

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica

Onidio Teixeira Pinto Júnior

CORROSÃO DA CARCAÇA METÁLICA DE
REGENERADORES TIPO COWPERS

Belo Horizonte, 2023

Onidio Teixeira Pinto Júnior

CORROSÃO DA CARCAÇA METÁLICA DE REGENERADORES TIPO COWPERS

Versão final

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: (Engenharia de manufaturas e materiais)

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte
2023

P659c Pinto Júnior, Onídio Teixeira.
Corrosão da carcaça metálica de regeneradores tipo cowpers
[recurso eletrônico] / Onídio Teixeira Pinto Júnior. - 2023.
1 recurso online (55 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 51-55.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Corrosão - Teses. 3. Enxofre -
Teses. 4. Combustíveis - Teses. 5. Altos-fornos - Teses. 6. Siderurgia -
Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Universidade Federal de
Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

*"CORROSÃO DA CARÇA METÁLICA DE
REGENERADORES TIPO COWPERS"*

ONÍDIO TEIXEIRA PINTO JÚNIOR

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (Orientadora – Departamento de Engenharia Química/UFMG), Dr. Leandro Rocha Lemos (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG) e Dra. Michelle Dias Alves Lage (Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Engenharia de Manufatura e Materiais**".

Dissertação aprovada no dia 9 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 17/05/2023, às 09:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Michelle Dias Alves Lage, Usuária Externa**, em 17/05/2023, às 16:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Rocha Lemos, Professor do Magistério Superior**, em 15/06/2023, às 13:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?

AGRADECIMENTOS

Dedico esta dissertação:

- A todos os profissionais que trabalham ou trabalharam comigo na área de altos-fornos e que, com dedicação, cooperaram para superar os desafios colocados à nossa frente.
- À Vanessa de Freitas Cunha Lins, minha orientadora que sempre insistiu que o profissional de corrosão precisa manter a mente aberta para entender cada situação e direcionar esforços para melhorar cada aplicação. Grande apoio nesta retomada de minha jornada acadêmica após mais de 20 anos imerso no segmento siderúrgico.
- Aos meus pais, meus maiores mestres e exemplos de comprometimento, humildade e honestidade.
- À toda minha família e esposa, Cristiane Gomes Pereira, parceira de todas as horas, também mais que amiga, sem você não teria prosseguido meus estudos e minha vida nesta fase pandêmica.
- À Deus por ter me concedido a graça de mais um tempo para viver, aprender, trabalhar, celebrar e ensinar.

“A três caminhos para o fracasso: não ensinar o que se sabe, não praticar o que se ensina e não perguntar o que se ignora.”

Beda – filósofo da idade média, por acaso também considerado santo.

De onde aprendi que o contrário também é válido como verdade:

“A três caminhos para o **sucesso**: **ensinar** o que se sabe, **praticar** o que se ensina e sempre **perguntar** o que se ignora.”

RESUMO

Esta dissertação propõe verificar e esclarecer os principais mecanismos de corrosão da carcaça metálica em regeneradores industriais tipo *cowpers*, amplamente utilizados na indústria siderúrgica, com base em um estudo de caso de duas iniciativas de investigação realizadas. Os mecanismos de corrosão nas partes superiores destes componentes, internamente, estão associados à formação de siderita (FeCO_3), ácido nítrico, fragilização por hidrogênio e enxofre, o que também favorece a corrosão sob tensão e a ocorrência de trincas. Diferentes mecanismos de corrosão podem estar associados nas partes inferiores dos regeneradores, e podem ser acelerados pela presença de condensado de gás de combustão e enxofre. Ações práticas foram propostas para a correta medição e controle das boas condições de operação dos regeneradores.

Palavras-chave: corrosão; regeneradores; enxofre; qualidade do gás combustível.

ABSTRACT

This dissertation proposes to verify and clarify the main mechanisms of corrosion of the metallic case in hot stoves (or just cowpers, type industrial regenerators), widely used in the ironmaking industry, based on a case study of two research initiatives carried out. The corrosion mechanisms in the upper parts of these components, internally, are associated with the formation of siderite (FeCO_3), nitric acid, hydrogen embrittlement and sulfur, which also favors stress corrosion and the occurrence of cracks. Different corrosion mechanisms can be associated in the lower parts of the regenerators and can be accelerated by the presence of flue gas condensate and sulfur. Practical actions were proposed for the correct measurement and control of the good operating conditions of the regenerators.

Keywords: corrosion; hot stoves; sulfur; fuel gas quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Visualização do regenerador tipo <i>cowper</i>	14
Figura 2 – Representação esquemática de um íon metálico	25
Figura 3 – Estrutura da dupla camada elétrica.....	26
Figura 4 –Influência da umidade relativa na corrosão atmosférica	27
Figura 5 – Fluxograma com as principais causas da fratura prematura de materiais sujeito à corrosão	29
Figura 6 – Curvas de McConomy modificadas.....	31
Figura 7 – Perda de espessura da carcaça metálica de um regenerador medida por ultrassom.....	34
Figura 8 – Medidas de espessura ultrassônicas	35
Figura 9 – Visualização macro e micrográfica dos produtos da oxidação da parte superior da carcaça metálica de um regenerador	36
Figura 10 –Resultados de espectroscopia dispersiva em energia dos produtos de oxidação típicos da parte interna da carcaça metálica dos regeneradores nas partes superiores	37
Figura 11 – Foto da carcaça externa da câmara de <i>checkers</i> e câmara de combustão para um regenerador com câmara de combustão externa.....	39
FIGURA 12 - Mecanismo de corrosão por pite do aço por sulfeto de hidrogênio	40
FIGURA 13 - Foto da interligação entre a câmara de combustão e o domo.....	42
FIGURA 14 - Ocorrências típicas de trinca na carcaça metálica de regeneradores causada por CST	44
Figura 15 — Mecanismo de formação de SCC após a remoção da siderita (FeCO_3) e formação do pite.....	45
Figura 16 - Visualização do perfil de temperatura na câmara de combustão para um regenerador e concentrações de NO_x	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições operacionais de um regenerador	15
Tabela 2 – Custos totais com a corrosão em diferentes países	18
Tabela 3 – Mecanismos causadores de falhas em plantas industriais.....	23
Tabela 4 – Ações de controle para conservação da carcaça metálica de regeneradores já construídos.....	47

LISTA DE NOTAÇÕES

Letras Gregas

α Coeficiente de dilatação linear de um dado material.

LISTA DE APÊNDICES

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	133
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Regeneradores tipo cowpers	13
2.2 A corrosão de materiais metálicos	16
2.3 Falhas em plantas industriais, formas e mecanismos de corrosão	22
2.4 Corrosão atmosférica industrial.....	26
2.5 Corrosão sob tensão	27
2.6 Mecanismo da fragilização pelo hidrogênio	28
2.7 Fadiga térmica.....	29
2.8 Sulfetação.....	31
2.9 Corrosão em altas temperaturas.....	32
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	33
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 - Medições por ultrassom	33
4.2 Retirada de amostras e análise de energia dispersiva.....	35
5 - MITIGAÇÃO DA CORROSÃO EM REGENERADORES	46
6 - CONCLUSÕES	49
7- REFERÊNCIAS	50

1 – INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica brasileira tem evoluído rapidamente em seus resultados operacionais utilizando tecnologia e conhecimento técnico-científico aplicados para superar os desafios não tão recentes de competitividade, excesso de capacidade, redução de custos e questões ambientais, sendo este último bem contextualizado por FERNANDES (2022), como eficiência energética e emissões de gases de efeito estufa. Dentro dessas plantas industriais, em altos-fornos, os regeneradores tipo *cowpers* têm um ciclo de vida útil entre 30 e 40 anos e têm um importante papel operacional e financeiro para o bom funcionamento desses reatores.

O entendimento dos principais mecanismos de corrosão da carcaça metálica dos regeneradores tipo *cowpers* é de suma importância para que engenheiros e técnicos de operação/ manutenção possam monitorar periodicamente estes componentes, definir as melhores estratégias de conservação e uso destes equipamentos, de forma a se evitar falhas ou interrupções prolongadas e antecipadas de produção para reformas que tenham impacto relevante no plano diretor das empresas do segmento siderúrgico.

Como os poucos trabalhos relacionados a este tipo de regeneradores têm focado principalmente em refratários ou mecanismos de corrosão sob tensão (SCHAUBSCHAUBSCHAUB, E.; MUNZER *et alii*, 2013; KASSAS, H. E.; SNETHLAGE, C. *et alii*, 2017; e KANEMISTU, H.; YAMAMOTO, K. *et alii*, 2022), o objetivo desta dissertação é um estudo de caso com base em duas iniciativas de avaliação da carcaça metálica de regeneradores: 1) uma medição por ultrassonografia e, 2) análise de amostras de uma carcaça metálica de um regenerador tipo *cowper* com 26 anos em serviço, com relevante perda de espessura e correlacioná-la aos mecanismos de corrosão da carcaça metálica e às condições de processo e falhas comumente encontradas nestes equipamentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REGENERADORES TIPO COWPERS

Os regeneradores tipo *cowpers*, que, a partir deste ponto, serão referidos somente como regeneradores, são equipamentos largamente utilizados para o aquecimento do ar utilizado em altos-fornos, frequentemente chegando a temperaturas entre 1.150 e 1.200 °C de ar de sopro. Para desempenhar sua função, os regeneradores trabalham

tanto como vaso de pressão quanto trocadores de calor em ciclos alternados de dois estágios: o primeiro estágio normalmente denominado em sopro ou simplesmente “ao ar” e o segundo estágio normalmente denominado em aquecimento ou simplesmente “ao gás”. Cada regenerador (Fig. 1) é formado por uma carcaça metálica, normalmente de aço estrutural, materiais refratários e um conjunto de válvulas e juntas especiais, com a função de facilitar a troca de calor num sistema de baixa pressão (normalmente entre 3 e 5 bar, pressão manométrica).

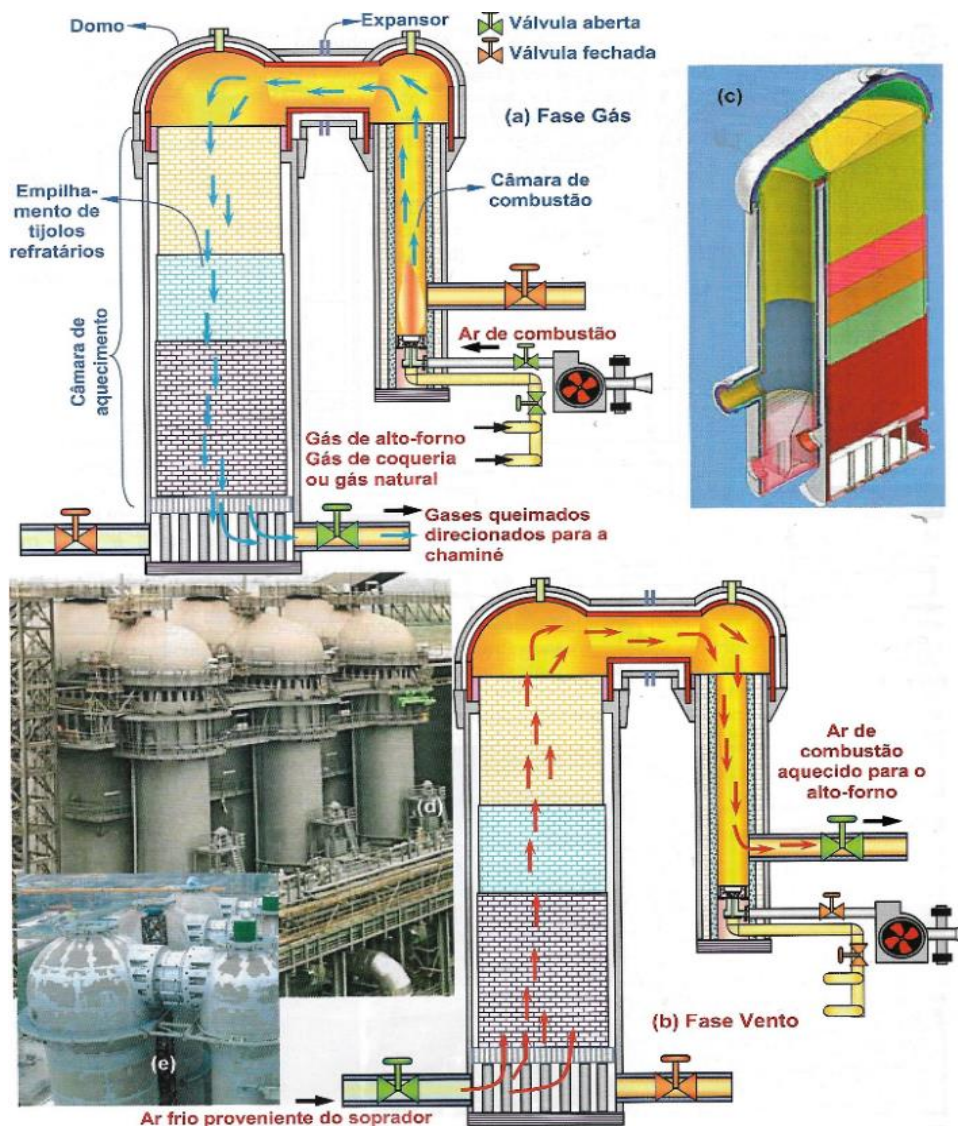


Figura 1 – Visualização do regenerador tipo *cowper* com câmara de combustão externa em duas etapas de operação: a) ciclo ao gás ou aquecimento, b) ciclo ao vento ou sopro, c) outra opção para o domo. Fonte: RIZZO, 2009.

