

XXI ENMC  
ENCONTRO NACIONAL DE  
MODELAGEM COMPUTACIONAL

IX ECTM  
ENCONTRO DE CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

08 a 11 de Outubro de 2018  
Instituto Federal Fluminense  
Búzios – RJ

## CARACTERIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL 304 EXPOSTO EM AMBIENTE CORROSIVO DE CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

**Elaine Cristina Pereira e Oliveira**<sup>1</sup> – elainecp@pq.uenf.br

**Letícia Soares Monteiro**<sup>2</sup> – leticiasmont@gmail.com

**Mariah Azevedo Monteiro**<sup>3</sup> – mariazemonteiro@hotmail.com

**Arthur Ribeiro Figueiredo**<sup>4</sup> – arthurribe@gmail.com

**Sérgio Neves Monteiro**<sup>5</sup> – snevesmonteiro@gmail.com

<sup>1-3</sup> Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF – Campos Goytacazes, RJ, Brazil

<sup>4</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ – Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>5</sup> Instituto Militar de Engenharia, IME – Rio de Janeiro, RJ, Brazil

**Resumo.** Os aços inoxidáveis são de uso comum em fábricas de papel e celulose, especialmente em meio de caldeira de recuperação. Estes meios apresentam alguns fatores que podem ocasionar a aceleração à corrosão desses metais como pH elevado, presença de cloretos e sulfetos e alto teor de oxigênio dissolvido. O aço inoxidável usualmente apresentam boa resistência à corrosão em meios alcalinos, entretanto não são resistentes a alto teor de oxigênio dissolvido, além da presença de cloretos. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização do aço inoxidável 304 em ambiente de caldeira de recuperação para avaliar os fatores responsáveis pelo aumento da cinética de corrosão desses materiais. Para tal, foram realizadas análises de microscopia óptica, confocal, eletrônica e de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e microdureza, no qual foi possível constatar que os aço inoxidável este apresentou uma maior resistência à corrosão devido à formação de uma espessura relativa de  $20,09 \pm 14,84 \mu\text{m}$  de camada de óxido,. O tipo de corrosão apresenta por este aço foi corrosão seletiva decorrente do processo de soldagem não se apresentando adequado ao meio.

**Keywords:** Aço inoxidável, Caracterização, Corrosão seletiva.

## 1. INTRODUÇÃO

As caldeiras de recuperação são de grande importância para o processo *kraft* em fábricas de papel e celulose, pois além de aproveitar os produtos químicos, Na(OH) e Na<sub>2</sub>S (licor branco), utilizados pela digestão da celulose, são responsáveis pela geração de energia para toda a fábrica, com cerca de 12 GWh por ano, de acordo com a revista “O papel” (2017). Sendo assim, é de grande importância que haja tanto uma produção quanto uma manutenção preditiva sobre os riscos que podem ocasionar falhas para o ambiente e para a segurança da própria indústria, além de sua crucial função econômica (Ferreira, 2013; Vakkilainen, 2005).

É de conhecimento que as caldeiras de recuperação devem ser monitoradas constantemente devido aos riscos de explosões e falhas em serviço. Dentre as falhas mais comuns, a corrosão é a que se destaca devido a alguns fatores como pH elevado, altas pressões, alto teor de oxigênio dissolvido, teores elevados de cloretos presentes no licor negro e em condensados de vapor. De acordo com a *World Corrosion Organization* (2018), estima-se que as perdas diretas por corrosão associados à produção e manufatura em indústrias de papel e celulose são calculados a um total de \$48 milhões (Ferreira, 2013; Vakkilainen, 2005).

O meio de caldeira é responsável por diferentes formas de corrosão, são eles a presença de cloretos que ocasiona pites no aço inoxidável, sulfatos de se incrustam na superfície dos aços, além da própria corrosão uniforme provocada pelo meio atmosférico. Além disso, existem fatores no próprio aço que podem contribuir à aceleração na corrosão, são elas processamento de soldagem, trabalho a frio, além de inclusões não metálicas. Estes fatores contribuem para a aceleração da corrosão de forma localizada, seja por meio de diferença de microestrutura ou diferença na orientação do grão (Pena, 2016).

