Para se verificar o efeito causado exclusivamente pela exposição da superliga de níquel IN738LC ao ar a uma temperatura de 820°C, um corpo de prova foi ensaiado sem ter sido recoberto com cinzas, tendo sido adotada a seguinte legenda na figura 34: na primeira parte consta o termo SC, que se refere ao corpo de prova ensaiado sem cinzas de celulignina; na segunda parte consta o tempo de duração e na terceira parte, o aumento.

A seguir são apresentadas nas figuras 26, 27, 28 e 29, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referentes aos ensaios com as cinzas da celulignina obtidas por pré-hidrólise utilizando água deionizada (série CAD). Em todas as amostras estão visíveis os sulcos provenientes de acabamento superficial das amostras com a lixa de granulometria de 600 mesh.

A figura 26 a seguir, apresenta os resultados para tempo de ensaio de 5 horas.



(a) - CAD - 5h - 200 X



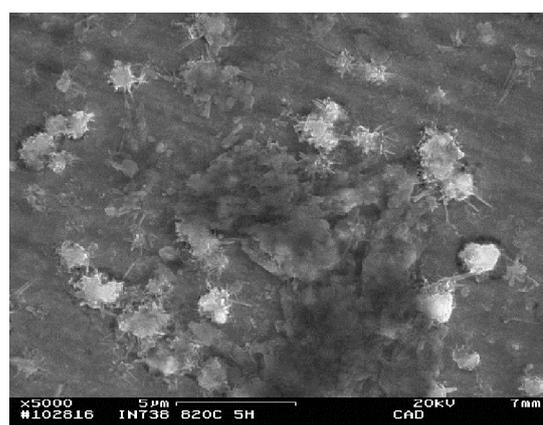
(b) - CAD - 5h - 1000 X

(a) Apresenta uma distribuição de aparência dendrítica de partículas grosseiras.

(b) Apresenta as partículas grosseiras referentes à micrografia (a), com aumento maior; partículas menores são também visíveis alinhadas com os sulcos de lixamento.



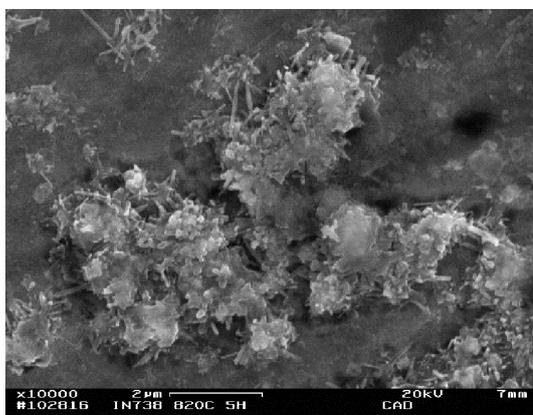
(c) - CAD - 5h - 5000 X



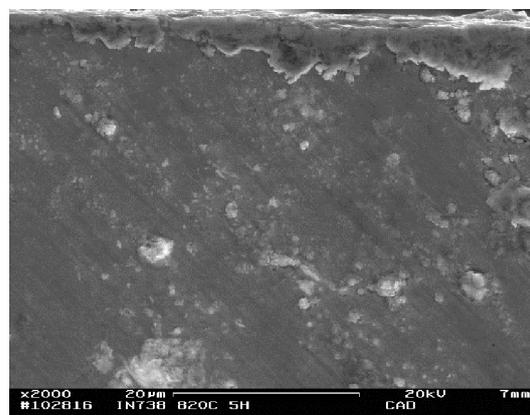
(d) - CAD - 5h - 5000 X

(c) Apresenta partículas grosseiras referidas nas micrografias (a) e (b), partículas de aspecto espinhoso estão também presentes próximas.

(d) Apresenta partículas de aspecto espinhoso, alinhadas com os sulcos de lixamento.



(e) - CAD - 5h - 10000 X



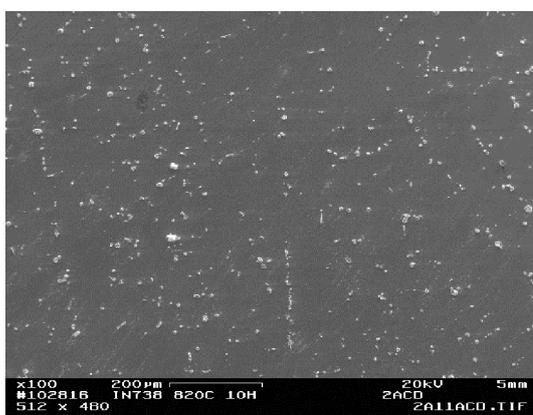
(f) - CAD - 5h - 2000 X

(e) Mostra em detalhe partículas de aspecto espinhoso, já referidas.

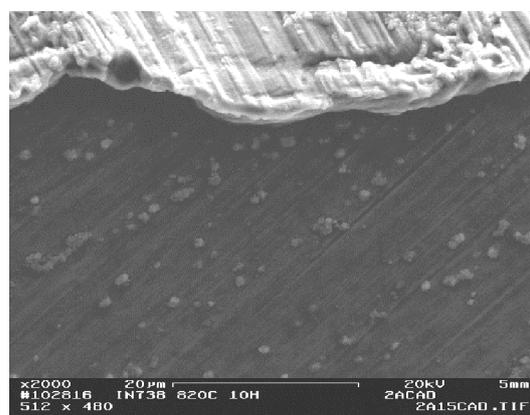
(f) Mostra uma camada grosseira ao redor da borda da amostra (parte superior da micrografia).

Figura 26 : (a-f) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 5 horas a 820°C (série CAD).

Segue-se a figura 27 que apresenta os resultados referentes aos ensaios por 10 horas nas condições já mencionadas para a figura 26.



(a) - CAD - 10h - 100 X



(b) - CAD - 10h - 2000 X

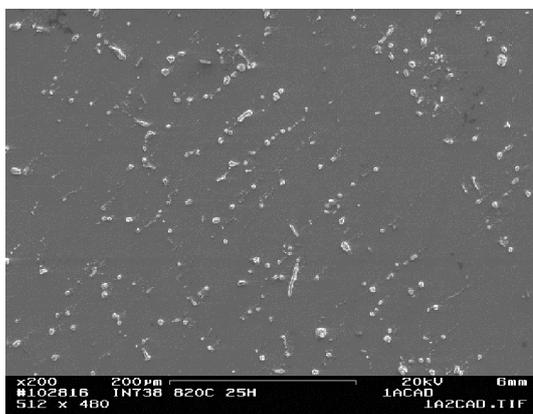
(a) Apresenta uma distribuição de aparência dendrítica de partículas grosseiras.

b) Apresenta camada grosseira em uma região de borda e partículas finas

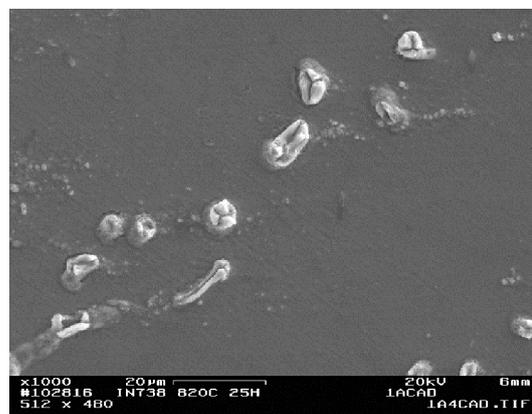
alinhadas com os sulcos de lixamento.

Figura 27: (a-b) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 10 horas a 820°C (série CAD).

Os resultados obtidos para tempos de 25 horas são apresentados a seguir na figura 28.



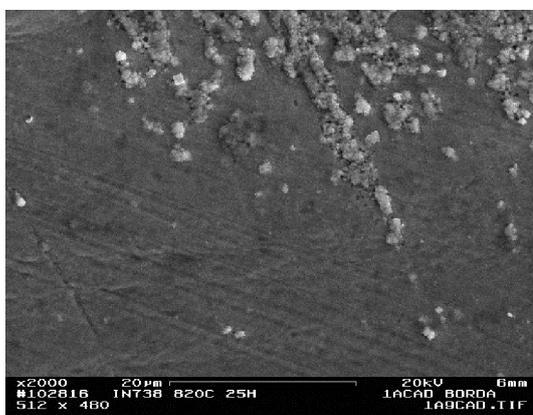
(a) - CAD - 25h - 200 X



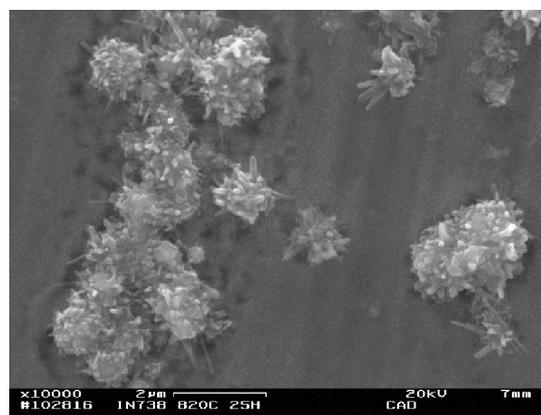
(b) - CAD - 25h - 1000 X

(a) Apresenta partículas grosseiras de distribuição dendrítica.

(b) Mostra com maior aumento as partículas grosseiras de (a).



(c) - CAD - 25h - 2000 X



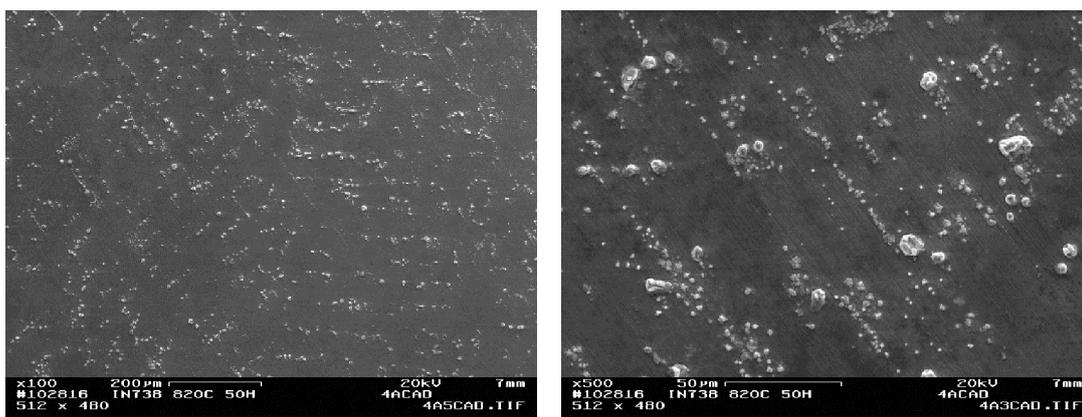
(d) - CAD - 10h - 10000 X

(c) Mostra partículas finas junto à borda da amostra (parte superior da micrografia).

(d) Apresenta partículas finas com maior aumento, mostrando aspecto espinhoso.

Figura 28 : (a-d) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 25 horas a 820°C (série CAD).

Os resultados obtidos para tempos de 50 horas são apresentados abaixo na figura 29.



(a) - CAD - 50h - 100 X

(b) - CAD - 50h - 500 X

(a) Apresenta uma distribuição de aparência dendrítica de partículas grosseiras.

(b) Apresenta as partículas finas seguindo orientação dos sulcos do lixamento e algumas partículas grosseiras dispersas pela matriz.



(c) - CAD - 50h - 2000 X

(d) - CAD - 50h - 10000 X

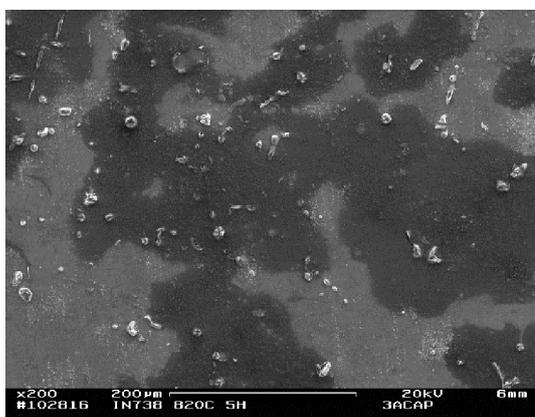
(c) Apresenta detalhes das partículas grosseiras e das partículas finas espinhosas.

(d) Mostra com maior aumento, o aspecto da superfície nas regiões sem partículas aparentes para o aumento de 500 X da figura (b).

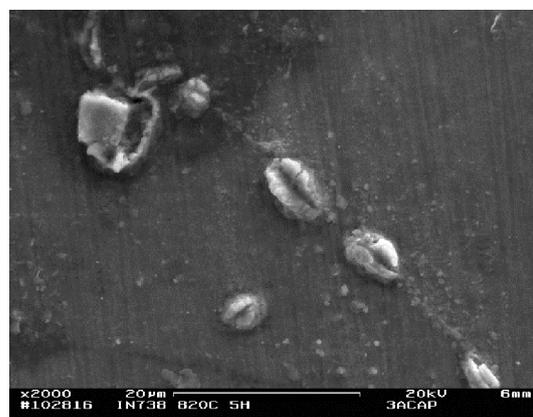
Figura 29: (a-d) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 50 horas a 820°C (série CAD).

A seguir são apresentadas as figuras 30, 31, 32 e 33 mostrando, a caracterização por microscopia eletrônica de varredura das superfícies externas (topo) dos corpos de prova da série CAP.

A figura 30 refere-se aos ensaios realizados por tempos de 5 horas.



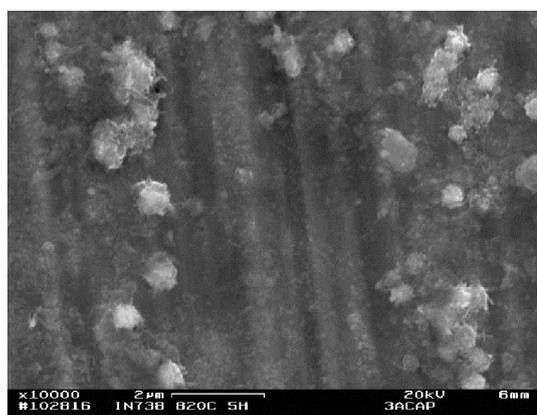
(a) - CAP - 5h - 200 X



(b) - CAP - 5h - 5000 X

(a) Apresenta partículas grosseiras nas regiões interdendríticas da superliga. Pode-se observar regiões de aspecto claro e outras mais escuras.

