

# Avaliação da abrasão-corrosão de insertos de desgaste usados em reatores etanol de 2ª geração



*André Paulo Tschiptschin*

*Marcelo Moreira*

*Anna Ramus*

*Camila Peres Massola*

*Eduardo Albertin*

# Produção de Etanol 2G

- Conversão de materiais lignocelulósicos em açúcares fermentáveis.
- Demanda mundial crescente por combustíveis.
- Aumento da produção de etanol sem expansão da área de cultivo.
- As tecnologias de produção de etanol 2G são recentes.
- Viabilidade depende da redução de custos e da determinação das condições ideais de processamento.
- Moagem do caule da cana para extração de caldo que se transforma em etanol ou açúcar.
- Resta um bagaço fibroso lignocelulósico, 140 kg/ton.

# Produção de Etanol 2G

- A estrutura cristalina da celulose é altamente resistente à hidrólise.
- Pré-tratamento da biomassa por processo de explosão a vapor a 200°C, ~16 atm e pH = 1,5.
- Redução de pressão no reator faz com que a água em equilíbrio com o vapor em alta pressão evapore rapidamente, causando uma explosão de vapor no interior das fibras do material lignocelulósico.
- Fração sólida rica em celulose e lignina e fração líquida rica em açúcares da hemicelulose.
- A mistura é processada em prensa desaguadora no qual o bagaço é separado da solução ácida prensagem em eixo helicoidal.

# Problemas de corrosão e desgaste

- O quartzo presente no solo não é completamente removido durante a etapa de limpeza da cana: permanece no bagaço.
- SiO<sub>2</sub> presente no interior das estruturas vegetais.
- Desgaste por abrasão-corrosão, causado por presença de partículas de:
  - Quartzo
  - ambiente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,5)
  - altas pressões
  - temperaturas relativamente elevadas (200 °C).
- O desgaste é tão severo ao ponto que equipamentos e componentes atingem seu fim de vida prematuramente.

# Desgaste em válvula de reator 2G

- **Sede de válvula** de reator de processamento de **etanol de 2ª geração**
- Separar e controlar o fluxo do caldo formado em um primeiro tanque de processamento
- **Pressão no 1º tanque 14 bar**  $\Rightarrow$  **Pressão no 2º tanque 4 bar**
- **$T \cong 165^\circ\text{C}$**
- Passagem de caldo do estado **líquido**  $\Rightarrow$  estado **vapor**
- **Escoamento supersônico**



