



worldtmp.com

忍者者





ESTUDO DE ALTERNATIVAS PARA MINIMIZAÇÃO DO DESGASTE EROSIVO E CORROSIVO EM TROCADORES DE CALOR DE USINAS TERMOELÉTRICAS A CARVÃO

L.C.Zanini(IC)',R.Miranda(IC)2,C.C.Zanelatto(IC)',E.Angioletto(PQ)',L.Felippe(PQ)3,M.R.da Rocha(PQ)1,A.B.C.Arnt(PQ)1,M.M.da S.Paula(PQ)1.4

Departamento de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Química, Tractebel Energia S.A3, Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais - LASICOM4, Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC.

I. INTRODUÇÃO

A rede elétrica do Brasil é interligada e desta forma eventuais falhas em trocadores de calor podem comprometer a geração de energia em Usinas Termoelétricas (UTE's), resultando em parada na produção e eventualmente comprometendo todo o sistema elétrico de uma região. O carvão mineral é utilizado em UTE's como combustível na geração de energia elétrica. Além da energia, a queima do carvão mineral gera uma grande quantidade de cinzas, que são responsáveis por problemas de desgaste intensos e localizados, sendo o desgaste erosivo mais freqüente, devido à agressão de partículas sólidas presentes em um fluido. [1]. As falhas por desgastes em UTE's são verificadas freqüentemente nos tubos metálicos dos bancos de trocadores de calor. Para elucidar os mecanismos de erosão, deve-se antes entender como pequenas partículas sólidas removem material da superfície. Bem como a influência da natureza e/ou a magnitude das forças que agem entre as partículas e o substrato. Outros fatores que influenciam o processo de erosão são o ângulo de impacto das partículas, a resiliência térmica da superfície, a velocidade das partículas, temperatura e a energia de ligação metálica da superfície [2]. Para metais dúcteis e sólidos frágeis, diferentes curvas de erosão em função do ângulo de ataque são obtidas [3]. Outro ponto a ser considerado é em trocadores de calor, os gases de combustão ao atingirem a temperatura do ponto de orvalho da água propiciam a formação de ácido sulfúrico. O H₂SO₄ é formado a partir da reação entre o SO_x contido nos gases de combustão e moléculas de água presentes no ambiente. Isto causa intensa corrosão nos tubos localizados nas regiões mais frias dos trocadores (região inferior). A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma certa área, durante um certo tempo, ou seja, pela taxa de corrosão. A taxa de corrosão pode ser representada pela massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo [4].

2 CERAMICA

TECHNOLOGY MANUFACTURER PRODUCTS

TMP



(F-1)

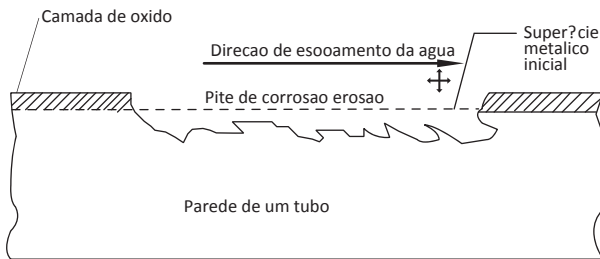
A corrosão-erosão é o aumento na velocidade de ataque do metal devido ao movimento relativo entre um fluido corrosivo e a superfície metálica. Na corrosão-erosão, os produtos sólidos que formam sobre a superfície são arrastados e/ou o metal é removido como íons. Frequentemente, a película sobre a superfície metálica é removida devido à ação abrasiva de fluidos (ou gases) movendo-se rapidamente, tal ação pode facilmente levar ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes regiões catódicas, o que constitui uma situação especialmente perigosa.