Como pode ser visualizado na Fig.1, um queimador, que pode ser do tipo cerâmico ou metálico, faz a combustão de uma mistura de gases de alto-forno, coqueria ou gás natural com ar na câmara de combustão. Em seguida, os gases de combustão transferem energia e aquecem o empilhamento da câmara de *checkers* (tijolos refratários cujo empilhamento apresenta um grande número de dutos de menor diâmetro para maximização da área de troca térmica), antes de saírem pelo canal de fumaça. No ciclo ao ar, a combustão é interrompida, o canal de fumaça também é fechado e, em seguida, é aberta a alimentação do ar de sopro que é aquecido pela câmara de *checkers* já aquecida previamente, sendo direcionado para a alimentação do alto-forno.

Em geral um alto-forno tem uma configuração com três a quatro regeneradores, que trabalham em alternância nestes ciclos ao gás/ao sopro, produzindo uma repetitividade de oscilações térmicas e mecânicas em todo o conjunto durante a vida útil do equipamento (RIZZO, 2009 e MOURÃO *et alii*, 2007).

Composições típicas dos gases de combustão e principais parâmetros de operação dos regeneradores podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições operacionais típicas de um regenerador e composição dos gases de combustão, adaptado de (HERVÉ, 2018).

	Unidade	23%O ₂
Análise do gás de combustão		
CO ₂	%Vol.	25,4
N ₂	%Vol.	64,8
O ₂	%Vol.	0,7
H ₂ O (como vapor)	%Vol.	9,1
Temperatura de chama	°C	1469
Vazão de gás de combustão	kNm ³ /h	28,4
Vazão de ar + O ₂	kNm ³ /h	13,2
Enriquecimento de O ₂	%	3,0
Entrada de energia/ ciclo	MWh	31,5
Potencia	MW	19
Tempo de ciclo ao gás	Minutos	99,6

2.2 CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

A corrosão tem sua importância baseada principalmente nos seguintes aspectos: econômicos, segurança e de conservação. Para reduzir o impacto econômico da corrosão, os engenheiros de corrosão, com o apoio de cientistas de corrosão, procuram reduzir as perdas materiais deste processo e suas consequências econômicas que resultam da corrosão de tubulações, tanques, componentes metálicos de máquinas, navios, pontes, estruturas marítimas, e assim por diante.

A corrosão pode comprometer a segurança do equipamento operacional ao causar falhas (com consequências catastróficas) de, por exemplo, vasos de pressão, caldeiras, recipientes metálicos para produtos químicos tóxicos, pás e rotores de turbinas, pontes, componentes de aviões, e mecanismos de direção automotivos.

A segurança é um aspecto crítico a ser levado em consideração em qualquer projeto de equipamentos em vários segmentos da indústria, como no caso de equipamentos ou componentes de reatores siderúrgicos.

A perda de metal por corrosão é um desperdício não apenas do metal, mas também da energia, da água e do esforço humano que foi usado para produzir e fabricar as estruturas metálicas em primeiro lugar. Além disso, a reconstrução de equipamentos corroídos exige um investimento adicional de todos esses recursos - metal, energia, água e capital humano.

Segundo UHLIG, 1992, as perdas econômicas são divididas em (1) custos diretos e (2) custos indiretos. Os custos diretos podem ainda ser classificados em preventivos (Cdp's) e corretivos (Cdc's).

Os Custos Diretos Preventivos (Cdp's) são atribuídos aos dispêndios com a prevenção da corrosão pela adoção de materiais mais resistentes à corrosão em vez de aço carbono que muitas vezes pode apresentar propriedades mecânicas adequadas, mas sem uma resistência a corrosão suficiente, tais como os aços inoxidáveis ou ligas de alumínio, e pelo emprego de proteção superficial, como pintura ou revestimentos metálicos como galvanização ou niquelagem do aço, e também pode-se citar a adição de inibidores de corrosão ao meio corrosivo, e desumidificação de salas de armazenamento para equipamentos metálicos.

Os custos diretos corretivos (Cdc's) incluem os custos de substituição de estruturas e máquinas corroídas ou seus componentes, tais como tubos condensadores, silenciadores, tubulações e componentes metálicos de telhados, incluindo a mão-de-obra necessária ao seu reparo.

Outros exemplos são (a) repintura de estruturas onde a prevenção de ferrugem é o objetivo principal e (b) os custos de capital aliado a manutenção de sistemas de proteção catódica para dutos subterrâneos. Tamanhos consideráveis de perdas diretas são ilustradas pela necessidade de substituir vários milhões de tanques de água quente e caldeiras - todos os anos devido a falhas por corrosão.

O fator econômico é um motivador muito importante para grande parte da pesquisa atual em corrosão.

Foi feita uma atualização dos resultados do estudo original de 1978 sobre custos da corrosão, *Economic Effects of Metallic Corrosion*, nos Estados Unidos. O estudo foi realizado pelos laboratórios Battelle Columbus e pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST). O trabalho original, foi baseado em um modelo elaborado por mais de 130 setores econômicos, onde a corrosão metálica custava, em 1975, US\$ 82 bilhões, ou 4,9% de seu produto interno bruto (PIB) e foi considerado que 60% desse custo não poderia ser evitado e os outros 40% (US\$ 33 bilhões) foram incorridos pelo não uso das melhores práticas conhecidas, sendo denominados como "custos evitáveis", ou seja, custos por más práticas de proteção contra a corrosão. Nas últimas décadas, o crescimento econômico e a inflação de preços nos Estados Unidos aumentaram e um aumento de mais de quatro vezes do PIB deste país. Se nada mais tivesse mudado, os custos de corrosão teriam aumentado para quase US\$ 350 bilhões anualmente, dos quais US\$ 139 bilhões seriam evitáveis (AL´KIM QUIMICOS DO BRASIL, 2020).

FRAUCHES SANTOS, 2014 comparou diversos estudos disponíveis sobre gastos com corrosão em 9 países realizados entre 1979 e 2009 e estão reproduzidos na Tabela 2, com a indicação do custo total da corrosão expressado em dólares americanos do valor do ano de estudo. Para os casos em que foi possível, foi incluído o percentual do Produto Nacional Bruto (PNB) para o ano em que se realizou o estudo (FRAUCHES SANTOS, 2014).

Tabela 2 – Custos totais com a corrosão em diferentes países, expresso em dólares americanos (FRAUCHES SANTOS, 2014).

ANO	PAÍS	EM MILHÕES U\$	EM % DE PNB
1979	EUA	5.500	-
1990-91	INDIA	320	-
1994	SUÉCIA	58 a 77	-
1995	FINLÂNDIA	47 a 62	0,58 a 0,77
1998-99	RFA	6000	3.0
1999	URSS	6700	2.0
1999	GRÃ BRETANHA	3.200	3.5
2003	AUSTRÁLIA	550	1.5 A 3.0
2004	URSS	18.850	4.1
2005	EUA	70.000	4.2
2006-2007	JAPÃO	9.200	1.8

Pode-se notar da Tabela 2 que para vários países que tiveram dados disponíveis, o custo da corrosão representa aproximadamente entre 2 e 4% do PNB. Não existem muitos dados sobre como se repartem estes custos. O estudo realizado na Grã-Bretanha, conhecido como informe Hoar, apurou que para este país os custos devidos à corrosão suportados por alguns setores industriais, podem-se desmembrar do seguinte modo: transportes (26%), setor naval (21%), indústria da construção (18%), petróleo e química (13%), entre outros. Muitos estudos efetuados têm assinalado que entre 20 e 25% do custo total da corrosão poderia ser evitado, mediante uma melhor aplicação das diferentes técnicas anticorrosão existentes, e com uma maior tomada de consciência dos riscos que implica a corrosão.

Apesar de não terem sido encontrados estudos extensivos deste tipo para a realidade brasileira, tem-se as seguintes referências:

- Segundo a empresa Nexa, em 2019, o Brasil teve um gasto equivalente a 4% do PIB – produto interno bruto (R\$ 290 bilhões) com manutenção da corrosão (revista *In the mine*). A Nexa estima ainda que poderia ser economizado cerca de 25% deste

valor do PIB brasileiro, com a utilização de técnicas de proteção contra corrosão, o que corresponde a R\$ 72 bilhões deste mesmo ano.

- A Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) estimou que a corrosão seja responsável por um custo anual de 3 % do PIB de 2018 aproximadamente R\$ 280 Bilhões, relacionado esse percentual ao estudo norte americano. Segundo a mesma instituição: “se as medidas de proteção contra corrosão fossem devidamente aplicadas, depois de deduzidos seus custos de aplicação, a economia poderia ser de pelo menos R\$ 112 Bilhões” (AL´KIM QUIMICOS DO BRASIL, 2022).

- No ano de 2015, estimou-se que, no Brasil, o custo anual com a corrosão represente 4% do PIB (INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, IZA, 2016).

As perdas ou custos indiretos (Cin) são mais difíceis de serem avaliados, mas um breve levantamento destes custos obriga a concluir que eles acrescentam vários bilhões de dólares ao dos custos diretos já referenciados. Exemplos de custos indiretos são os seguintes:

1. Paradas de equipamentos e unidades industriais. A substituição de um tubo corroído em uma refinaria de óleo pode custar algumas centenas de dólares, mas o desligamento da unidade enquanto os reparos estão em andamento pode custar US\$ 50.000 ou mais por hora em produção perdida. Da mesma forma, a substituição de tubos de caldeira ou de condensador corroídos em uma grande usina de energia pode exigir US\$ 1.000.000 ou mais por dia para energia adquirida de sistemas elétricos interconectados para abastecer os clientes enquanto a caldeira estiver em reparo. Perdas deste tipo custam às empresas de eletricidade só nos Estados Unidos dezenas de milhões de dólares anualmente.

2. Perda do produto. Perdas de petróleo, gás ou água ocorrem através de uma tubulação, sistema de tubulações ou um casco de navio corroídos - até que os reparos sejam feitos. O anticongelante pode ser perdido através de um radiador automotivo corroído; ou o vazamento de gás de um tubo corroído pode entrar na tubulação do subsolo de um edifício, causando uma explosão.

3. Perda de eficiência. A perda de eficiência pode ocorrer por causa da diminuição da transferência de calor através de produtos de corrosão acumulados, ou por causa do entupimento de tubos por ferrugem, o que requer uma maior capacidade de

bombeamento. Um outro exemplo é fornecido por motores de combustão de automóveis onde anéis de pistão e paredes de cilindros são continuamente corroídos por gases de combustão e condensado, acarretando perda de dimensões destes componentes críticos e o consumo excessivo de gasolina ou óleo. Os processos de corrosão podem impor limites às eficiências de energia em sistemas de conversão, representando perdas que podem chegar a bilhões de dólares.

No caso dos regeneradores, equipamentos em final de vida útil e com restrições de operação, sobretudo na temperatura de ar quente para os altos-fornos, podem representar milhões de dólares em consumo a mais de redutor ou perda de produtividade.

4. Contaminação do produto. Uma pequena quantidade de tubulação de cobre ou de equipamentos de latão com uma ligeira corrosão pode danificar um lote inteiro de sabão. Os sais de cobre aceleram o ranço de sabões e encurtam o tempo em que podem ser armazenados antes do uso. Vestígios de metais podem alterar de forma semelhante a cor dos corantes. Equipamentos à base de chumbo não são permitidos no preparo de alimentos e bebidas por causa de suas propriedades tóxicas causadas por quantidades muito pequenas de sais de chumbo. O órgão regulamentador dos Estados unidos (*U.S. Bureau of Food and Drugs*), por exemplo, não permite mais do que 1 ppb de chumbo em água potável engarrafada (ASM INTERNATIONAL, CORROSION: UNDERSTANDING THE BASIC, 2011).

Outra forma de contaminação é a perda de alimentos por metal corroído de contêineres. Uma fábrica de conservas de frutas e legumes perdeu em uma única vez mais de 1 milhão de dólares em um ano antes que os fatores metalúrgicos que causaram a corrosão localizada fossem analisados e remediados. Outra empresa, utilizando tampas metálicas em frascos de vidro para alimentos, perdeu meio milhão de dólares em um ano porque as tampas perfuradas permitiram a contaminação bacteriana de seu conteúdo (ASM INTERNATIONAL, CORROSION: UNDERSTANDING THE BASIC, 2011).

5. Superdimensionamento. O superdimensionamento é comum no projeto de vasos reservatórios de reagentes, caldeiras, regeneradores, tubos condensadores, óleo - hastes de bombeamento de poços, oleodutos e gasodutos a alta pressão, tanques de água e estruturas marítimas. Estes equipamentos são frequentemente projetados

muitas vezes com dimensões muito maiores do que o necessário para as pressões normais de operação ou o que as tensões aplicadas exigiriam a fim de garantir uma vida útil razoável.