Devido aos fatores ambientais e de processamento em que o aço inoxidável está submetido, o presente artigo tem como objetivo avaliar os fatores que levaram à corrosão do aço em cinco anos de operação, assim como caracterizar o material com relação a variação de dureza no aço ao longo de sua extensão, visando verificar a modificação das propriedades mecânicas com o processo de corrosão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável 304 utilizado foi retirado após 5 anos em operação na região dos sopradores da caldeira de recuperação de uma fábrica de papel e celulose para investigação das causas de corrosão e proposição de uma solução, com o intuito de evitar o avanço da

corrosão nas caldeiras de recuperação da fábrica. O aço inoxidável corresponde a um corrimão de guarda corpo proveniente do sétimo andar da fábrica de papel e celulose. É importante ressaltar que esse material recebe gases provenientes da queima do licor negro além da presença do vapor do condensado de vapor. A caracterização foi realizada na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF e Instituto Militar de Engenharia - IME.

## **2.1 Microscopia Confocal**

A técnica de microscopia Confocal é realizada por meio do microscópio de marca LEXT – Olympus 4000 e tem como objetivo realizar um escaneamento seriado para criar seções de 250 nm, permitindo a observação de pites presentes na amostra, além de conseguir observar o comportamento presente na camada de óxido formada na superfície do metal.

A espessura da camada de óxido formada para o aço foi medida com auxílio do software LEXT por meio de 10 micrografias em diferentes regiões da amostra com cinco medições em cada, a fim de se realizar uma média correspondente a espessura do aço ao longo de sua seção transversal.

## **2.2 Microscopia Eletrônica e de Varredura**

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados/UENF por meio do equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550. O objetivo da análise consiste em analisar com maiores detalhes a microestrutura presente na amostra do aço, compreender as mudanças morfológicas presentes no óxido e possíveis modificações causadas pelo ambiente. Uma forma de observar as fases do óxido formado é por meio de uma técnica elementar ao MEV chamada de elétrons retroespalhados. Este procedimento permite uma análise mais clara das diferentes formas de oxidação ou passivação do material.

## **2.3 Difração de Raios X**

A amostra de óxido de ferro referente a superfície da amostras de óxido de ferro referente ao aço inoxidável foi realizada com uma faixa de ângulo de difração  $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$  e velocidade de 0,025 graus/s com fonte de Co com voltagem de 40 kV e corrente de 45 mA. Os difratogramas foram plotados pelo software especializado e a identificação das fases foi realizada com auxílio do banco de dados do programa JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards).

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os aços inoxidáveis apresentam uma excelente resistência a corrosão em determinados meios, principalmente em meio básicos, devido a formação da película passivadora,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . No entanto, foi realizada uma análise macroestrutural, no qual foi observada a presença de apenas algumas regiões oxidadas. Sendo assim, a corrosão preferencial nessa localidade foi o que motivou o estudo desse material em questão.

Buscando compreender a área oxidada, foram obtidas micrografias ótica e confocal próximas ao local em sua área transversal visando detectar alguma modificação em sua estrutura. Como pode ser observado na figura 2, a região apresentada foi soldada sem adição de material por diferença de potencial e aquecimento localizado nas regiões de ligação. Com isso, o material sofreu mudança de microestrutura na região da solda. Como já é de conhecimento, após o processo de soldagem, a microestrutura irá apresentar basicamente três regiões: a zona de fusão (ZF), a zona de ligação (ZL) e a zona termicamente afetada (ZTA). A zona termicamente afetada é dividida em outras três regiões que consistem em crescimento de grão, refino de grão e região intercrítica.

