

5297

PTC 2002

TC

Aponta

OK



6ª Conferência sobre
Tecnologia de Equipamentos

**PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO**

**RESISTÊNCIA À SULFETAÇÃO DE LIGAS Fe-Cr
PRÉ-OXIDADAS**

Marina Fuser Pillis
Lalgudi Venkataraman Ramanathan

**Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C.P.11049 Cidade Universitária
CEP 05422-970, São Paulo – Brasil**

**6º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos
22º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão
Salvador - Bahia
19 a 21 de agosto de 2002**

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

9259

SINÓPSE

As ligas utilizadas em altas temperaturas dependem da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies, para conter o avanço da oxidação. Normalmente, esse óxido protetor é Cr_2O_3 , Al_2O_3 e, às vezes, SiO_2 . Nas atmosferas industriais, além de oxigênio, encontra-se frequentemente o enxofre. Os sulfetos são menos estáveis e apresentam grandes desvios estequiométricos em relação ao óxido correspondente. Apesar dos esforços dos últimos anos, o mecanismo de sulfetação não é ainda adequadamente conhecido. Com o objetivo de entender melhor esse mecanismo, foi avaliado o comportamento de sulfetação da liga Fe20Cr em função de modificações efetuadas na sua composição química e na sua condição superficial. Assim, foram confeccionadas as ligas Fe20Cr e Fe20Cr0,7Y. Foram executados dois conjuntos de ensaios de sulfetação: No primeiro, as ligas foram sulfetadas a 800°C por até 5 h. No segundo, as ligas foram pré-oxidadas a 1000°C , e posteriormente sulfetadas a 800°C por até 4 h. Em todos os ensaios foram utilizadas técnicas termogravimétricas, sob atmosfera $\text{H}_2/2\%\text{H}_2\text{S}$. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva, e difração de raios-X, para caracterização dos produtos de reação. Observou-se que a adição de Y resultou em melhorias no comportamento de sulfetação da liga Fe20Cr. Essa adição causou alteração da espécie a se difundir preferencialmente, durante o crescimento da camada de sulfeto. A difusão passou de predominantemente catiônica para predominantemente aniônica. Foram propostos mecanismos de estabelecimento e crescimento da camada de sulfeto sobre as ligas pré-oxidadas.

Palavras-Chaves: sulfetação, oxidação, ligas formadoras de cromia.



1. INTRODUÇÃO

Na área industrial há muitas situações onde os metais estão expostos a meios gasosos oxidantes sob alta temperatura. Estes meios gasosos podem ser formados por um único gás, como oxigênio, ou por misturas complexas de gases oxidantes, como H_2S , SO_2 , CO_2/CO e H_2O/H_2 . O comportamento de corrosão dos materiais metálicos nesses ambientes é muito influenciado pela composição química dos gases e das ligas, pela temperatura e pela pressão. Os problemas de corrosão em alta temperatura normalmente são combatidos com mudanças nas condições de processo, mudanças de projeto, implementação de paradas programadas para reposição de componentes que corroem a velocidades conhecidas, uso de recobrimentos ou seleção de materiais resistentes à corrosão (1).

As ligas utilizadas em altas temperaturas, quando expostas a atmosferas oxidantes, dependem da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies, para conter o avanço da oxidação. Normalmente, esse óxido protetor é Cr_2O_3 , Al_2O_3 e, às vezes, SiO_2 (2). Nas atmosferas industriais, além de oxigênio, encontra-se freqüentemente o enxofre.

Apesar dos esforços dos últimos anos, o mecanismo de sulfetação é ainda menos conhecido que o de oxidação. Esta situação resulta, principalmente, de dificuldades experimentais muito maiores. Sérias dificuldades advêm também do fato de os sulfetos de metais de transição serem muito mais numerosos que os óxidos correspondentes. Os sulfetos são menos estáveis termodinamicamente, fundem a temperaturas menores, e apresentam maiores desvios estequiométricos que os óxidos correspondentes (3).