(b) Detalhe das partículas grosseiras.



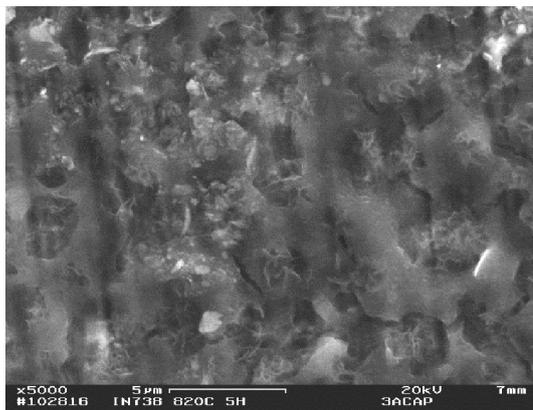
(c) - CAP - 5h - 10000 X



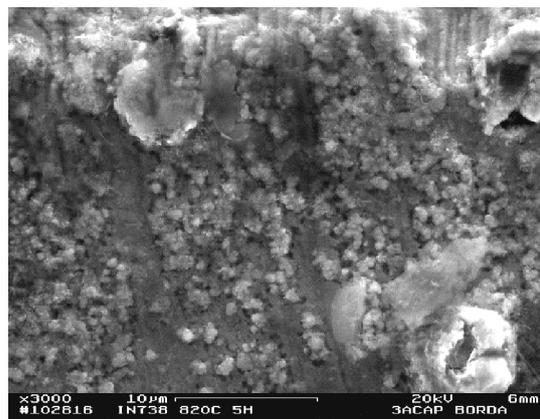
(d) - CAP - 5h - 5000 X

(c) Mostra partículas de aspecto espinhoso orientadas na direção dos sulcos de lixamento.

(d) Mostra com maior aumento as regiões clara e escura observadas em (a).



(e) - CAP - 5h - 5000 X



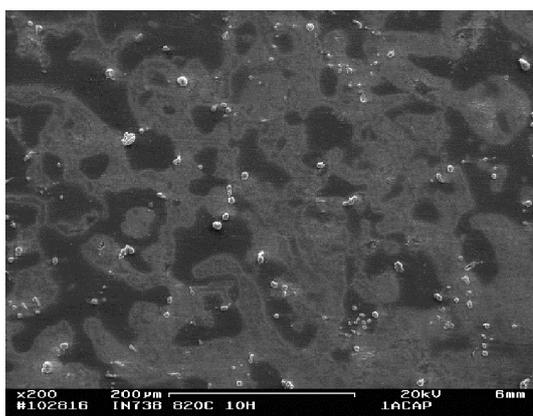
(f) - CAP - 5h - 3000 X

(e) Caracterização da região escura observada em (a) e (d) mostrando a formação de uma película na superfície.

(f) Mostra uma camada grosseira na região de borda, e partículas finas que seguem a orientação do lixamento.

Figura 30: (a-f) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 5 horas a 820°C (série CAP).

A figura 31, a seguir, apresenta os resultados obtidos para tempos de exposição de 10 horas.



(a) - CAP - 10h - 200 X



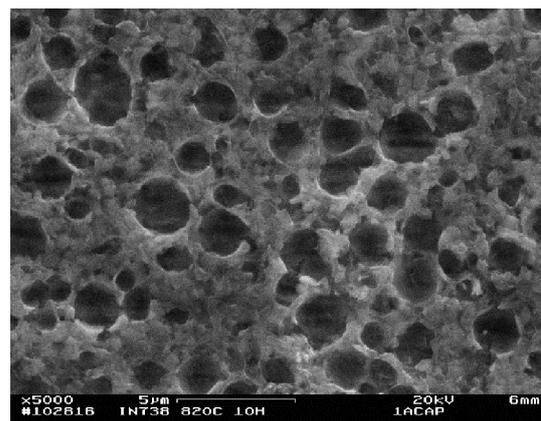
(b) - CAP - 10h - 1000 X

(a) Mostra partículas grosseiras com distribuição dendrítica e região de contraste claro e escuro na superfície, como na figura 30 - a.

(b) Mostra com maior aumento regiões de contraste claro - escuro de (a).



(c) - CAP - 10h - 1000 X



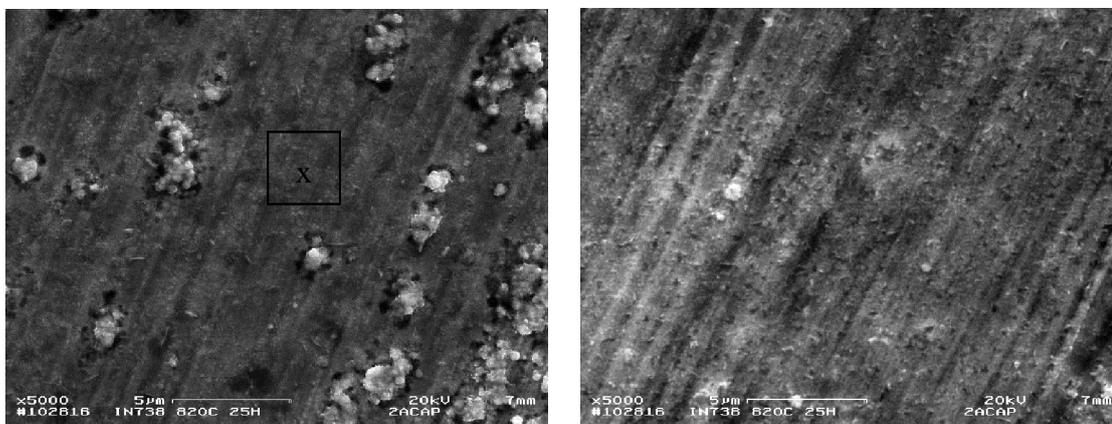
(d) - CAP - 10h - 5000 X

(c) Outra região da superfície

(d) Mostra a presença de uma película descontínua

Figura 31: (a-d) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 10 horas a 820°C (série CAP).

Na figura 32, a seguir são apresentados as micrografias referentes ao tempo de ensaio de 25 horas, para série CAP.



(a) - CAP - 25h - 5000 X

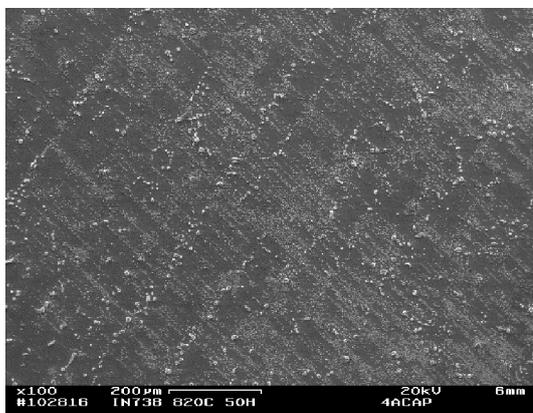
(b) - CAP - 25h - 5000 X

(a) Apresenta partículas finas de aspecto espinhoso, com formação orientada seguindo os sulcos de lixamento, mostrando partículas extremamente finas.

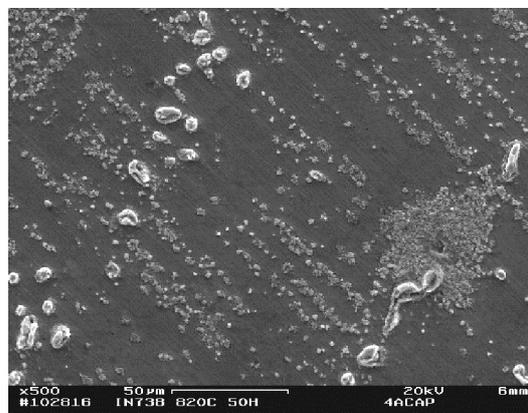
(b) Detalhe da figura (a), região marcada com x, mostrando partículas extremamente finas.

Figura 32 : (a-b) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 25 horas a 820°C (série CAP).

São apresentadas na seqüência as micrografias referentes aos tempos de exposição de 50 horas na figura 33.



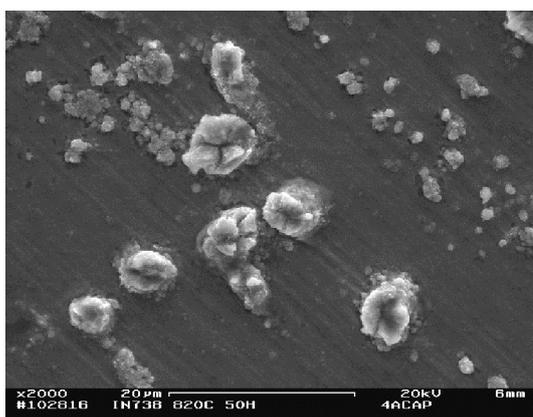
(a) - CAP - 50h - 100 X



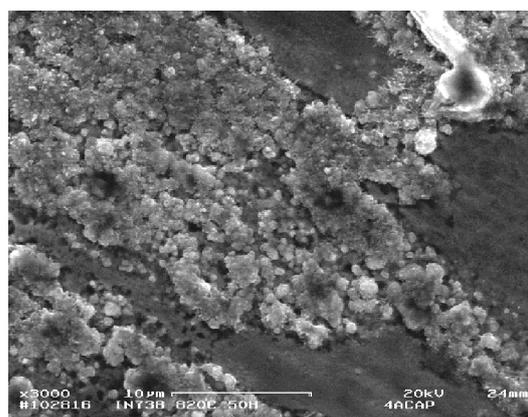
(b) - CAP - 50h - 500 X

(a) Apresenta uma distribuição de aparência dendrítica de partículas grosseiras e partículas finas orientadas com os sulcos de lixamento, estas cobrindo maior área da superfície do que nas amostras de 5, 10, 25 horas.

(b) Mesma observação que em (a), para um maior aumento.



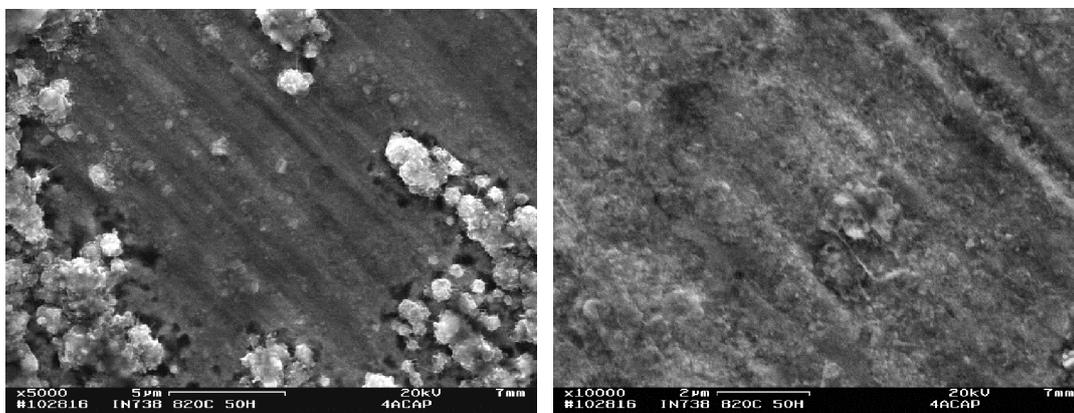
(c) - CAP - 50h - 2000 X



(d) - CAP - 50h - 3000 X

(c) Apresenta partículas grosseiras e partículas finas espinhosas.

(d) Mostra região com grande acúmulo de partículas finas do tipo espinhoso.



(e) - CAP - 50h - 5000 X

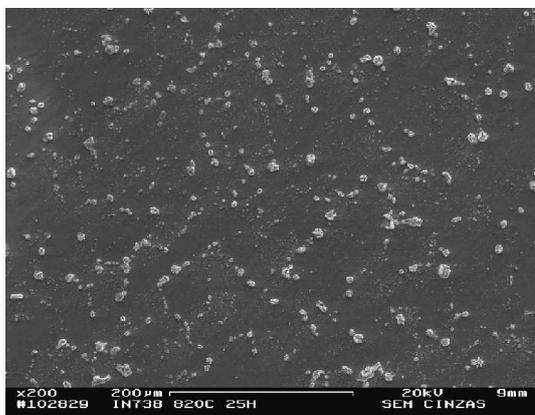
(f) - CAP - 50h - 10000 X

(e) Mostra partículas finas espinhosas e região livre destas partículas

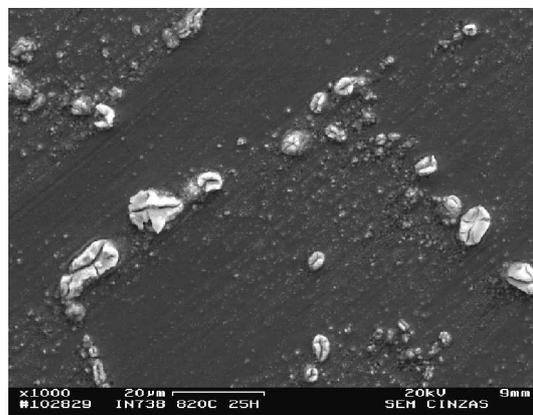
(f) Detalhe de uma região livre de partículas finas espinhosas como a região central da figura (e), revelando a presença de partículas ainda mais finas.

Figura 33: (a-f) Caracterização da superfície externa (topo) do corpo de prova, por microscopia eletrônica de varredura, para tempo de ensaio de 50 horas a 820°C (série CAP).

Na seqüência são apresentadas na figura 34 as micrografias obtidas a partir de exame do corpo de prova ensaiado por 25 horas, na mesma temperatura das amostras das séries CAD e CAP, mas sem aplicação do depósito de cinzas de celulignina.



(a) - SC - 25h - 200 X



(b) - SC - 25h - 1000 X

(a) Mostra partículas grosseiras seguindo orientação dendrítica, assim como nos corpos de prova ensaiados com cinzas de celulignina (CAD e CAP).

(b) Mostra partículas grosseiras como em (a) e partículas finas seguindo a orientação do lixamento.



