

SNPTEE SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

GPT 26 14 a 17 Outubro de 2007 Rio de Janeiro - RJ

**GRUPO II** 

# GRUPO DE ESTUDO DE PROTEÇÃO TÉRMICA E FONTES NÃO CONVENCIONAIS

# MINIMIZAÇÃO DA CORROSÃO E EROSÃO EM TROCADORES DE CALOR TIPO TUBOS E CARCAÇA EM USINAS TERMOELÉTRICAS A CARVÃO

Cristiani Coral Zanelatto (IC)<sup>1</sup>, Lucas Crotti Zanini (IC)<sup>1</sup>, Rodrigo Miranda (IC)<sup>2</sup>, Elidio Angioletto (PQ)<sup>1</sup>, Marcio Roberto Rocha (PQ)<sup>1</sup>, Ângela Arnt (PQ)<sup>1</sup>, Luis Filipe (PQ)<sup>4</sup>, Marcos Marques da Silva Paula (PQ)<sup>1,3</sup>

## Departamento de Engenharia de Materiais<sup>1</sup>, Departamento de Engenharia Química<sup>2</sup>, Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais –LASICOM\*<sup>3</sup>, Tractebel Energia S.A<sup>4</sup>, Universidade do Extremo Sul Catarinense

#### RESUMO

A cinza volante, resultante da queima do carvão mineral empregado na geração de energia elétrica, é responsável por problemas de desgaste erosivo intenso e localizado em estruturas e equipamentos. Os gases de combustão ao atingirem a temperatura do ponto de orvalho da água possibilitam a formação de ácido sulfúrico, que causa intensa corrosão nos tubos localizados nas regiões mais frias dos trocadores (região inferior). O objetivo deste trabalho foi o de avaliar alternativas que minimizem a ação erosiva e corrosiva, permitindo um aumento da vida útil e melhor performance dos equipamentos em serviço.

PALAVRAS-CHAVE: Erosão, Corrosão, Trocadores de Calor, Nitretação, Aspersão Térmica.

# 1- INTRODUÇÃO

Os equipamentos utilizados em termoelétricas que utilizam carvão como combustível sofrem rotineiramente desgastes. Este desgaste é verificado freqüentemente nos tubos metálicos dos bancos de trocadores de calor, resultado da passagem de gases aquecidos que carregaram partículas erosivas no seu percurso.

O carvão mineral é utilizado em usinas termoelétricas como combustível na geração de energia elétrica. Além da energia, a queima do carvão mineral gera um alto teor de cinzas, responsáveis por problemas de desgaste intensos e localizados. O desgaste mais freqüente neste tipo de aplicação é o erosivo, devido à agressão de partículas sólidas presentes em um fluido a uma superfície. O desgaste erosivo em altas temperaturas nas usinas termoelétricas ocorre principalmente nos tubos dos trocadores de calor. Assim, pode-se destacar a importância do estudo dos mecanismos envolvidos no desgaste erosivo, propondo soluções adequadas que minimizem ou eliminem a necessidade de paradas para reparos desses tubos.

Para compreender os mecanismos de erosão, deve-se entender como pequenas partículas sólidas podem remover material da superfície de uma amostra durante o impacto. Para isso, é preciso conhecer a natureza e/ou a magnitude das forças agindo entre a partícula e a amostra. Estas forças transferem energia da partícula ao material alvo e determinam a extensão e morfologia da deformação resultante do impacto [1].

Muitos são os fatores responsáveis pelo processo de erosão, como: o ângulo de impacto da partícula, a resiliência final da superfície, a velocidade da partícula, temperatura e a energia de ligação metálica da superfície [2].

Uma das variáveis de grande significância é o ângulo com que a partícula atinge a superfície. Para metais dúcteis e sólidos frágeis, diferentes curvas para erosão são obtidas em função deste ângulo de ataque [3].