Fatores econômicos e relativos à segurança indicam o uso de aço carbono, aços baixa liga, aços inoxidáveis, ferro fundido e, em menor escala Al, Cu, Ni, Ti, e suas ligas, em componentes expostos a meios que contêm enxofre (4).

Este trabalho tem por objetivos: a) Estudar o comportamento de sulfetação, em atmosfera $H_2/2\%H_2S$, da liga Fe20Cr com modificações na composição química e na condição superficial, determinando as leis cinéticas em cada caso; b) Sugerir um mecanismo, mais provável, para explicar a influência das variáveis estudadas sobre a sulfetação das ligas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas FeCr e FeCrY, de pureza comercial, foram obtidas por meio de fusão a vácuo em forno elétrico à indução. A composição química dessas ligas, obtida por fluorescência de raios-X, está apresentada na Tabela 1. Os lingotes foram forjados a $980^\circ C$, resultando numa redução de aproximadamente 60% na secção transversal.

2.1 Ensaios em Balança Termogravimétrica

Foram cortadas amostras, que receberam acabamento superficial em lixas de SiC até grana 220, e cujas áreas expostas eram de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^2$. A seguir, as amostras foram desengraxadas em acetona e secas, e submetidas a ensaios isotérmicos em balança termogravimétrica. No primeiro conjunto de experimentos,



amostras das duas ligas foram sulfetadas a 800°C por 5h. No segundo conjunto de experimentos procedeu-se à oxidação das ligas a 800, 850 e 1000°C por períodos de até 10h. A partir dessas curvas foi selecionado o período de 4h a 1000°C para efetuar-se a pré-oxidação. A vazão de argônio utilizada foi de 50 mL/min e a vazão de oxigênio foi de 17mL/min. Os ensaios de sulfetação posteriores foram conduzidos a 800°C em atmosfera H_2/H_2S por períodos de até 48h. Os produtos de reação foram caracterizados utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise química de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX).

Nos ensaios termogravimétricos foram utilizados cadinhos de alumina, termopar de Pt-PtRh, velocidade de aquecimento de 15°C/min, vazão do gás de purga, argônio, de 150 mL/min e vazão da mistura $H_2/2\%H_2S$ de 15 mL/min. As amostras foram aquecidas até a temperatura de ensaio em atmosfera de argônio. Ao atingir-se essa temperatura, a mistura H_2/H_2S foi introduzida. A linha vertical, encontrada na curva obtida em balança termogravimétrica, após aproximadamente 55 minutos de ensaio, corresponde ao término do aquecimento, em atmosfera de argônio. Nesse momento, a mistura H_2/H_2S foi admitida no sistema, tendo início os ensaios isotérmicos de sulfetação. O resfriamento também foi conduzido em atmosfera de argônio.

2.2 Métodos de Avaliação

O comportamento de sulfetação foi avaliado por meio do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de exposição. Para o cálculo do ganho de massa foi considerada a massa de produto de reação escamado, quando pertinente. As constantes de velocidade linear foram obtidas por regressão dessas curvas.

As amostras destinadas ao estudo morfológico dos produtos superficiais formados foram fixadas diretamente no porta-amostras, recobertas com carbono e levadas ao MEV para observação. As amostras para observação da secção transversal foram embutidas em resina epóxi, de cura a frio. Posteriormente, foram lixadas até grana 600 em papéis abrasivos de carbo de silício, e polidas em pastas de diamante de 6, 3 e 1 μ m. Foram recobertas com carbono e levadas ao MEV.

Com o auxílio de um difratômetro de raios-X foram efetuadas análises da superfície das amostras oxidadas e sulfetadas para detectar as fases formadas. Para a identificação dessas fases foram utilizados arquivos de difração de pó ICDD (5).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios Termogravimétricos

3.1.1 Sulfetação das Ligas FeCr e FeCrY

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCr e FeCrY. As amostras de ambas as ligas apresentaram forte escamação durante o resfriamento. Foram observadas muitas trincas, tanto intergranulares quanto transgranulares, no produto de reação que permaneceu aderido ao substrato após a escamação parcial da camada de sulfeto. Observou-se que o tamanho de grão do

sulfeto formado sobre a liga com adição de ítrio era menor que o formado sobre a liga sem adição. Ambas as ligas seguem leis lineares de sulfetação. As constantes de velocidade determinadas estão indicadas na Tabela 2. Observa-se que a adição de ítrio causou diminuição de uma ordem de grandeza na constante de velocidade linear.

