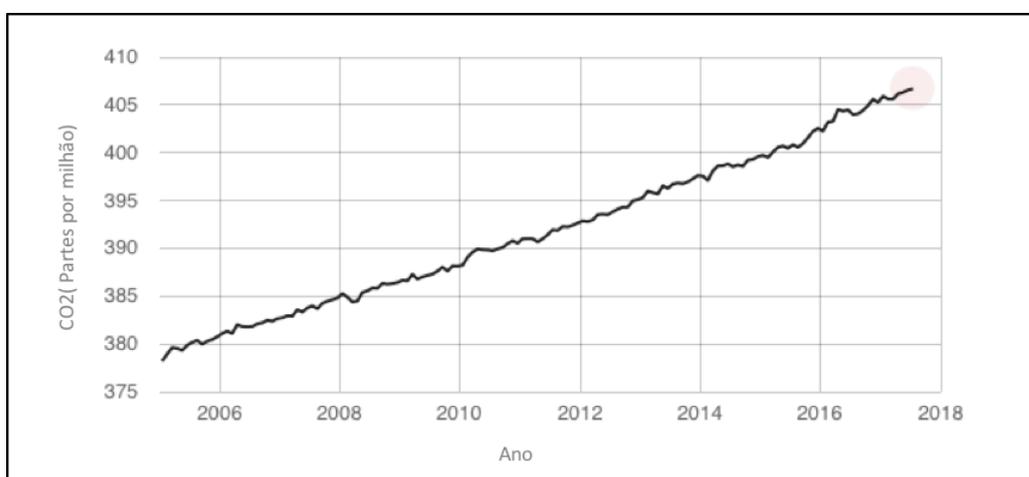


## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1. Sequestro de CO<sub>2</sub>

Emissões de CO<sub>2</sub> são produzidas por várias indústrias tais como: centrais termoelétricas, refinarias de petróleo, fornos de cimento, fornos industriais e plantas de produção de aços. O incremento de CO<sub>2</sub> na atmosfera nos últimos anos está representado na **Figura 1**.



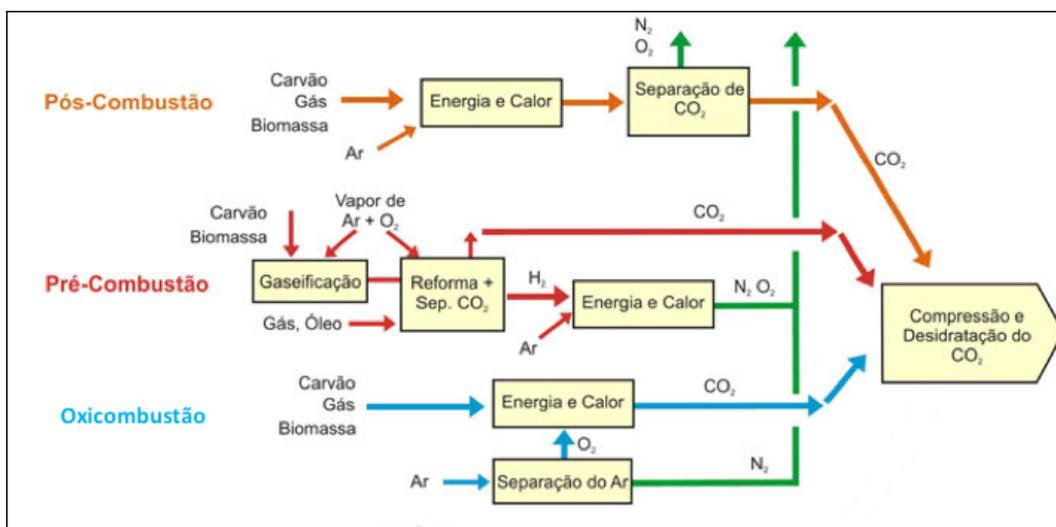
**Figura 1: Concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> nos últimos anos[6].**

Diferentes métodos têm sido propostos a fim de diminuir a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

Entre os principais processos que visam a captura e sequestro de CO<sub>2</sub> estão a captura por pós-combustão, pré-combustão e oxcombustão. Estes processos seriam certamente formas de lograr estabelecer a concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico abaixo dos níveis requeridos pelos regulamentos internacionais do Protocolo de Kyoto [11,12].

### 2.1.1. Captura pós-combustão

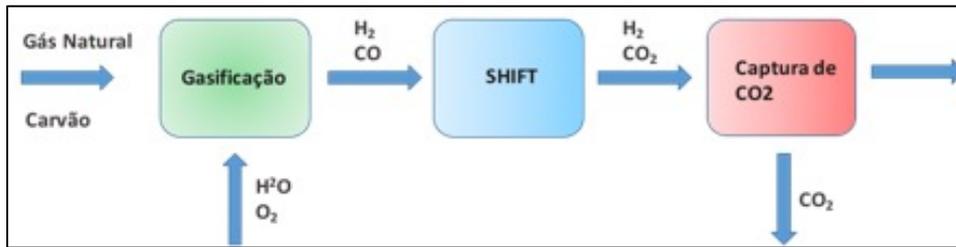
Um processo de pós-combustão vem da queima de combustíveis fósseis com ar para a geração de energia. Nesta tecnologia o  $\text{CO}_2$  é extraído da mistura de gases produzidos por meio de um solvente líquido (amina) à base de monoetanolamina (MEA), que absorve seletivamente o  $\text{CO}_2$ , e é adicionado na corrente de saída. A solução MEA- $\text{CO}_2$  é enviada para um separador onde é aquecida a fim de liberar o  $\text{CO}_2$  quase puro [12]. Ver **Figura 2**. O  $\text{CO}_2$  extraído pode ser capturado e armazenado em formações geológicas ou utilizado diretamente na produção de materiais à base de carbono, como combustíveis e produtos químicos [1].



**Figura 2: Esquema dos processos pós-combustão, pré-combustão e Oxicombustão [8].**

### 2.1.2. Captura pré-combustão

A captura pré-combustão é utilizada em usinas de energia que empregam tecnologia de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC). Como mostra a **Figura 3**, no IGCC se gasifica o combustível fóssil para produzir monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ); posteriormente, o  $\text{CO}$  reage com  $\text{H}_2\text{O}$  para produzir  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . O  $\text{CO}_2$  é capturado e o  $\text{H}_2$  é enviado para uma turbina de geração de energia [12].



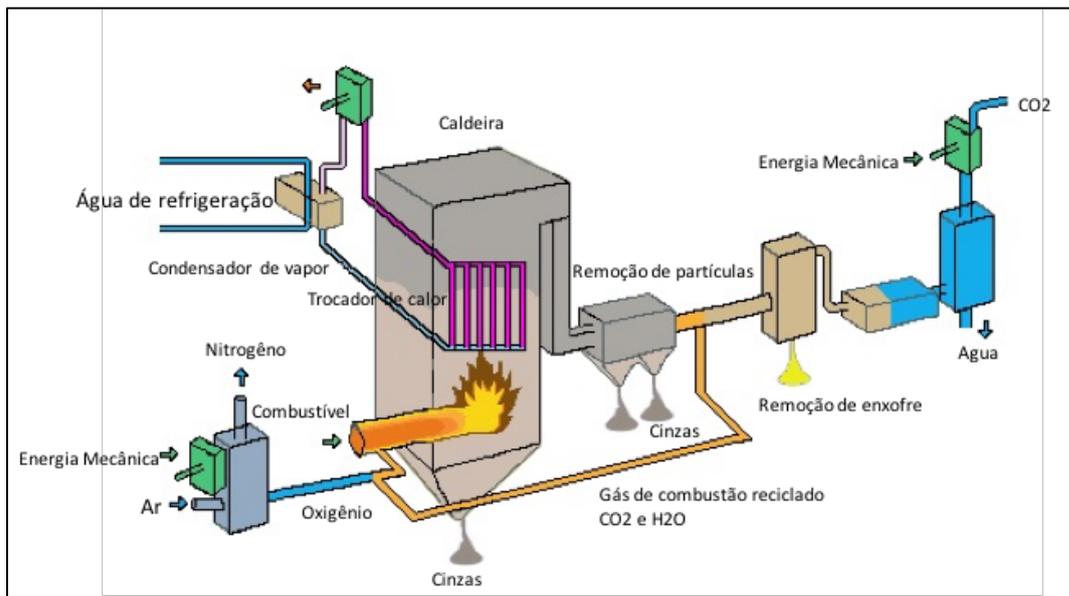
**Figura 3: Esquema do processo pré-combustão.**

Esta tecnologia é altamente eficiente, mas sua construção requer um grande investimento em comparação com as tecnologias convencionais [13].