# Desgaste em válvula de reator 2G

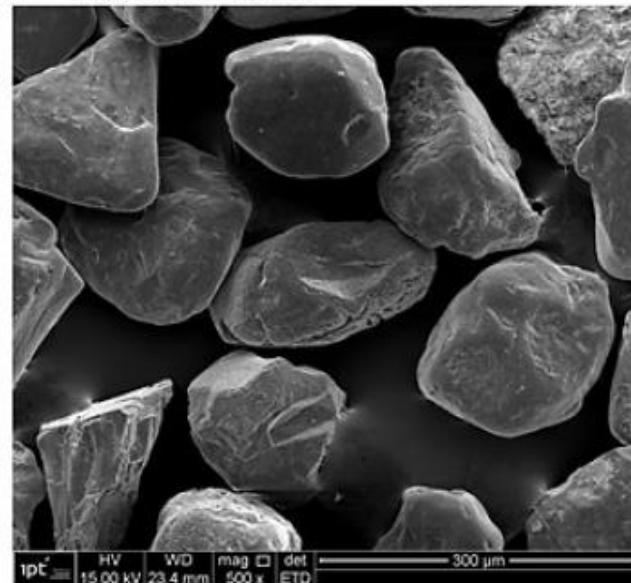
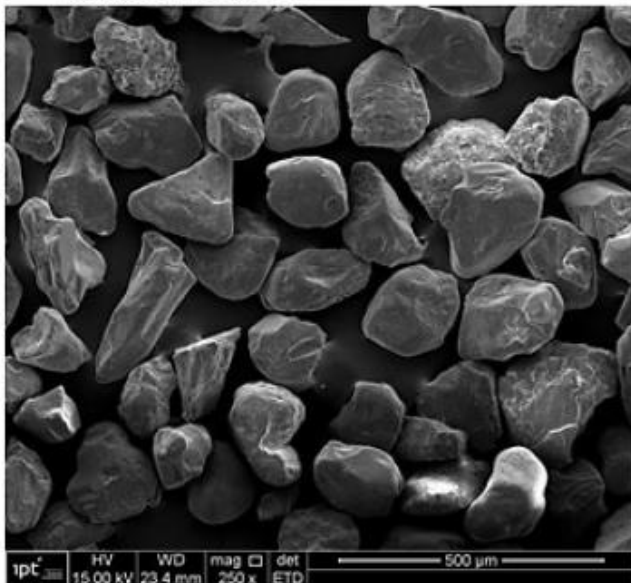
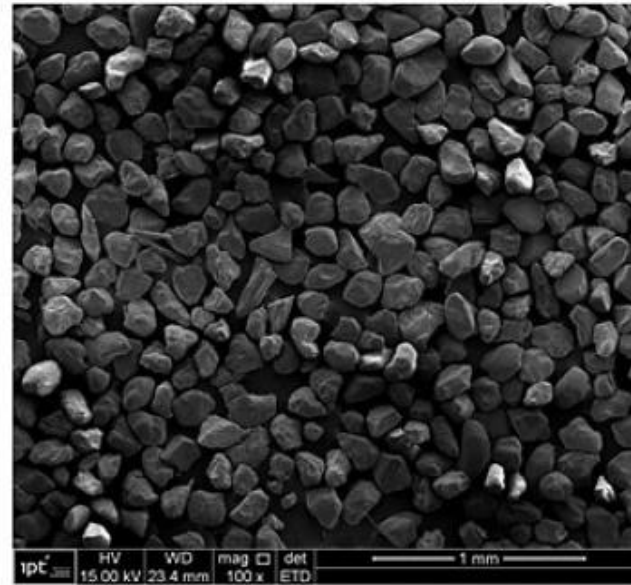
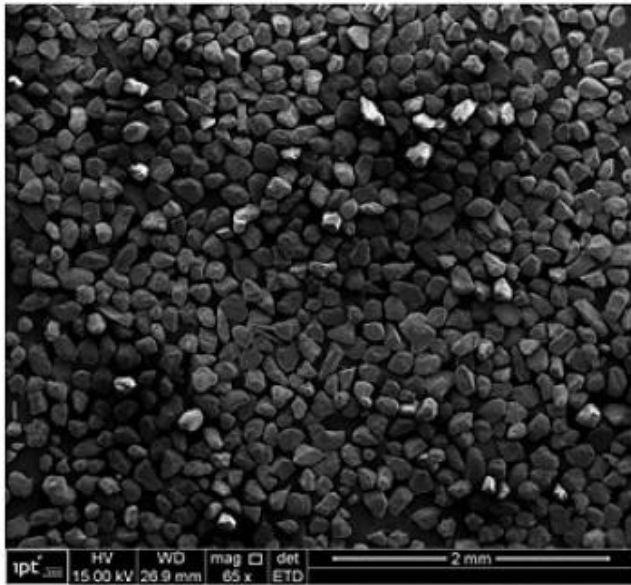
- **Corrosão/desgaste** em apenas **60 horas de operação**
- A sede **original** havia sido **especificada** em **material cerâmico**, que teve **mau desempenho**, devido à **fragilidade**
- A empresa fabricante do equipamento foi consultada tendo proposto utilizar uma válvula fabricada em **Inconel 718**, liga de Ni altamente **resistente à corrosão à quente**.



# Partículas abrasivas presentes no bagaço



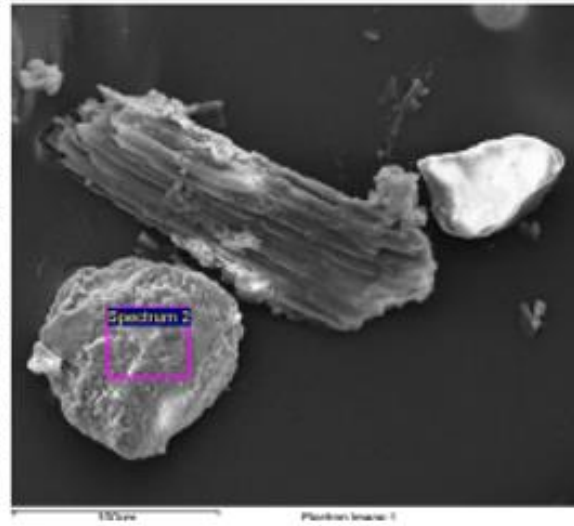
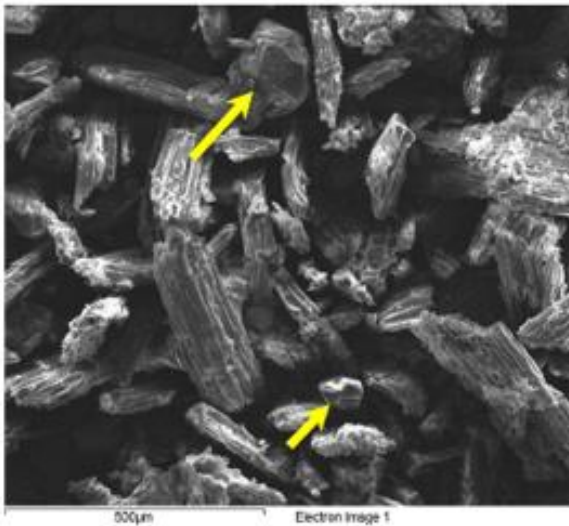
# Partículas abrasivas presentes no bagaço