Há na literatura vários trabalhos (2, 6-9) relatando melhora na resistência à oxidação em altas temperaturas de ligas à base de ferro, quando estas ligas contêm adições dos chamados elementos reativos. As atmosferas utilizadas nesses trabalhos contêm apenas oxigênio como agente oxidante. Essa melhora é atribuída, entre outros mecanismos, à inibição da difusão catiônica via contornos de grão, pelos cátions dos elementos reativos, fazendo com que a velocidade de oxidação da liga diminua. No caso da sulfetação, foi observado que o crescimento da camada de sulfeto formada sobre a liga FeCrY ocorre, primeiramente, por difusão essencialmente catiônica, passando a predominantemente aniônica (10).

3.1.2 Pré-Oxidação das Ligas FeCr e FeCrY

Com o intuito de verificar se a presença de uma camada de óxido sobre a liga aumentaria sua resistência à sulfetação, procedeu-se à oxidação das ligas, promovendo a formação de uma camada contínua e protetora de Cr_2O_3 sobre sua superfície, antes que estas fossem submetidas à atmosfera $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$. A camada de Cr_2O_3 atua como uma barreira física ao transporte das espécies, separando a atmosfera corrosiva do metal. Com este propósito, foram oxidadas as ligas e, a seguir, as mesmas foram submetidas a ensaios de sulfetação. A sequência dos ensaios e os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

Amostras das ligas FeCr e FeCrY foram oxidadas por 4 h a 1000°C , o que corresponde a uma região da curva dentro do regime parabólico, onde a camada superficial formada já é protetora. As constantes de velocidade parabólica obtidas estão indicadas na Tabela 3.

Nas Figuras 2a e 2b observa-se a superfície das ligas FeCr e FeCrY, respectivamente, oxidadas por 4h a 1000°C . A superfície de ambas as ligas está completamente recoberta por um óxido, posteriormente identificado por difração de raios-X como Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 , como mostra a Figura 3. O difratograma obtido para a liga FeCrY mostrou-se similar.

A redução na constante de velocidade parabólica de oxidação das ligas com adições de elementos reativos é atribuída à diminuição no fluxo de cátions Cr^{+3} , através da camada de óxido (11). A difusão do cromo é muito mais rápida que a do oxigênio em ligas formadoras de cromia. Assim, quando esse transporte é suprimido, há um efeito pronunciado sobre a velocidade de oxidação (12).

Dos vários mecanismos propostos (2, 6-9) para explicar o efeito de elementos reativos, o mecanismo mais aceito atualmente é o da mudança da espécie que se difunde preferencialmente. Nas ligas FeCr isentas de elementos reativos, o Cr_2O_3 cresce pela difusão tanto do oxigênio quanto do cromo (13) via contornos de grão, e a camada de óxido é espessa. As tensões associadas ao crescimento do óxido são responsáveis pela escamação. Por outro lado, nas ligas FeCr contendo elementos reativos, o Cr_2O_3 cresce pela difusão predominante do oxigênio (11). A camada de

óxido é mais fina e plástica. Dessa forma, a aderência da camada oxidada é maior. A segregação de íons de elementos reativos nos contornos de grão do óxido (12) parece ter papel crítico na alteração do mecanismo de transporte através do óxido.