Importante delimitar as premissas de utilização destes equipamentos, quer seja pela qualidade dos insumos utilizados ou pela agressividade dos parâmetros e condições de operação ou do meio em que serão utilizados.

Com conhecimento adequado da corrosão, estimativas mais confiáveis da vida útil destes equipamentos poderão ser realizadas, e o projeto poderá ser simplificado em termos de materiais e trabalho.

O Custo Total (C_{tot}) da corrosão é, portanto, a soma dos custos acima, ou seja:

$$C_{tot} = C_{dc} + C_{dp} + C_{in} \quad (1)$$

Os custos totais da corrosão podem ser diminuídos pela adoção de medidas preventivas de corrosão, o que implica um aumento nos Custos Diretos Preventivos (C_{dp}'s). Estas medidas também têm reflexos positivos sobre os outros dois tipos de custos (C_{dc} e C_{in}), diminuindo-os de forma a resultar, no final, numa redução do valor de C_{tot} (UHLIG, 1992). A corrosão tem sido definida de forma bastante variada sendo, muitas vezes, focado apenas um aspecto do fenômeno. Segundo GRUNDIG (1994), a corrosão pode ser definida como a destruição ou a inutilização para uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra. Nesta definição, o conceito de corrosão é estendido a outros materiais além dos metais, como plásticos, asfalto, concreto e materiais cerâmicos.

Com outra abordagem, REVIE e UHLIG (2008) definem a corrosão como o ataque destrutivo de um metal por produtos químicos ou eletroquímicos, sendo, portanto, uma reação com seu ambiente. Deterioração por causas físicas não é chamada de corrosão, mas é descrito como erosão, descamação (*galling*) ou desgaste.

Os materiais não metálicos não foram incluídos na definição de corrosão de REVIE e UHLIG (2008). Mas plásticos podem inchar ou rachar, a madeira pode rachar ou entrar em decomposição, o granito pode sofrer erosão e o cimento Portland pode lixiviar, mas o termo corrosão, é restrito ao ataque químico de metais. A corrosão de materiais não metálicos é denominada, geralmente, degradação.

McCAFFERTY (2010) define a corrosão como “a degradação de um metal por seu ambiente” e será a definição a ser utilizada nesta dissertação. A palavra "ferrugem" se aplica à corrosão do ferro e do aço carbono. A ferrugem é um óxido hidratado que aparece na cor vermelho ou marrom escuro. Assim, o aço enferruja (e sofre corrosão), mas os metais não ferrosos, como alumínio, cobre e zinco, corroem e seus compostos não são denominados como ferrugem.

2.3 FALHAS EM PLANTAS INDUSTRIAIS, FORMAS E MECANISMOS DE CORROSÃO

Dentro dos problemas de falhas em plantas industriais FERRANTE (1996) estimou que cerca de um terço estão diretamente relacionadas a processos de corrosão diretos, 7% devido a corrosão em alta temperatura e 6% relacionados a corrosão sob tensão, fadiga e fragilização por hidrogênio, conforme pode ser observado na tabela 3.

Conforme propõe GENTIL (1996) os tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou a forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo:

- a) a morfologia – generalizada, por placas, alveolar, por pite, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular), filiforme, por esfoliação, gráficas, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio (com exceção da corrosão uniforme ou generalizada, as demais são localizadas);
- b) suas causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas, em torno do cordão de solda, seletiva, por empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- c) fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- d) o meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc.
- e) a localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular etc.

Tabela 3 – Mecanismos causadores de falhas em plantas industriais (FERRANTE, 1996).

Mecanismo	%
Corrosão	29
Fadiga	25
Fratura frágil	16
Sobrecarga	11
Corrosão em alta temperatura	7
Corrosão sob tensão/fadiga combinada com corrosão/fragilização por hidrogênio	6
Fluência	3
Desgaste, abrasão e erosão	3

A caracterização da forma de corrosão, conforme GENTIL (1996), auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. São apresentadas a seguir as características fundamentais das diferentes formas de corrosão para o caso estudado:

- Uniforme ou generalizada;
- por pite.

A corrosão uniforme constitui-se num ataque uniforme do material, em que a superfície corrói em toda a sua extensão, sem áreas preferenciais de ataque. Pode ser expressa em termos de perda de massa por unidade de área exposta do metal.

Na corrosão localizada, o ataque se estabelece em áreas preferenciais ou pontos discretos. As formas localizadas de ataque são as mais prejudiciais aos equipamentos, pois, embora se tenha menor perda de massa, elas podem levar a perfurações profundas ou mesmo à fratura do metal, comprometendo o desempenho do equipamento, bem como a segurança de funcionamento (GENTIL, 1996).

O mecanismo mais comum da corrosão é eletroquímico. EVANS (1994), estudando as reações eletroquímicas, apresenta um conceito bastante operacional para a sua definição. Segundo o autor, uma reação é considerada eletroquímica se estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. Dessa forma, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica ocorre esta passagem

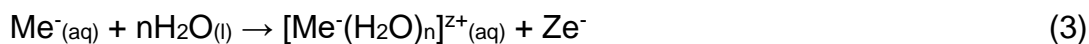
de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica em sua natureza. Como a superfície metálica está sempre presente na corrosão de um metal, as reações básicas responsáveis por ela são eletroquímicas. A exposição feita por EVANS (1994) acerca das reações eletroquímicas revelou-se bastante profícua para o estudo desenvolvido neste trabalho, e norteará a explicitação dessas reações.

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de um eletrólito líquido, normalmente aquoso. Assim, a corrosão representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e uma outra de natureza catódica.

Segundo EVANS (1994), a dissolução de um metal que é normalmente representada como:



Poderia ser reescrita de uma outra forma:



A razão desta segunda representação segundo EVANS (1994) deve-se ao fato de as moléculas de água serem polares, isto é, apresentarem o centro de gravidade das cargas positivas distinto das cargas negativas. Dessa forma, as moléculas de água acabam sendo agregadas ao íon metálico pela ação das forças do campo eletrostático por ele criado quando da passagem do metal para a solução. Um íon, portanto, é um agregado do metal, despojado dos seus elétrons de valência e de certo número de moléculas de água, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.

A rigor, a configuração verdadeira de um íon é espacial, sendo do tipo tetraédrico, quando $n = 4$, e do tipo octaédrico, quando $n = 6$. As moléculas de água que participam do íon formam a bainha de solvatação primária e cada molécula constitui um ligante. Qualquer que seja a constituição da bainha de solvatação primária, a sua função é a de proteger as moléculas de água ou íons vizinhos do intenso campo elétrico produzido pelo íon metálico e, além disso, prover ao próprio íon um entorno eletrônico o mais semelhante possível àquele existente na superfície do metal.

Quando um metal é imerso numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação abaixo (EVANS, 1994):

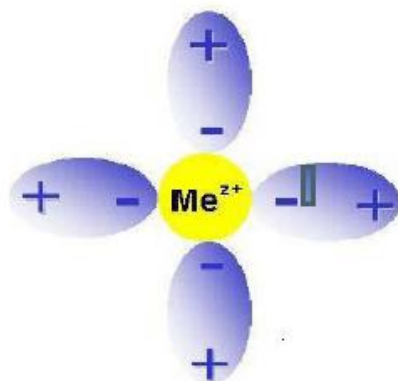
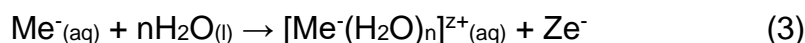


Figura 2 - Representação esquemática de um íon metálico. Os componentes ovais representam as moléculas polares de água. Fonte: EVANS, 1994.

Com a formação de íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal, estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução. Os íons, que são carregados positivamente, tendem a ficar retidos na vizinhança da interface metal/solução. Após um tempo relativamente curto, estabelece-se uma situação de equilíbrio, ou estado estacionário, caracterizado pela formação de uma dupla camada elétrica.

Conforme observa EVANS (1994), a configuração da dupla camada de Helmholtz assemelha-se a um condensador elétrico, havendo uma camada difusa, conhecida como Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrometro ($1\mu\text{m}$). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que constitui a região em que os íons não solvatados ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno, conforme Figura 3. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores como o grau de agitação da solução, e que outros íons, além de $\text{Me}^{\text{z}+}$, estão presentes e em que quantidade, entre outros. Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo.

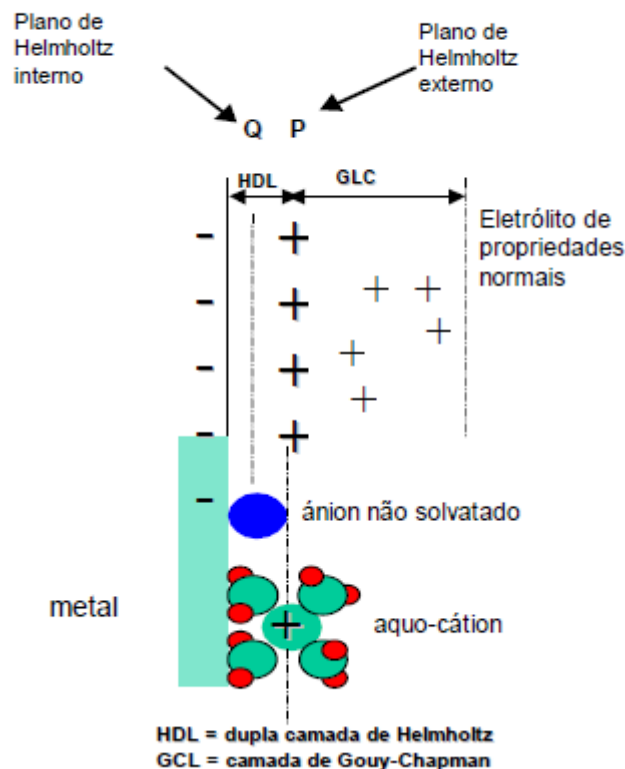


Figura 3 - Estrutura da dupla camada elétrica. Fonte: EVANS, 1994.

2.4 CORROSÃO ATMOSFÉRICA INDUSTRIAL

A corrosão atmosférica pode ser definida geralmente como um processo eletroquímico por meio do qual um metal ou ligas metálicas se deterioram quando submetidos à ação do ambiente. É considerada uma das formas de ataque mais desastrosas sob o ponto de vista econômico, podendo proporcionar prejuízos maiores que os decorrentes de outras formas de corrosão.

Segundo MONEY (1992), a agressividade do ambiente é indicada pela designação de tipo de ambiente como rural, urbano, industrial ou marinho, ou ainda uma combinação destes. A atmosfera industrial é a que tem proximidade a complexos industriais e, em geral, apresentam a presença de dióxido de enxofre SO_2 , outros óxidos de enxofre (SO_x), cloretos, fosfatos, nitratos, outros óxidos de nitrogênio (NO_x), ou ainda outras emissões industriais específicas, que dependendo do ramo de atividade, podem derivar sobretudo da combustão de gases industriais e ainda de derivados mais pesados de hidrocarbonetos, entre outros. Estas emissões se combinam com a precipitação da umidade para formar um eletrólito.

Segundo KUCERA *et alii*, 1987, a superfície do metal pode ser umedecida se sais higroscópicos, depositados ou formados pela corrosão absorverem água da atmosfera. Tal absorção ocorre acima de uma certa umidade relativa do ar, umidade relativa crítica, cujo valor depende da natureza dos contaminantes sobre a superfície do metal. Normalmente, a corrosão aumenta quando a umidade relativa excede o valor para o qual o sal começa a absorver água e se dissolver. Esta umidade relativa crítica corresponde à pressão de vapor sobre uma solução saturada do sal presente. A figura 4 mostra o efeito da umidade relativa crítica sobre as taxas de corrosão do aço. Pode ser observado que para o aço a umidade relativa crítica é de 60%.

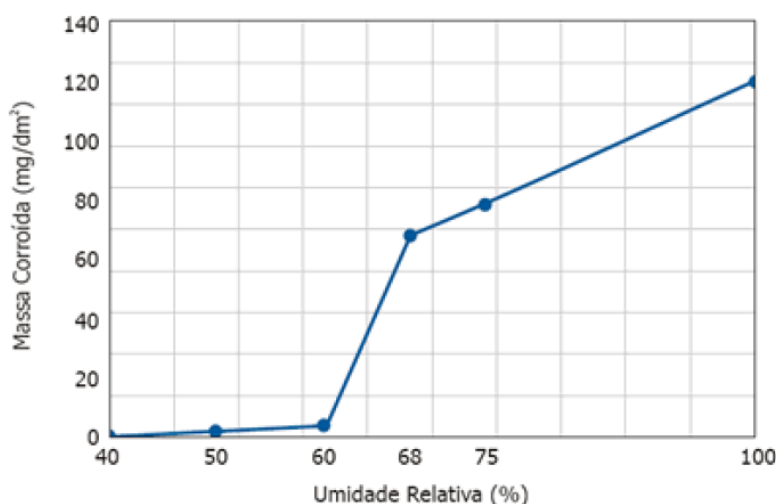


Figura 4 - Influência da umidade relativa no processo de corrosão atmosférica. (FONTE: PANNONI, 2005)

2.5 CORROSÃO SOB TENSÃO

O fenômeno de corrosão sob tensão – CST (em inglês, *Stress Corrosion Cracking - SCC*) corresponde a falha em serviço de materiais de engenharia que ocorre pela lenta propagação de trincas induzidas pelo ambiente. A propagação da trinca observada é o resultado da ação combinada e sinérgica de tensões mecânicas e reações corrosivas. O termo sinérgico é usado para descrever tal processo uma vez que a propagação da trinca resulta de uma ação combinada de forças mecânicas e químicas, observando-se que estes mesmos fatores atuando independentemente ou alternadamente não propiciam a propagação de trinca com a mesma intensidade. (CRAMER, COVINO, 2003 e BALESTTEROS, 2009).