### 2.1.3. Captura Oxicombustão

Na técnica, esquematizada na **Figura 4**, a combustão ocorre com utilização de oxigênio puro ao invés de ar. O ar, composto principalmente por oxigênio e  $N_2$ , é submetido a um processo de separação em que todo o  $N_2$  é retirado [2]. O oxigênio puro entra na câmara de combustão para queima do combustível fóssil; os gases de saída estão compostos principalmente por vapor de  $H_2O$  e  $CO_2$  em maior proporção. Através de um processo de recirculação, os gases de combustão retornam para a queima, contribuindo no controle da temperatura de chama [12]. O vapor d'água é retirado dos gases de combustão por meio de um condensador; os gases resultantes estão compostos principalmente por dióxido de carbono (~ 90 % v/v), vapor d'água e impurezas de  $SO_x$ . [14].

Essas impurezas são retiradas e um segundo condensador é utilizado para remover pequenas quantidades de água residual. Finalmente, o  $CO_2$  é separado e armazenado, para possíveis injeções no subsolo [8,2,15].



**Figura 4: Esquema do processo de Oxicombustão de uma planta de geração de energia [13].**

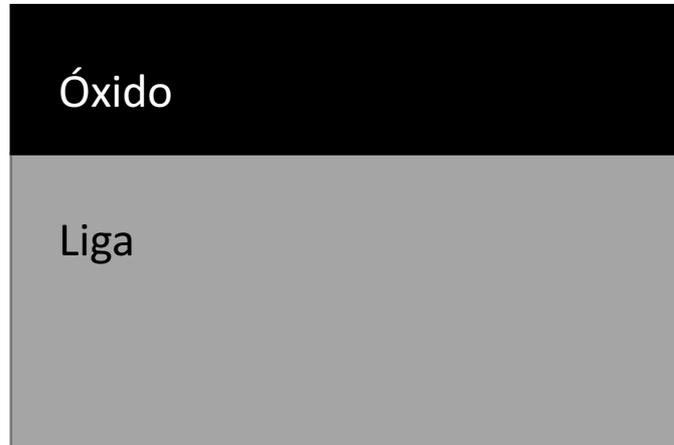
A temperatura de queima de combustíveis fósseis com  $O_2$  puro pode ser muito alta, cerca de  $3500\text{ }^\circ\text{C}$  [13]; portanto, os gases de combustão como vapor de água e  $CO_2$  voltam para ser reciclados e reduzir a temperatura de chama. Por este motivo, o uso desta tecnologia gera uma maior eficiência na transferência de calor na caldeira, cerca de 5% em comparação com usinas de combustão com ar [13].

O uso deste processo requer materiais altamente resistentes a altas temperaturas e à corrosão, pois a atmosfera típica ( $CO_2, H_2O, SO_2$ ) pode degradar o material rapidamente. Novas usinas de geração de energia estudam a viabilidade do uso de ligas comercialmente existentes em temperaturas mais elevadas e gases ricos em  $CO_2$  [12,13,16].

## 2.2. Processo de oxidação em altas temperaturas

A oxidação é um processo espontâneo que um metal sofre na presença de oxigênio [17]. Um aumento substancial da temperatura faz com que este processo seja mais rápido, como ocorre nas indústrias de geração térmica de energia ou refinarias de petróleo. Em altas temperaturas, essas indústrias tem maior preocupação devido ao ambiente altamente agressivo de operação, onde gases de combustão como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{S}$  provocam corrosão inevitavelmente, que contribuem para a erosão e desgaste do metal [18,19].

Existem ligas, com habilidades para formar camadas protetoras de óxido isolando o material de ambientes agressivos, como no caso das ligas contendo Ni e Cr, que protegem o material a temperatura ambiente. O crescimento da camada de óxido, vai depender da composição da liga e da mistura do gás (**Figura 5**) [20].



**Figura 5: Seção transversal de uma camada de óxido formada na superfície de um metal ou liga [21].**

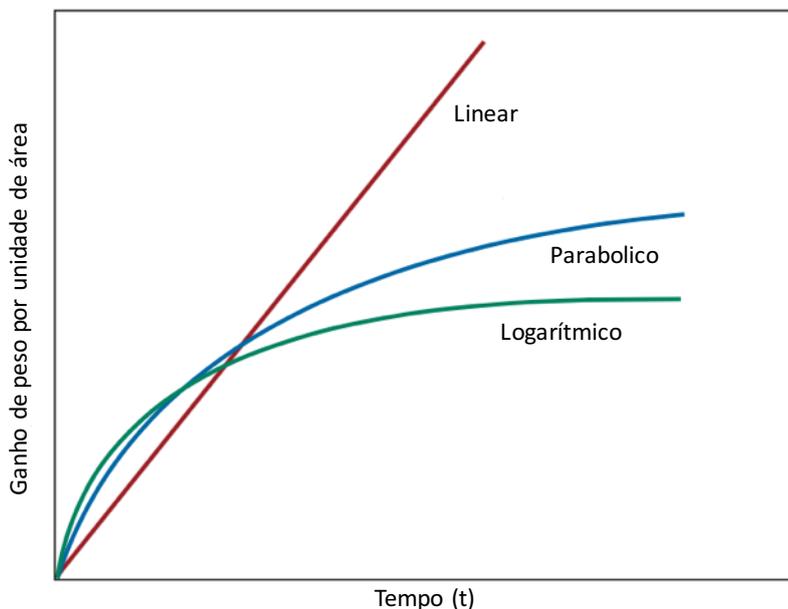
O aumento da camada de óxido pode ser medido por diferentes técnicas. Uma delas é através do uso de uma balança termogravimétrica que mede a variação de massa durante a reação em altas temperaturas. A outra, mais comum, é por meio de uma microbalança onde a amostra deve

ser pesada antes do teste e após, com diferentes tempos de oxidação [20][21].

### 2.3.Cinética de oxidação

A velocidade da reação representa um dos dados mais importantes do processo oxidativo de materiais metálicos. Uma das características mais utilizadas na determinação da capacidade protetora do óxido é medida pelo controle da velocidade de oxidação, descrita pela variação em peso do óxido por unidade de área em função do tempo [20][21].

Os tipos básicos de cinética de oxidação são representados na **Figura 6**.



**Figura 6: Cinética de oxidação linear, parabólico e logarítmico [22].**

#### 2.3.1.Cinética de oxidação linear.

A oxidação em metais onde a camada de óxido é porosa e descontínua, não protegendo a superfície do metal, pertence a uma reação linear. Neste tipo de oxidação, a taxa de crescimento não diminui após longos tempos e, em consequência, há uma rápida oxidação do metal [8]. A equação que representa uma cinética linear pode ser descrita da seguinte forma:

$$\frac{dX}{dt} = k_1$$

ou

$$X = k_1 t$$

onde:

$X$  = Espessura do óxido (cm)

$k_1$  = Constante de taxa linear. (cm/s)

$t$  = Tempo (s)

### 2.3.2. Cinética de oxidação parabólica.

Neste caso o óxido formado não é poroso, é compacto e resulta numa reação parabólica (óxido protetor). Esta reação de oxidação é controlada pela difusão de íons através da camada de óxido, sendo típica em metais ou ligas a altas temperaturas [8].