Essa mudança de estrutura, em relação ao metal base que apresenta estrutura austenítica, é motivada devido ao maior calor inserido nessa região da solda aliado a um resfriamento mais rápido, provocando a mudança da fase ferrita  $\delta$  para ferrita acicular à medida que ocorre o resfriamento dessa região. Sendo assim, durante a dos aços inoxidáveis austeníticos ocorre é importante analisar a segregação dos materiais devido à presença de cromo e níquel. Durante o resfriamento rápido do metal, esses componentes tendem a se segregar formando diferentes fases nessas regiões. Sendo assim, para o aço inoxidável 304, que apresentam teores de níquel aproximadamente 8% Ni e de cromo a 18% Cr, no início as dendritas se solidificaram como ferrita e, posteriormente, com o resfriamento ocorre a transformação de ferrita + austenita. A formação dessas duas fases é motivada pela segregação do níquel, onde a ferrita apresentará um teor de cromo elevado e baixo teor de níquel e a austenita irá apresentar um teor elevado de níquel e baixo teor de cromo. (Inoue et al., 2001; Elmer, et al., 1989; Kamiya, et al., 1994; Lee et al., 2009)

Outro ponto de importante atenção para o estudo da morfologia e com relação à fase ferrítica que pode se apresentar como ferrita vermicular ou ferrita acicular. De acordo com Takalo et al. (1976), caso mais de 90% da ferrita delta possua morfologia acicular, esta pode ser considerada como acicular, entretanto se menos de 10% apresente morfologia acicular, a estrutura pode ser considerada ferrita vermicular. Para valores intermediários, a morfologia é considerada mista. Sendo assim, no caso do estudo presente pode-se observar, por meio das micrografias ótica e confocal ilustradas pela figura 3, que a microestrutura predominante presente é ferrita acicular.

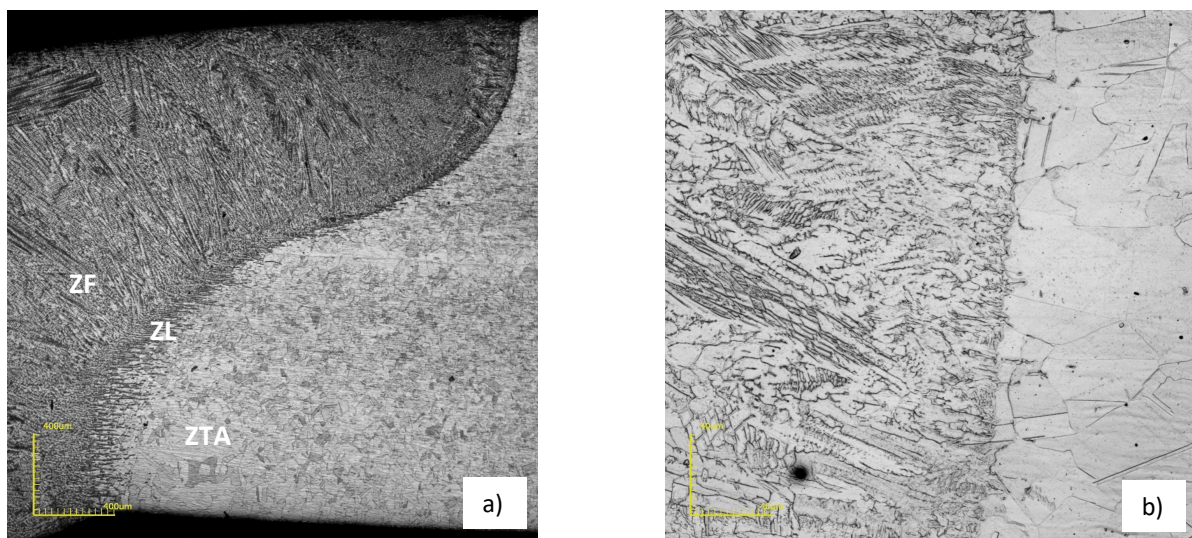


Figura 2: Micrografia confocal para a amostra na região de solda do aço inoxidável 304 com aumentos de: a) 108x e b) 1075x.