Outro ponto a ser considerado é que nos trocadores de calor, os gases de combustão ao atingirem a temperatura do ponto de orvalho da água possibilitam a formação de ácido sulfúrico. O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é formado a partir da reação entre o SO<sub>x</sub> contido nos gases de combustão e moléculas de água presentes no ambiente, o que causa intensa corrosão nos tubos localizados nas regiões mais frias dos trocadores (região inferior). Quando processos corrosivos e erosivos agem em conjunto as perdas materiais são maiores que a soma da ação isolada de cada processo, pois o processo erosivo remove o produto de corrosão expondo a superfície a novo desgaste corrosivo

e assim, sucessivamente [4].

Este trabalho objetiva desenvolver e especificar materiais e métodos de tratamento da superfície que minimizem a ação corrosiva e erosiva em trocadores de calor tubulares em usinas termoelétricas a carvão e assim, prolongar a vida útil em condições reais de operação, levando em consideração a relação custo-benefício do revestimento aplicado.

2 - MÉTODO EXPERIMENTAL

#### **SUBSTRATOS**

Os seguintes materiais de base foram estudados com relação à resistência ao desgaste e a corrosão: ASTM 178, ASTM 106 e aço CORTEN. Corpos-de-prova de aço ASTM 178 foram preparados a partir de tubos removidos da própria UTE. Os demais, adquiridos junto a fornecedores.

#### 2.1 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE EROSÃO

Para a avaliação da resistência ao desgaste erosivo em temperaturas elevadas, foi realizado um ensaio de desgaste erosivo nas amostras de acordo com a norma ASTM G76, com equipamento disponível no laboratório de materiais cerâmicos da UFRGS (Figura 1). Foram extraídas dos tubos amostras com 30 mm de diâmetro, cortadas e arredondadas. Como agente erodente, empregou-se sílica. Todas as medidas foram conduzidas à temperatura de 450 °C.

Para avaliação do efeito do ângulo de colisão do agente erodente em relação à superfície das amostras, foram utilizados dois ângulos de incidência de 30° e 45°. Estes ângulos foram selecionados por serem críticos na degradação do substrato.



FIGURA 1 – Equipamento para ensaios de desgaste erosivo indicando as partes principais: (1) sistema de préaquecimento do ar, (2) sistema de alimentação de partículas erodentes; (3) Sistema venturi-acelerador de partículas e (4) Forno para os ensaios.

## 2.2 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE EROSÃO DE REVESTIMENTO

Foram realizados ensaios acelerados de desgaste erosivo, de acordo com a norma ASTM G76, na qual foram confeccionados corpos-de-prova e revestidos com ligas a base de WC-12Co e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr pela técnica HVOF. Em virtude dos trocadores de calor operarem em torno de 400 °C a 450 °C, os materiais revestidos foram submetidos a ensaios em laboratório nesta faixa de temperatura. Partículas de sílica foram utilizadas como agente erodente, tendo sido utilizados ângulos de impacto iguais a 30° e 45°. A utilização destes erodentes e dos ângulos de incidência foram escolhidos por simularem uma condição de erosão mais drástica do que àquela verificada nas condições de operação dos tubos. O ensaio de desgaste foi efetuado em um equipamento desenvolvido baseado na norma ASTM G76, como mostra a Figura 1.

#### 2.3 MEDIDAS DE POLARIZAÇÃO

As experiências de polarização foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos. Como eletrodo de referência, empregou-se um Eletrodo Saturado de Calomelano (SCE); uma placa de platina como contra-eletrodo;

finalmente, como eletrodo de trabalho, corpos-de-prova dos diversos substratos sob diferentes revestimentos. Os substratos foram embutidos em resina de poliestireno, de modo que a área de superfície plana fosse a única em contato com o meio corrosivo. No ensaio potenciodinâmico utilizou-se corpos-de-prova produzidos com os aços ASTM 178, ASTM 106 e CORTEN, em meios diferentes, como  $H_2SO_4$  0,5M, NaCl 3%, HCl 0,5M e HNO<sub>3</sub> 0,5M. Antes de cada medida, o eletrodo foi mantido imerso na solução teste no potencial natural por 1 hora, isto é, até atingir um equilíbrio na interface metal-solução. As curvas de polarização foram registradas num potenciostato EG&G PAR 283 a 25°C. A velocidade de variação de potencial foi de 0,2 mV.s<sup>-1</sup>, iniciando em potencial de -0,25 V a +1,6 V vs. SCE.