3.1.3 Sulfetação das Ligas FeCr e FeCrY pré-oxidadas

As curvas de sulfetação das ligas FeCr e FeCrY oxidadas por 4h a 1000°C e, posteriormente, sulfetadas a 800°C estão apresentadas na Figura 1. Pode-se observar que o ganho de massa e, conseqüentemente, a velocidade de sulfetação das ligas pré-oxidadas, aumenta após um período de aproximadamente 2h. Durante este período, a camada de óxido sobre a superfície metálica protege a liga, e inibe a difusão de íons através do seu reticulado. Decorrido esse "período de incubação", a velocidade de sulfetação das ligas aumenta. O período de incubação da liga FeCrY é ligeiramente mais extenso que o da liga FeCr.

Na Figura 4a observa-se a superfície da liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C. Análises via EDS indicaram que no ponto 1, Figura 4a, há enxofre e oxigênio. A camada mais externa é um sulfeto rico em cromo e em ferro. Na Figura 5b está apresentada uma região parcialmente escamada. Medidas via EDS efetuadas em várias regiões da superfície revelaram que, à medida em que se caminha para a interface com o metal, os teores de S e de Fe diminuem, sugerindo que o enxofre não se difunda com facilidade na camada de óxido, e que o sulfeto forma-se preferencialmente na interface com o meio gasoso. O teor de Cr aumenta em direção à interface com o metal. O difratograma da superfície da liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C está apresentado na Figura 5. Foi detectado Cr_2O_3 , formado durante a pré-oxidação da liga. Formaram-se os sulfetos Cr_2S_3 e FeCr_2S_4 .

Na Figura 6 está apresentado o provável mecanismo de sulfetação da liga FeCr pré-oxidada, elaborado com base nos resultados apresentados. Inicialmente, Figura 6a, tanto íons de enxofre, quanto os cátions Fe^{+2} , Fe^{+3} e Cr^{+3} , se difundem através da camada de Cr_2O_3 . Entretanto, a difusão catiônica é favorecida, e os sulfetos nucleiam na interface óxido/gás, Figura 6b. O enxofre continua a se difundir através do óxido, por caminhos preferenciais de difusão, e os cátions difundem-se em sentido contrário, formando sulfetos dentro da camada oxidada, como pode ser observado na Figura 6c. Após decorrido um certo tempo, Figura 6d, o sulfeto nucleia e passa a crescer também na interface metal/óxido, caracterizando o fim do "período de incubação".

As micrografias da liga FeCrY pré-oxidadas por 4h a 1000°C e sulfetadas a 800°C estão apresentadas na Figura 7. Na Figura 7a, análises via EDS indicaram alta concentração de oxigênio, sugerindo ser ainda o Cr_2O_3 , formado na pré-oxidação. Na região (1), Figura 7b, foram detectados elevados teores de ferro e enxofre. Nas "agulhas" da região (2), Figura 7c, análises via EDS indicaram a presença de cromo, ferro e enxofre. Medidas via EDS feitas na região (3), indicaram teores muito altos de cromo, e ainda ferro e enxofre. Na Figura 7d está apresentada a secção transversal da mesma liga. Observa-se a existência de três camadas distintas. Na parte superior, interface sulfeto/gás, há uma fina camada de Cr_2O_3 (seta), formada durante a pré-oxidação da liga, e que se manteve após a sulfetação. Logo abaixo há lamelas escuras e claras. Aderida ao substrato metálico está a terceira camada. As medidas via EDS realizadas na camada de sulfeto estão apresentadas na Tabela 4.

Na Figura 8 está apresentado o difratograma da superfície da liga FeCrY pré-oxidada e sulfetada a 800°C. Foram detectadas as fases Cr_2O_3 , FeCr_2S_4 , FeCr_2O_4 e FeYO_3 .