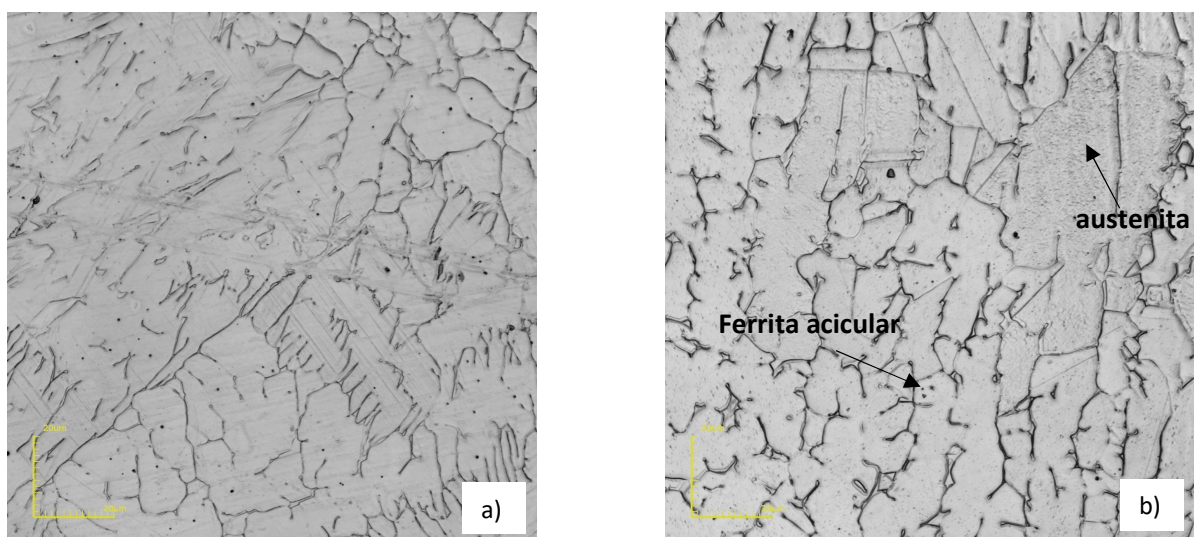


Figura 3: Micrografia confocal da região dentrítica no aço inoxidável 304 nos aumentos de: a) 1075x e b) 2136x.

Tendo em vista o processo de corrosão que ocorreu na superfície do aço 304 na região justaposta à solda denotando a forma de corrosão seletiva, é possível observar o óxido formado na região na figura 4. Além disso, também é possível notar a presença de deslizamentos dentro do grão austenítico. De acordo com Colpaert (2008), o aço austenítico deforma preferencialmente por deslizamento, porém somente em grãos que apresentam microestrutura favoráveis para ocasionar deformação em função de sua orientação em relação à aplicação da carga. Sendo assim, temos que a formação do óxido não só se deve somente à sensitização, como também de esforços mecânicos realizados pelo processamento do material.



Figura 5: Microscopia Confocal da Amostra de Aço Inoxidável 304 no aumento de 1075x.

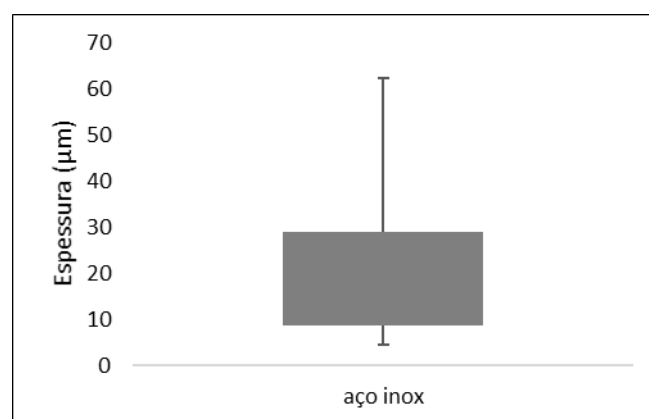


Figura 6: Taxa de distribuição dos Valores da espessura do Aço Inoxidável 304



Uma outra forma de se verificar o grau de corrosão do material é por meio da medição da espessura do óxido na região localizada. Sendo assim, a figura 6 descreve a variação da espessura na sua respectiva camada. Como é possível observar, o óxido apresentou uma espessura média de  $20,095 \pm 14,84 \mu\text{m}$ . Além disso é possível notar uma grande dispersão de valores que se deve também a fatores do ambiente como presença de cloretos, principalmente no licor negro, que acabam diluindo a camada passivadora e causando o aumento da taxa de corrosão de forma localizada.