#### 2.4 ENSAIOS DE IMERSÃO

Ensaios de imersão por perda de massa foram realizados em diferentes meios, empregando cinco corpos-deprova retangulares, com área aproximadamente de 3,5 cm<sup>2</sup> para cada meio. Os corpos-de-prova foram previamente decapados com HCI 50% e em seguida, lavados com água destilada. A seguir, pesados e imersos nos seguintes meios:  $H_2SO_4$  0,5M, NaCI 3%, HCI 0,5M e HNO<sub>3</sub> 0,5M.

### 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Abaixo são apresentados resultados preliminares dos testes realizados com os corpos-de-prova de diversos aços e ligas, em relação ao aço ASTM 178, empregado atualmente na UTE em estudo.

#### 3.1 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE EROSÃO

A TABELA 1 apresenta os resultados obtidos para a taxa de desgaste erosivo, de acordo com a norma ASTM G76, em massa dos materiais investigados, que são o ASTM A178, ASTM A106, CORTEN e Nitretado. Para cada valor apresentado na tabela, a média foi obtida pelo ensaio de três corpos-de-prova.

Revestimento	Condição de ensaio (temperatura - ângulo)	Taxa Média de erosão (G <sub>alvo</sub> /G <sub>erodente</sub> *10 <sup>-4</sup> )
ASTM 178	450 °C – 30°	1,68
	450 °C – 45°	1,35
ASTM 106	450 °C – 30°	1,48
	450 °C – 45°	1,26
CORTEN	450 °C – 30°	1,72
	450 °C – 45°	1,48
Nitretado	450 °C – 30°	1,37
	450 °C – 45°	1,34

**TABELA 1:** Taxa de desgaste erosivo.

A TABELA 2 apresenta os resultados obtidos de microdureza Vickers, utilizando um microdurômetro da marca Buehler, modelo micromet 2001. Utilizou-se identadores vickers e carga de 1000 g. Cada valor apresentado na tabela corresponde a média de dez medidas.

TABELA 2: Microdureza Vickers para os diversos substratos.

Revestimento	Condição do teste	Microdureza Vickers Média (HV)
	Antes da erosão	119,02
ASTM 178	Após a erosão <sup>(a)</sup>	182,18
	Antes da erosão	171,91
ASTM 106	Após a erosão	200,72
	Antes da erosão	139,42
CORTEN	Após a erosão	231,86
	Antes da erosão	216,46
Nitretado	Após a erosão	270,43
	Antes da erosão	663,27
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr	Após a erosão	134,81

(a) Temperatura de 450°C e ângulo de impacto de 45°.

Observa-se que o corpo-de-prova revestido com  $Cr_3C_2$ -NiCr apresenta maior microdureza que o aço ASTM 178, utilizado na UTE.

# 3.2 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE EROSÃO DE REVESTIMENTO

A TABELA 3 e a FIGURA 2 apresentam os resultados obtidos da taxa do desgaste erosivo em volume. Para tanto se determinou a porosidade e posterior densidade dos revestimentos.

Revestimento	Condição do Teste	Taxa Média de erosão (g/cm <sup>3</sup> *10 <sup>-5</sup> )	Porosidade (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
	400 °C - 30°	0,38		
WC-12Co	450 °C - 30°	0,39	4,98%	14,159
	400 °C - 45°	0,44		
	450 °C – 45°	0,48		
	400 °C - 30°	0,74		
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr	450 °C - 30°	0,79	0,70%	6,867
	400 °C - 45°	0,85	,	,
	450 °C - 45°	0 86		

TABELA 3: Desgaste erosivo em volume para WC-12Co e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr.