# Análise da polpa de tratamento

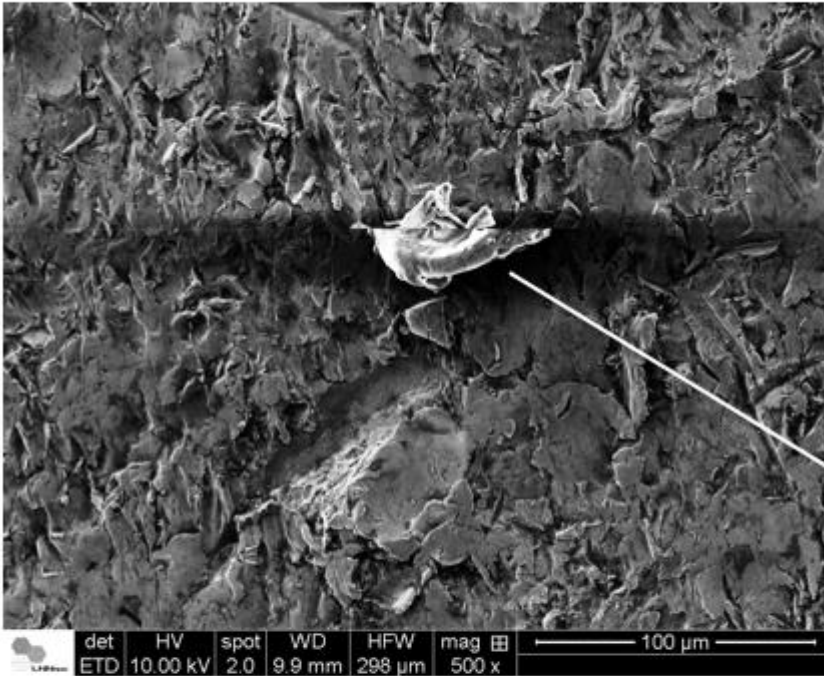
<p>Separação 1: 10,0 g da amostra foram secos a 110 oC por 48 h.</p>	<p>Teor de sólidos = 10,0%.</p>
<p>Separação 2: 10,0 g da amostra foram centrifugados a 14000 rpm por 10 min. O sobrenadante foi descartado e os sólidos resultantes secos a 110 oC por 48 h.</p>	<p>Teor de sólidos = 8,1%.</p>
<p>Separação 3: 10,0 g da amostra foram centrifugados a 14000 rpm por 10 min. O sobrenadante foi descartado e os sólidos resultantes lavados 3x com água destilada. Ao final da lavagem os sólidos resultantes foram secos a 110 oC por 48 h.</p>	<p>Teor de sólidos = 7,3%.</p>



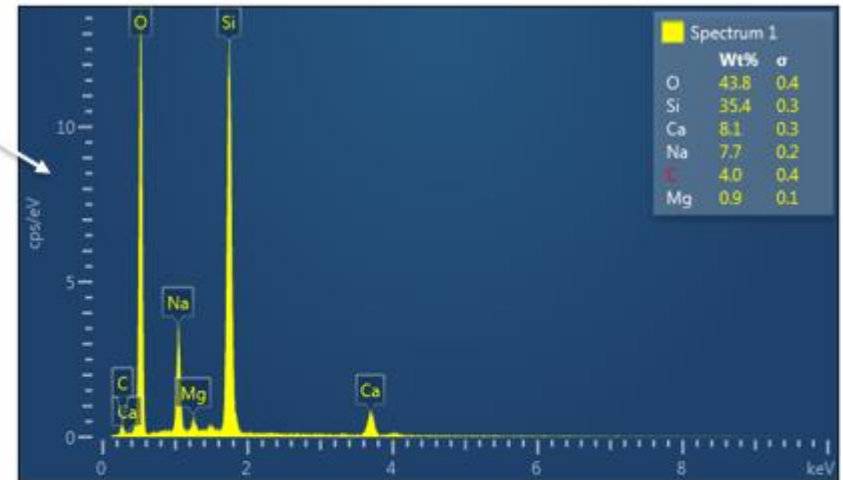
Elemento	%Massa
O	45,41
C	30,49
Si	23,56
Al	0,38
K	0,07
Ti	0,09

# Análise da superfície desgastada em MEV

- Análise em microscópio eletrônico de varredura



Superfície desgastada na região de **incidência rasante**. **Sulco formado por partícula de sílica**. Imagem topográfica. 500 X.