Com base nas evidências experimentais, foi elaborado um mecanismo provável de sulfetação da liga FeCrY pré-oxidada, que está apresentado esquematicamente na Figura 9. Inicialmente, como mostra a Figura 9a, o metal está exposto à atmosfera sulfetante. A difusão catiônica, que ocorre preferencialmente via contornos de grão, está prejudicada, devido ao "bloqueio" desses contornos por íons Y^{+3} . Esta inibição de difusão catiônica através dos contornos de grão do metal provém da etapa de pré-oxidação, quando os íons Y^{+3} se difundiram para os contornos de grão do óxido, na interface metal/óxido. Decorrido um certo período de tempo, Figura 9b, o enxofre se difunde através do reticulado do Cr_2O_3 . O sulfeto passa então a formar-se na interface metal/óxido, Figura 9c. Como há grande quantidade de enxofre dissolvido no reticulado do Cr_2O_3 , e o fluxo de gás é passante, fornecendo continuamente S^{-2} ao sistema, a formação do sulfeto passa a ser quase instantânea. Forma-se um caminho preferencial de difusão dentro da camada de óxido, que decreta o fim do "período de incubação". Após o término da proteção conferida à liga pela camada de óxido, apenas o efeito da adição de ítrio era observado. Na Figura 10d observa-se que formou-se uma camada contínua de sulfeto junto ao metal. O sulfeto passa a crescer também na interface óxido/gás. O "período de incubação" desta liga é levemente maior que o da liga FeCr, porque leva um certo tempo para que uma quantidade mensurável de sulfeto se forme na interface metal/óxido.

4. CONCLUSÕES

- 1) O crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCr a 800°C obedece a uma lei linear de velocidade. A liga FeCrY obedece a uma lei linear de sulfetação a 800°C.
- 2) A pré-oxidação a 1000°C das ligas FeCr e FeCrY resultou num "período de incubação" da sulfetação subsequente a 800°C. Entretanto, após esse período, as ligas apresentaram velocidades de sulfetação similares às das ligas não oxidadas previamente, e apenas o efeito do Y era observado.
- 3) Na liga sem adição de Y o sulfeto cresce na interface óxido/gás, enquanto que na liga que contém Y o sulfeto cresce na interface óxido/metal, ou seja, sob a camada de óxido.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Yurek, G.J. Mechanisms of diffusion-controlled high-temperature oxidation of metals. In: Mansfeld, F.(Ed.). "Corrosion Mechanisms", Marcel Dekker, New York, p.397-446, 1987.
- 2 - Hou, P.Y.; Stringer, J. "The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys". Mat.Sci. and Eng., v.87, p.295-302, 1987.
- 3 - Mrowec, S. "The problem of sulphur in high temperature corrosion". Oxid. Metals. v.44, n.1/2, p.177-209, 1995.
- 4 - Gutzeit, J. Refinery Corrosion Overview. In: Moniz, B.J.; Pollock, W.I. (Ed.) "Process Industries Corrosion – The theory and Practice" – NACE, p.171-189, 1986.

- 5 - Arquivos de Difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1995.
- 6 - Moon, D.P. "Role of reactive elements in alloy protection". Mat. Sci. and Tech., v.5, p.754-764, 1989.
- 7 - Pilling, N.B.; Bedworth, R.E. "The oxidation of metals at high temperatures". J.Inst.Metals, v.XXIX, p.529-591, 1923.
- 8 - "Whittle, D.P.; Stringer, J. "Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions" Phil. Trans. R. Soc.Lond., A295, p.309-329, 1980.
- 9 - Rhys-Jones, T.N.; Grabke, H.J. "Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe-Cr alloys". Mat.Sci. and Tech., v.4, p. 446-454, 1988.
- 10 - Pillis, M.F. "Estudo do comportamento de sulfetação de ligas Fe-20Cr". São Paulo, 2001. 106p. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- 11 - Jedlinski, J.; Mrowec, S. "The influence of implanted yttrium on the oxidation behaviour of β -NiAl". Mat.Sci and Eng. v.87, p. 281-287, 1987.
- 12 - Pint, B.A.; Garratt-Reed, A.J.; Hobbs, L.W. "The reactive element effect in commercial ODS FeCrAl alloys". Mat. at High Temp. v.13, n.1, p.3-16, 1995.
- 13 - Banovic, S.W.; Dupont, J.N.; Marder, A.R. "High temperature sulfidation behavior of low Al iron-aluminum compositions". Scripta Mater., v.38, n12, p. 1763-1767, 1998.