(F-2)

FIGURA 2: Perfuração devido ao desgaste erosivo-corrosivo de tubos dos trocadores de calor. A erosão é considerada um fenômeno puramente mecânico, em que o metal é removido ou destruído mecanicamente, sofrendo alterações físicas. Na corrosão-erosão ocorrem fenômenos físicos e químicos, sendo caracterizada morfológicamente por sulcos, superfície ondulada,

buracos arredondados e valas que mostram um padrão direcional. [6]. A Figura 3 mostra esquematicamente os danos causados por corrosão-erosão na parede de um tubo. A natureza e propriedades da película passiva influenciam até certo ponto a velocidade de ataque. Uma película compacta, densa, aderente e contínua fornece melhor proteção do que uma facilmente removida por meios mecânicos. Por exemplo, a corrosão do alumínio aumenta com a velocidade de escoamento do ácido nítrico fumegante a 42 °C, mas a velocidade de corrosão do aço AISI 347 diminui. Isto foi atribuído à remoção da película de nitrato de alumínio a velocidades intermediárias e remoção da película de Al_2O_3 a velocidades altas. [7]



No sentido de solucionar o problema de desgaste erosivo-corrosivo dos tubos trocadores de calor da UTE Jorge Lacerda estudou-se a substituição do aço ASTM 178,

FIGURA 3: Danos causados por corrosão-erosão na parede de um tubo. [5]

atualmente empregado na UTE por outros materiais, como os aços ASTM 106 e CORTEN-A. Outra estratégia adotada foi o emprego de técnicas de tratamento superficial dos substratos, escolheu-se dois métodos distintos: nitretação por plasma e aspersão térmica com revestimento a base de Cr₃C₂-NiCr. Foram realizados ensaios de determinação da taxa de erosão dos aços acima descritos, bem como dos revestimentos por nitretação gasosa e aspersão térmica nas amostras de acordo com a norma ASTM G76; medidas de polarização dos aços ASTM 178, ASTM 106 e CORTEN-A; e ensaios de imersão por perda de massa em diferentes meios.

II. MÉTODO EXPERIMENTAL

A. Substratos Os seguintes materiais de base foram estudados com relação à resistência ao desgaste e a corrosão: ASTM 178, ASTM 106, revestimento termicamente aspergido a base de Cr₂C₃-25NiCr e carbonitretados por plasma. Amostras de aço ASTM 178 foram preparadas a partir de tubos removidos da própria UTE. Os demais, adquiridos junto a fornecedores diversos. Nitretação por plasma foi efetuada em reator industrial, junto à empresa Nitron do Brasil, durante 3 horas. Aspersão térmica por HVOF foi realizado na Metalúrgica Rijeza (São Leopoldo, RS) em um equipamento HVOF-JP 5000. Carbetos de cromo (7202, granulometria de 45µm ± 15µm) foi mantido em estufa a 60°C para retirar toda a umidade. A pressão de O₂ utilizada no processo foi 14,5kg/mm², e a pressão de querosene (combustível), 12kg/mm². A tocha de potencial próximo a 400 mV vs. SCE. Acima deste potencial, observa-se acentuada queda na densidade de corrente, sugerindo o início de formação de filme passivante.



Entretanto, logo a corrente torna a aumentar, indicando que o filme formado não é estável, isto é, com o aumento do potencial, não se verifica a passivação suficiente para proteger o metal, que continua ativo. A densidade de corrente cresce novamente à medida que o potencial torna-se mais positivo, até dissolução do substrato. A Figura 7 apresenta o perfil potenciodinâmico para o revestimento a base de Cr₃C₂-NiCr aspergido termicamente sobre substrato de aço ASTM 178 em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³. Como se pode observar a corrente acima do E_{corr} apresenta uma região bem definida de passivação até o potencial de 340 mV vs. SCE. Acima desse potencial, observa-se um crescimento da corrente até a dissolução do substrato. Finalmente, as taxas de corrosão, calculadas a partir das inclinações de Tafel apresentaram valor de 13,13 mpy para o aço ASTM 178 e 14,01 mpy para o aço ASTM 106. As taxas foram determinadas em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³. deposição foi mantida a 40cm de distância da peça, e todo o processo controlado por CNC (comando numérico computadorizado). B. 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 4). Foram extraídas dos tubos amostras (dos aços ASTM 178, ASTM 106 e CORTEN-A) 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, a saber 30° e 45°. Este erodente e ângulos de incidência foram escolhidos por simularem uma condição de erosão mais drástica do que aquela verificada nas condições reais de operação dos tubos. Também foram realizados ensaios acelerados de desgaste erosivo, de acordo com a norma ASTM G76, em substratos revestidos com liga à base de Cr₃C₂-NiCr pela técnica HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) e amostra do aço ASTM 178 nitretado. FIGURA 4: Equipamento para ensaios de desgaste erosivo indicando as partes principais: (1) sistema de pré-aquecimento do ar, (2) sistema de alimentação de partículas erodentes; (3) Sistema venturi-acelerador de partículas e (4) Forno para os ensaios. C. Medidas de Polarização