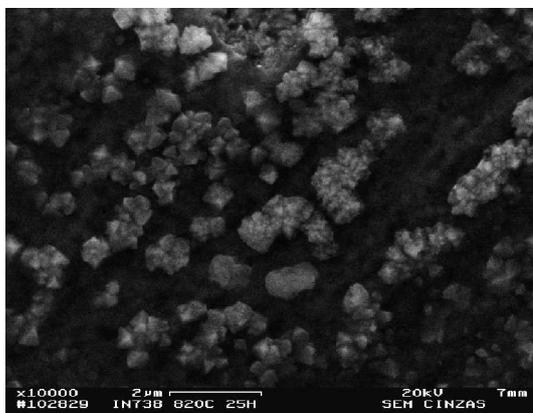
(c) - SC - 25h - 2000 X



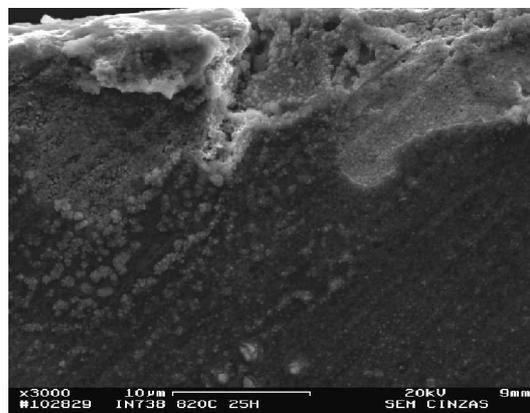
(d) - SC - 25h - 200 X

(c) Apresenta partículas grosseiras de tamanho superior ao apresentado nos corpos de prova ensaiados com cinzas de celulignina (CAD e CAP).

(d) Apresenta formação de partículas de morfologia dendrítica não observadas nos corpos de prova ensaiados com recobrimento de cinzas de celulignina.



(e) - SC - 25h - 2000 X



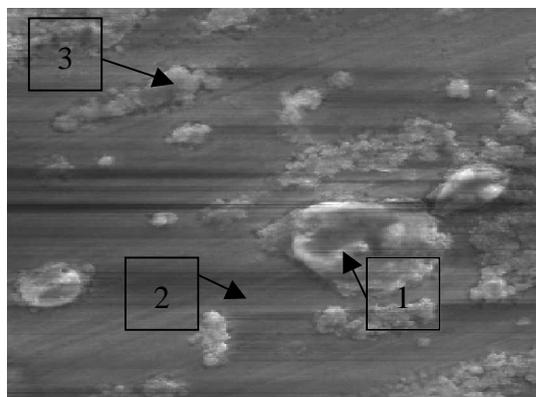
(f) - SC - 25h - 3000 X

- (e) Mostra partículas finas, espinhosas, alinhadas com o sulco do lixamento
- (f) Apresenta um processo de descamação na borda, com danos à integridade da superliga nesta região. Partículas finas alinhadas seguindo os sulcos de lixamento estão também presentes.

Figura 34: (a-f) Caracterização microestrutural da superfície de um corpo de prova submetido à exposição por 25 horas a 820°C, sem recobrimento com cinzas de celulignina.

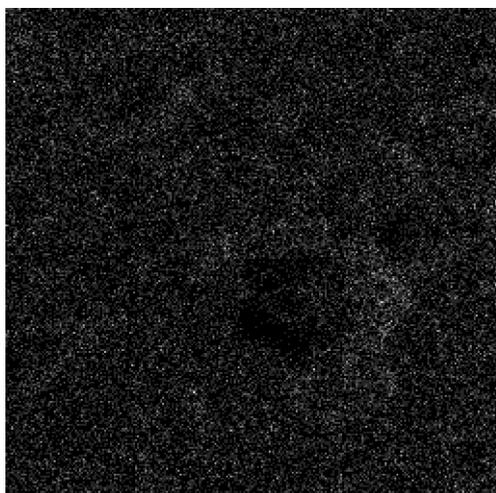
4.2.2.1.b - Análise química: mapas de composição

A análise química da superfície externa (topo) dos corpos de prova foi realizada por (EDS/MEV) para os corpos de prova ensaiados com cinzas de celulignina tratada com água de poço no tempo de 50 horas. A figura 35 mostra uma região da superfície do corpo de prova CAP que foi analisada por EDS/MEV, e os mapas de distribuição dos elementos químicos.

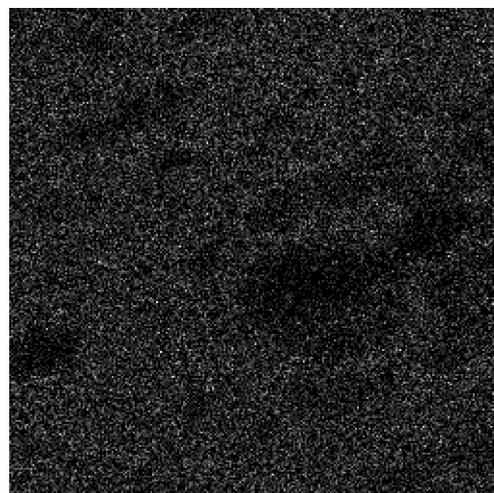


(a)

(a) - Região analisada da amostra para obtenção dos mapas de composição, mostrando partículas grosseiras (1); região sem partículas aparentes (2) e partículas finas espinhosas (3). Aumento de 3000x



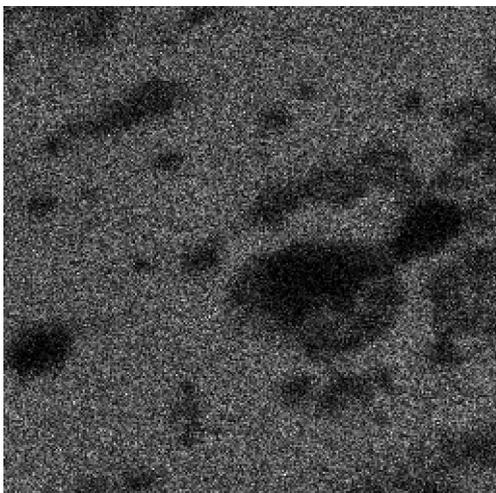
(b) - Al



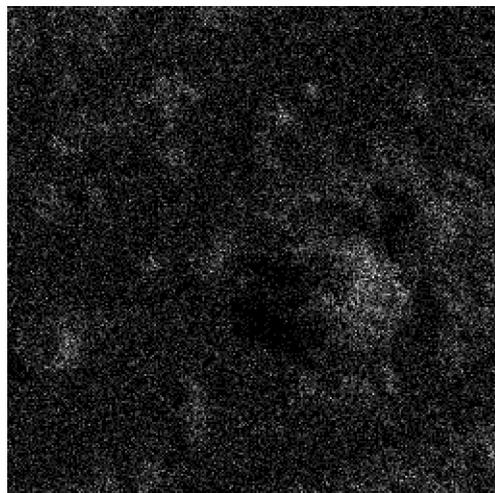
(c) - Co

(b) Mapa de distribuição do alumínio: não está bem definido.

(c) Mapa de distribuição do cobalto: não está bem definido, mas sugere menor concentração do elemento nas partículas grosseiras (1) e nas finas (3).



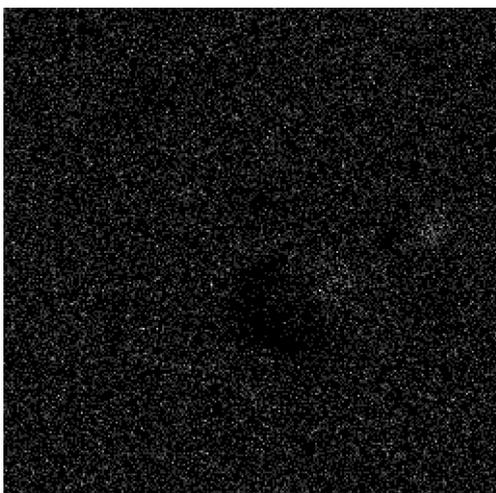
(d) - Ni



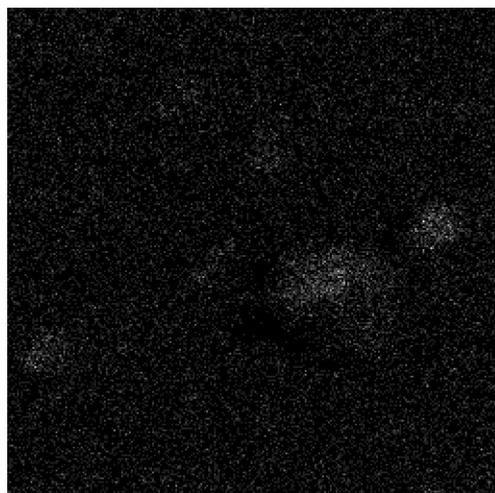
(e) - O

(d) Mapa de distribuição do níquel, revelando empobrecimento nas regiões de partículas finas (3) e grosseiras (1).

(e) Mapa de distribuição do oxigênio, mostrando enriquecimento do elemento, nas partículas finas (3) e nas partículas grosseiras (1).



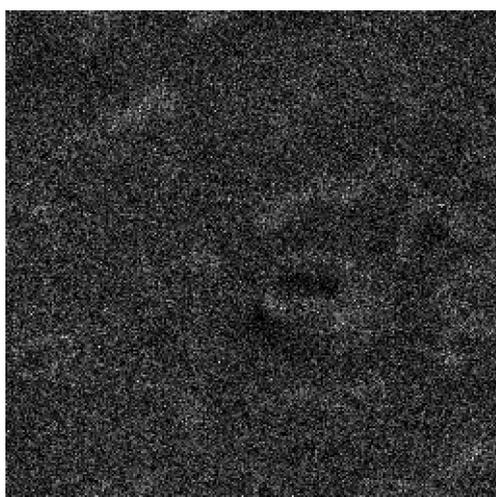
(f) - Mo



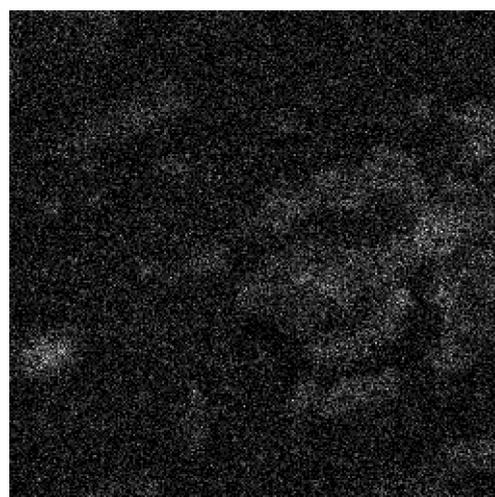
(g) - Ta

(f) Mapa de distribuição do molibdênio: apresenta-se com pouca definição, não sendo conclusivo.

(g) Mapa de distribuição do tântalo: apresenta-se com pouca definição, mas mostra enriquecimento do elemento nas partículas grosseiras (1).



(h) - Cr



(i) - Ti

(h) Mapa de distribuição do cromo: apresenta-se com pouca definição; mas sugere maior concentração do elemento nas partículas dos tipos (1) e (3).

(i) Mapa de distribuição do titânio: mostra maior concentração do elemento nas partículas do tipo (1) e (3).

Figura 35 (a-i) - Mostra região da superfície externa que foi analisada por EDS/MEV e os mapas correspondentes de distribuição dos elementos químicos, para o corpo de prova ensaiado a 50 horas a 820°C, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.

Foi realizada análise de composição semi-quantitativa por EDS/MEV na região mostrada na figura 36, que por sua vez é semelhante à região (2) da figura 35, ou seja, encontra-se livre de partículas grosseiras ou partículas espinhosas na superfície.

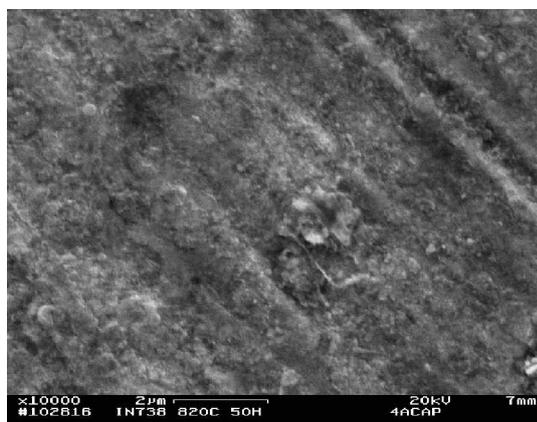


Figura 36 - Mostra região da superfície externa analisada por EDS/MEV.

A tabela 17 apresenta a análise pontual semi-quantitativa por EDS/MEV da região da figura 36.

Tabela 17 - Análise pontual semi - quantitativa por EDS/MEV (%m/m).

O ₂	Ta	Al	Nb	Cr	Ti	Co	Ni
16,3	0,8	8,9	4,6	25,6	4,6	5,4	balanço
14,6	0,9	10,3	0,8	24,2	4,0	5,6	balanço
16,2	2,0	9,5	0	24,9	7,2	6,5	balanço
16,3	1,4	10,8	0	21,9	6,0	6,8	balanço

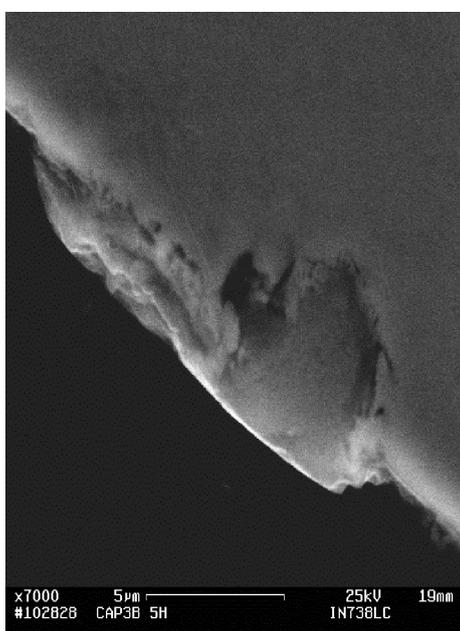
A análise química das partículas grosseiras e das partículas menores de aspecto “espinhoso” apresentou resultados inconsistentes e novas análises são necessárias.

4.2.2.2 - Caracterização da seção transversal interna.

