4 Análise e Discussão Dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com vistas a avaliar a eficiência do revestimento de alumina na proteção do aço P92 exposto a atmosferas características do processo de oxicombustão. Da mesma forma, a importância da integridade do revestimento será avaliada a partir de riscos produzidos na superfície da alumina antes do tratamento de oxidação.

Inicialmente será apresentada a microestrutura original da liga P92, que é um aço Ferrítico-Martensítico (Fe-9%Cr) resistente a altas temperaturas, devido à formação de óxidos protetores ricos em cromo, que protegem o material contra a corrosão.

O comportamento deste aço quando submetido a uma atmosfera típica do processo de oxicombustão por 2000 horas, a uma temperatura de 650 °C, é observado, quando se verifica uma relativa resistência à corrosão pela formação de diversas camadas de óxidos.

Em seguida, o efeito protetor do revestimento de alumina após 2000h a 650°C é apresentado, assim como o efeito da presença de defeitos provocados na superfície do revestimento antes do processo de oxidação. A seguir, são apresentados os resultados das análises realizadas por estereoscopia, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura nas amostras P1, P2, P3 e P4, cujas características de tratamento estão descritas na **Figura 24** do capítulo 3.



Figura 33: Micrografias obtidas por estereoscopia da superfície amostras P1) aço material base P2) aço base oxidado, P3) aço base com revestimento de alumina e oxidado e P4) aço base com um risco no revestimento de alumina antes da oxidação

Na Figura 33, a imagem da amostra P1 corresponde ao material base de Fe-Cr, ou seja, da liga que não recebeu nenhum tratamento; a Imagem indicada como P2, que corresponde à amostra oxidada sem revestimento, apresenta uma coloração avermelhada com regiões cinzentas nas bordas. Segundo reportado na literatura, superfícies avermelhadas são características da presença de hematita em óxidos desenvolvidos até 610°C. No entanto a coloração cinzenta ocorre em

processos de formação do óxido a 650°C; a amostra P2 foi tratada a 650°C, pelo que se infere que neste caso, possivelmente a superfície vermelha está evoluindo para cinzenta. Na superfície da amostra P3, que recebeu um revestimento de alumina, observa-se a presença de alguns pontos claros. Conforme M. Noft et al [49], estes pontos se referem a aglomerados formados na preparação do Sol-Gel, enquanto a amostra P4, apresenta dois riscos, realizados propositalmente para o estudo do efeito deste tipo de falha na resistência à corrosão do material.

4.1.Amostra P2

4.1.1.Análise superficial da amostra P2

A amostra P2 corresponde ao aço P92 oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera típica do processo oxicombustão, cuja composição contém maioria por CO₂ e H₂O. Após a oxidação, uma sequência de óxidos é formada, sendo que a superfície contém óxidos de ferro, enquanto óxidos ricos em cromo, como espinélio (FeCr₂O₄) e Cr₂O₃ formam-se no interior da camada oxidada. A seguir essas características serão detalhadas.

A Figura 34 mostra a morfologia da superfície da amostra P2, que apresenta a formação de alguns nódulos. Os nódulos representam crescimento irregular no crescimento dos óxidos de ferro, hematita e magnetita, que são produzidos durante a oxidação devido ao movimento dos íons de ferro migrando para fora [33]. Não foi observada a presença de descamação ou ruptura do filme na superfície nas condições de oxidação por 650°C e 2000h.



Figura 34: Superfície do aço P92 oxidado com gás oxicombustão a 650°C por 2000h. Imagem de MEV com uma magnificação de 200x.

Uma imagem com maior magnificação é mostrada na **Figura 35**. Nesta imagem é possível observar formações com formato de agulha (*whiskers*). Segundo a literatura, quando óxidos se formam em temperaturas até 610 °C, agulhas pontudas e perpendiculares à superfície correspondem a formações de hematita [36].