5 CERAMICA

TECHNOLOGY MANUFACTURER PRODUCTS **TMP**

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; e finalmente, como eletrodo de trabalho, amostras dos diversos substratos e diferentes revestimentos. A Figura 5 ilustra o sistema empregado nas medidas de corrosão aceleradas. Os substratos foram embutidos em resina de poliéster, de modo que a área de superfície plana fosse a única em contato com o meio corrosivo. No ensaio potenciodinâmico utilizou-se substratos produzidos com os aços ASTM 178, ASTM 106 e CORTEN-A, nos seguintes meios: H_2SO_4 0,5 mol.dm⁻³, NaCl 3%, HCl 0,5 mol.dm⁻³ e HNO_3 0,5 mol.dm⁻³. Antes de cada medida, o eletrodo de trabalho (substrato) foi mantido imerso na solução teste no potencial natural por 1 hora, isto é, até atingir um equilíbrio na interface metal-solução. As medidas foram realizadas num Potenciostato/Galvanostato da Princeton Applied Research (PARC), modelo 273A, interfaceado a um microcomputador. A aquisição dos dados foi efetuada com o auxílio do programa computacional 352 SoftCor III Corrosion Measurement Software for Windows, também da EG&G PAR. Distorções oriundas da resistência não-compensada (R_u) da solução foram atenuadas empregando-se capilar de Lugin, bem como o compensador automático existente no Potenciostato/Galvanostato. Distorções de queda ôhmica (R_u) são causadas pela resistência ôhmica existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, podendo levar a interpretações errôneas na análise dos resultados. A velocidade de variação de potencial foi de 0,2 mV.s⁻¹, iniciando em potencial de -0,25 V vs. E_{corr} a +1,6 V vs. SCE.

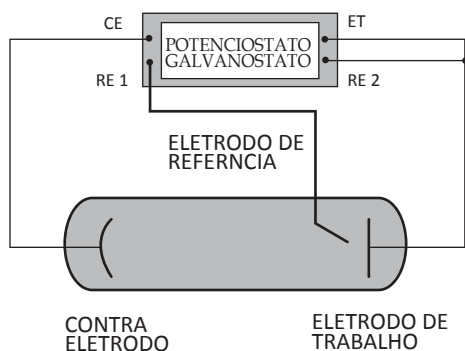


FIGURA 5: Esquema ilustrando uma célula convencional de três eletrodos. D. Ensaios de Imersão Ensaios de imersão por perda de massa foram realizados em diferentes meios corrosivos, empregando-se cinco amostras retangulares, com área geométrica de aproximadamente 3,5 cm². Os substratos foram previamente decapados com HCl 50% e em seguida, lavados com água destilada. A seguir, secados, pesados e imersos

nos seguintes meios: H_2SO_4 0,5 mol.dm⁻³, NaCl 3%, HCl 0,5 mol.dm⁻³ e HNO_3 0,5 mol.dm⁻³. Periodicamente, as peças foram removidas, limpas cuidadosamente, secas e pesadas. A seguir, imersas novamente em meio corrosivo.



III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados resultados dos testes realizados com as amostras de diversos aços e ligas, em relação ao aço ASTM 178, empregado atualmente na UTE em estudo.

A. Determinação da Taxa de Erosão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a taxa média de erosão por perda de massa de acordo com a norma ASTM G76, para os materiais investigados, a saber: ASTM 178, ASTM 106, CORTEN-A e ASTM 178 nitretado e

revestimento à base de Cr₃C₂-NiCr aspergido termicamente. Os valores apresentados na tabela abaixo, são a média obtida de três amostras.