As tensões necessárias para causar corrosão sob tensão são geralmente inferiores ao limite de escoamento e são de natureza trativa. A origem das tensões aplicadas pode ser externa, porém tensões residuais são as causas mais frequentes de corrosão sob tensão.

Normalmente o carregamento estático é considerado responsável pela corrosão sob tensão, enquanto a propagação de trincas induzidas por fatores ambientais devido ao carregamento cíclico é definida como corrosão sob fadiga. A fronteira entre esses dois tipos de corrosão é vaga e a corrosão sob fadiga muitas vezes é estudada em conjunto com a corrosão sob tensão (CRAMER, COVINO, 2003).

2.6 MECANISMO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Este modelo acontece quando existem átomos de hidrogênio em solução sólida na estrutura cristalina do material. O hidrogênio atômico H, devido ao seu baixo volume, se difunde com facilidade no metal, enquanto o restante se combina e evolui como hidrogênio molecular H₂. A ocorrência deste fenômeno está condicionada a presença de fontes de hidrogênio. Uma destas fontes é a reação catódica de redução dos íons de hidrogênio, que ocorre em meios desaerados. Os átomos de hidrogênio tendem a se difundir para locais de maior concentração de tensões, como a ponta da trinca, interagindo com o material (BALESTTEROS *et alii*, 2009 e FERREIRA, 2003). O hidrogênio atômico se recombina como gás hidrogênio dentro do metal, produzindo tensões e trincas. Em alta temperatura, o hidrogênio pode reagir com o carbono do aço produzindo gás metano dentro do metal.

A Figura 5 apresenta um fluxograma com as principais causas da fratura prematura de materiais sujeitos ao fenômeno da corrosão, incluindo corrosão sob tensão e a fragilização por hidrogênio.

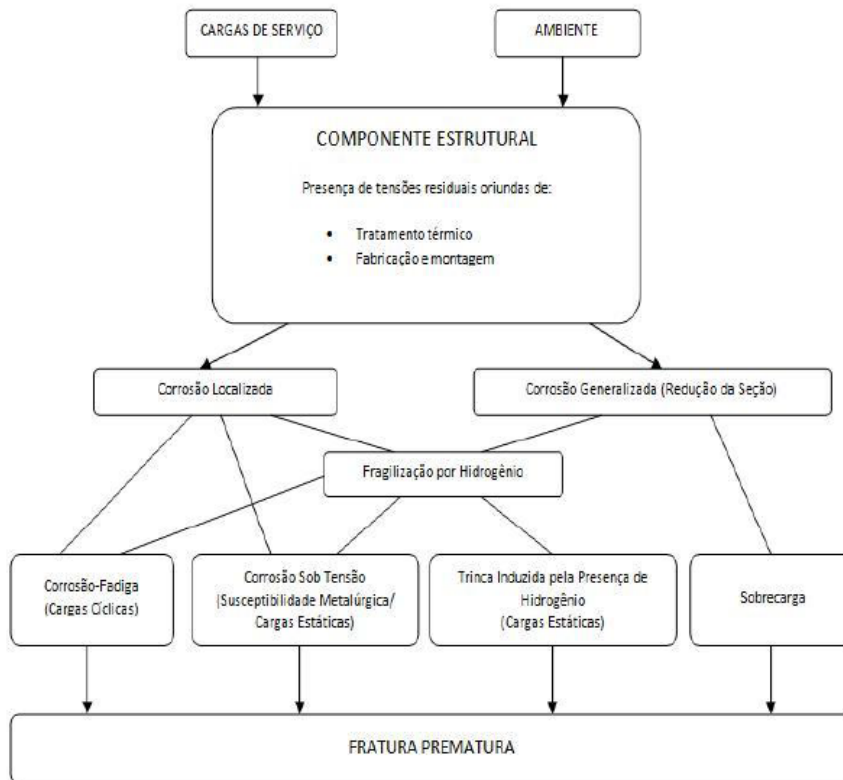


Figura 5 - Fluxograma com as principais causas da fratura prematura de materiais sujeito à corrosão. Adaptado de CRAMER e COVINO, p 576-616, 2013.

2.7 FADIGA TÉRMICA

A norma API - *AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE*, RP 571, 2011 define fadiga térmica como sendo o resultado das tensões causadas por variações cíclicas de temperatura. Os danos são em forma de fissuras e pode ocorrer no interior de qualquer componente estrutural ou peça que faça parte de um equipamento, conjunto, sistema ou reator, que entra em funcionamento ou operação para um determinado fim dentro de um processo industrial.

UNAL et alii (2023) estudou a influência de diferentes tratamentos superficiais por jateamento de granalha (*shot peening*) para o aço carbono AISI 1050 sob a resistência a fadiga e reforçou o forte efeito da geração de tensões compressivas na superfície e aumento da dureza superficial conseguidas sobretudo pelas operações de jateamento severo (*severe shot peening*).

Certas partes tendem a aquecer por diversos motivos tais como: movimento e atrito, transferência de calor ou massa e reações químicas, quer sejam internas ou com o meio de sua aplicação, causando uma maior temperatura em certos componentes, que em geral tendem a expandir mais do que outros com menor temperatura. Os

fatores chaves que afetam a fadiga térmica são a magnitude da temperatura e o número de ciclos.

E qualquer restrição às tendências naturais de expansão (ou de retração) é causadora de tensões térmicas. As restrições ao livre deslocamento térmico podem ser causadas por apoios ou vínculos externos, ou por gradientes de temperatura no próprio componente estrutural ou peça. Nestes casos, tensões térmicas significativas são geradas para manter a compatibilidade geométrica entre os pontos destes componentes sujeitos a gradientes de temperatura severos, causados por transientes de aquecimento ou de resfriamento, ou mesmo por fluxos permanentes de calor. É a aplicação repetida destes gradientes de temperatura que pode causar fadiga térmica.

O coeficiente de expansão térmica " α " independe da direção nos materiais isotrópicos, logo ele não tende a introduzir distorções angulares nem afeta as tensões e deformações cisalhantes quando a expansão térmica de todos os pontos do componente ou a peça é totalmente livre. Da mesma forma, uma temperatura uniforme não produz qualquer tensão neste componente ou peça. Contudo tensões térmicas são sempre induzidas quando as dilatações e/ou as contrações associadas às variações de temperatura do material de um componente estrutural ou peça são parciais ou totalmente restringidas pelas características funcionais do elemento estrutural. Seus efeitos podem ser calculados computando primeiro as deformações que ocorreriam devido à variação da temperatura se elas fossem totalmente livres; para depois quantificar as tensões necessárias para impor as restrições às deformações causadas pelos apoios externos, e/ou para manter a compatibilidade geométrica na presença de gradientes de temperatura num dado componente ou peça.

Pode-se reduzir ou eliminar as tensões térmicas diminuindo ou evitando as restrições ao livre deslocamento, usando juntas de expansão apropriadas e/ou suavizando os gradientes de temperatura na peça. Se a peça for suficientemente grossa para gerar gradientes de temperatura ao longo da sua espessura, as tensões térmicas podem causar distorções e empenamentos, que podem ser reversíveis ou não, após o total resfriamento da peça. A irreversibilidade ocorre quando as tensões térmicas ultrapassam a resistência ao escoamento do material (que também pode variar muito

com a temperatura) em algum ponto da peça, o que em geral causa tensões residuais na peça resfriada.

2.8 SULFETAÇÃO

Sulfetação ou sulfidação é a corrosão do aço carbono resultante da reação do ferro com compostos sulfurosos em ambientes de alta temperatura. Segundo a norma API RRP 571, 2011, a presença de enxofre acelera a corrosão. Este mecanismo também é conhecido como corrosão sulfídrica. É fortemente afetada pela temperatura e pela concentração do composto sulfuroso.

A sulfetação de ligas ferrosas usualmente inicia quando o metal atinge temperaturas acima de 260°C. Especificamente o sulfeto de hidrogênio se torna extremamente agressivo na faixa de temperatura de 260 a 288°C, podendo ser factível também em temperaturas mais baixas, porém, a reação se torna extremamente lenta (JAMBO *et alii*, 2008). A figura 6 mostra os efeitos típicos da temperatura, na taxa de corrosão em aços carbonos e aços inoxidáveis, durante a sulfetação.

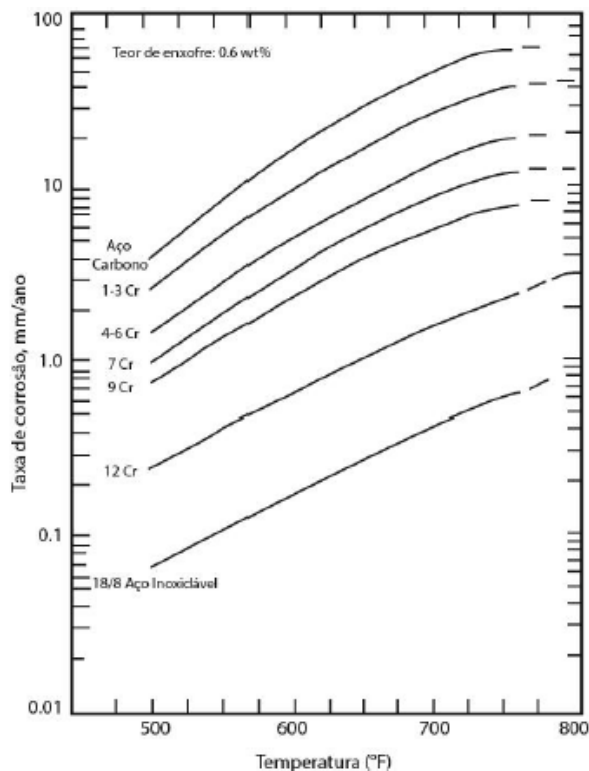


Figura 6: Curvas de McConomy modificadas, com os efeitos da temperatura na sulfidação de aços carbono e inoxidáveis. (Fonte: API RP 571, 2011).

De forma similar, para a norma API RP 571, 2011, a presença de hidrogênio em fluxos de hidrocarbonetos que contenham H₂S aumentam a severidade da corrosão causada pela sulfetação em temperaturas acima de 260°C. Esta forma de sulfetação usualmente resulta em uma perda de espessura uniforme. O aumento na concentração de H₂S provocará o aumento na taxa de sulfetação, especialmente com o acréscimo da temperatura.

2.9 – CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

É comum em metais ou ligas metálicas que, expostos ao ar em altas temperaturas, formem compostos óxidos. Estes óxidos possuem uma estabilidade química muito alta, que é demonstrada pelos seus pontos de fusão, que são muito elevados em comparação com o ponto de fusão do próprio metal ou liga metálica. Pode-se citar como exemplo o Al (alumínio), que se funde a 660 °C enquanto o Al₂O₃ (óxido de alumínio) possui ponto de fusão em torno de 2.054 °C. Em alguns casos, pela facilidade de alguns metais reagirem com o oxigênio atmosférico, se oxidam em temperatura ambiente (SHACKELFORD, 2008).

A oxidação em alta temperatura é um tipo de corrosão, na qual não é necessária a presença de um eletrólito líquido para que o metal sofra oxidação. Esse processo pode fazer com que o metal tenha um aumento ou decréscimo em sua espessura original, bem como ganhar ou perder massa, dependendo da volatilidade do óxido formado (CHIAVERINI, 1998).

Em um estudo apresentado por BELÉM *et alii*, 2015, um aço AISI 1020 foi submetido a oxidação térmica a uma temperatura de 1.000 °C. Foi constatado um aumento na oxidação das amostras, havendo um ganho de massa em equiparação ao tempo de exposição. Após 96 horas, foi observado que o ganho de massa no aço é praticamente o dobro quando comparado as amostras de 48 horas.

PROMDIREK e BOONPENSIN (2023) estudaram a oxidação em alta temperatura de aço carbono em atmosfera simulada de combustão. Os autores observaram o aumento do ganho de massa com o aumento do tempo de oxidação até 100 horas a 800 °C. A cinética encontrada foi a parabólica, e os óxidos identificados foram wustita, hematita e magnetita. Os autores observaram maior taxa de oxidação na atmosfera simulada de combustão com a presença de cloreto e sulfato de potássio. Nesta atmosfera os autores observaram a presença de sulfeto de ferro no produto de

oxidação. Os sulfetos presentes se localizaram entre camadas de óxido e provocaram sua escamação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada nesta dissertação foi baseada em um estudo de caso que partiu das duas iniciativas a seguir de investigação da carcaça dos regeneradores:

1ª) medição ultrassônica da parte inferior, realizado anteriormente por uma empresa especializada, onde para medição de espessura do aço por ultrassom foi utilizado equipamento TM510-SE norma interna de referência PT016 ME (similar a atual NBR16616 de 07/2017), ângulo do cabeçote de medição de 0° e graxa como acoplante;

2ª) retirada de amostras da parte do domo de outro regenerador pela equipe de manutenção de uma empresa siderúrgica, para análise por espectroscopia dispersiva em energia dos produtos de oxidação. Para a retirada das amostras do domo foram utilizadas serra copo de aço rápido marca STARRET de 63,5 mm de diâmetro (2 ½ pol) e máquina de furar com base magnética com rotação variável. O equipamento foi feito a uma velocidade relativamente menor visando preservar as características microestruturais do aço. A obtenção de imagens e análise das camadas de óxido foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca ZEISS modelo EVO MA10.