Tabela 1: Composição Química das Ligas

Ligas	Elementos		
	Cr	Y	Fe
FeCr	19,74	-	balanço
FeCrY	20,05	0,69	balanço

Tabela 2: Constantes lineares (k_1) de velocidade de sulfetação das ligas FeCr e FeCrY a 800°C.

Liga	K_1 ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	r^2
FeCr	$1,68 \times 10^{-6}$	0,9993
FeCrY	$8,59 \times 10^{-7}$	0,99995

Onde: r^2 = coeficiente de correlação

Tabela 3: Constantes parabólicas de velocidade de oxidação (K_p) a 1000°C.

Liga	K_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)	r^2
FeCr	$1,31 \times 10^{-11}$	0,98443
FeCrY	$3,60 \times 10^{-12}$	0,94999

Onde: r^2 = coeficiente de correlação

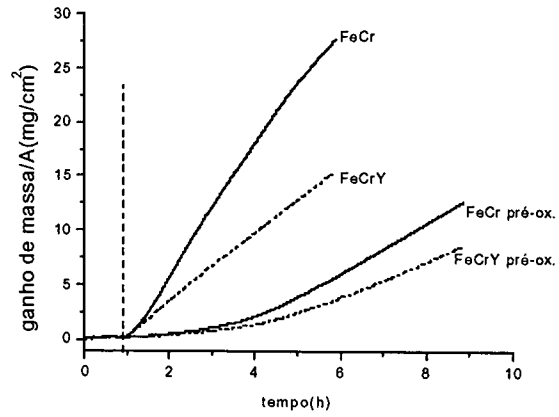


Figura 1: Curvas de sulfetação a 800°C em balança termogravimétrica das ligas FeCr e FeCrY, sem e com pré-oxidação por 4h a 1000°C.

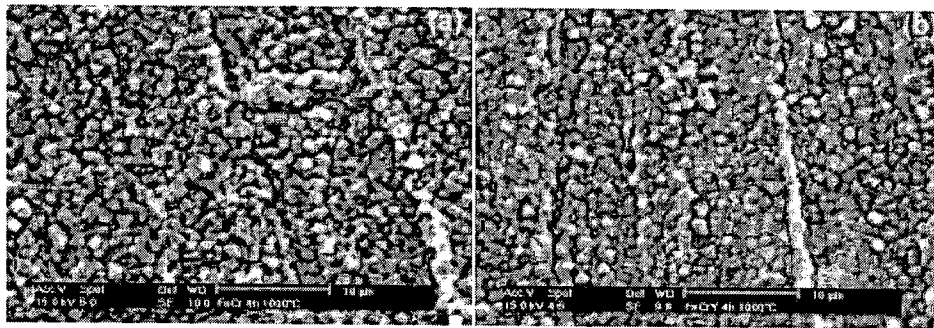


Figura 2: Superfície das ligas oxidadas por 4h a 1000°C. (a) FeCr; (b) FeCrY.

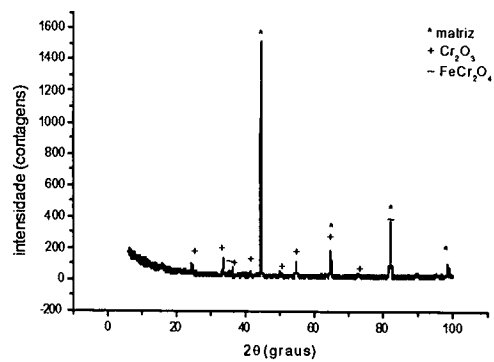


Figura 3: Difratograma da liga FeCr oxidada por 4h a 1000°C.