TABELA 1: Taxa de desgaste erosivo a 450°C, seguindo a norma ASTM G76.

| Substrato/revestimento | Tabela Média De Erosão (G alvo/G erodente *10 ⁻⁴) | |
|--------------------------------------|--|-------|
| | 30° | 45° |
| ASTM 178 | 1,68 | 1,35 |
| ASTM 106 | 1,48 | 1,26 |
| CORTEN-A | 1,72 | 1,48 |
| ASTM178 Nitretado | 1,37 | 1,34 |
| Cr ₃ C ₂ -NiCr | 0,079 | 0,086 |

A baixa resistência apresentada pelo aço ASTM 178 no processo de erosão deve-se em parte a baixa quantidade de perlita em sua microestrutura. Como o processo de degradação na erosão ocorre por arrancamento de material metálico na superfície, o material por apresentar um limite de escoamento baixo oferece baixa resistência à deformação plástica. Esta sendo continuamente promovida pelo impacto das partículas de cinzas (rica em silicatos) sobre a superfície dos tubos. Assim, o material em pontos localizados de sua superfície acaba atingindo o seu limite de resistência e, por consequência, culminando com o desgaste do aço pelo arrancamento de pequenas “partículas” encruadas. Já o aço ASTM 106, pelo fato de apresentar um limite de escoamento superior, apresentou desempenho levemente superior ao do aço ASTM 178 nas mesmas condições de teste. Os experimentos mostram que o desempenho apresentado pelo revestimento à base de Cr₃C₂-NiCr é superior àquele apresentado pelo aço sem revestimento. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para microdureza Vickers, utilizando um microdurômetro da marca Buehler, modelo micromet 2001. Utilizou-se indentadores Vickers e carga de 1000 g. Cada valor apresentado na tabela corresponde à média de dez medidas.

TABELA 2: Microdureza Vickers para os diversos substratos, a temperatura de 450°C e ângulo de impacto de



| Substrato/revestimento | Microdurez Vickers Media (H V) | |
|------------------------|-------------------------------------|-------------|
| | Antes da Eroasao | Apos erosao |
| ASTM 178 | 119.02 | 182. 18 |
| ASTM 106 | 171. 91 | 200. 72 |
| CORTEN-A | 139. 42 | 231. 86 |
| ASTM178 Nitretado | 216. 46 | 270. 43 |
| Cr3C2-NiCr | 663. 27 | 134. 81 |

Como pode ser observado, as amostras metálicas apresentaram um aumento na sua microdureza após o processo erosivo. Isto dec orre do encruamento causado pela deformação sobre as superfícies expostas. Ponto que deve ser destacado é que, embora o processo de desgaste ocorra em alta temperatura,

ela não é suficiente para que ocorra a recuperação do material (redução de sua densidade de discordâncias) e, por este motivo, resultando em maior nível de resistência naquela região. Este endurecimento pode vir a contribuir, de certa forma com o aumento da resistência ao arrancamento de partículas da superfície, desde que apresente uma maior ductilidade para o início do seu escoamento. Caso o limite de escoamento seja baixo, poderia ocorrer uma grande deformação inicial, esgotando, já no início do processo erosivo, a ductilidade disponível no material e por conseqüência, culminando com a fratura da partícula. Como o aço ASTM 106 apresenta um limite de escoamento maior que o aço ASTM 178, isto pode ter contribuído para o leve aumento da sua resistência a erosão. Outro ponto observado a partir dos dados apresentados na Tabela 2, é que o substrato revestido com Cr₃C₂-NiCr apresenta maior microdureza que os demais, e principalmente o aço ASTM 178, utilizado na UTE. A ordem de grandeza do desgaste erosivo é função também de algumas características do abrasivo empregado. Desta forma, partículas grandes, com constituintes mineralógicos de alta dureza e formas angulares, promovem um elevado desgaste erosivo [8]. O mecanismo de desgaste responsável pela perda de material pode ser avaliado analisando-se a microestrutura do material alvo. O desgaste erosivo, remoção de material de uma superfície pelo impacto de partículas abrasivas, causa um dano no material que depende principalmente da tensão de escoamento deste [9].