E em seguida foi realizada a interpretação dos resultados anteriores obtidos com base no conhecimento dos mecanismos de corrosão aplicado aos regeneradores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MEDIÇÃO POR ULTRASSOM

As figuras 7 e 8 mostram os resultados das medições por ultrassom da região inferior da carcaça metálica de um regenerador, em campo, foi observada a redução de espessura (corrosão uniforme), estando a carcaça metálica com 26 anos de trabalho e 20 mm de espessura no projeto original.

No ponto 2 (Fig. 7), houve a maior perda de espessura no período, uma redução de 63% da espessura original da chapa, ou seja 0,48 mm/ano. Os pontos 2 a 4

apresentaram as maiores taxas de corrosão do aço. No ponto 12, ocorreu a menor perda de espessura, com a taxa de corrosão de apenas 0,06 mm/ano.

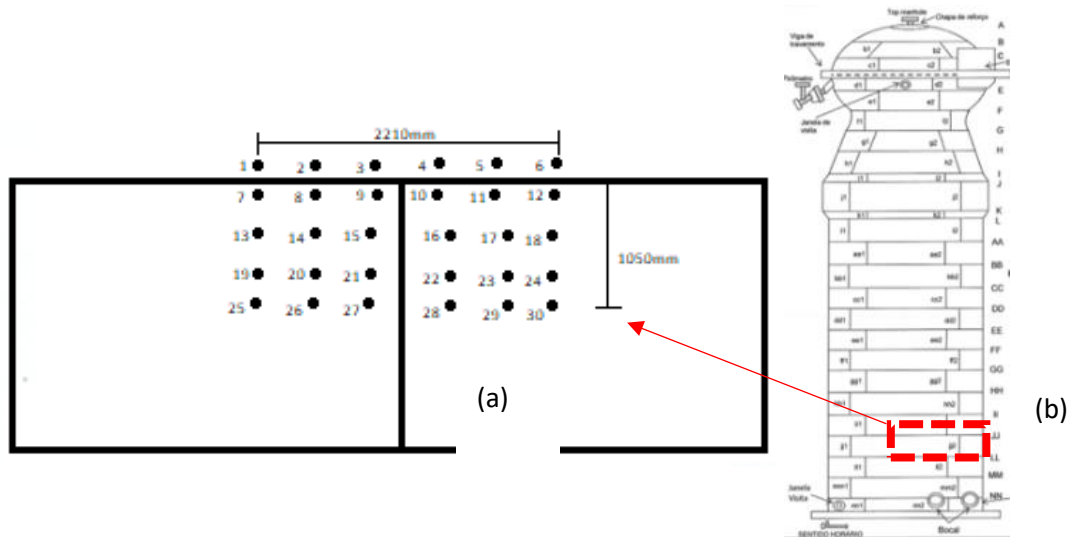


Figura 7 - Perda de espessura da carcaça metálica de um regenerador medida por ultrassom (a) visão detalhada e (b) visão geral do regenerador.

McCAFFERTY (2010) classifica as taxas de corrosão menores que 0,127 mm por ano como excelente, até 0,508 mm/ano como boas, até 1,27 mm/ano como razoáveis, até 5,08 mm/ano como ruins e acima deste valor são inaceitáveis. Dependendo do tipo de aplicação estes valores podem variar bastante. No caso da corrosão específica em carcaças metálicas de regeneradores tipo *cowpers* fabricados em aços estruturais, como por exemplo o aço ASTM 242 e similares, construídos na década de 80 e anteriores, têm-se uma velocidade de corrosão média esperada em projeto numa faixa de 0,35-0,40 mm/ano (dependendo do projeto e da norma do país de origem utilizada para vasos de pressão- fonte: autor), desde que as condições de trabalho e ambientais destes equipamentos sejam mantidas. De acordo com McCAFFERTY (2010), estes valores de taxa de corrosão são valores bons.

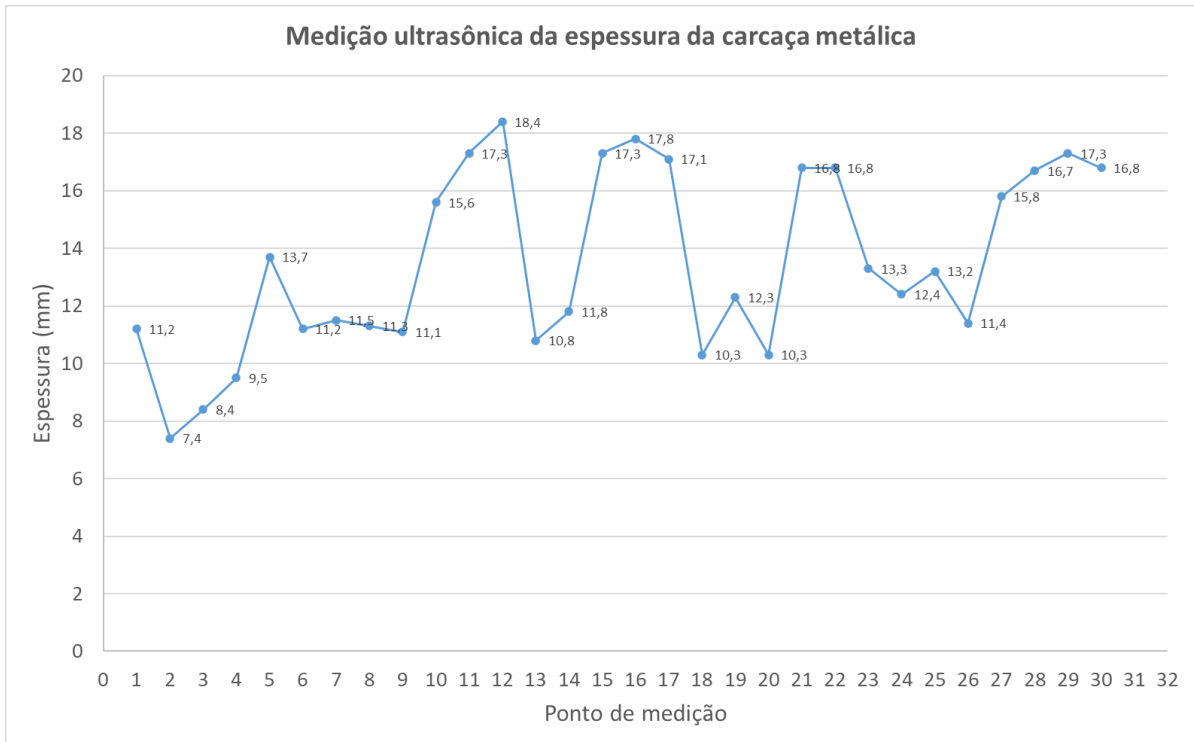


Figura 8 - Medidas de espessura ultrasônicas como já detalhado na parte experimental.

Estas diferenças nas taxas de corrosão podem ser explicadas devido à presença ou não de condensado de gases de combustão em algumas partes da face interna da chaparia, que eventualmente atravessa uma eventual falha do revestimento refratário e, ao haver condensação, forma um eletrólito, mesmo que temporário durante retorno em operação após paradas, por exemplo. Maiores detalhes serão abordados no item 4.3.

4.2 RETIRADA DE AMOSTRAS E ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA EM ENERGIA

Foram retiradas duas amostras da carcaça metálica do domo de dois regeneradores diferentes que podem ser visualizadas na figura 9(a e b), mostrando o aspecto de corrosão uniforme da superfície interior da amostra e, através de microscopia eletrônica de varredura, a micrografia apresenta diferentes fases dos produtos de corrosão e incrustações, referenciadas pelos pontos 1, 2 e 3 da figura 9 (a1).

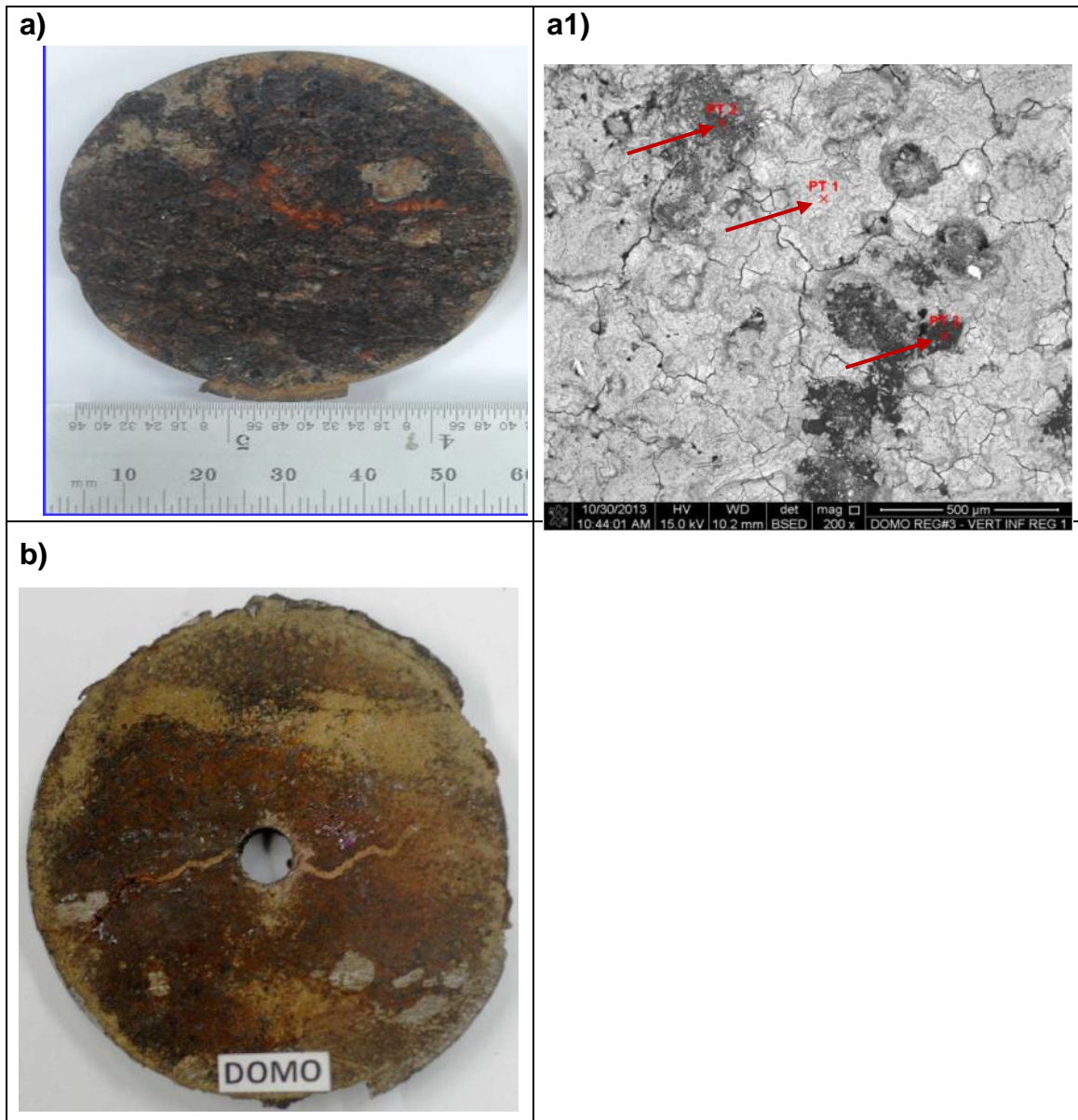


Figura 9 – Visualização macro (a) e micrográfica (b) dos produtos da oxidação da parte superior da carcaça metálica de um regenerador

Em complemento a análise e com base nos pontos escolhidos da figura 9 (b), a composição química qualitativa de cada fase dos produtos de corrosão é apresentada na figura 10(a e b). Por meio dela pode-se comprovar a formação da siderita (FeCO_3) e de sulfetos (Fig.10a e 10b), correlacionando estes compostos de oxidação pela primeira vez na literatura com este tipo de equipamento. Ainda na Fig. 10 (b) pode ser visualizado a presença de sulfetos e óxidos de ferro, alumínio e cromo. A figura 10 (c), no ponto 1, indica a presença de sulfetos e óxidos de Al, Si, P e Fe.