K.Chandra et al. [38] reportam que em temperaturas de 650 °C, e sob as mesmas condições de oxidação utilizadas no presente estudo, a coloração da superfície seria cinzenta e com morfologia de esponja ao invés de agulhas. A **Figura 35** mostra que as agulhas da amostra P2 são pouco pontudas e com perda da perpendicularidade em relação à superfície; isto reforça a ideia da possível evolução da superfície avermelhada com agulhas para uma superfície cinzenta mais plana e com morfologia esponjosa por causa da temperatura do ensaio de oxidação da amostra P2.



Figura 35: Micrografia obtida por MEV operando a 15 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 10000 x.

No intuito de analisar a composição química da superfície com formações tipo-agulha e as formações nodulares observadas na **Figura 35**, foram realizadas análises de EDS nas regiões indicadas na **Figura 36**.



Figura 36: Micrografia obtida por MEV operando a 15 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 10000 x.

Os resultados das análises por EDS, apresentados na Tabela 2, mostram a composição química do ponto 1, região com formações tipoagulha, e do ponto 2, contendo uma formação nodular.

Elemento	Ponto1	Ponto 2
0	3,66	5,91
Fe	95,75	73,46
S	3,66	11,64
Mn	0,00	8,99

Tabela 2: Composição química (wt.%) obtida por EDS da superfície da amostra P2.

Pelo resultado obtido pela análise de EDS pode-se verificar que a superfície contendo agulhas apresenta óxido de ferro correspondente à hematita conforme descrito na literatura. Já as formações nodulares correspondem a hematita contendo enxofre.

Uma imagem adicional (**Figura 37)** confirma a perpendicularidade das agulhas, onde se refere à camada de hematita. Foram realizadas análises de EDS nas regiões indicadas nessa mesma figura.



Figura 37: Micrografia obtida por MEV operando a 15 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 20000 x.

A pequena dimensão das agulhas não permitiu uma determinação precisa da composição do ponto 1 (região clara), por outro lado, na região escura é possível observar a presença de manganês e enxofre (**Tabela 3**), sugerindo a formação de sulfetos, o que não é comum na parte externa da camada oxidada. Na realidade, a presença de sulfetos é esperada nas regiões internas, como reportado por S. Brozowsra [37], que observou a presença de sulfetos de Cr e Mn na interface óxido metal do aço P92 após a combustão na faixa de temperaturas entre 580°C e 650°C.

Elemento	Ponto1	Ponto 2
0	4,74	4,43
S	3,02	15,26
Mn	2,68	19,16
Fe	89,56	61,15

Tabela 3: Composição química (wt.%) obtida por EDS da superfície da amostra P2 com magnificação de 2000x

Os resultados de EDS (**Tabela 3**) no ponto 1 confirmaram uma composição similar aos elementos do ponto 1 da imagem da **Figura 36**. Já no ponto 2 uma maior concentração de manganês e enxofre foram evidenciados; o que significa uma maior deposição destes gases em regiões com presença de vazios.

4.1.2. Observação da seção transversal da amostra P2

A **Figura 38** apresenta uma imagem por MEV da seção transversal da amostra P2 e foi utilizada para ilustrar a estrutura das camadas de óxidos formadas. Observam-se nessa imagem características de aderência ao substrato, além de uma camada densa e porosa típica de óxidos protetores. Nesta mesma imagem, duas camadas distintas são observadas, uma interna e outra externa. A interna contém uma camada maior com dimensões de ±117,5µm e a externa com ± 99,17µm. Além disso, também se pode observar uma interface que divide as duas camadas com uma região mais clara.



Figura 38: MEV Seção transversal de amostra do aço P92 oxidada a 650°C por 2000h. Camada interna: óxidos contendo Ferro e Cromo; Camada externa: óxidos de Ferro.