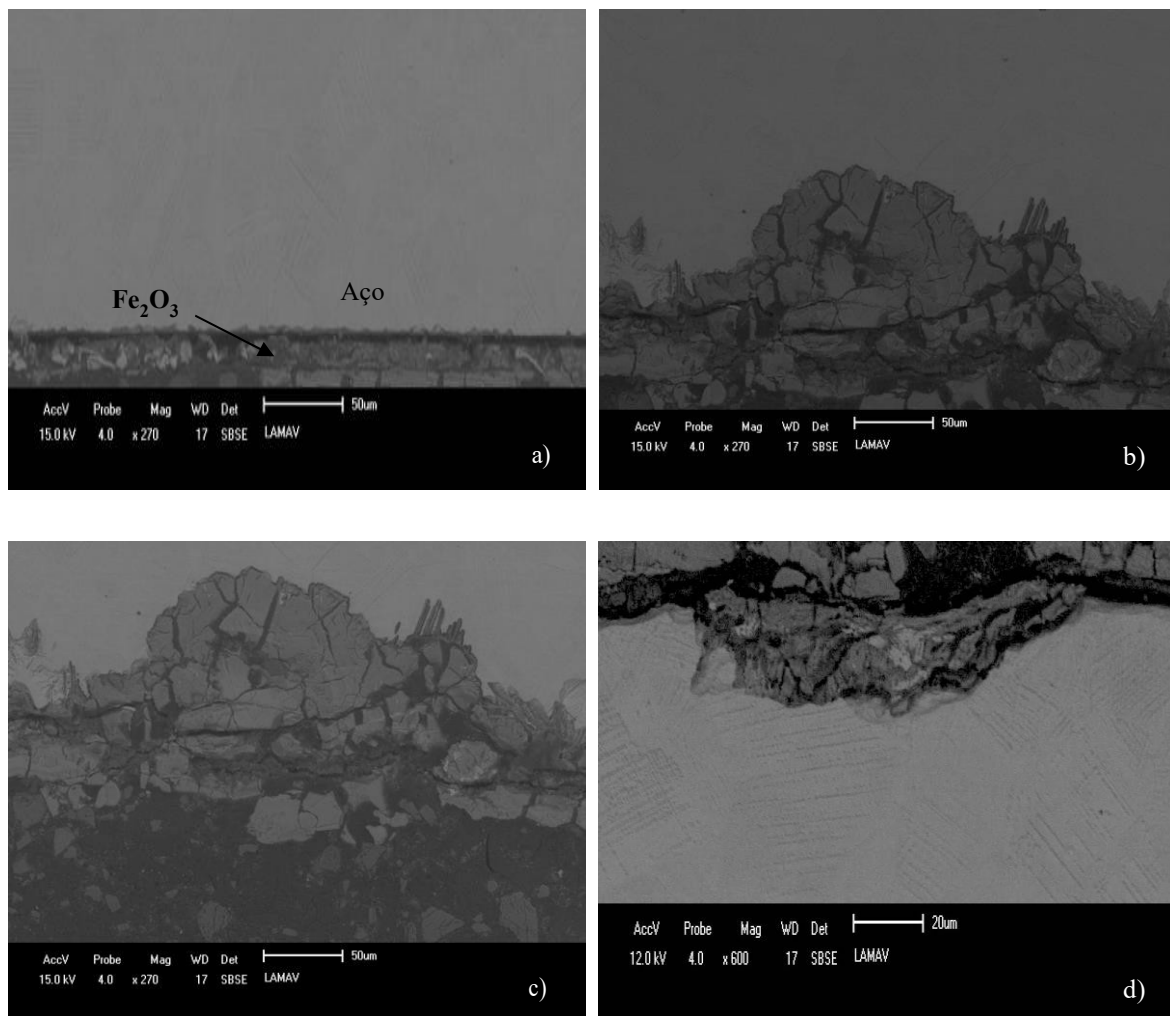


Figura 8: Micrografia eletrônica e de varredura em elétrons retroespalhados com as camadas dos óxidos de hematita de aço inoxidável 304 com aumentos de: a, b e c) 270x e d) 600x.