B. Polarização Pode ser observado a partir do perfil potenciodinâmico para o aço ASTM 178 em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³ (Figura 6), que a densidade de corrente apresenta um crescimento significativo para potenciais ligeiramente superiores ao E_{corr} (E_{corr} = -500 mV). A densidade de corrente cresce até potencial próximo a 400 mV vs. SCE. Acima deste potencial, observa-se acentuada queda na densidade de corrente,

8 CERAMICA

TECHNOLOGY MANUFACTURER PRODUCTS **TMP**

sugerindo o início de formação de γ lme passivante. Entretanto, logo a corrente torna a aumentar, indicando que o γ lme formado não é estável, isto é, com o aumento do potencial, não se verifica passivação suficiente para proteger o metal, que continua ativo. A densidade de corrente cresce novamente à medida que o potencial torna-se mais positivo, até dissolução do substrato. A Figura 7 apresenta o perfil potenciodinâmico para o revestimento a base de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ aspergido termicamente sobre substrato de aço ASTM 178 em H_2SO_4 0,5 mol.dm⁻³. Como se pode observar a corrente acima do E_{corr} apresenta uma região bem definida de passivação até o potencial de 340 mV vs. SCE. Acima desse potencial, observa-se um crescimento da corrente até a dissolução do substrato. Finalmente, as taxas de corrosão, calculadas a partir das inclinações de Tafel apresentaram valor de 13,13 mpy para o aço ASTM 178 e 14,01 mpy para o aço ASTM 106. As taxas foram determinadas em H_2SO_4 0,5 mol.dm⁻³.

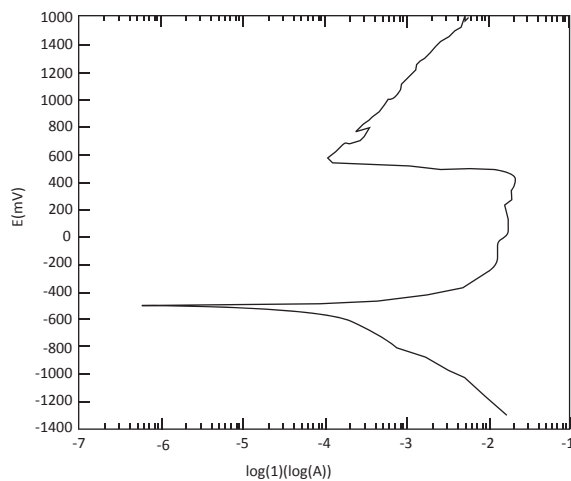
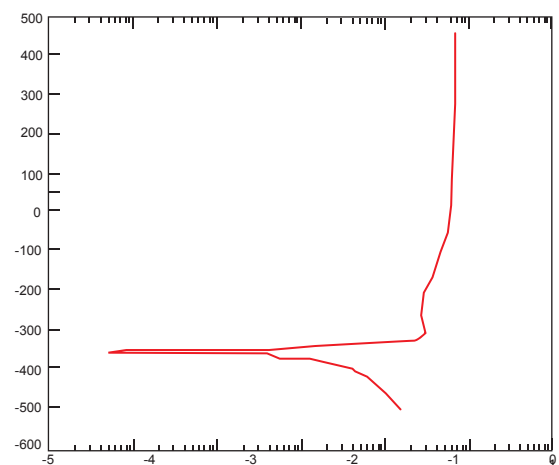


FIGURA 6: Perfil potenciodinâmico para corpo-de-prova em aço ASTM 178 em H_2SO_4 0,5 mol.dm⁻³. Partindo de -0,25 V vs. E_{corr} até 1,6 V e registradas a uma velocidade de 0,2 mV.s⁻¹



9 CERAMICA

TECHNOLOGY MANUFACTURER PRODUCTS **TMP**

FIGURA 7: Perfil potenciodinâmico para corpo-de-prova em aço ASTM 178 aspergido termicamente por revestimento à base de Cr₃C₂-NiCr em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³. Partindo de -0,25 V vs. Ecorr até 1,6 V e registradas a uma velocidade de 0,2 mV.s⁻¹

C. Perda de massa

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. Resultados apontam que o H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³ 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 0,5 mol.dm⁻³, teve-se uma perda intermediária, de aproximadamente 16%, num tempo de 776 horas. Para o meio HNO₃ 0,5 mol.dm⁻³ a perda de massa foi em média de 0,97%, em aproximadamente 241 horas. A Tabela 4 apresenta os percentuais de perda de massa e os valores médios de massa inicial e final dos substratos em cada meio.