Observação por microscopia óptica (**Figura 39**) permitiu distinguir as diferentes camadas de óxidos formadas. A camada mais externa, que corresponde à região em contato com o maior potencial de oxigênio é formada por hematita (Fe₂O₃), seguida por Magnetita (Fe₃O₄). Estes óxidos crescem pela migração de cátions de Ferro para o exterior onde se combinam com o oxigênio. A região horizontal escura que divide as duas camadas oxidadas corresponde à superfície externa original e abaixo dela

ocorre o crescimento do espinélio (FeCr₂O₄), que cresce para o interior da liga pela entrada de íons oxigênio, como observado nas **Figuras 37 e 38**.



Figura 39: Caracterização metalográfica da seção transversal das camadas de óxido formadas em aço P92 a 650°C por 2000h.



Figura 40: Formação de camadas de óxido hematita, magnetita e cromo-espinélio num aço P92 oxidado a 650°C por 2000h.

Observa-se que o óxido interno é aderente ao substrato porque não presenta uma separação significativa, enquanto na camada externa são encontrados poros e algumas trincas. É interessante notar como, neste caso, o contraste de cores conseguido com a metalografia permite a identificação dos óxidos formados.

As camadas de óxido das **Figuras 39 e 40** apresentam dois contrastes de cores nas camadas interna e externa. A parte exterior da camada externa, com o contraste cinza claro, é hematita, enquanto a parte da camada com contraste cinza-escuro é magnetita. A camada interna com um contraste mais escuro se refere ao óxido rico em cromo caracterizado como espinélio, FeCr₂O₄.

A cinética de crescimento das camadas obedece a lei de oxidação parabólica. A taxa de oxidação deste aço cresce progressivamente até a temperatura de 650°C, e diminui gradualmente à medida que a temperatura é aumentada [38]. As camadas de óxido consistem em magnetita, hematita e cromo-espinélio. A camada externa cresce pela difusão externa de cátions de ferro migrando para fora e a camada interna de (cromoespinélio) cresce para dentro por difusão de aníons de oxigênio. Os vazios presentes na camada de hematita são criados durante a oxidação na presença de vapor d´agua e podem dar origem à formação de novos óxidos. [36]

Na região mais interna da camada de espinélio, foram encontrados sulfetos que precipitaram devido à presença de enxofre no gás de oxicombustão.

De acordo com K. Chandra [38], na temperatura de 580°C se observa uma maior concentração de enxofre em comparação ao tratamento em 650°C. No transcurso do tempo de exposição a quantidade de sulfetos é diminuída significativamente; além disso, o autor relatou a formação de sulfetos somente com pressões parciais maiores de (0,02Bar) em aços P92 oxidados sob atmosfera de um gás de oxicombustão. Altas concentrações de enxofre possibilitam a degradação da camada de cromo-espinélio.

Na **Figura 41** são observadas duas camadas de óxido, uma interna e outra externa, formadas durante a oxidação com gás de oxicombustão. Se confirmou por meio de EDS (**Tabela 4**) a presença de uma camada interna rica em Cr, porosa com alguns vazios, enquanto a externa é densa e compacta.



Figura 41: Seção transversal ilustrando a formação das camadas de óxido no aço P92 oxidada a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxicombustão. Camada interna (Cromo espinélio FeCr₂O₄), camada externa (Fe₃O₄ e Fe₂O₃).

Tabela 4: Composição química (wt.%) obtida por EDS na seção transversal da amostra P2 apresentada na Figura 44.

Elemento	ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	ponto 4	ponto 5	ponto 6
Cr	62,73	23,46	19,08	2,06	0,52	0,81
Fe	26 <i>,</i> 48	69,01	73 <i>,</i> 59	97 <i>,</i> 09	93 <i>,</i> 58	94,39
0	4,17	3,7	4,04	0,18	0,95	0,49
Si	3,31	2,4	2,15	0,25	0,71	0,41
Мо	3,3	1,42	1,13	0,18	0,95	0,49

A análise de EDS no ponto 1 confirma a há na interface uma região óxido rico em cromo (Cr_2O_3) seguido da camada protetora $FeCr_2O_4$ -espinélio. A presença desta camada rica em Cr evita um aumento da taxa de corrosão pela difusão do cátions de ferro para fora e formação de nódulos [50]. A **Figura 42** confirma a presença deste óxido protetor.