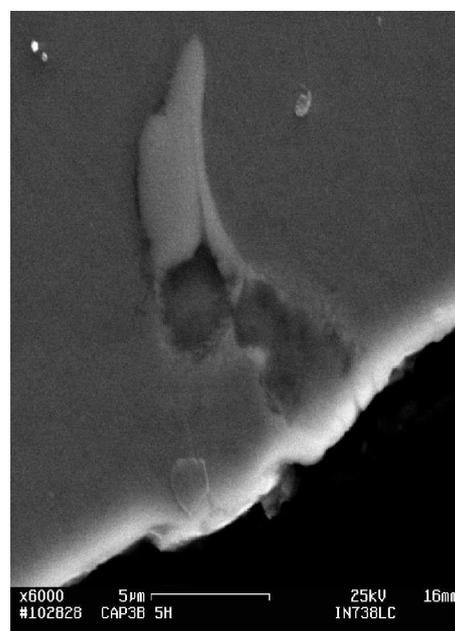
4.2.2.2.a - Análise microscópica

O exame por MEV da seção transversal revelou que a integridade da superliga ao longo do contorno externo (borda) dos corpos de prova não foi praticamente afetada pelos ensaios de exposição térmica com recobrimento com cinzas do tipo CAD ou CAP, para todos os tempos de ensaio.

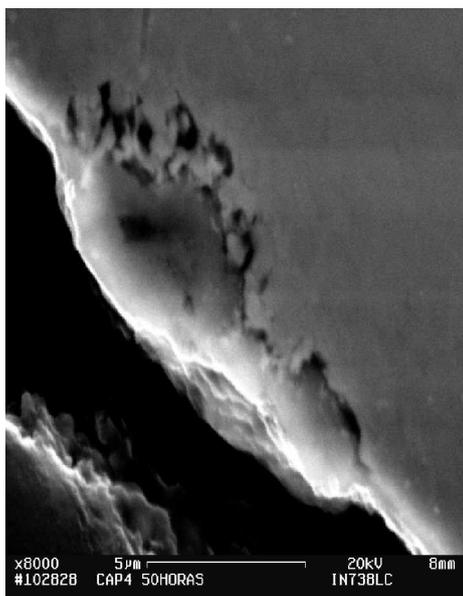
A figura 37 (a-d) mostra regiões junto à borda das amostras da série CAP que apresentaram protuberâncias, revelando a ocorrência de um tipo de transformação de fase, como resultado dos ensaios. Detalhes semelhantes podem ser observados nas amostras da série CAD (figura 37 e-f).



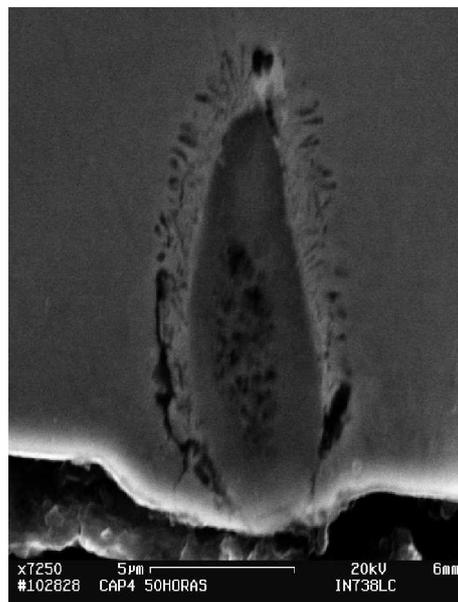
(a)



(b)

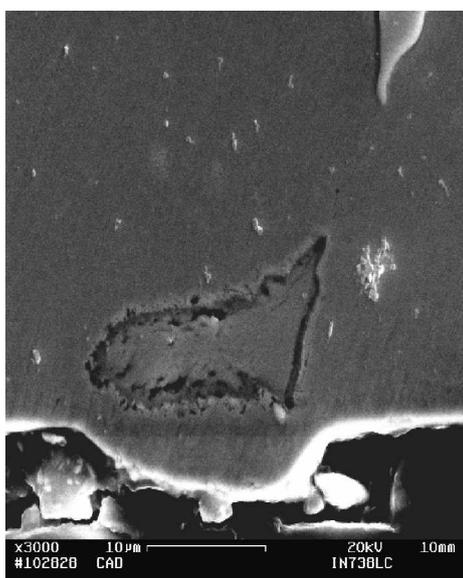


(c) - CAP - 50h - 8000 X

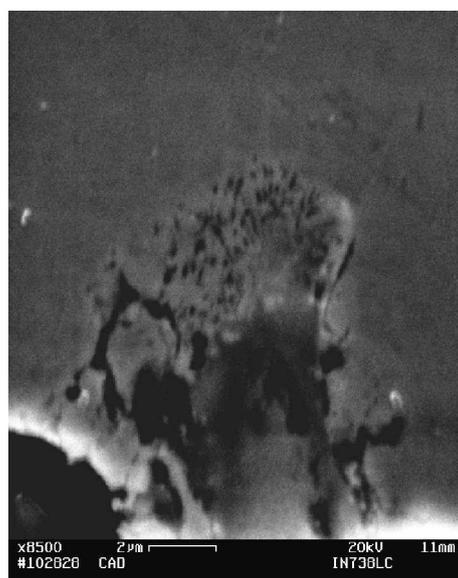


(d) - CAP - 50h - 7250 X

(a-d) - As micrografias mostram regiões com protuberância na borda associada a um tipo de transformação interna causando degradação localizada. A micrografia (b) mostra a degradação de um carboneto junto à região afetada.



(e) - CAD - 3000 X



(f) - CAD - 8500 X

(e-f) Apresentam regiões com protuberância na borda e região interna semelhantes as observadas em (a-d).

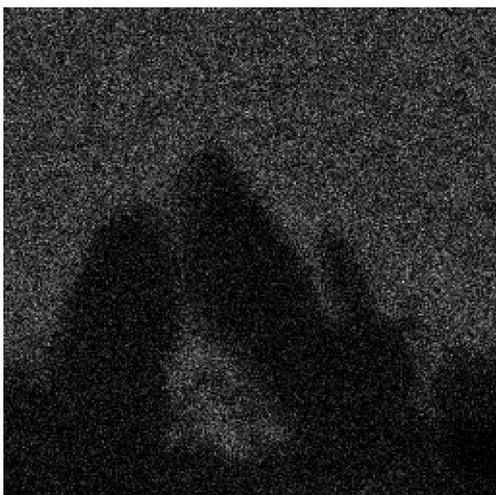
Figura 37 - Micrografias das seções transversais dos corpos de prova ensaiados com cinzas de celulignina tratada com: (a-d) água de poço (CAP) e (e-f) água deionizada (CAD).

4.2.2.2.b - Análise química: mapas de composição

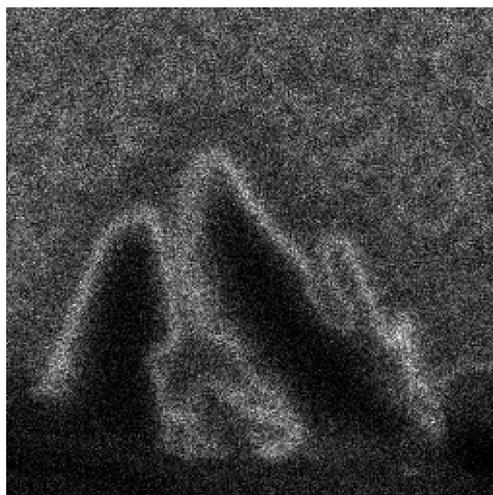
Em seguida são apresentados nas figuras 38 a 42 os mapas de composição obtidos por EDS/MEV das regiões nas bordas da seção que apresentaram protuberâncias. Os resultados foram obtidos para amostras da série CAP com exposição de 50 horas.



(a) - Região da borda do corpo de prova da série CAP 50 horas



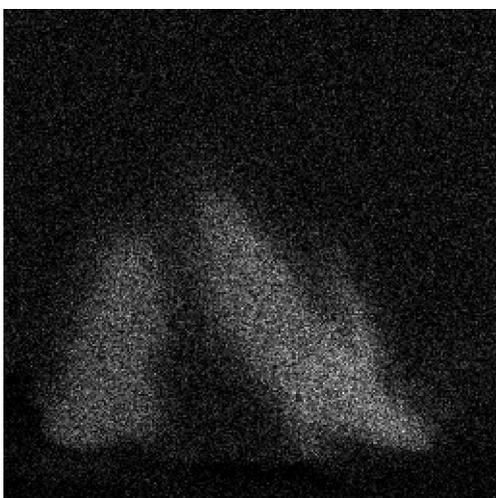
(b) - Co



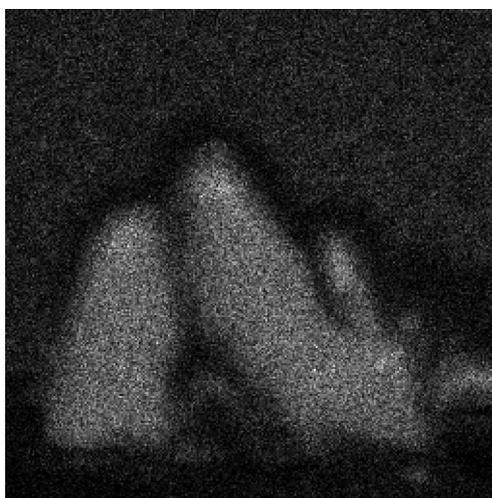
(c) - Cr

(b) - Mostra menor concentração de cobalto na região afetada.

(c) - Mostra menor concentração de cromo na região afetada, coincidindo com o padrão de cobalto, mas apresentando um halo de maior concentração de cromo.



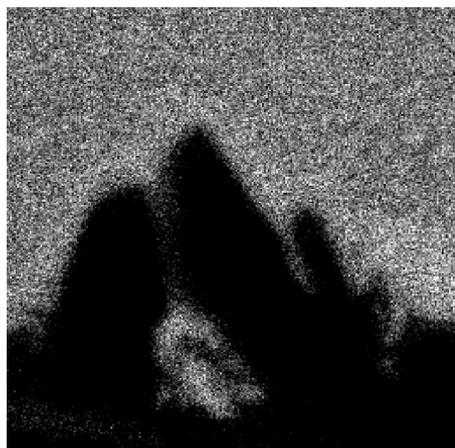
(d) - Nb



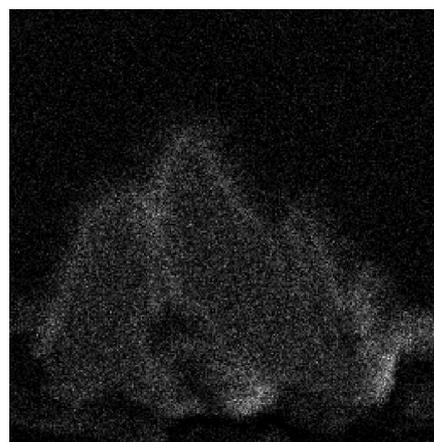
(e) - Ti

(d) - Apresenta a distribuição do nióbio, observando que ele aparece mais concentrado na região transformada.

(e) - Apresenta a distribuição do titânio, observando que, como o nióbio, ele aparece concentrado na região transformada; esta região parece estar envolvida por um halo escuro, o que indica uma concentração inferior que a da matriz vizinha.



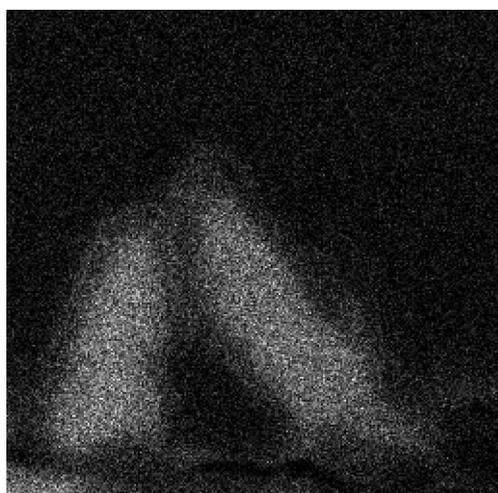
(f) - Ni



(g) - O

(f) Apresenta a distribuição do níquel, observando que ele aparece em padrão semelhante ao do cobalto, de baixa concentração na região de transformação.

(g) - Apresenta a distribuição do oxigênio, que está concentrado na região transformada, apresentando um halo de maior concentração no contorno da região.

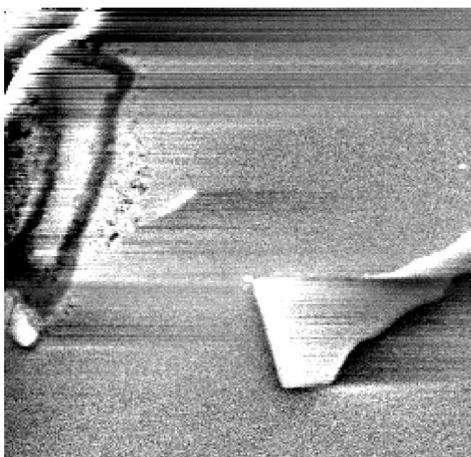


(h) – Apresenta a distribuição do tântalo, observando que ele aparece mais concentrado na região transformada, com padrão semelhante ao do nióbio (d).

(h) – Ta

Figura 38 - Mapas de composição (b-h) referentes a região de borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820 °C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.

Segue-se a figura 39.

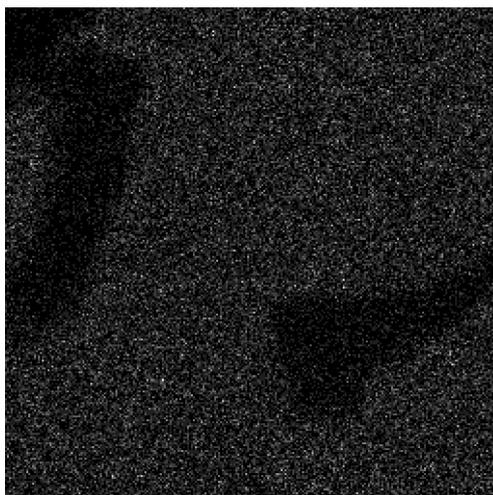


(a)

(a) - Região de borda do corpo de prova (canto superior esquerdo da micrografia) CAP - 50h. Uma partícula está presente nas proximidades da região de transformação (aumento 3000 X).