A partir do auxílio da microscopia eletrônica por elétrons retroespalhados, denotado pela figura 8, é possível perceber a presença de dois óxidos formados, um próximo ao aço e outro mais distante do aço com uma espessura maior. De acordo com Costa et al (2018), essas fases se devem ao fato de a mais próxima ao óxido ser responsável pela passivação do aço, correspondente à formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e a outra ser responsável pelo produto de corrosão,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , originada pelos fatores descritos acima como as heterogeneidades decorrentes da soldagem e dissolução de cloretos em algumas regiões. Essas regiões originadas pela dissolução de cloretos podem ser observadas pelas figuras 8 b e c, onde não há presença da camada de passivação, apenas os produtos de corrosão.

Um ponto importante que diferencia morfologicamente as duas camadas,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , é a presença de trincas, baixa aderência ao óxido e a própria espessura da camada que podem ser observadas no óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pela figura 8b. Costa et al. (2018), ainda cita que, entre as camadas do óxido não protetor, ainda há a presença de carbeto decorrentes de uma maior difusão do carbono com o aquecimento do aço durante o processo de soldagem. A presença de carbeto em maior concentração em algumas regiões faz com o que o aço se torne mais frágil nesses pontos, gerando concentradores de tensões (RESENDE, 2006).

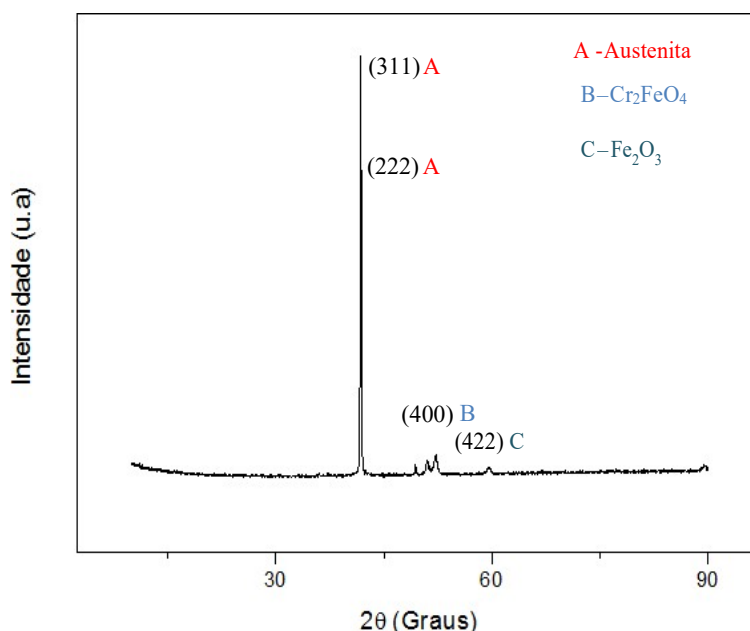


Figura 9: Difratograma de Raio X da amostra de Óxido de ferro cromo ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ).



O difratograma obtido para a amostra de cromita ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ) está representado na figura 9. Os índices foram identificados sendo eles (311), (222), (400) e (422) e os picos restantes são referentes a impurezas e alumínio do porta amostra. Eles são compatíveis com a ficha JCPDF (Powder Diffraction File) 034 – 0140, referente à cromita e revelam uma estrutura do tipo cúbica com parâmetro celular  $a = 8,379 \text{ \AA}$ . Pode-se perceber que os picos são estreitos e intensos indicando que a cromita apresenta alta cristalinidade. A cromita é um óxido que apresenta tanto estruturas referentes a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) quanto do óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). De acordo com Costa et al. (2018), os picos referentes ao (311) e (222) se referem tanto à fase austenítica do aço quanto ao composto cromita, sendo que as camadas exteriores são compostas principalmente por ferro e as camadas interiores principalmente por cromo. Isto revela que inicialmente, o aço inoxidável formou a camada passivadora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , porém, com a presença de cloretos, heterogeneidades provenientes do processo de soldagem e trabalho a frio identificado pelos deslizamentos observado pela figura 8, o aço sofreu oxidação para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3. CONCLUSÕES

- O tipo de corrosão observado no aço inoxidável 304 foi corrosão seletiva e por pites.
- A microestrutura observada por meio das micrografias confocal e demonstraram microestrutura austenítica na maior parte da sua amostra, modificando apenas a microestrutura na região da solda para uma microestrutura ferrítica acicular e austenítica.
- O ensaio de MEV realizado denotou uma camada porosa, com presença de trincas nas fases do óxido mais externas.
- Nas fases mais internas, foi possível observar a presença de fases mais aderentes e contínuas com a presença da fase passivadora,  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ .

**Abstract.** *Stainless steels are common in pulp and paper mills, especially in recovery boiler media. These are the main factors that can cause an acceleration in the corrosion of these metals like high pH, presence of chlorides and sulfides and high content of dissolved oxygen. Accidentally injected stainless steel in corrosion in alkaline media is also a high dissolved oxygen content, in addition to the presence of chlorides. Therefore, the present work has as characteristic the stainless steel 304 in recovery environment for the growth of the kinetics of fabrics. Optical, confocal, electronic and scanning (SEM), X-ray diffraction (XRD) and microhardness, not qualified as possible. education of a relative thickness of  $20.09 \pm 14.84 \mu\text{m}$  of oxide layer,. The type of corrosion by this steel was selective corrosion in the welding process.*

**Keywords.** Stainless steel, characterization, selective corrosion

### **Acknowledgements**

Agradeço a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro e ao Instituto Militar de Engenharia pela realização do trabalho.

### **REFERÊNCIAS**

- Colpaert, H., *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns*, (2008), 4ª edição, Ed. Edgard Blücher.
- Costa, G.C.C., Jacobson, N.S., Lukco, D., Hunter, G.W., Nakley, L., Radoman-Shaw, B.G., Harvey, R.P., “*Oxidation Behavior of Stainless Steels 304 and 316 under The Venus Atmospheric Surface Conditions*” (2018). Elsevier, vol. 132, p.260-271.
- Elmer, J.W.; Allen, S.M.; Eagar, T.W. “*Microstructural development during solidification of stainless steel alloys*” (1989). Metallurgical Transactions, v. 20A, n. 10, p. 2118-2131.
- Ferreira, D.J.O. “*Modelagem de Caldeira de Recuperação Química Kraft.*” (2013). Tese de Doutorado, São Paulo, SP, Brasil: Universidade de São Paulo.
- Gentil, V. *Corrosão*, 4ª Edição, Editora S.A., 2011.
- Inoue, H., Koseki, T., Fujii, M., Nishimoto, K. “*Formation mechanism of different ferrite morphologies and effect of ferrite morphology on cryogenic impact toughness and pitting corrosion resistance in austenitic stainless steel weld metals*” (2001). Quarterly Journal of the Japan Welding Society, v. 19, n. 1, p. 100-113.
- Kamiya, O.; Kumagai, K.; Futami, T. “*Effect of ferrite morphology on fracture mode of stainless steel weld metal*” (1994). Welding International, v. 8, n. 10, p. 798-803.
- Lee, D. J. et al. “*The dependence of crack properties on the Cr/Ni equivalent ratio in AISI 304L austenitic stainless steel weld metals*” (2009). Materials science and engineering, 513-514, p. 154-159.
- Lemos, G. V. B. Dias, V. W. Malfatti, C. F. Kwietniewski, C. E. F., “*Avaliação da Corrosão de um Aço Inoxidável Austenítico após Nitretação a Gás*” (2013). Perspectiva, Erechim, vol. 37, n° 138, p. 7-13.

- Pena, C. P., “*Reposição de espessura por soldagem em tubos de caldeira de recuperação e seu efeito nas propriedades mecânicas, metalúrgicas e de corrosão*” (2016). Dissertação de Mestrado: Belo Horizonte, MG, Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais.
- Resende, F.C.T., “*Oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439 em alta temperatura e relação da difusão do cromo e do oxigênio com o crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*” (2006). Dissertação de mestrado: Belo Horizonte, MG, Brasil: Universidade Estadual de Minas Gerais.
- Takalo, T.; Suutala, N.; Moision, T. “*Influence of ferrite content on its morphology in some austenitic weld metals*” (1976). Metallurgical Transactions, v. 7A, n. 10, p. 1591-1592.
- Vakkilainen, E., Kraft recovery boilers – Principles and practice: The Finnish Recovery Boiler (2005). Committee, Valopaino Oy, Helsinki, Finland. Chapter 10, ISBN 952-91-8603-7, 244 p.