Na medida que a camada de óxido cresce, a distância de difusão entre as interfaces metal/óxido e óxido/gás também aumenta, diminuindo a velocidade de crescimento da camada. Oxidação parabólica é representada pelas seguintes equações[8]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_p}{X}$$

$$X^2 = 2k_p t$$

Onde:

$X$  = Espessura do óxido (cm)

$k_p$  = Constante de taxa parabólica (cm/s)

$t$  = Tempo (s)

No entanto estas equações não são comumente usadas para calcular o óxido formado. A forma mais geral segue a equação abaixo.

$$\left( \frac{\Delta_m^2}{A} \right) = k_p t$$

Onde:

$$\frac{\Delta m^2}{A} = \text{Ganho de massa } \left(\frac{\Delta m}{A}\right) \text{ por unidade de área (A).}$$

### 2.3.3. Cinética de oxidação logarítmica.

As características principais são que o óxido é formado a temperaturas baixas (T ambiente) e a camada é muito fina (inferior a 100nm)[13][8]. A equação que descreve a cinética logarítmica é:

$$X = k_e \cdot \log (a \cdot t + 1)$$

Onde:

$X$  = Espessura do óxido (cm)

$k_e$  = Constante de taxa logarítmica. (cm/s)

$a$  = Constante

$t$  = Tempo (s)

### 2.4. Revestimentos

Diferentes mecanismos estão disponíveis para melhorar a resistência à oxidação de um metal. Comumente metais em contato com ambientes oxidantes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ) tendem a formar óxidos que podem diminuir a vida útil dos materiais[17,23,24].

O uso de um revestimento é altamente desejável pois melhora a aparência do material e tem grande atenção como elemento de proteção em superfícies de aço. Cabe ressaltar que os recobrimentos protetores não deterão a oxidação em sua totalidade, mas seu progresso será reduzido e controlado. Estes minimizam o suprimento de oxigênio na superfície e controlam as reações na superfície do aço[25].

Entretanto, a aplicação de um recobrimento nem sempre é perfeita e vai depender da técnica e o tipo de deposição.

As técnicas de maior utilização podem ser descritas como:

- Deposição física a vapor (PDV)
- Deposição química a vapor (CVD)
- Spray
- Técnicas químicas e eletroquímicas

Estas técnicas são diferenciadas pelo custo de aplicação, o tipo de material e condições térmicas como no caso das tubulações de trocadores de calor usados em usinas de geração de energia em altas temperaturas.

Materiais metálicos são produzidos para suportar corrosão em altas temperaturas, como no caso de ligas a base de Níquel (Ni) que são muito atrativas em aplicações em altas temperaturas, mas cuja fabricação apresenta um alto custo em comparação com ligas à base de Cr[8]. A formação de óxidos protetores durante a oxidação possibilita a utilização e desenvolvimento de ligas à base de Cr de uma forma mais econômica [26].

A aplicação de um revestimento protetor, **Figura 7**, é uma das técnicas por revestimento mais utilizadas, pois ajuda a proteger o material da corrosão, além de fornecer um isolamento elétrico, o que pode ser desejável em algumas aplicações.[27]



**Figura 7: Imagem ilustrativa liga com revestimento**

Uma boa resistência à corrosão a altas temperaturas das ligas metálicas comumente está associada ao filme depositado, que deve ser inerte, aderente, impermeável, contínuo e estável a altas temperaturas; além disso ele deve apresentar boa compatibilidade química e

microestrutural, alta resistência mecânica para longos períodos, e coeficiente de expansão térmica semelhante ao do material.

#### 2.4.1.Revestimento Sol Gel Alumina

O revestimento por Sol-Gel é uma das técnicas alternativas existentes de baixo custo para a aplicação de revestimentos protetores em ligas metálicas, devido a sua alta inércia, boa aderência e estabilidade térmica[3,28].

O método consiste na produção de um gel a partir de partículas sólidas dispersas em álcool, misturado em uma resina polimérica, para formar uma rede sólida polimérica **Figura 8**. Este processo cria filmes finos na faixa de 0,5µm a 10µm na deposição em ligas metálicas [29]. O recobrimento por sol-gel vai depender da concentração do material sólido disperso no sol e da temperatura de densificação [30].

Os recobrimentos de alumina  $Al_2O_3$  estão sendo considerados como uma possibilidade de melhorar a resistência à corrosão em altas temperaturas em modernas usinas onde a atmosfera corrosiva da tecnologia Oxidcombustão ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ , a 650°C) afeta as tubulações [3]. Entre os métodos de aplicação, a técnica de Sol Gel tem sido estudada por ser uma das técnicas alternativas de proteção altamente estável, na qual as partículas sólidas poliméricas são dispersas em um solvente. [27,29,31].