Espectros EDS de raios-X de se partícula de **sílica incrustada na superfície**.

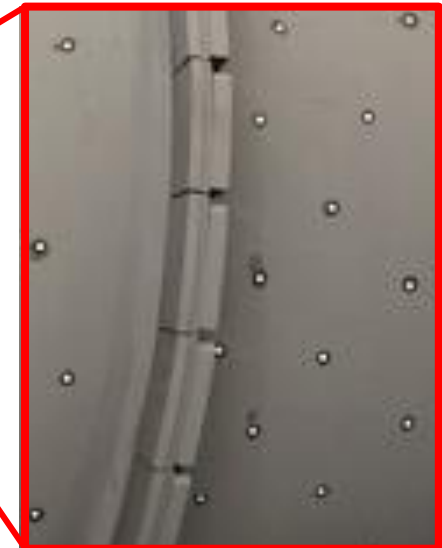
# Utilização de insertos para mitigar o dano

- Uma solução para **proteger** os componentes críticos da prensa desaguadora é o uso de **insertos de desgaste**.
- São **placas revestidas** por aspersão térmica, a plasma ou a laser.






- **Projeto de liga** consiste, em geral, em uma matriz metálica resistente à corrosão contendo carbonetos de metal duro.
- São ligas **de elevados teores de elementos de liga** e elevado custo.
- Os insertos de desgaste também são suscetíveis a falhas.

# Rosca da prensa desaguadora e insertos de desgaste



# Danos observados em insertos retirados após campanha

Modo	Vista geral
Trincamento e lascamento	
Corrosão	
Abrasão	

# Objetivos

Desenvolvimento e Seleção de Materiais Metálicos de Alto Desempenho para Plantas Industriais de Etanol 2G		
Análise de falha de componentes que sofreram desgaste e/ou corrosão e proposição de medidas mitigadoras	Avaliação dos materiais metálicos originais e de novos propostos, por meio da realização de ensaios de laboratório, procurando reproduzir as condições de operação da planta de etanol 2G	Validação da metodologia de laboratório, por meio da realização de ensaios em campo. Nestes foram utilizados componentes, especialmente fabricados com a participação de fornecedores

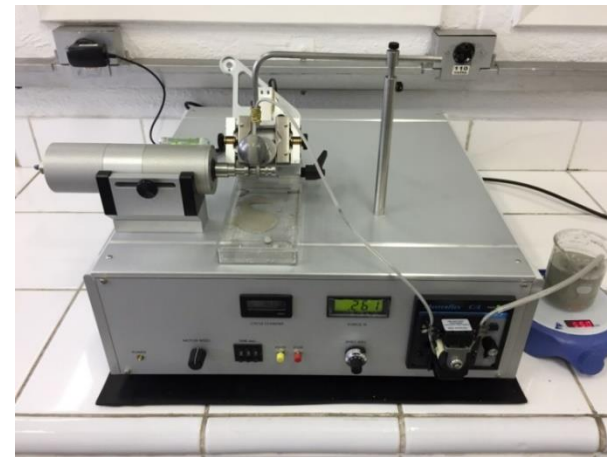
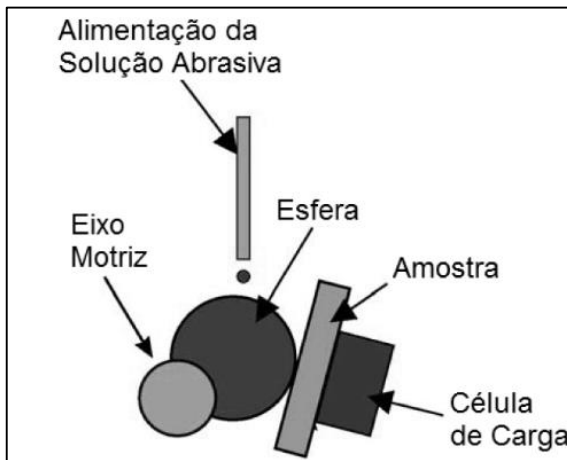
- Fazer uma **avaliação da resistência ao desgaste e à corrosão** de várias **ligas candidatas** para **deposição de revestimentos a laser** em insertos de desgaste, **usando testes de laboratório**.
- Três grupos de **insertos de desgaste maciços** fabricados em **ferro fundido de alto teor de cromo**, também foram testados, visando obter uma solução mais simples e mais barata.