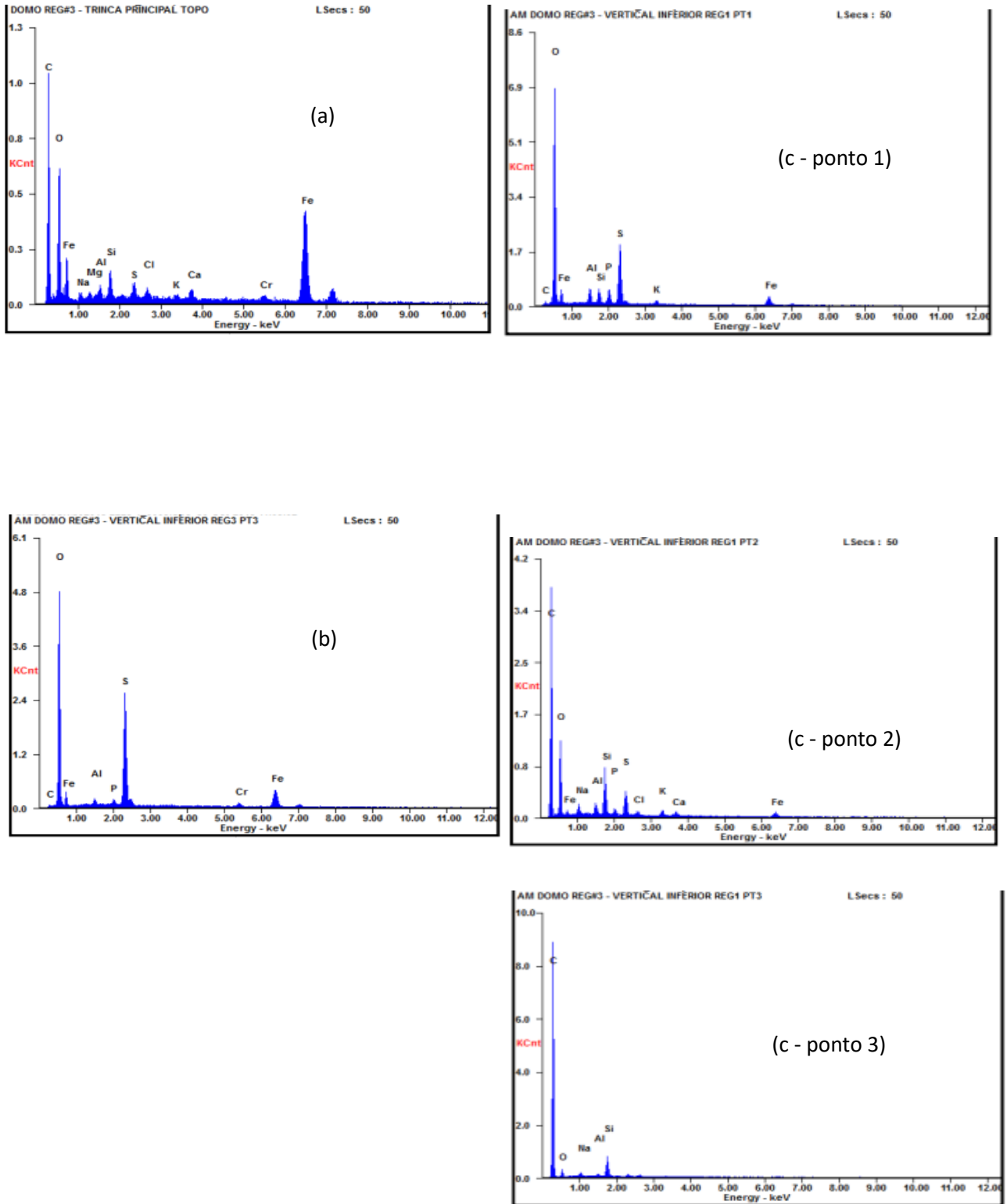


Figura 10 – Resultados de espectroscopia dispersiva em energia dos produtos de oxidação típicos da parte interna da carcaça metálica dos regeneradores nas partes superiores.

O espectro da figura 10(c), referente ao ponto 2, indica a presença de sulfeto, carbonato de ferro, potássio e cálcio, e óxidos de alumínio, silício e fósforo. O espectro da figura 10(c) ponto 3 apresenta alto teor de carbono, mas sem a presença de oxigênio e ferro, e a presença de Si, Al e Na.

SCHAUB *et alii* (2013) dividiu o ataque à carcaça metálica dos regeneradores principalmente em dois grupos de corrosão. O primeiro mecanismo de ataque à carcaça metálica leva a uma redução da espessura da carcaça metálica do regenerador. A Fig.11 mostra as regiões inferiores da carcaça metálica dos regeneradores que também são as de menor temperatura da chaparia, onde a umidade dos gases de combustão provenientes da mistura de gases combustíveis e do ar de combustão pode estar parcialmente na fase líquida, principalmente na face fria do refratário e em sua interface com a carcaça. Para isto, basta que a temperatura do gás de combustão seja menor que a temperatura de orvalho do gás, que segundo KASSAS *et alii* (2013) foi estimada em 180°C.

Em situações de paradas e resfriamento dos regeneradores é de se esperar que ocorra uma condensação dos gases de combustão com a diminuição progressiva de temperatura de todo o equipamento. Simultaneamente, ocorre a contração do revestimento refratário e possível formação de trincas neste revestimento, sobretudo nas partes com maior diferencial de temperatura e taxa de resfriamento.

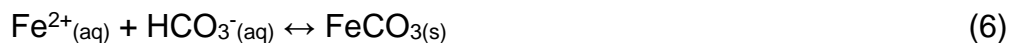
Da mesma forma, em situações posteriores de retorno a operação destes equipamentos, as trincas formadas no revestimento podem facilitar o contato do gás com a chaparia dos regeneradores em temperaturas mais baixas que a de condensação do gás de combustão citada anteriormente. Este fenômeno é favorecido pelo tempo em serviço e pelo aumento do número de paradas destes equipamentos. Nas regiões onde o condensado do gás de combustão entra em contato com a face fria do tijolo refratário e a face quente da carcaça metálica, este condensado também pode atuar como um eletrólito, favorecendo a ocorrência de reações eletroquímicas da carcaça metálica com o condensado e este com o meio interno do regenerador.

Foi considerado como ambiente interno dos regeneradores um meio com a presença de enxofre, muito comum nas cinzas de qualquer combustível fóssil e, também presente no coque metalúrgico e suas cinzas pós combustão. Foi considerado ainda um ambiente rico em CO₂ e O₂ dos gases de combustão (tabela 1), que é agressivo ao aço da carcaça metálica do regenerador.



Figura 11 - Foto da carcaça externa da câmara de *checkers* e câmara de combustão para um regenerador com câmara de combustão externa. Fonte: SCHAUB *et alii* (2017).

A corrosão eletroquímica do aço carbono em ambientes contendo CO_2 gera um produto de corrosão denominado siderita (FeCO_3) que pode formar uma camada passiva ou não, dependendo das condições químicas do eletrólito tais como pH, concentrações de carbonatos (TAGLIARI *et alii*, 2021 e SCHMIDTT *et alii*, 1984) e saturação de oxigênio, dentre outros fatores. As reações envolvidas neste mecanismo, onde ad significa composto adsorvido, são:



Segundo MAINIER *et alii*, (2007), LI *et alii* (2021), SUNA *et alii* (2019), e SHERAR *et alii* (2013), a corrosão de ligas a base de Fe devido a presença de enxofre geralmente ocorre em pequenas regiões localizadas na superfície metálica, formando pites. Através deste eletrólito de condensado de gases de combustão, forma-se uma célula eletroquímica do tipo localizada, iniciando com pequenas áreas anódicas e grandes áreas catódicas, constituindo assim, um sistema que permite e/ou favorece localmente

a penetração do material. O mecanismo representativo da corrosão do aço-carbono (Fe) em soluções aquosas contendo sulfeto de hidrogênio, em pH ácido, é apresentado na figura 12.

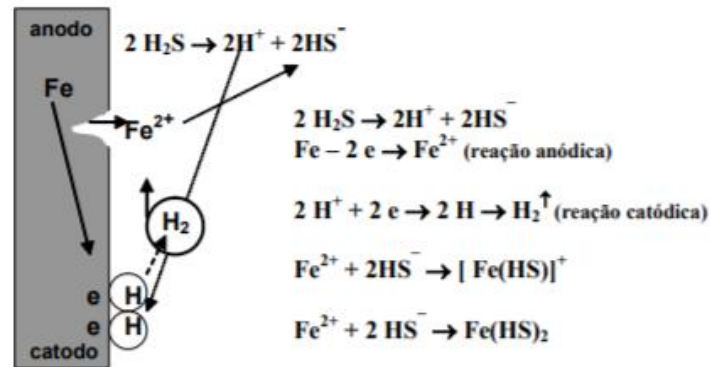
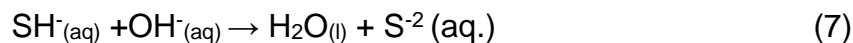


Figura 12 – Mecanismo de corrosão por pite do aço por sulfeto de hidrogênio. Fonte: SCHMITT *et alii*, 1984.

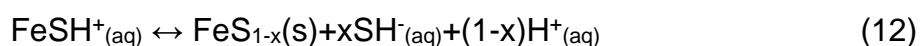
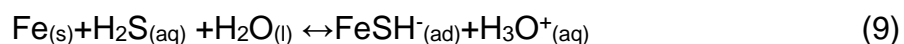
Pode-se afirmar que, quanto menor o pH, maior será a probabilidade da corrosão por enxofre. A formação e/ou precipitação do sulfeto ferroso (FeS) nas proximidades das regiões com pite pode ser explicada pelo aumento da concentração dos íons OH^- que promovem, conseqüentemente, o aumento do valor do pH e a alcalinização da reação (SUNA *et alii*, 2019):

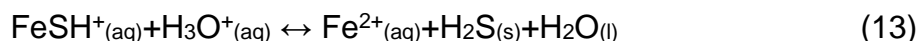


As concentrações de $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{S}^{2-}]$ atingem o limite de saturação desses íons no meio e promovem a precipitação de sulfeto ferroso com base na reação (LI *et alii*, 2021):



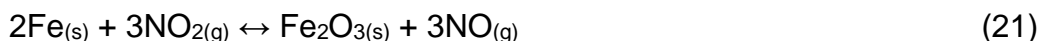
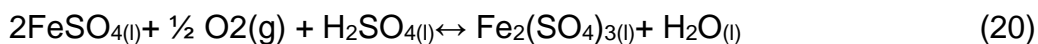
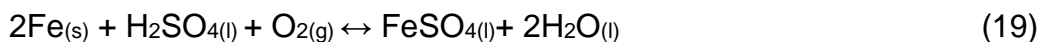
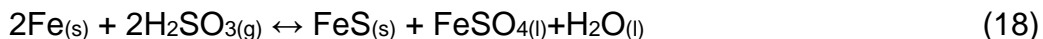
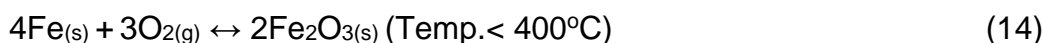
ZIMER (2009) refere-se que o efeito do H_2S sobre a corrosão do aço carbono consiste, também, da pilha galvânica formada entre as fases cementita e ferrita. A deposição heterogênea de FeS sobre a superfície do aço não produz uma camada com passivação eficiente. Neste caso, as seguintes reações podem ocorrer (ZIMER, 2009):



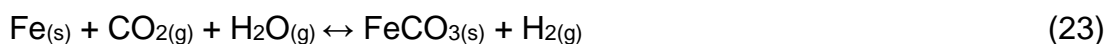


Em continuidade neste detalhamento da corrosão da carcaça metálica dos regeneradores, nas partes superiores dos regeneradores conforme pode ser visualizado pela figura 13, tem-se a oxidação química ou seca da carcaça metálica primeiro externamente (conforme NUNES *et alii*, 2007, MERÇON *et alii*, 2014 e GENTIL, 1996) com a atmosfera industrial (ar contaminado com NO₂ e SO₂) e, em seguida internamente, com os gases de combustão (CO₂, CO, O₂ e H₂O), com a cinética mais favorecida pelas maiores temperaturas.

As principais reações atuantes na reação de corrosão atmosférica acelerada pela alta temperatura são:

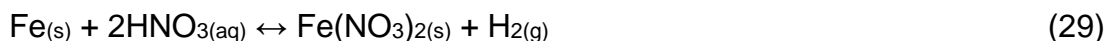


As reações do aço nas regiões mais elevadas com o ambiente interno do regenerador, considerando o ambiente redutor com os gases de combustão detalhados na tabela 1, podem ser descritos conforme NUNES *et alii*, 2007; MERÇON *et alii*, 2014 e GENTIL, 1996):



Considerando a presença de NO₂ e SO₂ proveniente da combustão do gás de coqueria tipicamente com a presença de H₂S e NH₃ (VIEIRA, 2004), tem-se ainda:





SILVA e GUEDES (2014) reforçam que a suscetibilidade dos aços carbono a corrosão sob tensão é tanto maior quanto maiores forem o limite de escoamento, a dureza do aço e a concentração de H₂S presente no eletrólito. A probabilidade de corrosão por H₂S varia inversamente com sua dureza, quanto maior a dureza menor a resistência à corrosão.