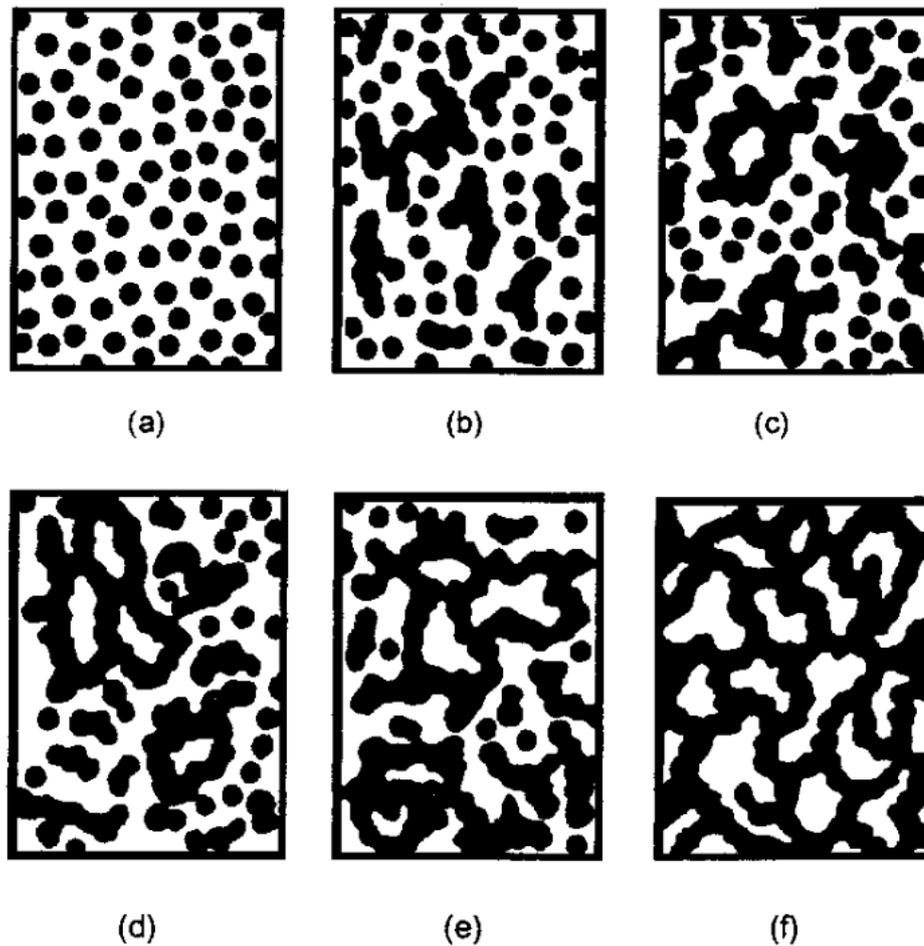


Figura 8: Processo de dispersão de partículas pelo método de sol-gel

## 2.5.Ligas Fe-9%Cr

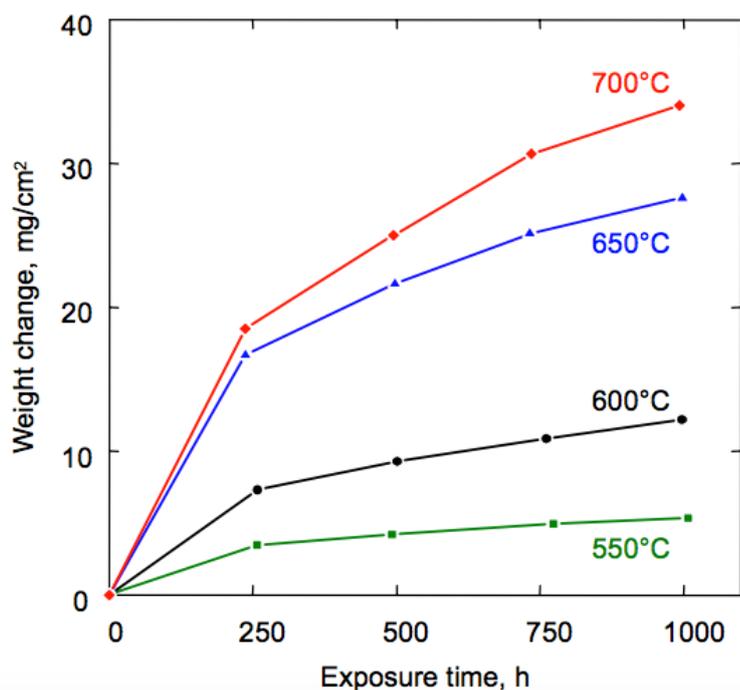
Estas ligas foram desenvolvidas para ambientes a altas temperaturas por apresentarem boas características de transferência de calor, propriedades mecânicas, resistência à fluência e à corrosão, sendo o cromo o principal responsável pela resistência à corrosão destas ligas.

As ligas Fe-9%Cr são usadas em diversas aplicações, como reatores nucleares, usinas de refino de petróleo e de geração de energia com combustíveis fósseis [23]. Elas são projetadas para formar um filme fino de óxido rico em Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e óxido espinélio [23] conduzindo a um processo de passivação [32]. Este processo é atribuído à formação de óxidos protetores resistentes à corrosão durante o aquecimento do

material, mesmo em aços com pequenas quantidades de Cromo [33]. No entanto, conforme T. Olszewski, em ambientes agressivos, os materiais podem sofrer uma aceleração rápida do crescimento de óxido provavelmente associado a danos na camada interna devido à formação de espécies Cr-voláteis [8].

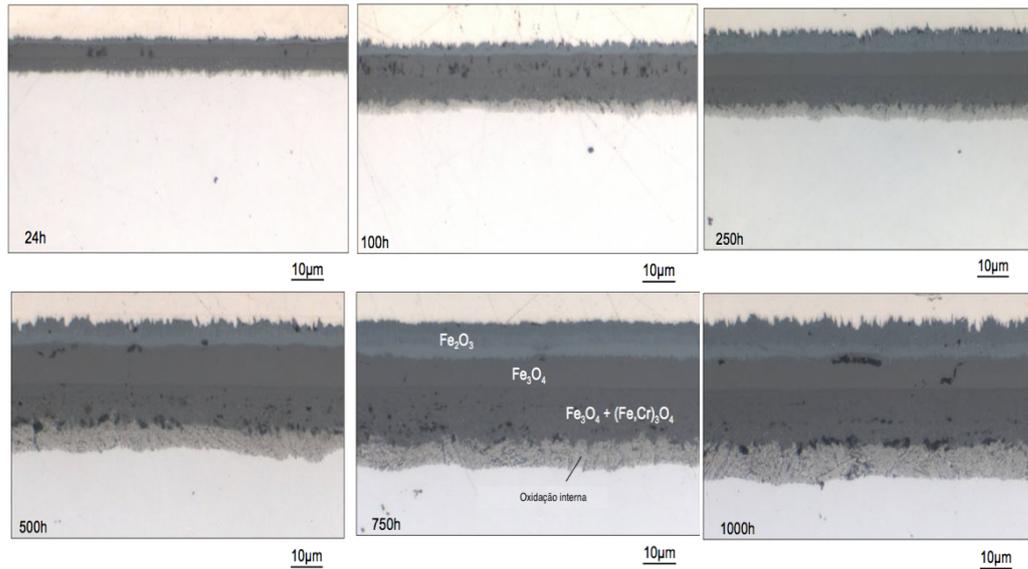
Um dos aços mais empregados para tubos de superaquecimento em usinas de carvão é o P92, um aço Ferrítico-Martensítico contendo 9% de Cr, que promove a formação de camadas protetoras ricas em óxido de Cromo[34].

A **Figura 9** mostra a variação do comportamento de oxidação da liga P92 oxidadas com gás de oxicombustão a diferentes tempos e temperaturas.

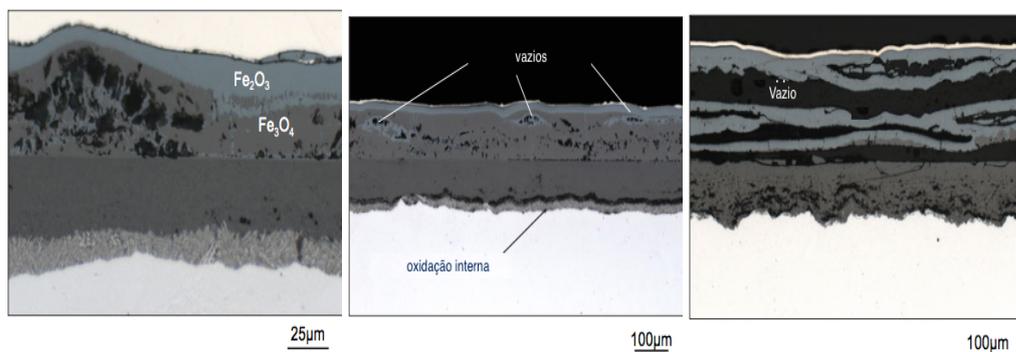


**Figura 9: Variação em peso/tempo do óxido formado no aço P92 em diferentes temperaturas oxidado com gás oxicombustão.**

Comparações desta liga P92 utilizada por outro autor oxidada em diferentes tempos e gases é mostrada nas **figuras e 10 e 11**.



**Figura 10: MEV Seção transversal de amostra do aço P92 oxidadas em  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  para diferentes tempos de exposição a 550 ° C. Tempo de exposição de 24h, 100h, 250h, 200h, 750h, 1000h [8].**



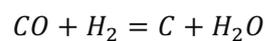
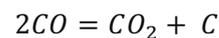
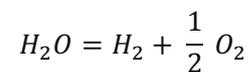
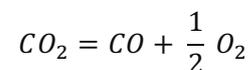
**Figura 11 MEV Seção transversal de amostra do aço P92 oxidadas em  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  a 600 °C, 650 °C e 700 °C. Tempo de exposição 1000h [8].**

Os exemplos das figuras 10 e 11, apresentam as camadas de óxidos formados no aço P92 em diferentes atmosferas e tempos de exposição. Em todas as temperaturas foi formada uma camada interna e externa consistindo de hematita e magnetita. A camada interna consistia em um óxido misto formado rico em cromo; já a camada externa não se observou a presença deste elemento. Uma maior presença de vazios foi observada na oxidada com gás semelhante de oxidação (Figura 11).

## 2.6. Carburização.

A formação de carbonetos num metal devido à oxidação em atmosferas ricas em  $\text{CO}_2$  é chamada carburização. A carburização é um dos problemas que enfrentam várias indústrias quando aços são expostos a atmosferas com altas concentrações de  $\text{CO}_2$  em altas temperaturas. Isto leva a um aumento das taxas de oxidação, uma vez que o cromo consumido não está mais disponível para a formação de camadas protetoras [35].