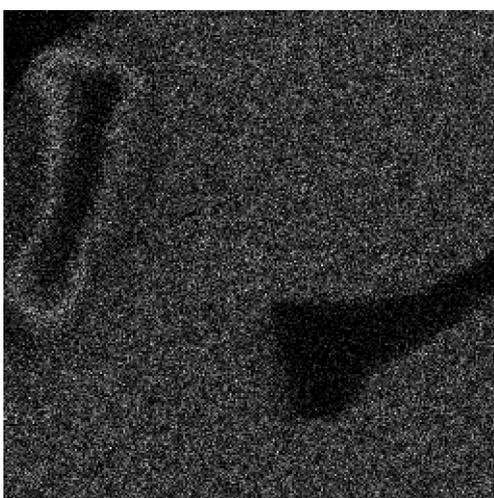
(b) - Al



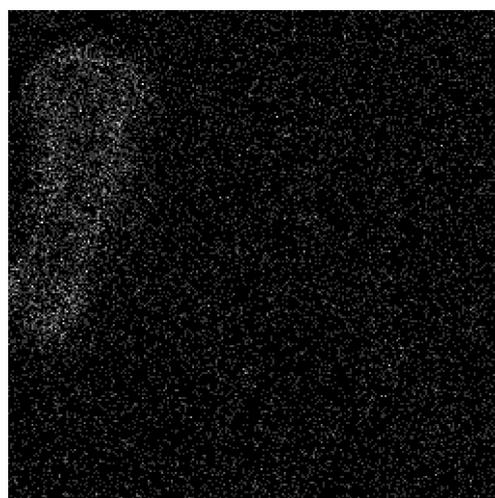
(c) - Co

(b) - Mostra a distribuição homogênea do alumínio na área examinada.

(c) - Mostra a menor concentração de cobalto na região de transformação junto à borda e na partícula próxima.



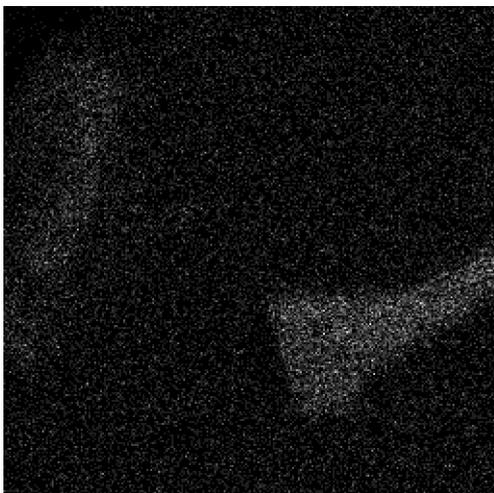
(d) - Cr



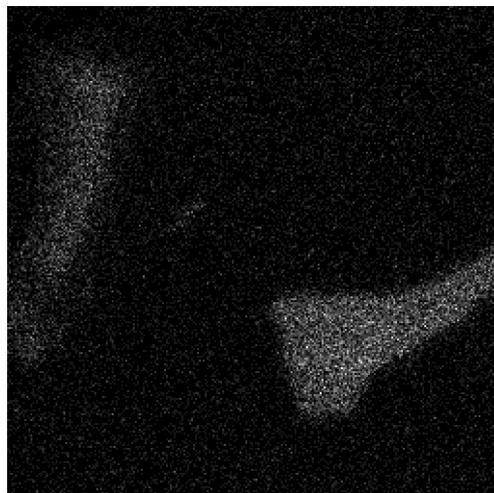
(e) - O

(d) - Mostra a menor concentração de cromo na região de transformação, e um halo de maior concentração envolvendo esta região. A partícula apresenta também baixa concentração de cromo.

(e) - Mapa de distribuição do oxigênio, mostra concentração do elemento na região de transformação e um halo de maior concentração envolvendo a região.



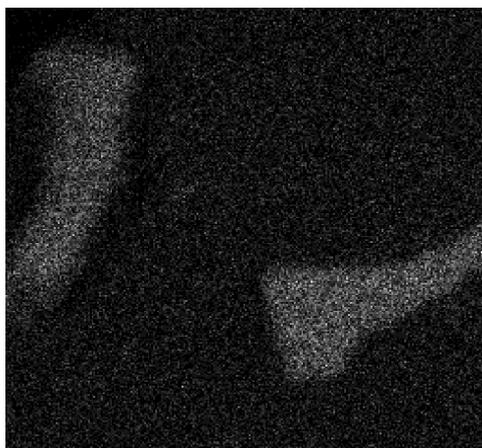
(f) - Nb



(g) - Ta

(f) - Apresenta a distribuição do nióbio, que está mais concentrado na região de transformação e na partícula do lado direito.

(g) - Apresenta o mapa de composição do tântalo com o mesmo padrão de distribuição que o do nióbio (f).



(h) - Ti



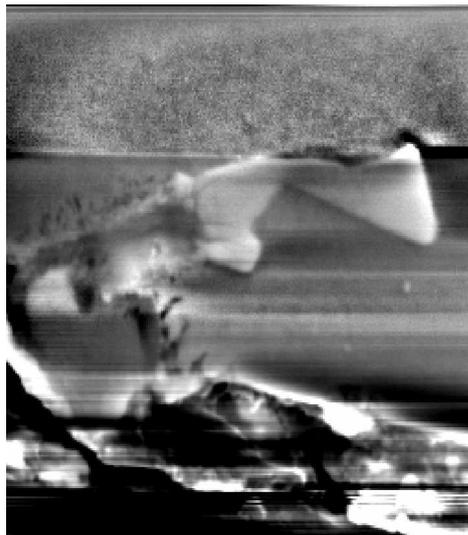
i) - W

(h) - Apresenta a distribuição do titânio, observando que ele aparece mais concentrado na partícula do lado direito e na região de transformação do lado esquerdo superior. Um halo de menor concentração do elemento parece existir ao lado da região transformada.

(i) - Apresenta a distribuição do tungstênio, que se mostra bem uniforme na área examinada, com a possível exceção de um halo de menor concentração envolvendo a região de transformação.

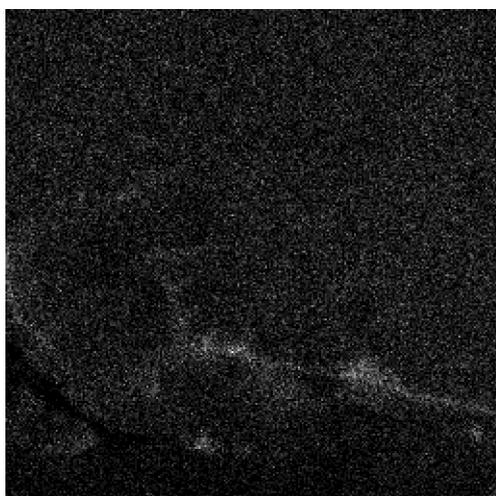
Figura 39 - Mapas de composição (b-i), referentes à região de borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.

Segue-se a figura 40.



(a)

(a) - Região da borda (parte inferior da micrografia) do corpo de prova, (série CAP 50 horas). Uma partícula próxima mostra evidência de degeneração, aumento de 3000 X.



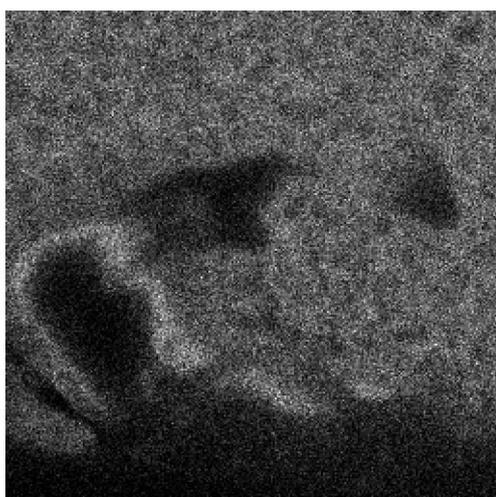
(b) - Al



(c) - Co

(b) - Apresenta a distribuição do alumínio, possivelmente com concentração um pouco inferior na região de transformação de que na matriz; apresenta alguns locais vizinhos com maior concentração.

(c) - Apresenta a distribuição do cobalto, que está menos concentrado na região transformada e na partícula na parte superior desta região.



(d) - (Cr)

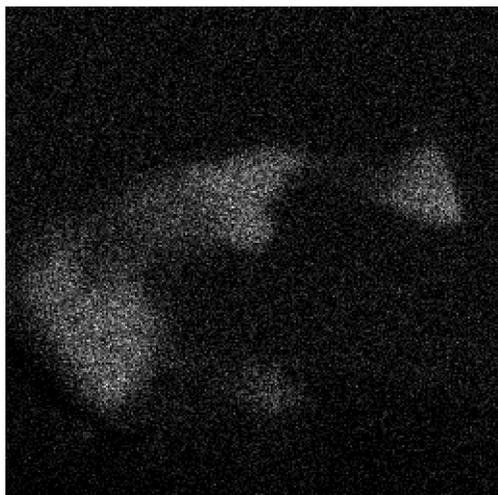


(e) - (O)

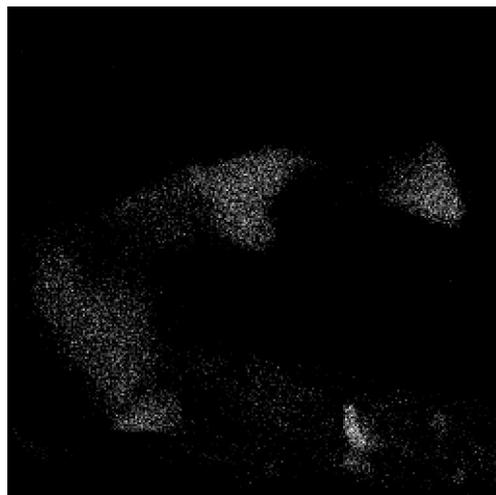
(d) - Apresenta a distribuição do cromo, observando que ele aparece com menor concentração na região de transformação e nas partículas presentes.

Um halo de maior concentração delinea a região de transformação

(e) - Apresenta a distribuição do oxigênio, que está concentrado na região de transformação.



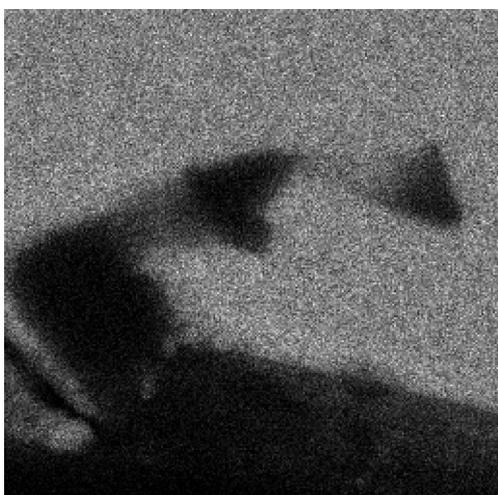
(f) - Nb



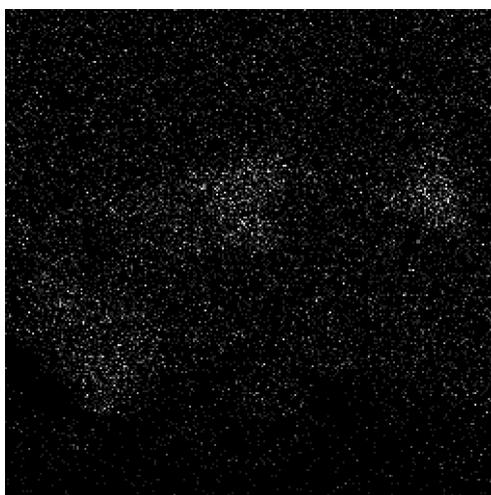
(g) - Ta

(f) - Apresenta a distribuição do nióbio, que está concentrado na região de transformação e nas partículas próximas.

(g) - Apresenta a distribuição do tântalo, com maior concentração na região de transformação e nas partículas assim, como o nióbio.



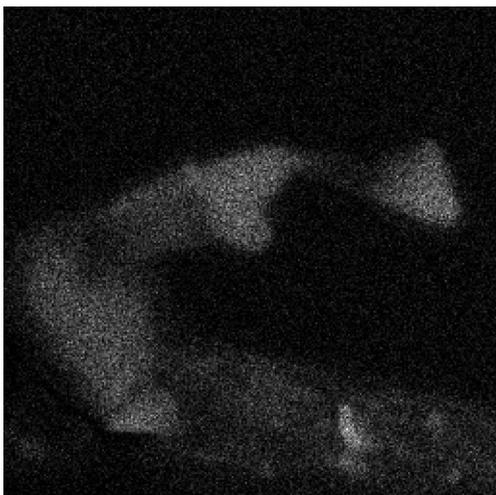
(h) - Ni



(i) - Mo

(h) - Apresenta a distribuição do níquel, observando que ele aparece com concentração menor na região de transformação e nas partículas vizinhas.

(i) - Apresenta a distribuição do molibdênio aparentando estar um pouco mais concentrado nas partículas e na região de transformação

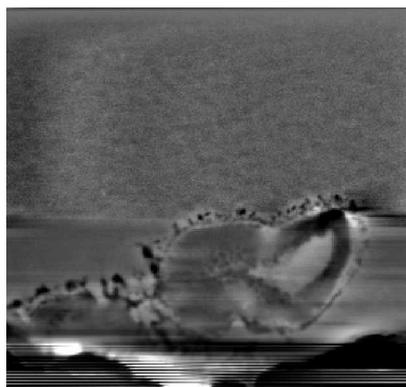


(j) – Titânio

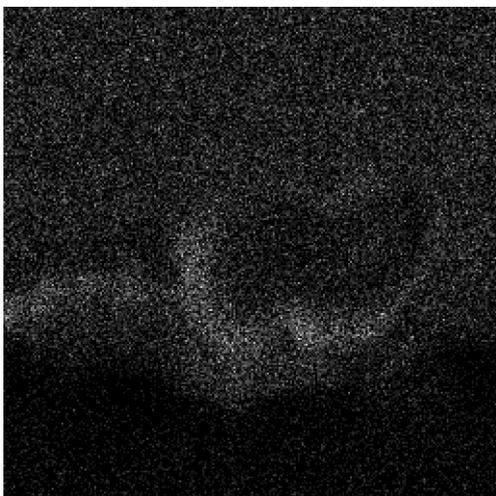
(j) - Apresenta a distribuição do titânio, observando que ele aparece mais concentrado nas partículas e na região de transformação.

Figura 40 - Mapas de composição (b-j) referentes à região da borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.