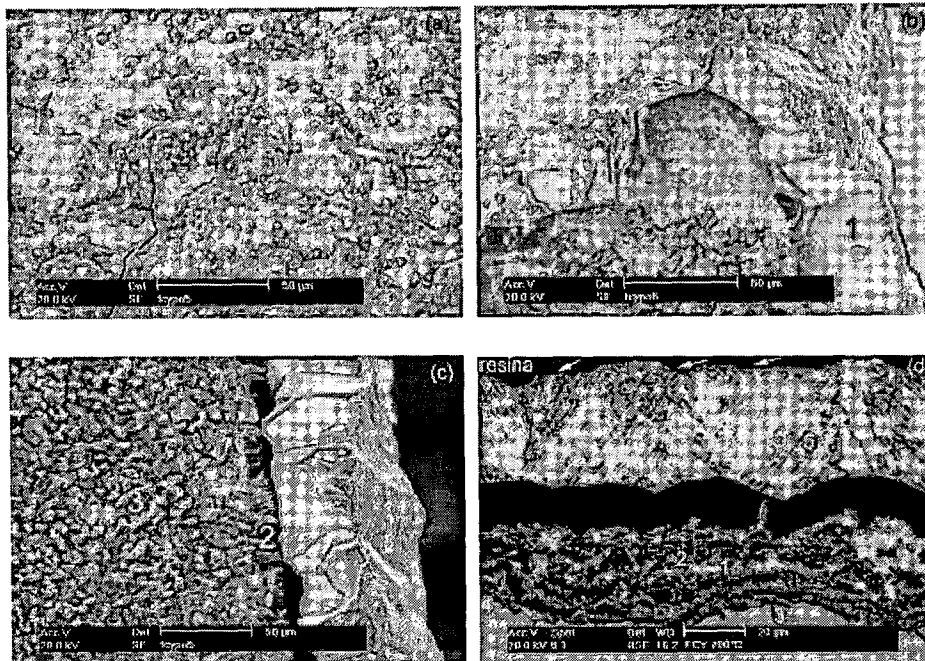


Figura 7: Liga FeCrY pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C. (a) e (b) regiões diferentes da superfície da mesma amostra; (c) superfície de fratura; (d) secção transversal.

Tabela 4: Composição química pontual da liga FeCrY pré-oxidada (Figura 7d)

Elemento %em peso	Região				
	1	2	3	4	5
Fe	20,45	39,78	52,17	75,59	36,55
Cr	33,89	18,46	14,33	18,07	10,84
S	42,90	41,76	16,56	4,40	52,61
Y	2,76	não detectado	16,94	1,94	não detectado

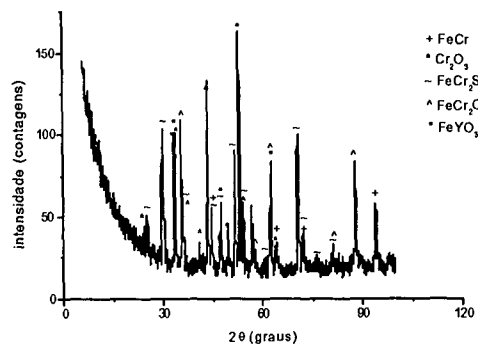


Figura 8: Difratograma da liga FeCrY oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C.

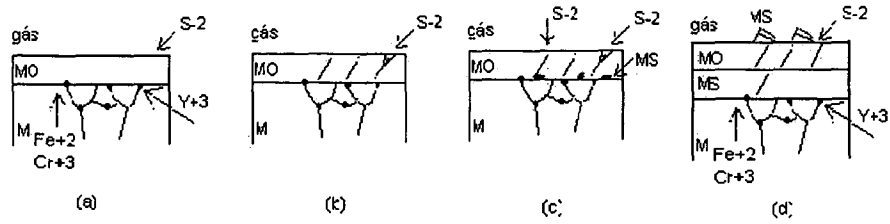


Figura 9 Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCrY pré-oxidada e sulfetada a 800°C. (a) inibição da difusão catiônica devido ao bloqueio dos contornos de grão pelos íons Y⁺³; (b) difusão de S⁻² através da camada de óxido; (c) nucleação de sulfetos na interface metal/óxido; (d) fim do "período de incubação" e formação de uma camada de sulfeto junto ao metal.