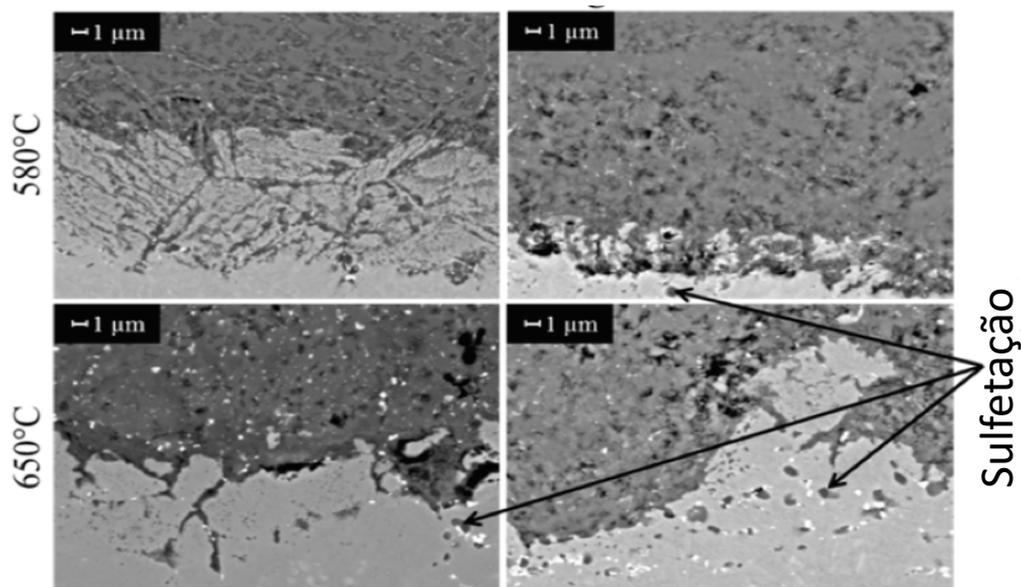
As seguintes equações podem descrever os processos de produção de carbono.



De acordo com K.Chandra [36], na oxidação de aços P92 com atmosferas ricas em  $\text{CO}_2$  e vapor de água, a  $650^\circ\text{C}$ , não há carburização, devido à formação de uma camada protetora contínua de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -espinélio.

## 2.7. Sulfetação

Compostos portadores de enxofre, como  $\text{SO}_2$ , estão comumente presentes como impurezas em usinas de geração de energia com a queima de combustíveis fósseis. A presença de enxofre com oxigênio pode levar à formação de sulfetos metálicos em altas temperaturas ocasionando um aumento da aceleração na corrosão de ligas metálicas (**Figura 12**), sendo este um mecanismo mais rápido da oxidação [17,35,37].



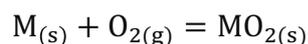
**Figura 12: Sulfetos em aço P92 exposto a gases de oxidação em 580°C e 650°C [37].**

Conforme K.Chandra [38], após a exposição do aço P92 a uma atmosfera típica de oxidação, o sulfeto de ferro foi formado na interface entre a camada de óxido interna e externa, e quantidades menores de S também foram detectadas na camada interna.

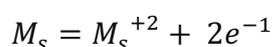
Stein-Brzozowska *et al.* [37], detectaram sulfetos de Cr e Mn na interface óxido-metal de P92 após exposição ao gás de combustão a 580 e 650 °C. A extensão dos sulfetos aumentou com a temperatura e teor de S na fase gasosa.

## 2.8. Processo de oxidação em metais

O processo de oxidação é uma reação química entre um metal e oxigênio, que pode ser representado pela equação:



Pode acontecer para reações de oxidação e redução, dando origem à formação de íons metálicos, que vão se difundir no óxido formado.



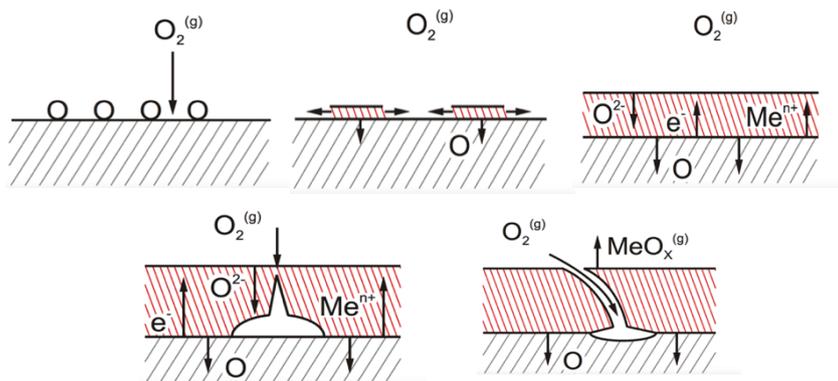
Onde:

$M_{(s)}$  =Metal sólido

$O_{2(g)}$  =Oxigênio gasoso

$MO_{2(s)}$  =Óxido metálico formado

Este processo de oxidação em metais pode ser evidenciado na **Figura 13**.



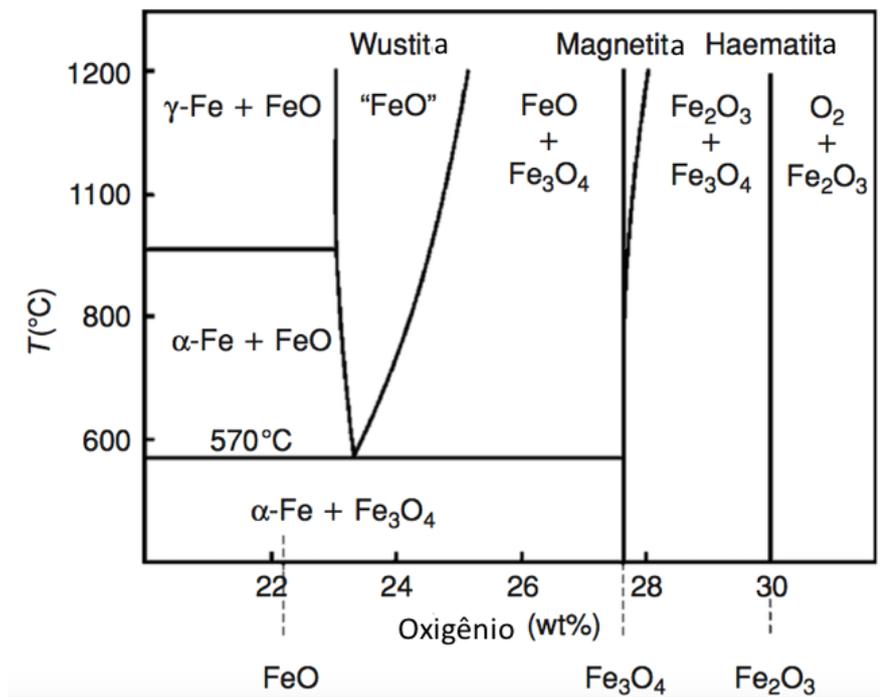
**Figura 13: Esquema do Processo de oxidação em altas temperaturas quanto uma superfície metálica entra em contato com o oxigênio [8].**

- 1) Os átomos de oxigênio formam uma monocamada de átomos adsorvidos.
- 2) Átomos de  $O_2$  tem mais afinidade com os elétrons. Íons de  $O^{2-}$  se formam.
- 3) Cátions do metal próximo dos íons  $O^{2-}$  formam uma camada de óxido metálico consumindo parte do metal.
- 4) O processo se repete, mas diminuindo a velocidade por causa do aumento da camada de óxido metálico formado.[39]

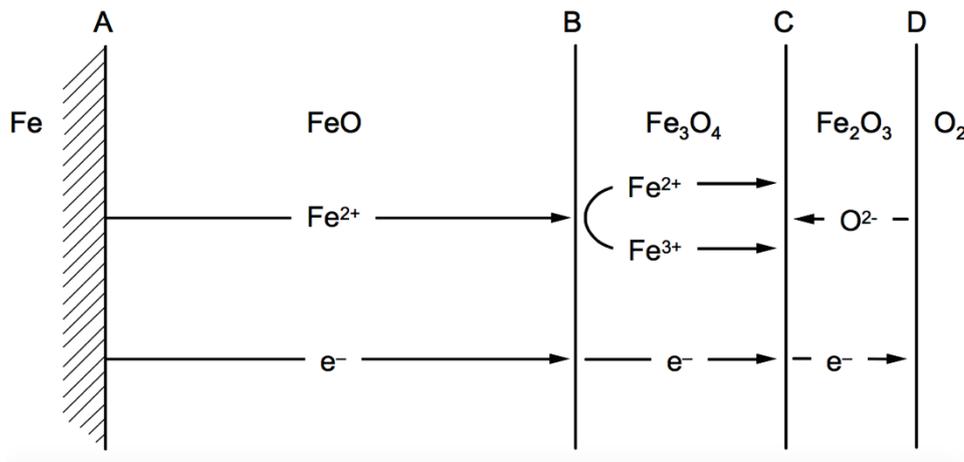
### 2.8.1.Oxidação do Ferro.