Figura 42: Mapeamento MEV/EDS da seção transversal do aço P92 oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxicombustão.

O efeito da geometria nas formações de trincas e vazios pode ser observado na Figura 43.



Figura 43: Óxido formado no canto da amostra P92 apos oxidação a 650°C a 2000h.

No canto da amostra pode-se notar a ocorrência de trincas, principalmente na camada interna de FeCr₂O₄-espinélio. Além disso, se observam vazios na interface metal/óxido, revelando um elevado grau de descontinuidade e parcial degradação. As trincas podem ter sido causadas pelo campo de tensões atuante durante o crescimento do óxido e/ou devido a tensões térmicas geradas durante o resfriamento.

4.2.Amostra P3

4.2.1.Análise da superfície da amostra P3

A Imagem da seção de topo do aço P92 com revestimento de alumina oxidado com um gás de oxicombustão a 650°C por 2000h (amostra P3) é mostrada na **Figura 44.** Foram detectados alguns aglomerados dispersos sobre a camada de alumina.



Figura 44: Micrografia da amostra P3 obtida por MEV operando a 15 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 200 x.

A **Figura 44**, revela uma camada porosa, típica do revestimento de alumina (Al₂O₃). Alguns nódulos e vales na camada são melhor observados numa imagem com maior magnificação, como apresentado na **Figura 45**.



Figura 45: Aspecto superficial da amostra P3 obtida por MEV operando a 15 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 2000x

Na imagem da **Figura 45**, se observa uma superfície com a presença de uma pequena fissura e regiões com nódulos mais pronunciados. O vale delimitado em vermelho é comumente observado em revestimentos de alumina, mas que não representa uma desvantagem ao revestimento [25]. No ponto 3 da **Figura 45** se mostra uma formação nodular surgindo de maneira a preencher o vale; a análise por EDS (Vide ponto 3 da **Tabela 5**) mostra que este nódulo é composto principalmente por manganês, enxofre e oxigênio.

Segundo reportado por Nofz, M. *et al.* [35] vales formados em camadas de alumina são normalmente preenchidas por Mn e S/O. O enxofre e o oxigênio tem origem na composição do gás de Oxicombustão (S/O) enquanto o Mn provém da composição da liga. Deste modo, íons de Mn se difundem para fora, reagindo com o enxofre e oxigênio que penetram no revestimento [25]. Este processo promove um bloqueio ao transporte de moléculas de gás a través da fissura e oferecem proteção contra a corrosão [35]. As formações nodulares mais pronunciadas na **Figura 45**, segundo

análise por EDS, contém principalmente alumínio, ferro, enxofre, oxigênio e manganês (ponto 1 da **tabela 5**).

Elemento	Ponto1	Ponto 2	Ponto 3
0	9,22	11,44	12,98
Al	42,25	68,51	3,39
Si	1,51	2,49	0
S	15,96	3,16	35,92
Cr	2,45	3,01	0
Fe	19,60	11,39	0
Mn	7,74	0	47,71

Tabela 5: Composição química (wt.%) obtida por EDS da superfícieda amostra P3 com magnificação de 2000x

4.2.2.Observação da seção transversal da amostra P3

A análise da seção transversal por MEV mostrou uma fina camada de alumina (Al₂O₃) com alguns elementos dispersos. Não foi observada oxidação externa na região estudada. **Figura 46.**



Figura 46: (MEV) seção transversal do aço P92 com revestimento de Al₂O₃e oxidada a 650°C por 2000h. Operando a 20 kV, utilizando detector de elétrons secundários e magnificação de 3000 x.

A espessura da camada do revestimento de alumina é de 5,25 μ m e é evidente a presença de uma camada continua de alumina com elementos Cr e Fe dispersos no interior da camada conforme indicado pela análise por EDS (**Figura 47**).