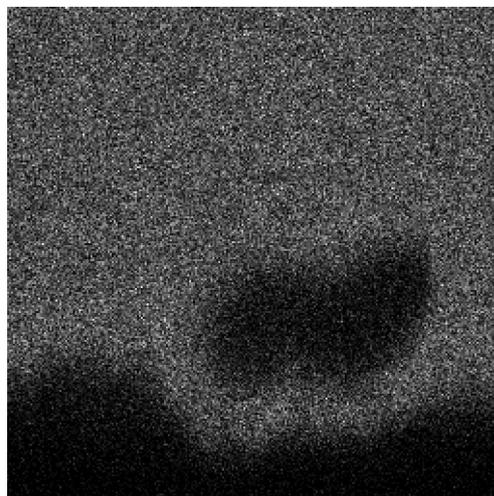
Segue-se a figura 41.



(a) - Região da borda do corpo de prova da série CAP ; 50 horas mostrando região de transformação na parte inferior, aumento de 3000 X.



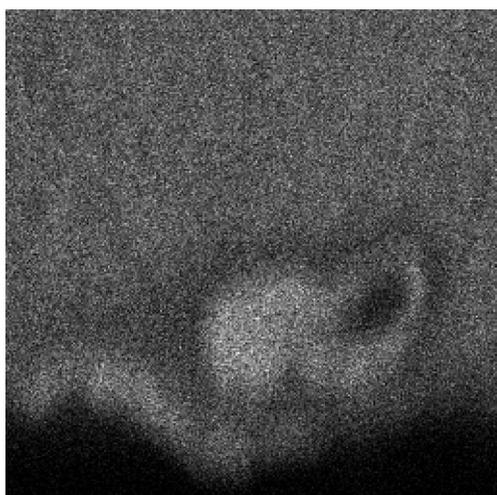
(b) - Al



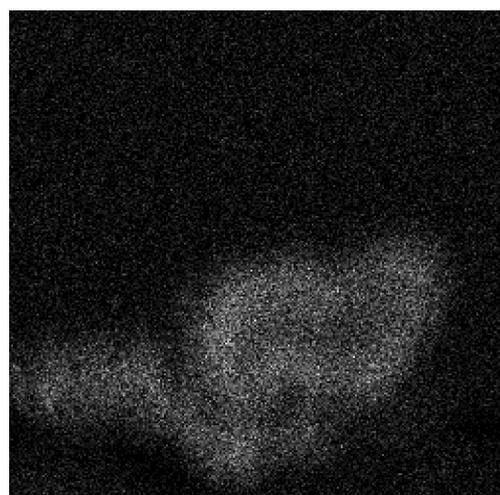
(c) - Co

(b) - Apresenta a distribuição do alumínio, observando que ele aparece com maior concentração em parte do contorno da região afetada.

(c) - Apresenta a distribuição do cobalto, observando que ele aparece com menor concentração na região de transformação.



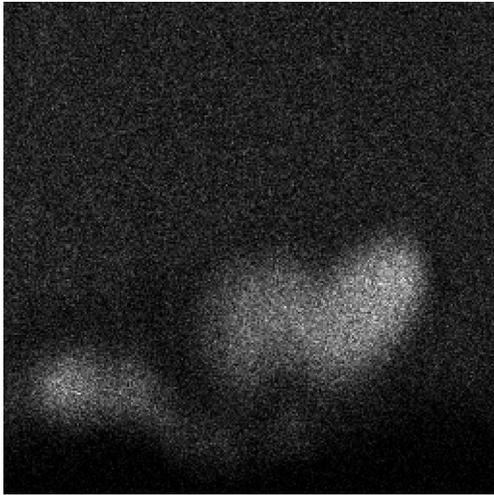
(d) - Cr



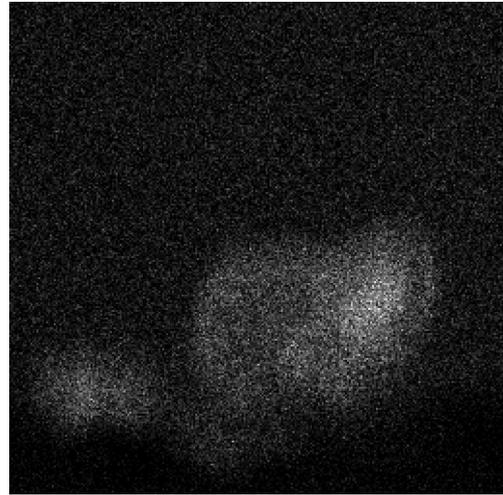
(e) - O

(d) - Apresenta a distribuição do cromo, que está concentrado em parte da região de transformação.

(e) - Apresenta a distribuição do oxigênio, observando que ele aparece concentrado de forma heterogênea na região de transformação.



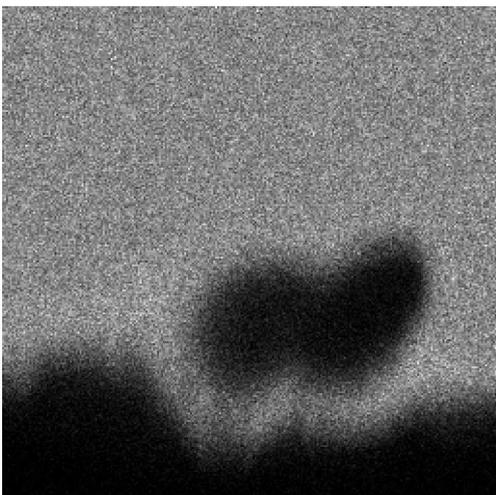
(f) - Ti



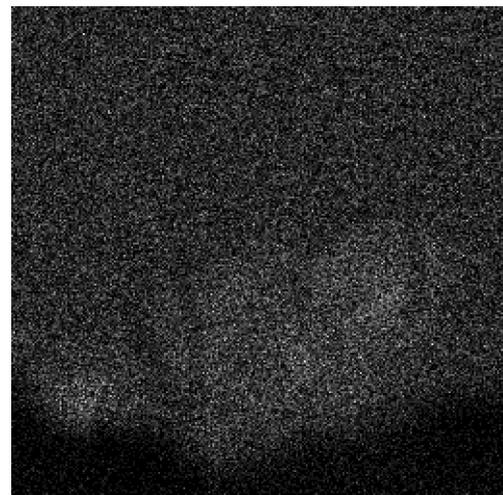
(g) - Ta

(f) - Apresenta a distribuição do titânio, que está mais concentrado em parte da região de transformada. Um halo de menor concentração parece envolver a região.

(g) - Apresenta a distribuição do tântalo, observando que ele aparece mais concentrado na região de transformação.



(h) - (Ni)



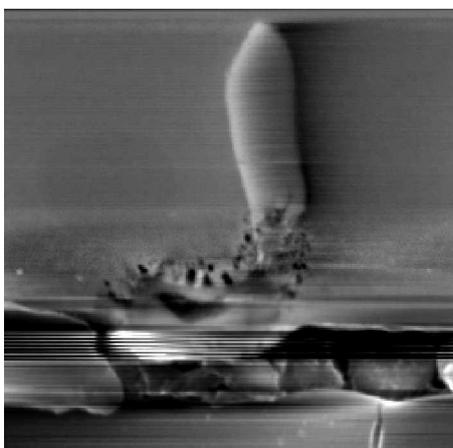
(i) - Mo

(h) - Apresenta a distribuição do níquel, que apresenta baixa concentração na região transformada.

(i) - Apresenta a distribuição do molibdênio, que parece estar disperso homogeneamente na região de transformação.

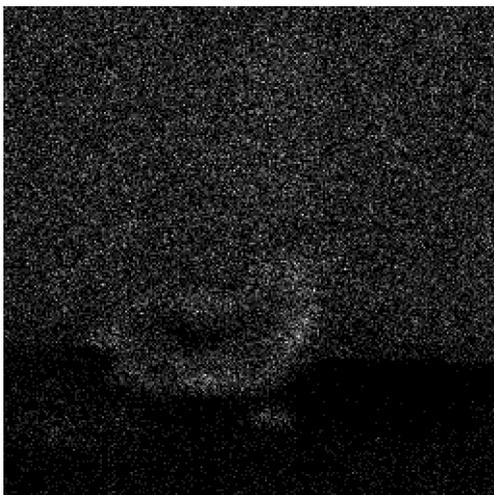
Figura 41 - Mapas de composição (b-i) referentes à região da borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.

A seguir é apresentada a figura 42. Em vários mapas o centro da região transformada da figura 42, apresentou um contraste escuro consistente com uma menor concentração do elemento analisado; no entanto, este contraste pode ter se originado, neste caso, de um efeito proveniente de uma depressão na região central que prejudica a captação dos raios - X emitidos pela região.

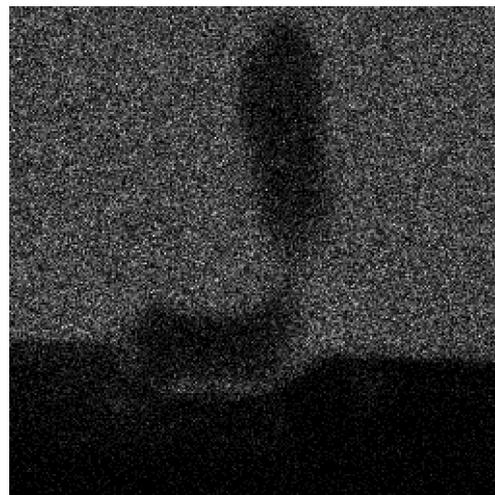


(a)

(a) - Região da borda do corpo de prova da série CAP - 50 h mostrando protuberância e partícula degradada próxima à borda. Aumento de 3000 X.



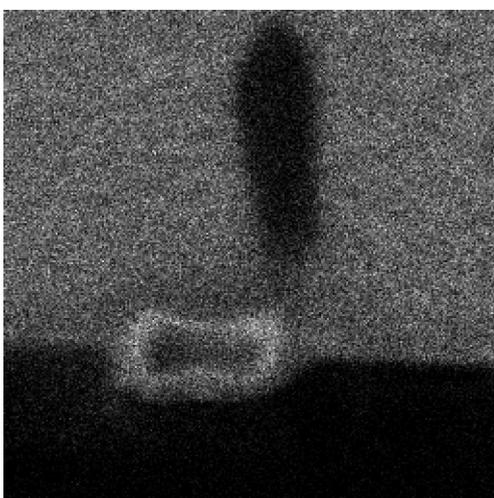
(b) - Al



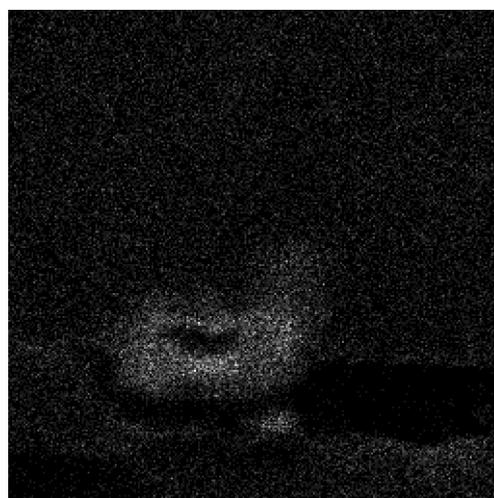
(c) - Co

(b) - Apresenta a distribuição do alumínio, observando que ele aparece com menor concentração no centro da região de transformação, a qual está em volta por um halo de maior concentração.

(c) - Apresenta a distribuição do cobalto, observando que ele aparece com menor concentração na região de transformação e na partícula.



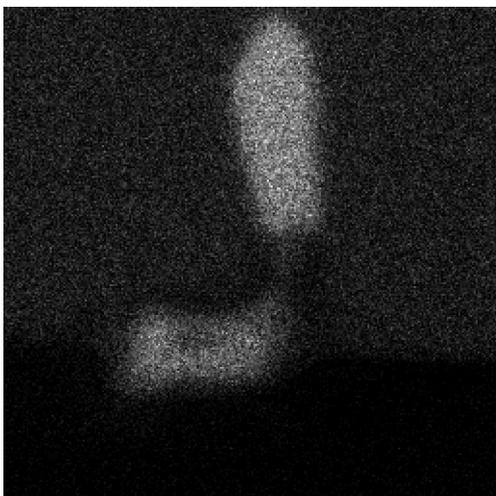
(d) - Cr



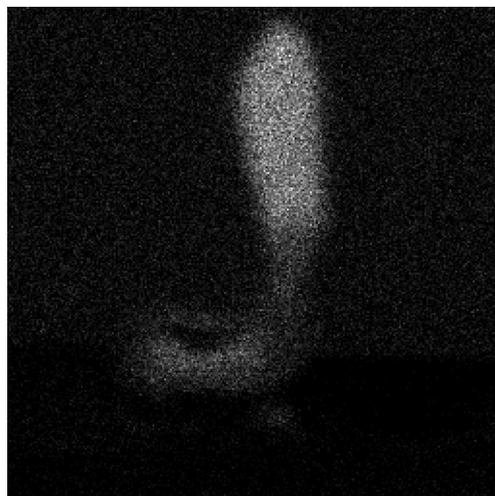
(e) - O

(d) - Apresenta a distribuição do cromo, que está mais concentrado em um halo envolvendo a região de transformação, de concentração mais baixa que a da matriz. A partícula também possui baixa concentração do elemento.

(e) - Apresenta a distribuição do oxigênio, que está concentrado na região de transformação.



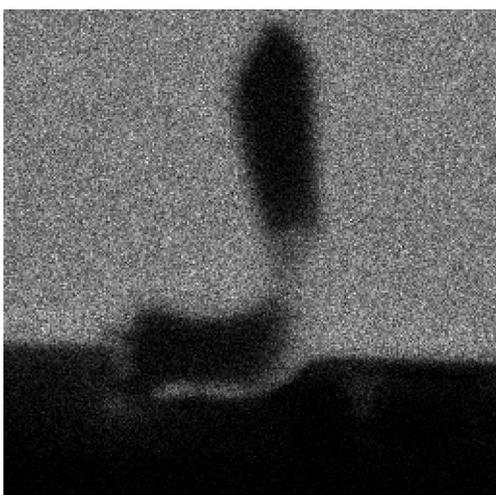
(f) - Ti



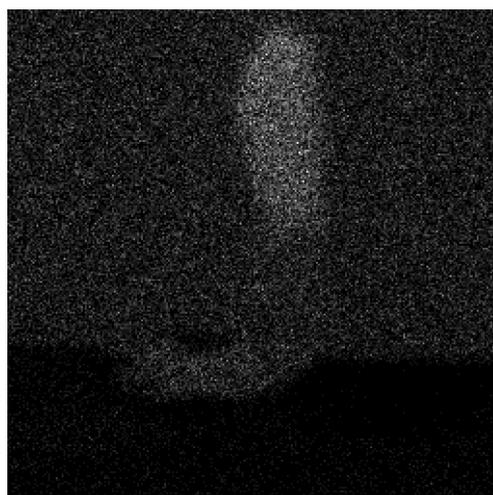
(g) - Ta

(f) - Apresenta a distribuição do titânio, que está concentrado na região de transformação e na partícula.