O ferro é o metal com maior utilização na indústria metalúrgica, sendo o Brasil o segundo maior produtor do mundo seguido da Austrália [40]; no entanto o ferro puro é pouco usado em altas temperaturas por ter uma alta reatividade e propriedades mecânicas pobres [8]; assim, quando exposto a atmosferas contendo oxigênio em temperaturas constantes, o Ferro puro tende a formar camadas externas de óxido.

Na reação do ferro com oxigênio, ocorre a formação de camadas de  $FeO$  (Wustita),  $Fe_3O_4$  (Magnetita), e  $Fe_2O_3$  (Hematita), onde o  $FeO$  estável a temperaturas acima de  $570^\circ C$ . Nas condições em que o  $FeO$  não é estável, ocorrerá somente a formação de camadas de hematita e magnetita, com a formação da magnetita ao lado do metal. Acima desta temperatura serão formadas, sequencialmente, camadas de  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$  [8,21]. Esta representação está descrita nas **Figuras 14 e 15**.

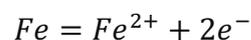


**Figura 14: Diagrama de fases ferro-oxigênio [21].**

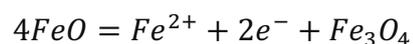


**Figura 15: Mecanismo de oxidação do Ferro com a formação das camadas de FeO(Wustita), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Magnetita), e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Hematita) respectivamente [13].**

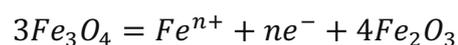
A formação da primeira camada de óxido de ferro vai começar a aparecer na temperatura onde o FeO é estável, 570°C. Íons de Fe<sup>+2</sup> e elétrons se difundem para fora da camada de FeO através de mecanismos por vacâncias até a interface wustita/magnetita [20][8].



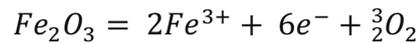
A magnetita é reduzida por íons de ferro e elétrons.



Os íons de ferro e os elétrons excedentes para esta reação prosseguem através da camada de magnetita. Na interface magnetita/hematita, a magnetita é formada conforme a reação.



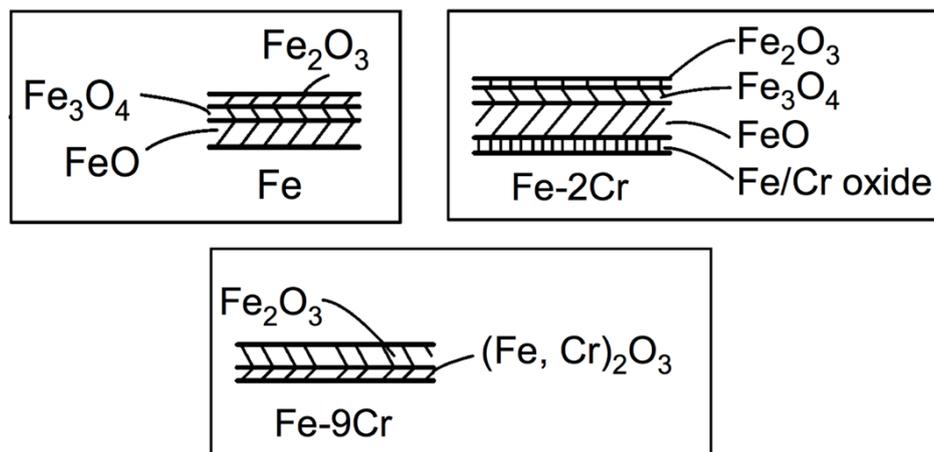
Se os íons de ferro são móveis na hematita, eles migrarão através desta fase sobre as vacâncias de íons de ferro juntamente com elétrons e a nova hematita se formará na interface Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gás conforme a reação.



### 2.8.1. Oxidação na liga Ferro-Cromo.

As ligas Fe-Cr são muito atrativas pois o cromo é geralmente usado para proteger e melhorar as propriedades físicas e químicas de um aço. A simples adição de pequenas quantidades de Cr produz resultados significativos [13,26]

Aços com teores de 9-12% Cr irão formar uma camada continua protetora de  $Fe_2Cr_2O_4$  (espinélio) em atmosferas secas; esta camada, no entanto, torna-se descontinua com a presença de vapor d'água [8,41]. A **Figura 16** apresenta a sequência da formação de camadas em ligas contendo 0, 2% e 9%Cr oxidadas com vapor de água e ar.



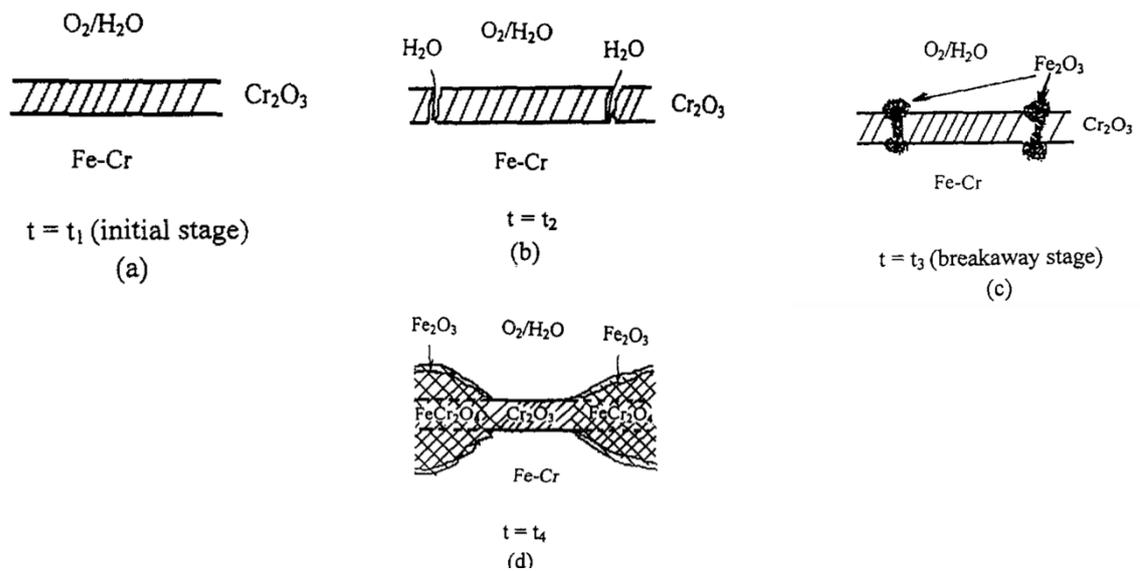
**Figura 16:** Efeito do cromo na resistência à oxidação e morfologia do óxido de ligas Fe, Fe-2% Cr, Fe-9%Cr respectivamente.