# Materiais e revestimentos testados

Alloy	Phases		Characteristics of the alloys			
	Matrix	Hard particle	Resistance to corrosion	Macrohardness (HRC)	% Vv hard particles	Microhardness of the hard particles (HV 01)
50WC/50HastC22	Hastelloy C22	WC polyhedral particles	Resistant to pitting, crevice corrosion and stress corrosion cracking. Resistant to oxidizing aqueous media including wet chlorine and mixtures containing nitric acid or oxidizing acids with chloride ions	58	50%	2300
50WC/Inconel 625	Inconel 625	Irregular shaped WC	Good resistance to low and medium concentrations of sulphuric acid at 80°C	52	50%	1800
431MartSS	431MartSS	-	Moderate corrosion resistance in sulphuric acid	55	0%	---
HyperEut Stellite 190	Co-Cr-W solid solution	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> eutectic carbides	Reasonable corrosion resistance to mildly oxidizing environments. The high carbide content reduces its corrosion resistance.	59	40 %	1350
Tribaloy T400	Co-Mo-Cr solid solution	Laves phase	Good corrosion resistance due to Mo content	57	40%	1500
<del>50WC/50Ni-Si-B</del>	<del>Ni-Si-B</del>	<del>WC</del>	<del>Mild</del>	<del>60</del>	<del>50%</del>	<del>2000</del>
30Cr Cast iron HT	Martensitic corrosion resistant alloy	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> interdendritic eutectic carbides	Similar to 17%Cr martensitic stainless steel,	63 HRC	25%	1500
25Cr7Nb Cast iron HT	Martensitic	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> interdendritic eutectic carbides/NbC dispersed carbides	8%Cr martensitic	63 HRC	25%M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / 8%NbC	1500 / 2400
25Cr7Nb Cast iron AC	Austenitic alloy	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> interdendritic eutectic carbides/NbC dispersed carbides	8% Cr austenitic	54 HRC	25%M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / 8%NbC	1500 / 2400
304 SS	Austenitic Stainless Steel	-	Reference Stainless Steel	33 HRC	-	-
2507 SS	Super-Duplex Stainless Steel	-	Much better than 304 SS	31 HRC	-	-

# Ensaio de desgaste em microabrasômetro

- Ensaio de desgaste em microabrasômetro, conforme norma G105, usando lama composta de partículas  $\text{SiO}_2$  de 5  $\mu\text{m}$  em suspensão em água destilada (8%). Taxa de gotejamento: 10 gotas / min
- Amostras revestidas ou maciças de 75 x 25 x 20 mm.

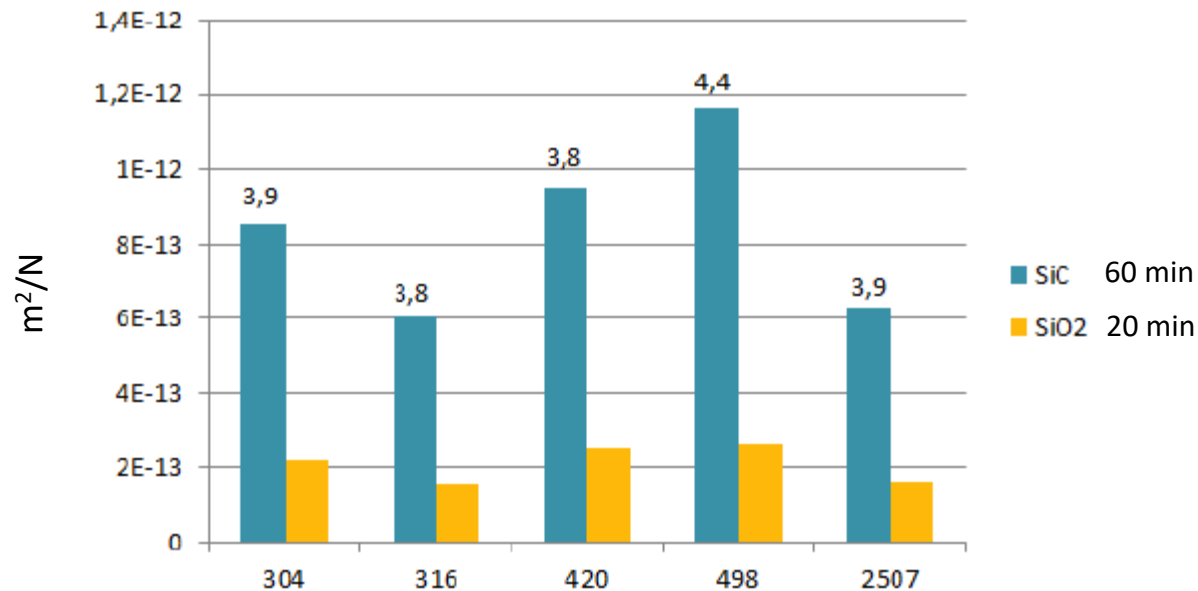


- Força aplicada 0,3 N / Esfera de 30 mm / tempo: 20 min
- Para as ligas mais resistentes: partículas de SiC e tempo de 60 min usados para ensaio das ligas mais resistentes ao desgaste.