(g) - Apresenta a distribuição do tântalo, observando que ele aparece mais concentrado na partícula e em parte da região de transformação.



(h) - Ni



(i) - Mo

(h) - Apresenta a distribuição do níquel, que apresenta baixa concentração na região transformada e na partícula.

(i) - Apresenta a distribuição do molibdênio, que aparece mais concentrado na partícula.

Figura 42 - Mapas de composição (b-i) referentes à região da borda mostrada em (a). Corpo de prova ensaiado a 820°C por 50 horas, recoberto com cinzas de celulignina tratada com água de poço.

Capítulo 5 - Discussão dos resultados

5.1 - Análise das cinzas

Ao se comparar os resultados deste trabalho (tabelas 13 e 14) com os obtidos por Gomes (2002) para as análises das cinzas da celulignina proveniente da madeira de eucalipto (tabela 2), pode-se verificar que no atual trabalho, as cinzas do tipo CAD e CAP provenientes da celulignina do bagaço de cana apresentaram, particularmente nas análises por via úmida, um valor substancialmente mais elevado no teor de SiO_2 presente, e uma considerável diminuição na quantidade de CaO , K_2O , MgO e SO_3 . O mesmo pode-se dizer da comparação com o teor destes compostos presentes nas biomassas de diversas origens (ver tabela1).

A análise por difração de raios-x confirma que as cinzas provenientes da celulignina oriunda do bagaço de cana de açúcar tem o SiO_2 como principal composto presente, e que compostos ricos em cálcio, como Ca_2SO_4 e CaCO_3 , cuja presença em quantidade significativa nas cinzas da celulignina oriunda da madeira de eucalipto (Gomes, 2002) foi indicada pela intensidade da reflexão dos raios-X, não foram identificados no caso atual. Tanto o Si como o Mg, Ca e o K tem influência decisiva na formação de eutéticos da baixo ponto de fusão, que levam a deposição da fases vítreas na superfície metálica de componentes de caldeiras e turbinas.

Por outro lado o potássio, sódio, magnésio, cálcio, e o enxofre são, em geral, os principais elementos responsáveis pelos processos de corrosão a quente causados pelas biomassas, devido à formação de sais destes elementos.

O baixo teor de potássio presente nas cinzas da celulignina proveniente do bagaço de cana pode ser explicado pela lixiviação substancial de potássio (e também do cloro) quando da extração de açúcar a partir da cana (Miles, 1995) e pela redução posterior quando do processo da pré-hidrólise para produzir a celulignina.

5.2 - Análise dos corpos de prova

5.2.1 - Variação de massa

Os resultados apresentados nas tabelas 15 e 16 mostram a variação de massa sofrida pelos corpos de prova submetidos a ensaios de corrosão a quente com cinzas obtidas da combustão da celulignina tratada com água deionizada (CAD) e de água de poço (CAP). Tendo o recobrimento consistido de uma camada de cinzas de 100mg/cm^2 , os agentes corrosivos principais estavam presentes com uma concentração de (Na+K) de $0,15\text{mg/cm}^2$ para as cinzas do tipo CAD, e $0,28\text{ mg/cm}^2$, para as cinzas do tipo CAP (análise por via úmida, tabela 14A).

Os resultados obtidos mostram, para o caso de cinzas de recobrimento do tipo CAD (figura 24), um processo contínuo de ganho de massa consistente com a ocorrência de crescimento de uma camada externa de óxido. A caracterização microestrutural da superfície dos corpos de prova corrobora esta avaliação como apresentado na seção 5.2.2. Na análise dos resultados obtidos para os ensaios com cinzas do tipo CAP verificou-se a ocorrência de redução de massa entre os tempos de 10 e 25 horas, seguido de um novo crescimento para tempos maiores. Os resultados obtidos da caracterização microscópica externa dos corpos de prova (seção 5.2.2) não mostram a ocorrência de descamação de película de óxido, o que sugere que o trecho discordante na figura 25 seja resultante de um erro experimental na obtenção de peso da amostra, o qual foi obtido a partir de um único ensaio para cada tempo de exposição. Como não foi observada a formação de depósitos vítreos na superfície externa (topo) é provável que os mesmos também não tenham se formado na superfície cilíndrica. Desta forma, imprecisões nas medições de quaisquer variações de massa ocorridas não teriam se dado em função de processos de vitrificação de cinzas.

Por outro lado, não existe garantia que os procedimentos de limpeza da superfície dos corpos de prova após ensaio de corrosão a quente tenham resultado na remoção integral dos resíduos das cinzas de celulignina, pois a superfície cilíndrica não foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. Considerando que as variações de massa observadas são da ordem de centésimos de miligrama,

a presença de uma mínima quantidade de resíduos de cinzas pode afetar os resultados. Outro fator que também pode interferir na reprodutibilidade dos resultados obtidos é a qualidade do acabamento superficial obtido por lixa 600 mesh; se o acabamento não for igual em todas as amostras e homogêneo em uma mesma amostra, camadas mais espessas de óxidos podem ser formadas nas amostras e nas regiões com riscos mais grosseiros, como pode ser verificado nas regiões de borda de algumas amostras (ver figuras 26f, 27b e 30f), interferindo na precisão dos resultados. A probabilidade desta ocorrência é alta, mas seu efeito nos resultados de variação de massa é difícil de avaliar, pois seria necessário examinar também a superfície cilíndrica dos corpos de prova. Os cantos vivos também são locais preferenciais para o desenvolvimento de processos de oxidação.

Gomes (2002) obteve em ensaios de corrosão de 50 horas a 820°C, utilizando cinzas de celulignina proveniente da madeira de eucalipto, variação de massa de 0,014 e 0,040 mg/cm² para duas amostras que receberam depósito de cinzas com celulignina tratada com água deionizada, e variação de 0,112 e 0,158 mg/cm², para amostras que foram ensaiadas com depósitos de cinzas de celulignina tratada com água de poço.

Para ensaios com cinzas do tipo CAD o ganho de massa verificado no atual trabalho foi similar ao de um dos corpos de prova do ensaio de Gomes (2002), e superior ao do outro corpo de prova, enquanto que para as cinzas do tipo CAP, o ganho de massa foi cerca de três vezes menor no atual trabalho, quando comparado ao de Gomes (2002). As cinzas da celulignina proveniente da madeira de eucalipto utilizada no ensaio de Gomes (2002) apresentaram composição bem diferenciada em relação às cinzas de celulignina oriunda do bagaço de cana de açúcar utilizadas no atual trabalho, possuindo no caso de Gomes (2002), teores mais elevados de S, K e Ca. No trabalho de Gomes (2002), o recobrimento das cinzas do tipo CAD continha cerca de 12,5mg (K+Na)/cm² (pela análise por via úmida) ou 14,9 mg (K+Na)/cm² (pela análise de fluorescência), enquanto que o recobrimento com cinzas CAP apresentava 5,1mg (K+Na)/cm² (pela análise por via úmida) ou 7,74mg (K+Na)/cm² (pela análise de fluorescência).

Pettit e Meier (1984) fizeram uso do depósito de Na₂SO₄ correspondendo a cerca de 1,6mg/cm² de sódio ao estudarem a corrosão a quente a 1000°C na

superliga de níquel IN738, verificando a ocorrência de um estágio inicial (figura 9) com baixa e constante taxa de corrosão para as primeiras 20 horas de ensaio (cerca de 1 a 2mg/cm², conforme estimativa a partir do gráfico apresentado pelos autores) 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 22mg/cm² com 46 horas de ensaio.

No atual trabalho, que usou concentração de (Na+K) menor que a de Pettit e Meier (1984), a variação de massa foi bem inferior a 0,1mg/cm², o que indica que os ensaios teriam sido realizados dentro do âmbito do estágio que antecede o início da corrosão a quente. No caso dos resultados obtidos por Gomes (2002) para ensaios com corpos de prova recobertos com cinzas de celulignina proveniente da madeira de eucalipto, embora os valores máximos de variação de massa para 50 horas de ensaio tenham sido relativamente baixos (máximo de 0,16mg/cm² para cinzas do tipo CAP e máximo de 0,04mg/cm² para cinzas do tipo CAD), a caracterização microestrutural da superfície externa dos corpos de prova mostrou a formação de camadas espessas de óxido e a ocorrência de descamação, particularmente nas amostras ensaiadas com cinzas do tipo CAP, bem como a formação interna de sulfetos.

Portanto, os resultados de variação de massa podem não ser conclusivos e devem ser analisados de forma conjunta com a caracterização microestrutural.

5.2.2 - Caracterização da superfície externa (topo)

A análise das superfícies do topo dos corpos de prova correspondente aos dois tipos de celulignina utilizados nos ensaios (CAP e CAD) revelou para os quatro tempos de ensaio, a presença de partículas grosseiras da ordem de 10µm e distribuídas segundo um padrão de aparência dendrítica, que está bem caracterizado. Partículas menores, com cerca de 1µm, apresentando aspecto espinhoso estavam também presentes, mas apresentando uma distribuição preferencial de alinhamento com os riscos provenientes da etapa de acabamento da

superfície com lixa 600 mesh, o que também está bem evidenciado. A quantidade das partículas espinhosas parece estar mais difundida com o aumento do tempo de ensaio, e para as amostras recobertas nos ensaios com as cinzas do tipo CAP, quando comparado o efeito causado pelos dois tipos de cinzas usadas. Regiões com sulcos de lixamento mais profundos também apresentaram maior densidade das partículas espinhosas, conforme observado em algumas regiões de borda.

A análise química por EDS/MEV da superfície externa revelou, através dos mapas digitais de composição da figura 35, que tanto as partículas grosseiras como aquelas de aspecto espinhoso são óxidos. Elas apresentaram uma maior concentração de titânio, cromo, tântalo e oxigênio e menor concentração de cobalto e níquel em relação às regiões vizinhas.

As regiões que não apresentam partículas visíveis quando observadas com aumento de até 2000x no MEV, revelaram, sob aumentos maiores, a presença de partícula da ordem de $0,2\mu\text{m}$ como parte de uma camada fina. Estas regiões apresentaram teores de cromo (25%*m/m*) e Al (10%*m/m*) mais elevados do que poderia se esperar na liga IN738 com estrutura dendrítica de solidificação (16%*m/m* e 4%*m/m* respectivamente, (Rosenthal, 1983)), o que sugere a presença de uma camada de óxido rica nestes dois elementos.

Estas observações são consistentes com os resultados de ganho de massa obtidos na seção 5.2.1, evidenciando que após 50 horas de ensaio não se formou uma camada de óxido espessa que favorecesse a ocorrência de descamação, com a conseqüente ocorrência de um processo de perda de massa. Portanto a análise microestrutural não confirmou os dados de perda de massa verificados para tempos de exposição de 10 e 25 horas para as amostras da série CAP, reforçando a hipótese levantada no ítem anterior que a discrepância teria origem em um erro experimental.

A formação das partículas grosseiras na superfície de topo das amostras segundo um padrão dendrítico poderá ser melhor compreendida na seção 5.2.3, ao se analisar os resultados obtidos da caracterização microestrutural da seção transversal interna.

A caracterização da superfície externa do corpo de prova submetido a 25 horas de ensaio a 820°C com exposição ao ar, sem recobrimento com cinzas revelou algumas características semelhantes às dos corpos de prova ensaiados com deposição de cinzas da série CAP e CAD.

Partículas grosseiras distribuídas segundo o padrão de solidificação dendrítica da superliga de níquel estavam também presentes, algumas possuindo dimensões bem maiores que as observadas partículas nos ensaios com recobrimento de cinzas. Foram também observadas partículas mais finas com disposição preferencial com os riscos de lixamento da amostra. Algumas regiões das bordas apresentaram evidências da ocorrência de descamação do óxido, representando um estágio mais avançado de degradação da amostra por oxidação a quente que aqueles verificados para as amostras recobertas com cinzas de celulignina. Estas observações levantam a possibilidade de camada de cinzas altamente rica em SiO_2 ter atuado de forma a proteger os corpos de prova ensaiados contra um processo mais acelerado de oxidação a quente. Algumas ligas para uso em altas temperaturas possuem um teor de silício compatível com a formação de uma película de SiO_2 protetora contra a degradação ambiental. (ASM Specialty Handbook, 1997). Estudos também mostraram que o recobrimento da liga IN-939 com sílica amorfa resultou em uma redução drástica no processo de oxidação da liga a 899°C.

5.2.3 – Caracterização da seção transversal interna

A borda interna da seção transversal dos corpos de prova apresentou em geral um aspecto regular, mesmo para grandes aumentos (5000x) no microscópio eletrônico de varredura, não evidenciando a ocorrência de danos à integridade da superliga, ao contrário do que Gomes (2002) verificou para a superliga IN738LC após ensaios de 50 horas utilizando celulignina proveniente da madeira de eucalipto. Entretanto, no atual trabalho, algumas regiões de borda apresentaram protuberâncias que estavam sempre associadas a uma região vizinha mais interna da amostra, que evidenciava ter passado por uma transformação microestrutural,

como pode ser observado, por exemplo, na figura 37 (a-f). Estas protuberâncias observadas na borda da seção interna transversal apresentam dimensões semelhantes (5 a 10 μ m de diâmetro) às das partículas grosseiras da superfície externa observadas nas figuras 26-33.