A Figura 8 ilustra amostras de aço

ASTM 178 imersas em (a) H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³, (b) NaCl 3% e (c) HCl 0,5 mol.dm⁻³.

TABELA 3: Valores médios de massa final e inicial e percentual de perda de massa.

| Reagente | Massa inicial média (g) | Massa final média (g) | Percentual de Perda de Massa (%) |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| H ₂ SO ₄ 0,5M | 10,293 | 1,692 | 85 |
| NaCl 3% | 10,441 | 10,403 | 0,37 |
| HCl 0,5M | 9,847 | 8,291 | 16 |
| HNO ₃ 0,5M | 9,802 | 9,707 | 0,97 |



FIGURA 8: (A) corpo-de-prova imerso em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³, (B) corpo-de-prova imerso em NaCl 3%, (C) corpo-de-prova imerso em HCl 0,5 mol.dm⁻³. As amostras possuíam as dimensões de 25x15x2mm.

10 CERAMICA

TECHNOLOGY MANUFACTURER PRODUCTS **TMP**

As Figuras de 9, 10 e 11 apresentam os traçados gráficos de perda de massa em função do tempo para os diversos substratos imersos nos meios citados acima.

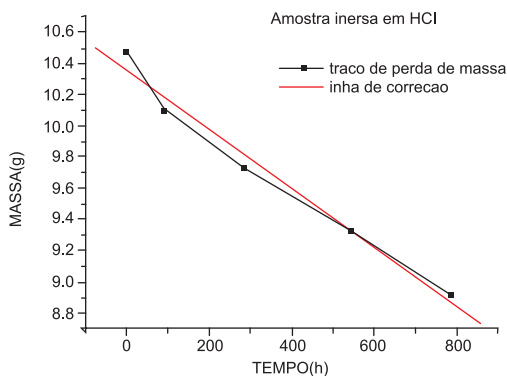


FIGURA 9: Perda de massa em função tempo do corpo-de-prova imerso em HCl 0.5 mol.dm⁻³.

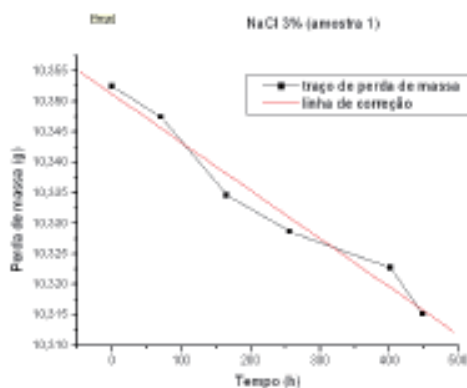


FIGURA 10: Perda de massa em função tempo do corpo-de-prova imerso em NaCl 3%.

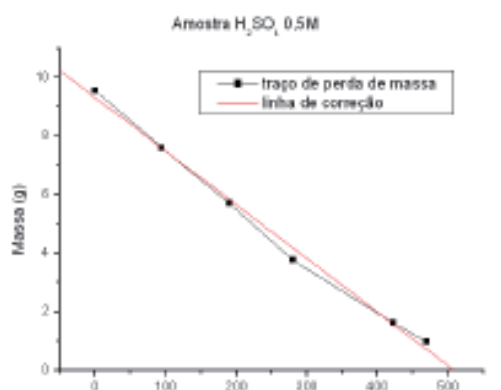


FIGURA 11: Perda de massa em função tempo do corpo -de-prova imerso em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³.

IV. CONCLUSÃO Da análise dos resultados obtidos, chegou-se às seguintes conclusões.

1. O revestimento que apresentou melhor desempenho frente às condições testadas foi o Cr₃C₂-NiCr.
2. O aço ASTM 106 apresentou comportamento pouco superior ao ASTM 178, comumente utilizado na UTE, isto se deve ao maior limite de escoamento que este material apresenta, o que contribui para uma menor perda de massa.
3. O H₂SO₄ 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.