# Metodologia de ensaios

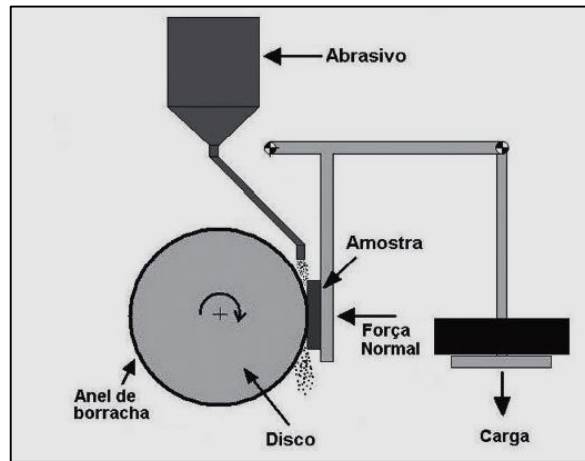
- Nas ligas mais resistentes ao desgaste não houve formação de calotas esféricas necessária ao cálculo do coeficiente de desgaste.
- Normalização para SiO<sub>2</sub> (20 min) / SiC (60 min).



- Fator médio de correção de agressividade do abrasivo de sílica/20 min, para o abrasivo SiC/ 60 min de 1:4.

# Ensaio de desgaste em roda de borracha

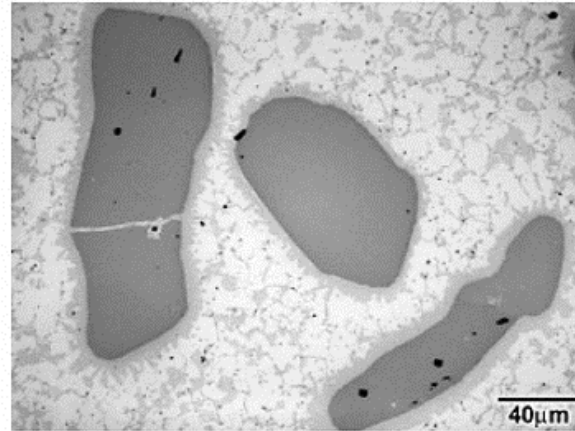
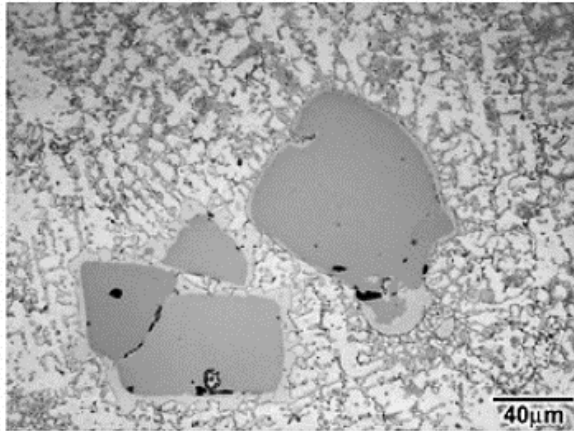
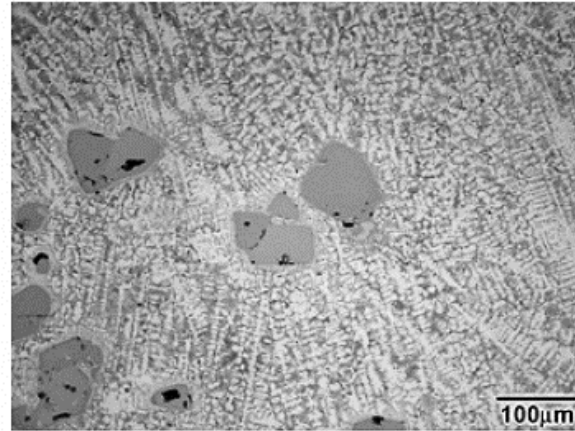
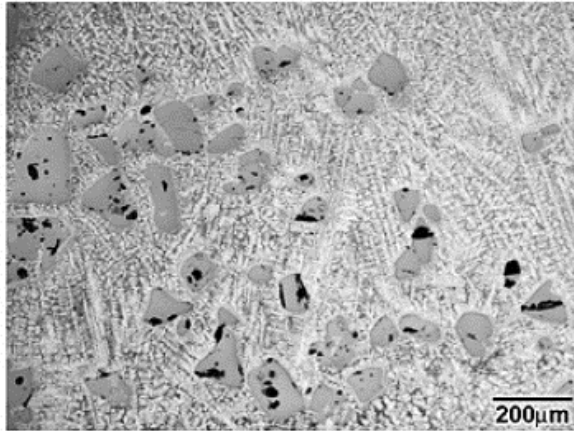
- Ensaio de desgaste em roda de borracha, conforme norma G105, usando lama composta de suspensão de partículas de sílica arredondadas (150 a 300  $\mu\text{m}$ ) em água (1,5 kg/L).
- Amostras revestidas ou maciças de 75 x 25 x 20 mm.