O exame dos mapas de composição nas figuras 38, 39, 40, 41 e 42 mostrou que os elementos químicos nestas regiões de transformação vizinhas às protuberâncias na borda apresentam um padrão semelhante de concentração de elementos químicos a de carbonetos primários do tipo MC, que normalmente estão presentes nas regiões interdendríticas da superliga IN738LC. Rosenthal (1983) identificou na composição de carbonetos MC na superliga IN738LC com solidificação direcional a presença dos seguintes elementos (%m/m): Ti (23,2), Nb (15,6), Mo (2,7), Ta (37,0), W (9,45), Cr (0,8), Al (0,15), Ni (2,15) e Zr (0,4). De fato os mapas de distribuição confirmam que as regiões de transformação são empobrecidas de alumínio, cobalto, cromo e níquel e ricas em nióbio, tântalo, molibdênio e titânio. A exceção foi o tungstênio. Pode-se também observar nas figuras 39, 40 e 42 que partículas próximas à região de transformação seguem este mesmo padrão de concentração dos elementos citados, embora estas se mostrem mais ricas no nióbio, tântalo, molibdênio e titânio conforme evidenciado nos mapas de composição.

Outras diferenças observadas na concentração de elementos das partículas de carbonetos do tipo MC e das regiões de transformação junto às protuberâncias de borda residem na presença, nestas últimas, de enriquecimento destas regiões em oxigênio, particularmente ao longo do contorno da região de transformação, onde também ocorre aumento de concentração de cromo e alumínio, elementos formadores de óxidos.

Os resultados obtidos no atual trabalho sugerem que partículas de carboneto do tipo MC, que ficam localizadas nas regiões interdendríticas da superliga deram origem às partículas grosseiras (protuberâncias) verificadas na superfície externa (topo) das amostras em todas as condições examinadas, pois se constituíram em locais preferenciais para a ocorrência de oxidação durante os ensaios utilizando cinzas de celulignina, o mesmo tendo ocorrido nos ensaios sem cinzas. Neste processo, a partícula de carboneto é degradada, conforme oxigênio proveniente do

recobrimento se difunde inicialmente através da interface carboneto-matriz, seguido de difusão volumétrica para o interior do carboneto.

A menor concentração de tântalo, nióbio e titânio na região transformada a partir da oxidação de partículas de carbonetos MC em comparação com partículas de carbonetos MC não degradadas, pode ser explicada pela ocorrência de difusão parcial destes elementos com a oxidação dos carbonetos situados junto a borda da amostra, dando origem à uma protuberância externa com aparência de partícula grosseira.

A formação do halo enriquecido em óxido de cromo e alumínio em torno da região transformada, que é empobrecida nestes dois metais, não se encontra documentada na literatura consultada, e pode decorrer da migração dos átomos de cromo e alumínio a partir da matriz circundante, e da reação subsequente destes elementos com o oxigênio difundido pela interface carboneto-matriz.

A deterioração de carbonetos situados junto à superfície da amostra foi também verificada por Pettit e Meier (1984), no estudo da superliga de níquel B-1900 submetida a ensaios de oxidação a quente a 700°C em atmosfera de 1atm de oxigênio, por 45h.

No atual trabalho não se identificou a formação de sulfetos na região de transformação, nem descamação da película protetora de óxido ou de corrosão intergranular, ao contrário do que foi observado por (Gomes, 2002) ao estudar o efeito de recobrimento com cinzas de celulignina proveniente da madeira de eucalipto. As características apresentadas pelos corpos de prova após ensaios correspondem exclusivamente a processos de oxidação compatíveis com o estágio anterior à propagação da corrosão a quente. O baixo teor de elementos como K e S nas cinzas seria responsável pela inibição do desenvolvimento da corrosão, associado a um possível efeito protetor exercido pelo alto teor de SiO₂ presente nas cinzas da celulignina proveniente do bagaço de cana de açúcar.

Capítulo 6 – Conclusões

No geral os efeitos observados para as 50 horas de ensaio indicaram a ausência de características associadas à corrosão a quente por deposição de sais, tratando-se mais de um processo incipiente de oxidação.

As principais conclusões da dissertação após os ensaios de corrosão a quente usando depósitos de cinzas de celulignina oriunda do bagaço de cana de açúcar em corpos de prova da superliga IN738LC foram:

A) Não foi observada a formação de depósitos vítreos na superfície dos corpos de prova provavelmente devido aos baixos teores de K, Na, Ca, Mg e ao elevado teor de silício nas cinzas de celulignina;

B) Partículas de carbonetos MC situadas junto à superfície dos corpos de prova passaram por total ou parcial reação de oxidação, causando a formação localizada de partículas de óxido protuberantes na superfície externa. Os corpos de prova ensaiados ao ar sem deposição de cinzas também formaram estas partículas, mas de maior tamanho;

C) Foi verificada a formação de uma fina camada de óxido na superfície.

Partículas de óxido de aspecto espinhoso se formaram preferencialmente nos sulcos do lixamento, mas não chegaram a constituir uma camada contínua espessa;

D) O ganho de massa verificado após ensaio de 50 horas foi inferior a $0,06\text{mg/cm}^2$ e pode ser associado a formação de óxidos superficiais;

E) Não foi confirmada a formação de sulfetos internos;

F) Não foi observada a ocorrência de corrosão intergranular;

G) Não foi observada a ocorrência de descamação de óxido na superfície;

H) A ausência de corrosão a quente decorre provavelmente do baixo teor de K, Na, Mg, Ca e S presente nas cinzas da celulignina do bagaço de cana de açúcar. Deve-se considerar a possibilidade de que o alto teor de SiO_2 das cinzas também tenha exercido efeito protetor.

l) Não foram observadas diferenças significativas na comparação dos corpos de prova ensaiados com cinzas provenientes de celulignina produzida com a utilização água de poço e com água deionizada.

Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se o prosseguimento dos estudos com a celulignina proveniente do bagaço de cana de açúcar, com ênfase nos seguintes trabalhos;

A) Realizar ensaios de maior duração, incluindo tempos de exposição de até 3000 horas, de forma a simular melhor as condições operacionais nas turbinas a gás;

B) Realizar ensaios em temperaturas mais elevadas;

C) Utilizar técnicas de análise superficial para melhor caracterizar a evolução da composição da camada externa de óxido com o tempo de ensaio;

D) Fazer ensaios com superligas de níquel de menor teor de cromo que possibilitem aplicação em temperaturas elevadas;

E) Investigar um possível efeito protetor desempenhado pelo SiO_2 , presente em grande quantidade nas cinzas da celulignina do bagaço de cana de açúcar.

Capítulo 7 - Referências Bibliográficas

- A Corrosion and Materials Technology ([http// www. hghouston.com](http://www.hghouston.com)) em 19/09/2005.
- ASM Specialty Handbooks (1997), Heat Resistent Materials, ASM International, p.309.
- ASTM (1991) Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing: G 54 - 84.
- Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M. Koukios, E. G. (2002) *Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification*. Biomass and Bioenergy, 22, p.55 - 69.
- 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.
- Bazzo, E. (1995). Geração de Vapor 2º. ed. - Florianópolis: Ed. da UFSC, 1995, p 16.
- Beltran, A.M. , Shores, D. A(1972) Hot Corrosion. *In*: Chester T. Sims and William C. Hagel, *The Superalloys*. New York: Jonh Willey & Sons, p. 317 - 339.
- Bornstein, N. S (1996) Reviewing Sulfidation Corrosion - Yesterday , Journal of Metals, November, p. 37-39.
- Bornstein, N. S., Allen, W. P. (1997) The Chemistry of Sulfidation Corrosion- Revisited. *Materials Science Forum*. Switzerland: Trans Tech Publications, Vol. 251 - 254, and p. 127 - 134.
- Callister, W. D. (1997) *Materials Science and Engineering: An Introducion*. 4th Ed. Jonhy Wiley & Sons, Inc, 852 p.

Dubbel: Manual de Construção de Máquinas (Engenheiro Mecânico), 13ª edição alemã, TOMOII, p. 321 - 322 - 395 - 396.

Decker, R. F., Sims, C. T. (1972) The Metallurgy of Nickel-Base Alloys. *In*: Chester T.Sims , William C. Hagel. The Superalloys. New York: John Willey & Sons, p.33 - 77.

Decrescente, M.A., Bornstein, N.S. (1968) *Corrosion*, vol. 24, p. 127.

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

El Sitio Aeronáutico da República da Argentina - Turbinas a Gás - ([http:// www.elsitioaeronautico.com/ Motores/ T – Turbina. htm](http://www.elsitioaeronautico.com/Motores/T-Turbina.htm)), página consultada em 10/02/2004.

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

Fawley, R. W. , (1972) Superalloy Progress. *In*: Chester T. Sims, William C. Hagel, The Superalloys . New York: Jonh Willey & Sons , p.3 - 29.

Gemelli, E. (2001) *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. 1ª. Edição. Rio de Janeiro : LTC Editora,183p.

Gentil, V. (1996) *Corrosão*. 3ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 345p

Gomes, C. H. F. (2002) *Estudo do efeito dos produtos da combustão da celulignina na corrosão a quente da superliga IN738LC*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, p.192 - 194

Goebel, J. A. , Pettit, F. S. , Goward, G.W. (1975) *Hot corrosion of Cobalt - Base Alloys*. Final Technical Report by Pratt & Whitney Aircraft , E. Hftd, Ct., for Aerospace Research Laboratories, Wright-Patterson Air Force Base , Ohio, Available National Technical Information Services Clearinghouse, Springfield, Va. 22161, Contract No. F33615-72 - C -1757.

Grabke, H. J (1995) Thermogravimetry. In: H.J. Grabke , D.B. Meadocrowft, *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. 52 - 61.

Grisaffe, S.J. (1972) Coatings and Protection *In: Chester T. Sims , William C. Hagel, The Superalloys*. New York: John Wiley & Sons , p. 341 - 370.

Hammond, C, R (1992/1993) The Elements. *In: David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 73rd Edition: CRC Press, p. 4 -1- 4 -174.

Indústrias Nucleares do Brasil S. A - INB(1997) Relatório Anual de 1997, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. p38 - 41.

Inman, D., Wrench, D. M. (1966) *Brit. Corrosion. J.*, 1, p. 246.

Lai, G. Y. (1997) *High - Temperature Corrosion of Engineering Alloys*. ASM International. United States of America, 231p.

Marcondes, M.M (2002), Estudo da temperatura de início da formação da fase vítrea nas cinzas de biomassas combustíveis de turbinas a gás. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Faenquil.

Menezes, I. (1995) Tabela Periódica dos Elementos. Belo Horizonte, MG.

- 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 biomass power plants: A preliminary *Investigation of their extent and nature*. Summary report for National Renewable Energy Laboratory, 117p.
- Nicholls, J.R. (1995) Discontinuous Measurements of High Temperature Corrosion. In: H. J. Grabke, D B. Meadowcroft, *Guidelines for Methodes of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. London: Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, p.11 - 36.
- Osgerby, S., Gohil, D.D., Saunders, S.R.J.(1998) Cyclic High Temperature Corrosion in Coal Gasification Plant and Down Time Corrosion: A Procedure for Laboratory Tests to Simulate Industrial Experience. National Physical Laboratory.
- Payne, Jonh Howard (1989) Operações unitárias na produção de açúcar de cana; tradução Florenal Zarpelon. - São Paulo : Nobel : STAB, p. 76.
- 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. (1997) Programa BEM: Biomassa - Energia - Materiais. Lorena - SP, Faculdade de Engenharia de Lorena - FAENQUIL
- Pinatti, D.G. ,Vieira, C.A., Cruz, J. A. da, Conte, R. A., (1997). Cellulignin: A New Thermolectric Fuel. *Third Latin American Congress: Eletricity Generation nd Transmission*. Campos do Jordão-SP: Mont Blanc Othon Hotel, p. 95 -100.
- Ramanathan, L. V. (1988) *Corrosão e seu controle*. São Paulo, SP: Hemus Editora Limitada, p. 343.

- Rapp, R. A (1986) Chemistry and Eletrochemistry of the Hot Corrosion of Metals . Corrosion/86, Houston,Texas, Corrosion - NACE, vol. 42, p. 568 - 577.
- Rapp, R. A. , Zhang. Y. S. (1994) Hot Corrosion de Materials : Fundamental Studies. *Journal of Metals*, December. p. 47-55.
- Rosenthal, R (1983) Tese de Doutoramento. Imperial College, Londres.
- Silva, L.A. da.(1999) Avaliação do uso da celulignina como combustível em turbinas a gás e análise da interação de produtos de combustão com compontes em turbinas aeronáuticas. Dissertação de Mestrado-Faculdade de Engenharia Química - Faenquil, p.96.
- Saunders, S. R. J. (1995) Corrosion in the Presence of Melts and Solids.
- 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.85-103.
- Sheir, L. L. (1965) *Corrosion, Metal - environment reactions*. Second Edition. London.
- Simms, N. J., Oakey, J. E., Stephenson, D. J., Smith, P . J., Nichols, J.R. (1995) *Erosion – corrosion modeling of gas turbine materials for coal – fired combined cycle power generation*. *Wear*, 186 – 187, p. 247-255.
- Southwest Research Institute (<http://www.swri.edu/4org/d18/mechflu/gasturb/conditas.htm>). Consultada em 26/07/2005.
- Superalloys: A Technical Guide (2002), 2º edição, ASM International, p.351.

Stringer, J. (1972) *Hot Corrosion in Gas Turbines* . Report MCIC - 72 - 08, Battelle Columbus Laboratories, Columbus, OH.

Swaminathan, V. P., Cheruvu, N. S. - Condition and Remaining Life Section Turbine Components is Essential To Insure Reliability, [http:// www. Energypubs. com/ issues/ html/ we9703 - 001. html](http://www.Energypubs.com/issues/html/we9703-001.html) consultada em 10/02/04. Página mantida pela Energy -Tech On Line.

VTT Industrial Systems (www.vtt.fi/tuo/projects/gt_ecsc.htm-5k) em 20/09/2005.

Apêndice

Tabela A1 - Ficha do padrão de raios-x de SiO₂

2θ	Intensidade	h k l
20,860	16	1 0 0
26,640	100	1 0 1
36,544	9	1 1 0
39,465	8	1 0 2
40,300	4	1 1 1
42,450	6	2 0 0
45,793	4	2 0 1
50,139	13	1 1 2
54,875	4	2 0 2
59,960	9	2 1 1
67,744	6	2 1 2
68,144	7	2 0 3
68,318	5	3 0 1
75,660	3	3 0 2
77,675	1	2 2 0
81,173	2	1 1 4
81,491	2	3 1 0