### 2.8.2. Atmosfera contendo vapor de H<sub>2</sub>O

A presença de vapor d'água na maior parte dos processos industriais a altas temperaturas, incluindo a queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, provoca um aumento substancial da velocidade de oxidação, produzindo uma camada mais porosa nas camadas oxidadas. Em alguns casos, a camada protetora de cromo é comprometida devido à

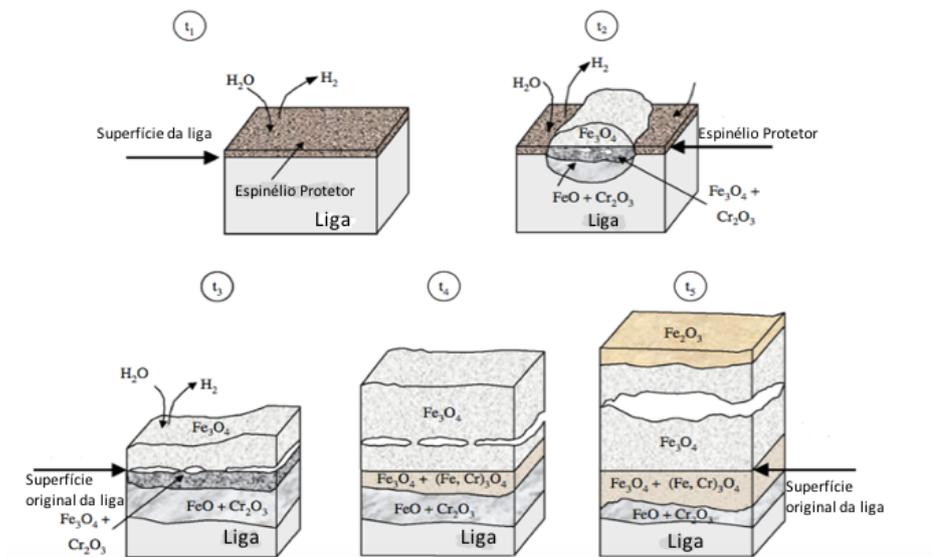
formação de hidróxidos voláteis, como o  $CrO_2(OH)_2$ , que causam a degradação paulatina desta camada[42].

O processo de oxidação em metais contendo vapor de água e oxigênio pode ser mostrado na **Figura 17** ao longo do tempo.



**Figura 17: Sequência de formação de camadas na oxidação com  $O_2/H_2O$  [13].**

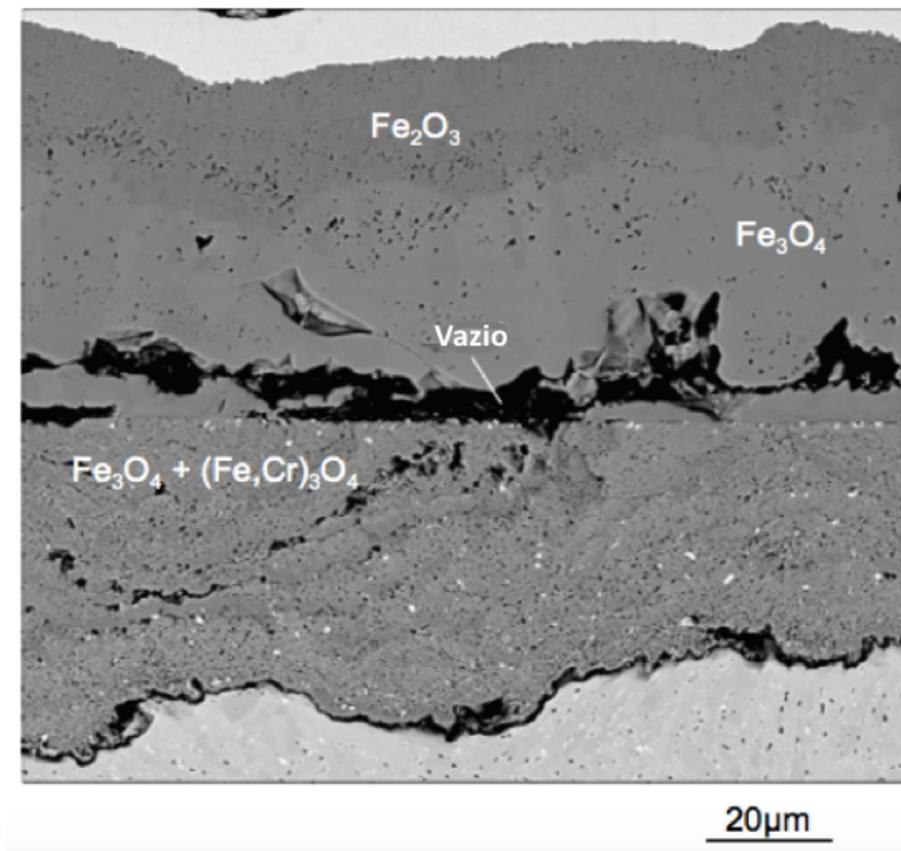
Uma representação mais detalhada poder ser descrita na **Figura 18**, onde a presença de vapor d'água pode formar vazios nas camadas de óxidos.



**Figura 18: Sequência de formação de camadas na oxidação com presença do vapor d'água[41].**

Esta evaporação dos voláteis ocasiona menor proteção do cromo na liga e a formação de óxidos de ferro menos estáveis.[42]

O vapor d'água faz com que a camada de óxido de cromo formada seja separada levemente do contato Fe-Cr/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  deixando de ser contínua, pelo transporte iônico rápido interno através da camada de óxido, afetando o transporte de vacâncias que podem se condensar localmente dentro desta interface formando vazios. **Figura 19** [8].

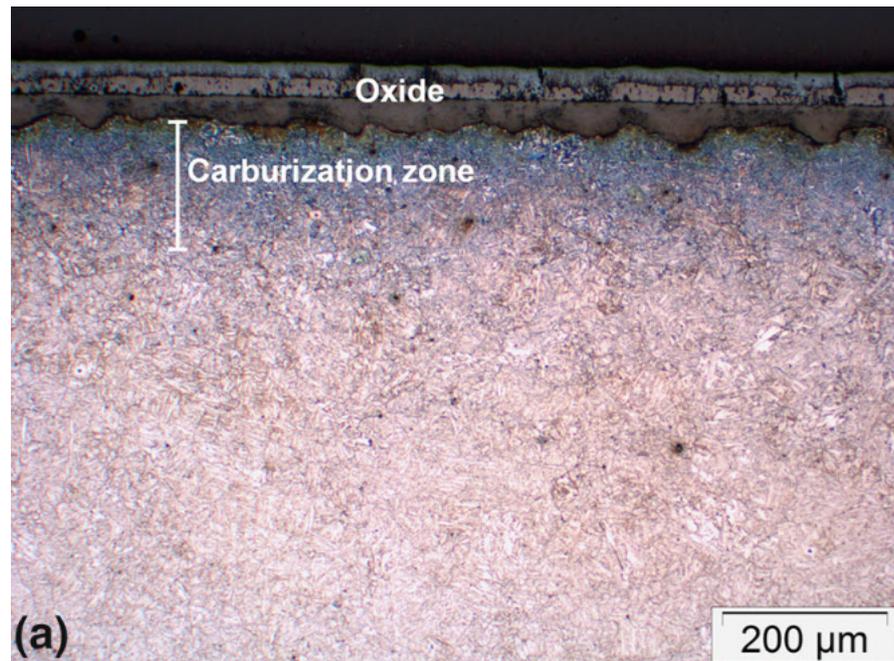


**Figura 19: Formação de vazios em uma liga Fe-Cr produzidos durante a oxidação com vapor de água**

### 2.8.3. Atmosfera contendo CO<sub>2</sub>

Em muitos processos, o CO<sub>2</sub> está presente como oxidante primário, causando a carburização ou dissolução do carbono na matriz metálica.