Para evitar uma corrosão acelerada da carcaça metálica dos regeneradores pelo H₂S, as melhores práticas recomendam o monitoramento por termografia e o reparo do revestimento refratário sempre que a chaparia em aço carbono (incluindo tubulações periféricas e até a linha de ar quente) alcançar os patamares de 260°C.



Figura 13- Foto da interligação entre a câmara de combustão e o domo (partes superiores) para um regenerador com câmara de combustão externa. Fonte: SCHAUB *et alii* (2017).

O segundo grupo de ataques corrosivos às carcaças metálicas dos regeneradores classificados por SCHAUB *et alii* (2017), são as trincas por corrosão sob tensão (CST

ou ainda *stress corrosion cracking*, SCC), conforme mostrado na Fig. 14 e muito comum em regeneradores, principalmente próximo a regiões de solda nas zonas termicamente afetadas (ZTA's).

A operação cíclica do aquecimento do ar tem seu efeito sobre a carcaça dos regeneradores gerando esforços mecânicos na carcaça do equipamento e favorecendo a corrosividade do ambiente, principalmente interno, predominantemente ácido, com a presença de enxofre e CO_2 .

Quando a camada de siderita (FeCO_3) colapsa, quer seja por esforços mecânicos ou por dissolução química, isto pode levar a exposição do substrato do aço e promover a corrosão localizada tal como a corrosão por pites (SHERAR *et alii*, 2013), conforme pode ser visualizado na Fig. 15. Como a corrosão por pites gera concentradores de tensões, trincas podem ser nucleadas e propagadas por diferentes mecanismos.

Na década de 80, foi identificado que as trincas por corrosão sob tensão (CST) ocorriam quando os regeneradores desprotegidos de revestimentos eram operados a temperaturas no domo superiores a 1.300°C e a altas pressões (KANEMITSU *et alii*, 2022). Estudos revelaram que a formação de NO_x , a partir do nitrogênio do ar, aumenta exponencialmente quando a temperatura está acima de 1.300°C (KANEMITSU *et alii*, 2022). Como consequência, ocorre a formação de ácido nítrico (HNO_3) que é um condensado bastante agressivo, produzido no eletrólito em contato com a carcaça do regenerador, atacando especialmente áreas de altas concentrações de tensão de tração, tais como: as zonas termicamente afetadas pelo calor (ZTAs) adjacentes aos cordões de solda da carcaça, e os cordões de soldas em si. Isto leva, com o tempo, a danos por corrosão progressiva, formação contínua de trincas, e finalmente à falha do regenerador como um vaso de pressão. As principais reações envolvidas neste mecanismo são as equações 26 a 29.

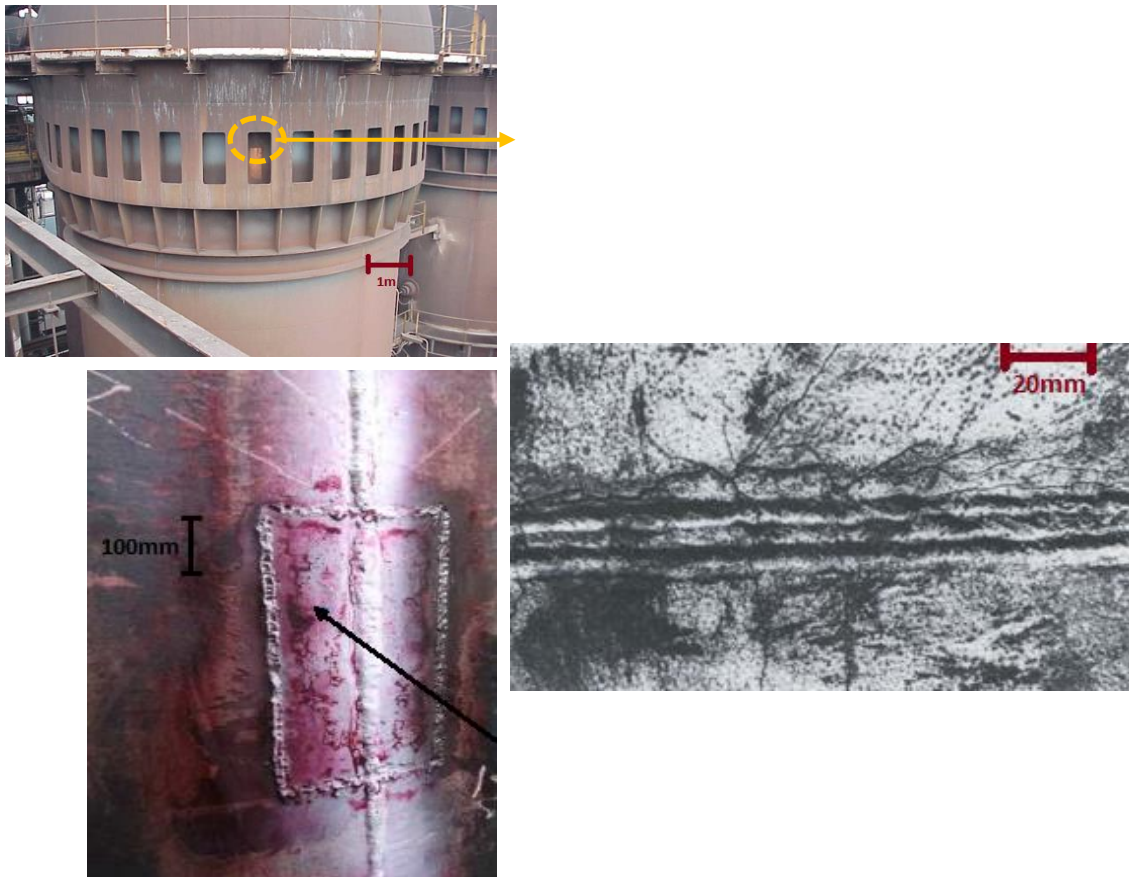


Figura 14 – Ocorrências típicas de trinca na carcaça metálica de regeneradores causada por CST. Fonte: Autor.

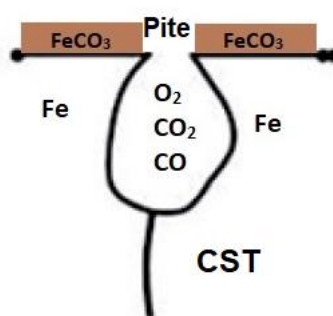


Figura 15 – Mecanismo de formação de SCC após a remoção da siderita (FeCO_3) e formação do pite, adaptado de (SHERAR *et alii*, 2013).

Em geral, a quantidade de geração do NO_x aumenta drasticamente entre 1.450 e 1.500°C (KANEMITSU *et alii*, 2022). Em termos de funcionamento do regenerador, o aumento da geração de NO_x leva a uma maior possibilidade de CST na carcaça

metálica e, portanto, a temperatura do domo deve ser controlada para limitar o fenômeno (KANEMITSU *et alii*, 2022). Os queimadores de cerâmica mais defasados e instalados nos regeneradores convencionais normalmente têm baixa propriedade de mistura de gás combustível e ar de combustão, comprometendo esse controle. Devido a isso, quando o regenerador é operado com temperatura superior a 1400°C, mesmo que abaixo da faixa teórica, regiões localizadas de alta temperatura são geradas na câmara de combustão resultando em uma grande quantidade de NO_x, como mostrado na figura 16. Por este motivo, a temperatura do domo é limitada a 1.400°C.

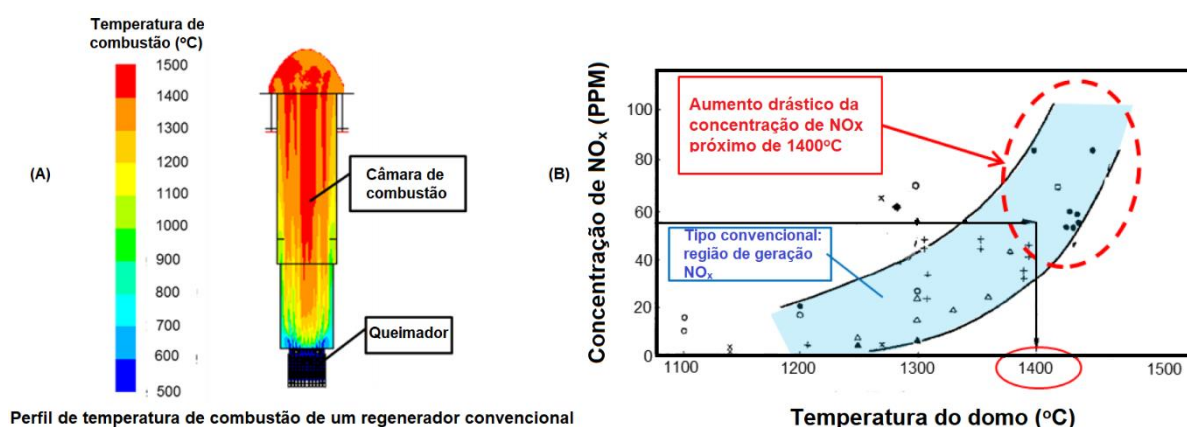


Figura 16 – A) Visualização do perfil de temperatura na câmara de combustão para um regenerador com câmara de combustão interna. B) Concentrações de NO_x provenientes da combustão em queimadores metálicos. Adaptado de KANEMITSU *et alii* (2022).

O mecanismo de trincas sob tensão na presença de enxofre de regeneradores envolve o SO₂, proveniente do condensado de gases de combustão, que forma ácido sulfuroso (H₂SO₃) que pode ser oxidado e formar ácido sulfúrico (H₂SO₄), particularmente quando o O₂ está presente, conforme verificado nas equações 16 e 17. Como o meio do condensado se torna ácido, pode ocorrer geração de hidrogênio atômico (H) produzido junto as regiões de pites e/ou trincas pela redução catódica de íons H⁺.

Parte do hidrogênio atômico gerado, devido à sua pequena dimensão, pode penetrar através de um pite ou de uma trinca na estrutura cristalina do aço, indo se alojar junto às discordâncias da estrutura atômica, microtrincas, inclusões ou vazios. A presença

do hidrogênio atômico dissolvido na matriz ferrítica ou martensítica facilita as movimentações de discordâncias na estrutura cristalina do material (KANEMITSU *et alii*, 2022 e HERVÉ, 2018). O hidrogênio atômico pode ser adsorvido na superfície da trinca, diminuindo sua energia de superfície e contribuindo para a propagação da trinca (McCAFFERTY, 2010).

Vários são os fatores que afetam a probabilidade da ocorrência de corrosão sob tensão em materiais metálicos, tais como, concentração de H₂S, temperatura, pressão total, pH, tempo de exposição, tensão total aplicada, propriedades do material (composição química, resistência à tração, dureza, tratamento térmico, microestruturas, etc.), além de impurezas e defeitos que podem existir (ROSLI *et alii* 2014 e RAO *et alii*, 2016). A norma MR 0175-2000 para aço carbono (NACE, Standard Material Requirements, 2000) estabelece requisitos para seleção de materiais em presença de H₂S.

Novos projetos de regeneradores já preveem a utilização de queimadores cerâmicos mais eficientes, revestimentos internos de proteção da carcaça metálica na região do domo do ambiente interno, conforme citado por SHAUB *et alii* (2013) e ZHANG *et alii* (2012) e ainda a seleção de aços microligados.

No anexo 1 foram propostas principais ações de mitigação da corrosão em regeneradores já existentes como a redução da entrada de contaminantes através das matérias primas e realizar análises periódicas dos gases de combustão, controlando a eficiência dos queimadores.

5 MITIGAÇÃO DA CORROSÃO EM REGENERADORES

Segundo SCHAUB *et alii* (2) a maior parte das falhas catastróficas das carcaças metálicas causadas pela SCC poderiam ter sido evitadas pela inspeção regular. Seu estudo também reforça diferentes abordagens do ponto de vista de projeto para resolver esta relevante questão, exemplificando várias ações para novos regeneradores, sendo que todas estas abordagens consideram eliminar um dos seguintes fatores de influência: forças de tensão, ataque químico, e sensibilidade do material à SCC.

No entanto, não foram encontradas referências na literatura que indicassem meios de mitigação desses mecanismos nos regeneradores dos altos-fornos já construídos. Nesse sentido, será apresentado a seguir sugestões de medidas de proteção dos regeneradores contra os mecanismos supracitados. Elas foram divididas, didaticamente, entre aspectos internos e externos dos regeneradores.

A- Aspectos internos

Na rotina de operação dos altos-fornos, dependendo do estado de conservação dos regeneradores e de sua vida útil, podem ser considerados os seguintes objetivos e ações a serem implementadas para mitigação da corrosão em regeneradores, listados na tabela 4.

Tabela 4 – Ações de controle para conservação da carcaça metálica de regeneradores já construídos.