FIGURA 2: Variação da taxa de erosão, em perda de volume por massa de erodente impactada, em função do ângulo de incidência do eroente (30° ou 45°) e da temperatura de ensaio (400 °C ou 450 °C).

Os experimentos mostram que o desempenho apresentado pelos revestimentos à base de  $Cr_3C_2$ -NiCr e o WC-12Co é superior àquele apresentado pelo aço sem revestimento. Outra vantagem da aplicação dos revestimentos selecionados é que estes apresentam uma maior resistência à corrosão.

# 3.3 POLARIZAÇÃO

Os traços gráficos da variação de massa em função do tempo são lineares, sugerindo a não formação de filme de óxido protetor. Estes resultados estão de acordo com os obtidos nos ensaios potenciodinâmicos. As curvas potenciodinâmicas, partindo de -0.25 V vs.  $E_{corr}$  até 1,6 V e registradas a uma velocidade de 0.2 mV.s<sup>-1</sup> mostrando um crescimento significativo na densidade de corrente acima de  $E_{corr}$ , sem a presença de uma região bem definida de passivação até potencial próximo a 600 mV vs. SCE. Acima deste potencial, observa-se acentuada queda na densidade de corrente. Entretanto, não se verifica passivação suficiente para proteger o metal, que continua ativo, com densidade de corrente crescente até dissolução do substrato.



FIGURA 3 – Perfil potenciodinâmico para corpo-de-prova em aço ASTM 178 em  $H_2SO_4$  0,5 M. Velocidade de variação de potencial: 0,2 mV.s<sup>-1</sup>.

### 3.4 PERDA DE MASSA

Resultados apontam que o  $H_2SO_4$  0,5M foi o meio mais agressivo, apresentando perda de massa de aproximadamente 85% da massa inicial em 469 horas de ensaio. Para o meio NaCl 3%, a perda foi quase desprezível, ou seja, de 0,37%, num tempo aproximado de 448 horas. Para o meio HCl 0,5M, teve-se uma perda intermediária, de aproximadamente 16%, num tempo de 776 horas. Para o meio HNO<sub>3</sub> 0,5M a perda de massa foi em média de 0,97%, em aproximadamente 241 horas.



FIGURA 4 – (A) corpo-de-prova imerso em  $H_2SO_4$  0,5 M, (B) corpo-de-prova imerso em NaCl 3%, (C) corpo-de-prova imerso em HCl.

### 4. CONCLUSÃO

1) O revestimento que apresentou melhor desempenho frente às condições testadas foi o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr;

2) O desgaste erosivo dos revestimentos depende de suas propriedades físicas e mecânicas, bem como da microestrutura;

3) O  $H_2SO_4$  0,5M foi o meio mais agressivo, apresentando perda de massa de aproximadamente 85% da massa inicial em 469 horas de ensaio.

4) Os traços gráficos da variação de massa em função do tempo são lineares, sugerindo a não formação de filme de óxido protetor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HUTCHINGS, I. M. "The erosion of ductile metals by solid particles" PhD. Dissertation, Univ. of Cambridge (1974). p. 45-52.
- [2] BUSHÁN, Bharat; GUPTA, B.K.; Tribology; ed. Krieger, 1997.
- [3] SUCKLING, M. e ALLEN, C. "Critical variables in high temperature erosive wear", Wear 203-204 (1997), p. 528-536.
- [4] http://www.iope.com.br/3i\_corrosao\_2.htm
- [5] J. VICENZI, D. L. VILLANOVA, M. D. LIMA, A. S. TAKIMI, C. M. MARQUES, C. P. BERGMANN. Revestimentos protetores aplicados por HVOF: estudo comparativo da resistência à erosão a quente por cinzas de carvão mineral.