A camada de alumina, embora porosa, atua como uma barreira, reduzindo a entrada dos gases e reduzindo a pressão parcial do oxigênio na interface entre o revestimento e o metal. Isto favorece a formação de uma fina camada de óxido de cromo (Cr₂O₃) que mesmo em dimensões nanométricas pode impedir a difusão do ferro e outros elementos da liga para formar óxidos na camada externa. Por outro lado, nas regiões onde a alumina não for continua, é possível a formação de nódulos ou formações de óxido de ferro[25].

Conforme M. Nofz et al. [49] a formação de aglomerados de alumina é devido a uma fraca estabilidade do sol de Bohemita; enquanto a formações de nódulos na superfície do revestimento pode decorrer da presença de pequenos agregados no Sol-Gel preparado.



Figura 47: Mapeamento MEV/EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina e oxidado com gás oxicombustão 20Kv e magnificação de 5000x. Um procedimento foi estabelecido para a redução de aglomerados, realizando um passo de centrifugação durante a preparação do sol, o qual, reduziu a quantidade de material aglomerado na superfície do revestimento.

Uma visão de outra região da amostra permite confirmar a continuidade da camada de alumina e a ausência de óxidos na parte externa do revestimento, como ilustrado na **Figura 48**.



Figura 48: Mapeamento MEV/EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina e oxidado com gás oxicombustão 20Kv e magnificação de 2000x.

Nestas condições, elementos como S e Mn não foram detectados e a formação da camada contínua de alumina não permitiu a migração de cátions de Fe para fora e a consequente formação de uma camada externa de óxido de Ferro.

4.3.Amostra P4

4.3.1. Análise da superfície amostra P4

A amostra P4 possui as mesmas características de revestimento da amostra P3, mas sofreu dois riscos após a deposição de alumina, antes do tratamento de oxidação, para avaliar o comportamento do revestimento como meio protetor quando sujeito a um dano, antes ou durante a operação.



Figura 49: MEV da superfície do aço P92 com revestimento de alumina e riscado antes da oxidação a 650°C por 2000h, numa atmosfera de oxicombustão.

A **Figura 49**, ilustra a superfície lisa com um defeito no meio da imagem, correspondendo ao risco propositalmente feito na superfície do revestimento de alumina para avaliar seu efeito no comportamento de oxidação. Uma análise MEV/EDS na superfície revelou a composição do revestimento de alumina e a região riscada. (**Tabela 6**).

amostra P4.							
Elemento	Ponto1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4			
Fe	85,43	50,83	6,19	88,51			
Cr	3,85	20,16	1,69	4,14			
0	8,56	7,26	14,93	7,35			
Al	0,00	14,96	68,74	0,00			
Si	2,16	6,79	8,44	0,00			

Tabela 6: Composição química (wt.%) obtida por EDS da superfície da amostra P4

4.3.2. Observação da seção transversal da amostra P4

Ao se analisar a seção transversal, na região contendo os riscos, pode-se observar o efeito produzido pelos mesmos após o tratamento de



Figura 50: MEV seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina e riscado antes da oxidação a 650°C por 2000h.

oxidação por 2000h a 650°C (**Figura 50**). Diferentemente do que ocorre na região sem defeito, há formação de óxido, indicando que o processo de oxidação não foi completamente impedido.

Observa-se também que a oxidação causada pelos riscos ocorreu de forma distinta. Nos dois casos, observa-se a formação do espinélio, crescendo para o interior do metal. No entanto, enquanto o risco 1 produziu apenas espinélio, o risco 2 permitiu a formação de óxido de ferro na região acima do revestimento, como pode ser confirmado na análise por EDS realizado nas duas seções **Figura 53,55. (Risco 1 e Risco 2).**

Uma explicação para esta diferença seria o risco 1 ter resultado numa menor profundidade, permitindo que a quantidade de alumina presente após o risco ser suficiente para a formação de uma fina camada de Cr₂O₃, impedindo a passagem de íons Fe para fora do material, enquanto o risco 2 removeu mais alumina do que o necessário para esta proteção.