- Força aplicada 130 N
- Tempo = 10 min
- Distância = 1.413 m.
- Adição de 1% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para acidificação da solução pH = 1,5. 18

# Revestimentos ensaiados

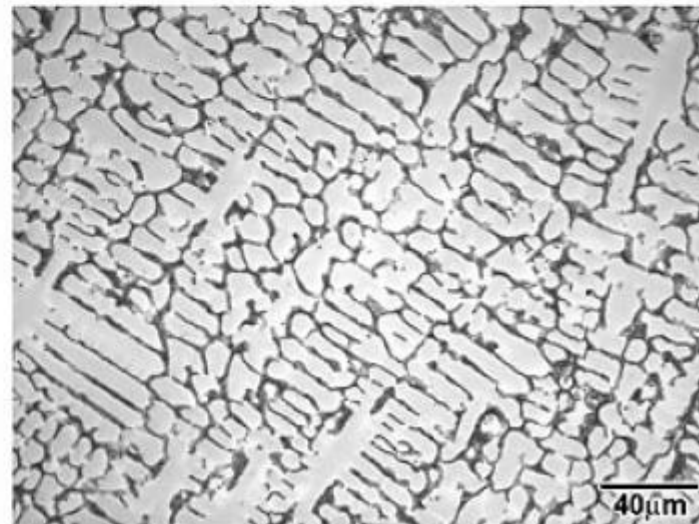
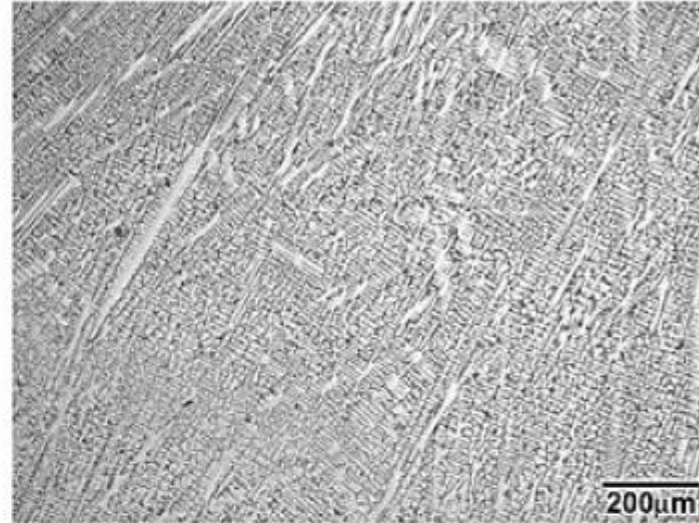
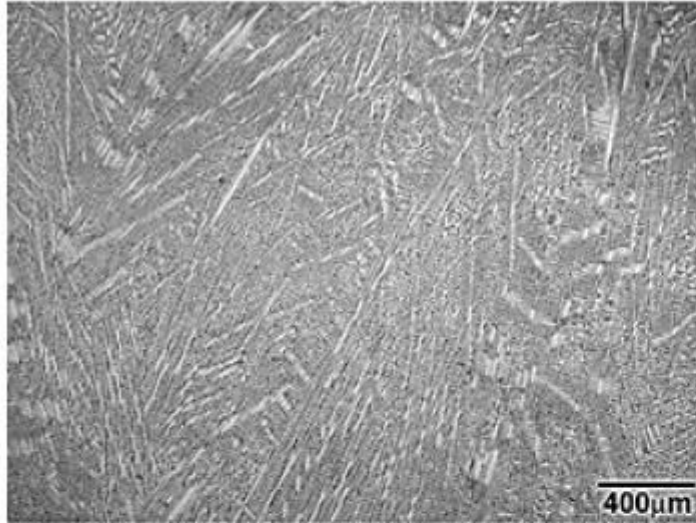
- Matrizes metálicas hipoeutéticas com dispersões de WC/  $M_7C_3$