Objetivo	Ação	Mecanismo de corrosão mitigado
Qualidade dos gases combustíveis - redução do arraste de material particulado e água pelo gás de alto-forno e coqueria	Manter a qualidade dos gases combustíveis utilizados e verificar e manter as condições operacionais dos sistemas de lavagem de gases/ dessulfuração da coqueria dentro dos parâmetros de projeto	Formação interna de Pits; Corrosão uniforme (reduzir o ataque por enxofre e amônia)
	Inserir no cronograma de paradas a manutenção dos principais itens de inspeções, limpeza, calibração e correções do sistema de lavagem de gases;	Corrosão uniforme (redução do condensado de gases de combustão e probabilidade de danos ao revestimento refratário); CST (reduzir velocidade de propagação de microtrincas)

Minimizar a corrosão da carcaça metálica	Monitoramento periódico da espessura da carcaça metálica, de acordo com uma frequência coerente com o tempo de utilização do regenerador desde a sua partida	Apenas identificação das regiões mais atingidas com o avanço da corrosão
	Reforçar o plano de manutenção de todos os periféricos dos altos-fornos, visando reduzir paradas e seu tempo de duração;	Corrosão uniforme (redução do condensado de gases de combustão e probabilidade de danos ao revestimento refratário) CST (reduzir velocidade de propagação de microtrincas)
	Em paradas maiores (por exemplo, acima de 5 dias) contratar um serviço especializado de aquecimento controlado dos regeneradores para minimizar as perdas de temperatura e equalização de temperatura da câmara de checkers;	
	Estudar a implementação de proteção catódica	Corrosão uniforme (redução das reações eletrolíticas com o condensado de gases de combustão)
	Fazer uma análise periódica dos gases de combustão utilizados e verificar a eficiência dos queimadores;	Corrosão uniforme (correta queima dos gases combustíveis) CST (garantir a eficiência dos queimadores)
Controle da temperatura do domo	Manter o domo dentro das faixas operacionais estabelecidas e correlacioná-la com a ação anterior.	Corrosão uniforme (correta queima dos gases combustíveis) CST (garantir a eficiência dos queimadores)

B- Aspectos externos

Do ponto de vista externo, a ação mais lógica é a redução da entrada de matérias primas com maior teor de contaminantes, sobretudo enxofre, fósforo, cloretos e outros, provenientes da carga metálica e redutores. Muitas vezes esta ação não coincide em ser a mais rentável do ponto de vista econômico. Com o controle da matéria prima pode-se prever e mitigar os mecanismos de corrosão que podem ocorrer pela ação dos contaminantes. De qualquer forma a estratégia utilizada pela compra de matéria-prima precisa estar coerente com o planejamento estratégico da empresa, considerar a vida útil do equipamento e suas principais intervenções planejadas para grandes reformas.

6 CONCLUSÕES

Deste estudo de caso, pôde-se concluir que:

A corrosão uniforme ou generalizada foi observada na medição por ultrassom da parede dos regeneradores tipo Cowpers. A maior perda de espessura observada num período de 26 anos de um regenerador estudado foi de 63% da espessura original da chapa, ou seja, uma taxa de corrosão de 0,48 mm/ano.

A menor perda de espessura registrada correspondeu a uma taxa de corrosão de apenas 0,06 mm/ano.

Nas partes superiores dos regeneradores, internamente, foi identificada a formação da siderita (FeCO_3), e sulfetos e ambos favorecem a corrosão sob tensão.

Diferentes mecanismos de corrosão da carcaça metálica podem estar operando nas partes inferiores dos regeneradores, sendo a corrosão favorecida pela presença de eletrólito formado pelo condensado de gases de combustão.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo propõe a utilização de técnicas avançadas de análise como de espectroscopia por fotoelétrons por raios X (XPS) e *glow discharge optical emission spectroscopy* (GDOES) para melhor compreensão dos mecanismos de corrosão da carcaça dos regeneradores através da caracterização dos óxidos, nitretos e sulfetos formados nas reações de corrosão e análise elementar de perfil de composição.

Outra oportunidade de estudo ainda não investigadas são as propriedades elétricas das carcaças dos regeneradores, medição da resistência/ impedância, potenciais e avaliação da influência de aterramentos nas propriedades elétricas destes equipamentos também são relevantes.

A investigação do teor de particulados dos gases utilizados, do teor de SO_x dos gases de combustão, e sua influência na cinética de corrosão de diferentes aços estruturais ou baixa liga também é sugerida.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL'KIM QUIMICOS DO BRASIL, *Os Efeitos e Impactos Econômicos da Corrosão na Indústria*, acessado em 17/07, 2022 e disponível em:

<https://www.alkim.com.br/post/os-efeitos-e-impactos-econ%C3%B4micos-da-corros%C3%A3o-na-industria>

API RP 571 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE; *Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry, API Recommended practice v. 571*, p. 372, 2011.

ASM INTERNATIONAL, CORROSION: UNDERSTANDING THE BASIC, 2011s, www.asminternational.org, product code 06691G, Materials Park, Ohio, USA, 2011 acessado em 07/10, 2022 e disponível em:

<https://www.uv.mx/personal/rorozco/files/2011/02/THE-EFFECTS-AND-ECONOMIC-IMPACT-OF-CORROSION.pdf>

BALLESTEROS, A.F.; *Avaliação da Resistência de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API X-80 a Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos e Susceptibilidade a Fragilização por Hidrogênio*. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC Rio. Rio de Janeiro. 2009.

BATTELLE COLUMBUS LABORATORIES AND THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST); *Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States*, 1978, and Battelle estimates.

BELÉM, et al (Ed.). *Avaliação da Resistência à Oxidação de Camadas de Ligação de Revestimentos Utilizados em Barreiras Térmicas*. Soldagem & Inspeção, v. 4, n. 20, p.479-488, 2015.

CARVALHO; *Cinética de oxidação e caracterização da carepa de aços inox SAE 304 e SAE 430*. 2004. 64 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Estadual de Minas Gerais, Ouro Preto. 2004.

CHIAVERINI. *Aços e ferros fundidos*. São Paulo: ABM, 1998. 599 p.

CRAMER S.D., COVINO B.S., *Evaluating stress-corrosion cracking in: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, p 576-616, 2003.

CRAMER S.D., COVINO B.S., *Stress Corrosion Cracking. In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, p 346-366, 2003.

EVANS, U.R. Metal Ind. *Boletim ABM*, London, n. 29, p. 481, 1994.

FERNANDES, M.; *Transição energética e a contribuição da indústria para uma economia de baixo carbono*; Confederação Nacional da Indústria, CNI, 2021, Acessado em 02/02, 2022 e disponível em:

<https://noticias.portaldaindustria.com.br/noticias/sustentabilidade/transicao-energetica-e-a-contribuicao-da-industria-para-uma-economia-de-baixo-carbono/>.

FERREIRA, G.L.M.; *Estudo da susceptibilidade a corrosão sob tensão e a corrosão fadiga do aço API X65 aspergido termicamente utilizado em componentes offshore*, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2003.

FRAUCHES-SANTOS, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.; *A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos*. Revista Virtual de Química, v. 6(2), p. 293-309, 2014.

GRUNDIG, W. *Boletim ABM*, v. 14, n. 53, p. 473-515, 1994.

HAYS, George F.; *Now is the Time*. 2010. Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMR.95.-2.pdf>>. Acesso: 28 feb. 2018.

HEBERT, H.; *Corrosion and corrosion control*. New York, John Wiley & Sons, 1992.

HERVÉ, M.; *Optimisation of blast furnace hot stove operation (OPTISTOVE)*; European Commission, Directorate-general for Research and Innovation, Industrial technologies, Uni D.4 – Coal and steel, ISSN 1831-9424, doi:10.2777/49454, 2018.

JAMBO, H.C.M.; FÓFANO, S. *Corrosão: fundamentos, monitoração e controle*, Rio de Janeiro: Ciência Moderna, p. 342, 2008.

KANEMISTU, H.; YAMAMOTO, K.; ISHIKAWA H.; *The New Hot Stove Technology* by NSENGI; NSSC, visualizado em 28/01/22, disponível em:

https://www.eng.nipponsteel.com/business/upload/docs/The_New_Hot_Stove_Technology_by-NSENGI.pdf

KASSAS, H. E.; SNETHLAGE, C.; SCHAUB, E.; MAIA, R.; OLIVEIRA, P.; MIMBRERA, F.; *Design improvement and repair of internal combustion chamber stoves*, p. 123-137, 3rd Ironmaking and Raw Materials Seminar, Belo Horizonte, 2013.

KUCERA, v. *et alii*; *Corrosion of structural metals in atmospheres with diferente corrosivity at 8 years exposure in Sweden and Czechoslovakia*, Proc. 10th ICMC. Mandras, 167, 1987.

LI, K.; ZENG, Y.; LUO, J.; *Influence of H₂S on the general corrosion and sulfide stress cracking of pipelines steels for supercritical CO₂ transportation*. Corrosion Science, v. 190, 109639, 2021.

MAINIER, F. B.; SANDRES, TAVARES, S. S. M.; *Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial*; 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cusco, 2007.

McCAFFERTY, E.; *Introduction to Corrosion Science*. 1. ed. New York: Springer-Verlag, 2010. E-book.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; *Corrosão um exemplo usual do fenômeno químico*, Química Nova na Escola; n. 19, 2014. Disponível em: [Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico \(sbq.org.br\)](http://Corrosão:UmExemploUsualdeFenomenoQuimico(sbq.org.br)).

VIEIRA, V. P.; *Estudo de corrosão em tubulações de gás de coqueria*, Dissertação de mestrado, UFES, 2004.

MOURÃO, B.M.; Yokoji A.; Malynowskyi, A.; Leandro, C. A. S.; Takano, C.; Quites, E. E. C.;v Gentile, E. F.; Silva, G. F. B. L.; Bolota, J. R.; Gonçalves, M.; Faco, R. J.; *Introdução à siderurgia, Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais*, 2007.

NACE, Standard Material Requirements. “*Sulfite stress cracking resistant metallic materials for oilfield equipment - MR0175-2000*”, Houston, USA: National Association of Corrosion Engineers, 2000.

NUNES, L. P; LOBO, A. C. O.; *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2007.

PANNONI, F.D.; *Condições para formação da pátina protetora em aços patináveis*. São Paulo: Gerdau Açominas, 3 p. 2005.

PORTAL FATOR BRASIL, *BRASIL perde 4% do PIB com corrosão, diz estudo*. 22 dez. 2016. Acessado em 08/08, 2022 e disponível em:

http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281#

PROMDIREK, P., BOONPENSIN, M;. High-temperature corrosion behavior of carbon steel subjected to simulated combustion atmosphere. *Materials Today: Proceedings*, v. 77, p. 1112-1115, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.046>

RAO, A.U.; VASU, V.; GOVINDARAJU, M.; SRINADH, K.S.; *Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v.26, n.6, p.1447-1471, 2016

REVIE, R.W.; UHLIG, H.H.; *Corrosion and Corrosion control - An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.

REVISTA IN THE MINE, 21/09, 2021, acessado em 28/07, 2022 e disponível em:

<https://www.inthemine.com.br/site/nexa-resources-promove-batalha-da-galvanizacao/>

ROSLI, N.; CHOI, Y.; YOUNG, D.; *Impact of oxygen ingress in CO2 corrosion of mild steel*. Paper No 4299, Corrosion. 2014, San Antonio, Texas, USA, 2014.

RIZZO, E. M. S.; *Processo de fabricação de ferro gusa em alto-forno*, Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais, 2009, ISBN 978-85-7737-003-0.

SCHAUB, E.; MUNZER, J.; CASTAGNOLA, C.; OLIVEIRA, A.; VIEIRA, L. V.; *Hot blast stoves – latest developments*, 47º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 5º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, v.27, p. 125, 2017.

SCHMITT, G.; *Fundamental aspects of CO2 corrosion. Advances in CO2 corrosion*. San Diego: NACE International, 1984.

SHERAR, B.W.A.; KEECH, P.G.; SHOESMITH, D.W.; *The effect of sulfide on the aerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline solutions*; Corrosion Science, v. 66, p. 256-262, 2013.

SILVA, A. R.V; GUEDES, A. E. D. S.; *Materiais para vasos de pressão em meio com H2S/H2 aplicáveis a unidades de hidrotreatamento em refinarias*; 34º Congresso Brasileiro de Corrosão, INTERCOR 2014, PÁG. 144;, 2014;

SUNA, Q.; CHENA,C.; ZHAOA, X.; CHIA, H.; HEA,Y; LIA, Y; QIB, Y; YUA H.; *Ion-selectivity of iron sulfides and their effect on H2S corrosion*; Corrosion Science , v. 158, 108085, 2019.

TAGLIARI, M. R.; CRAIDY, P.; FONSECA, D.; BORGES, M. F.; *Stress corrosion cracking of carbon steels on CO2/H2O systems*; revista Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 18, e2411, 2021. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20212411>.

UHLIG, HEBERT H.; *Corrosion and corrosion control*. New York, John Wiley & Sons, 2th edition, 1992.

UNAL,O.; MALEKI, E.;KARADEMIR, I.; HUSEM F.; EFE, Y; DAS, T.; *Effects of conventional shot peening, severe shot peening, re-shot peening and precised grinding operations on fatigue performance of AISI 1050 railway axle steel*; International Journal of Fatigue, v.155, 106613, 2022.

ZHANG, F.; MAO, Q.; MEI, C.; LI, X.; HU. Z.; *Dome Combustion Hot Blast Stove for Huge Blast Furnace*; Journal of Iron and Steel Research International, v.19, n. 9, p.01-07, 2012.

ZIMER, A. M.; *Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto*; Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.