A Figura 51 apresenta uma micrografia das duas regiões

Figura 51: MEV seção transversal do aço P92 oxidada a 650°C por 2000h. Óxido interno formado produto da oxidação.

Nesta figura pode-se observar a ocorrência de uma oxidação interna de Cr₂O₃ abaixo do espinélio formado. Uma análise mais detalhada da composição dos óxidos formados é apresentada na **Tabela 7.**

A Figura 52, apresenta os resultados da análise da região abaixo do risco 1, revelando a presença de um óxido contendo ferro e cromo, cuja

composição varia ao longo da profundidade. A formação de uma camada de óxido rico em cromo na parte interna do risco pode explicar uma redução na velocidade de oxidação, como descrito por Kranzmann [25] em atmosferas de oxicombustão.. Não se observou presença de enxofre neste óxido, sabendo-se que a presença de enxofre degrada a camada rica em cromo como reportado por K.Chandra [38].



Figura 52: MEV seção transversal do aço P92 oxidada a 650°C por 2000h. Camada interna rica em cromo, camada externa rica em ferro.

			%Wt				
Elemento	1	2	3	4	5	6	7
Fe	88,56	86,05	42,03	41,13	73,8	80,31	68,68
Cr	0,92	3,23	42,86	43,64	12,82	8,62	24,01
0	10,52	10,72	9,71	9,91	9,51	6,68	2,38
Si	0	0	9,71	5,53	3,88	4,39	4,93

Tabela 7: Composição química (wt.%) obtida por EDS do óxido formado no risco 1

Este resultado pode ser considerado positivo, pois não houve formação de uma camada externa de óxido de ferro o que quer dizer que de alguma forma o revestimento de alumina e o óxido de cromo-espinélio protegem o material, após 2000 horas, mesmo com a presença de defeitos na superfície. A **Figura 53** confirma a formação do cromo-espinélio realizado por MEV/EDS e possivelmente uma camada de Cr₂O₃ nanométrica.



Figura 53: Mapeamento de EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina risco 1 e oxidado a 650ºC por 2000h numa atmosfera de oxicombustão

A Figura 54 apresenta os resultados da análise da região abaixo do risco





Figura 54: MEV seção transversal do aço P92 oxidada a 650°C por 2000h. Camada interna rica em cromo, camada externa rica em ferro.

Neste caso, além do óxido contendo ferro e cromo (espinélio) que avança para o interior do metal, observa-se a formação de óxido de Fe na região superior, como indicado pela análise de EDS na **Figura 55**, indicando que não houve formação de uma camada contínua de Cr₂O₃ para impedir a saída dos íons Fe para reagir com o oxigênio. O analise EDS desta figura pode ser observada na **Tabela 8**

Pode-se concluir que o efeito provocado por um risco na superfície do revestimento, está relacionado com a profundidade do dano e da quantidade de alumina removida. No presente caso, é importante observar que para o tempo e temperatura estudados, o revestimento garantiu proteção, apesar da formação de óxidos abaixo da região danificada.

			%Wt				
Elemento	1	2	3	4	5	6	7
Fe	66,5	77,47	68,88	73,15	66,2	47	70,29
Cr	4,27	2,51	14,44	11,67	17,14	35,68	11,73
0	10,49	10,39	9,71	9,28	10,03	11,32	2,46
Si	2,71	1,59	5,39	4,43	6,63	5,99	6,69
Al	16,03	8,04	1,59	1,46	0	0	0
S	0	0	0	0	0	0	8,84

Tabela 8: Composição química (wt.%) obtida por EDS do óxido formado no risco 2



SiK → 20um CrK → 20um FeK → 20um 1200x kV:20.0 Tilt:0 1200x kV:20.0 Tilt:0 1200x kV:20.0 Tilt:0

Figura 55: Mapeamento de EDS da seção transversal do aço P92 com revestimento de alumina risco 2 e oxidado a 650°C por 2000h numa atmosfera de oxicombustão