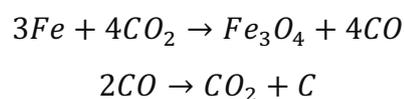
Autores como D.Young *et al.* [20,34,43] relatam que quando aços Ferríticos e Martensíticos (Fe-9%Cr) são oxidados em misturas com gases de alto teor de CO<sub>2</sub>, há formação de carbonetos na região interna **Figura 20**; isto só pode ocorrer se os aços formam camadas de óxido ricos em ferro. No caso de formação de camadas de Fe-Cr- espinélio não ocorre formação de carbonetos. [44]



**Figura 20: Formação de carbonetos em uma liga P92 oxidada a 610°C a 1000h[36].**

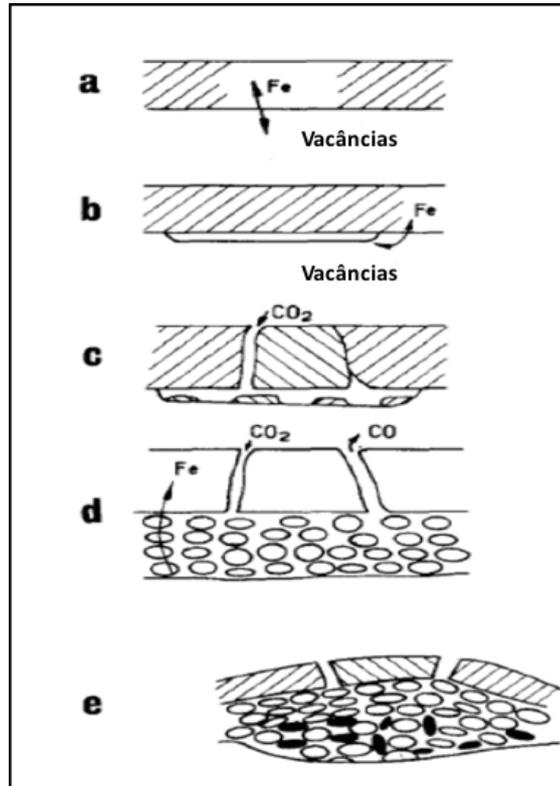
Em tempos menores de exposição e menores teores de Cr, os aços de baixa liga mostram uma maior carburização [43], sendo esta uma das maiores preocupações por reduzir a ductilidade na temperatura ambiente. As taxas de corrosão e carburização aumentam no caso da não formação de camadas protetoras de óxidos à base de cromo ( $Fe_2Cr_2O_4$ ) [21,44].

A oxidação do Ferro com  $CO_2$  puro produz magnetita  $Fe_3O_4$  e monóxido de carbono (CO). O CO dissocia-se então em  $CO_2$  e C de acordo com a reação de Boudouard [13].



A deposição de carbono no metal, devida à reação de Boudouard [36], que impede a coalescência de núcleos de hematita, para formar uma camada contínua. A camada cresce pela difusão de Fe para fora, criando lacunas na superfície metálica, diminuindo a adesão da escala. Esta diminuição de adesão na escala cria micro canais e fissuras, que permitem

que o  $\text{CO}_2$  se difunda para dentro e o  $\text{CO}$  para fora como se mostra na **Figura 21** [13].



**Figura 21: Mecanismo de oxidação em uma atmosfera de  $\text{CO}_2$** [13]

Taylor [45] concluiu que nas ligas Fe-9%Cr a difusão no estado sólido do oxigênio na superfície externa através da magnetita é muito lento para assumir um papel significativo na determinação da taxa de crescimento da camada. Portanto, a formação da camada externa de magnetita é determinada pelo ferro migrando para fora para reagir na interface gás-óxido [45].

#### 2.8.4. Atmosfera de Oxicombustão

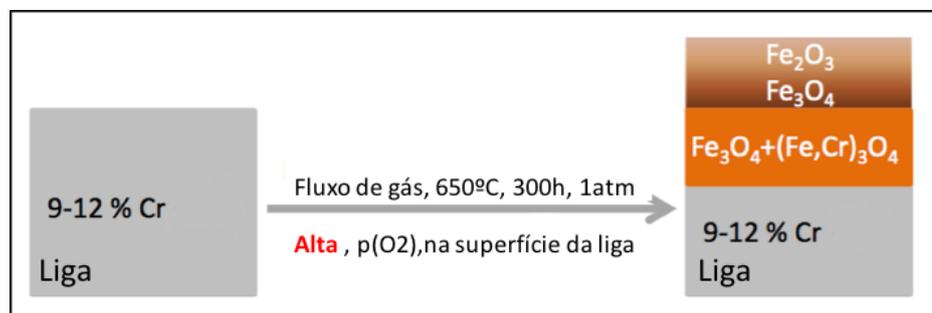
A atmosfera de oxicombustão é basicamente composta de 60%  $\text{CO}_2$  misturado com 30%  $\text{H}_2\text{O}$ ; podendo ainda conter 4%  $\text{SO}_2$  e 6%  $\text{O}_2$ .

Hünert [5] fez pesquisas em aços com teor de cromo 1%, 9-12% e 24% oxidados com o gás de oxicombustão variando pressão e temperatura

num intervalo de (1-80) bar e (500-700) °C. Os resultados mostraram que quanto menor o teor de Cromo a cinética de formação da camada de óxido será mais acelerada como se evidencia no gráfico [46]; mas isto não quer dizer que vai ser mais protetor. A **Figura 22** apresenta as camadas de óxidos formados após a oxidação com o gás de oxidcombustão.

A formação de diferentes camadas e óxidos protetores vai depender do tempo de exposição, temperatura e teor de cromo principalmente [47]. A taxa de oxidação de uma liga VM12 (Fe-12%Cr) aumenta com a temperatura de 580°C a 600 °C, mas diminui nessa temperatura de 600°C; diferente da liga P92 que aumenta até 650°C e cai como pode ser observada na **Figura 23** [36,48].

A resistência à corrosão das ligas Fe-9%Cr baseia-se principalmente na formação de camadas protetoras de cromo por oxidação ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), assim como ocorre em condições atmosféricas [23].



**Figura 22:** Formação de camadas de óxidos após oxidação com gás de oxidcombustão. Atmosfera de 650°C por 300h em uma liga Fe9-12% Cr [35].

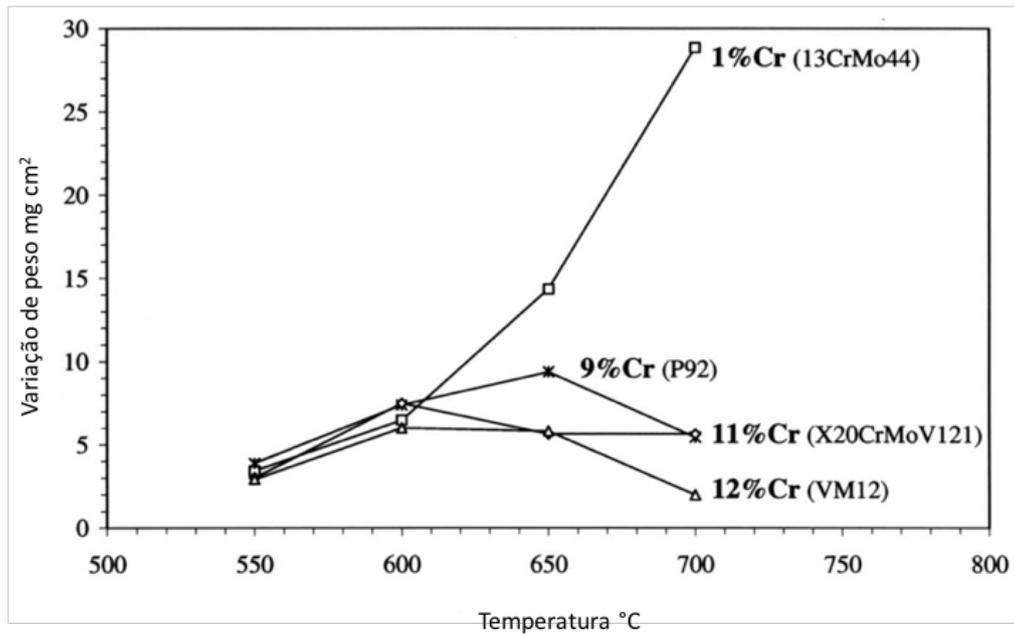


Figura 23: Relação ganho de peso Vs Temperatura da oxidação com Ar-50% CO<sub>2</sub> a 250h [48].