Microestrutura da liga WC/Inconel 625. 50% partículas WC. Dureza: 43 HRC

# Revestimentos ensaiados

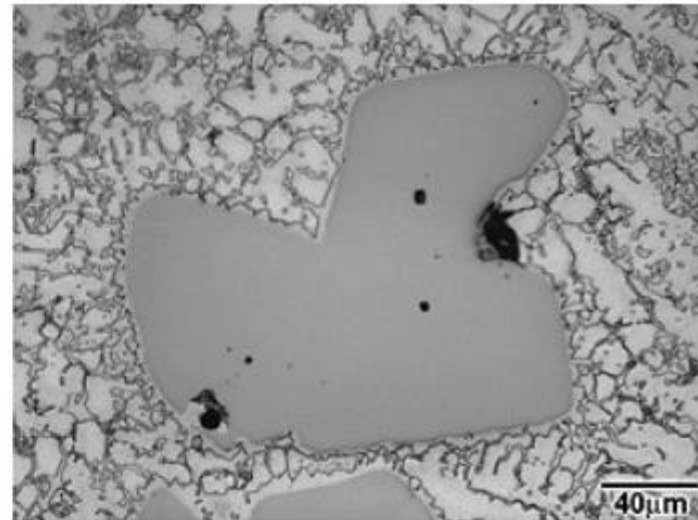
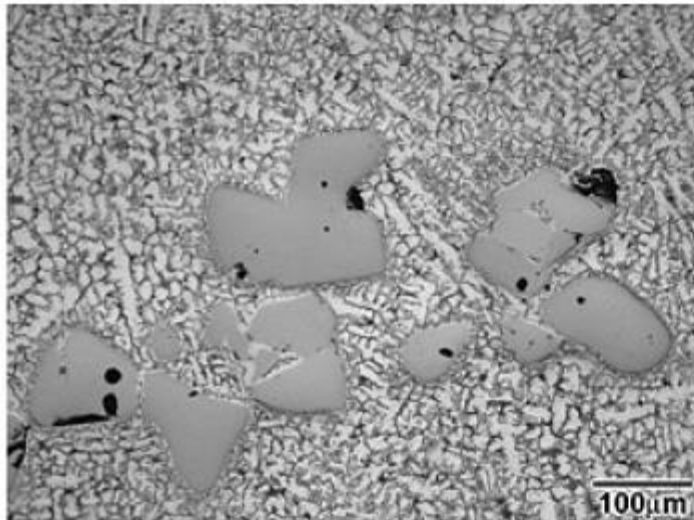
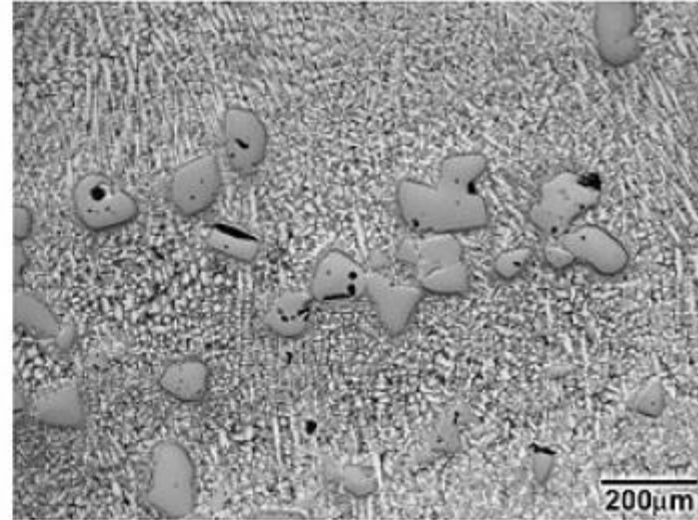
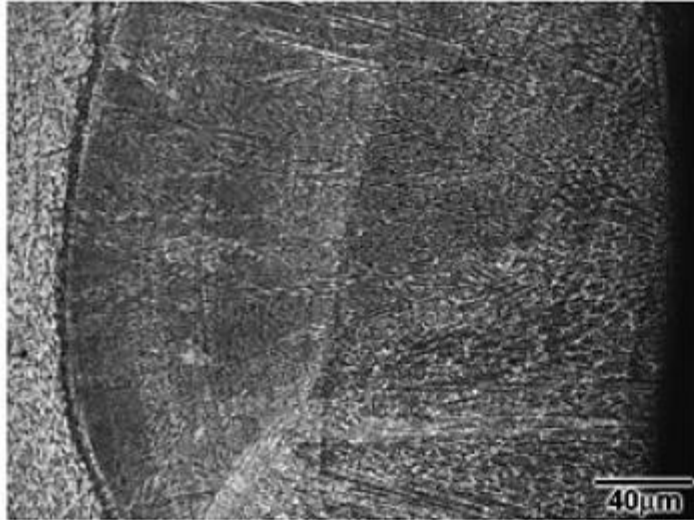
- Stellite 6 – Liga Co-Cr-W com partículas duras de  $M_7C_3$



% vol partículas duras 35%. Dureza 45 HRC.

# Revestimentos ensaiados

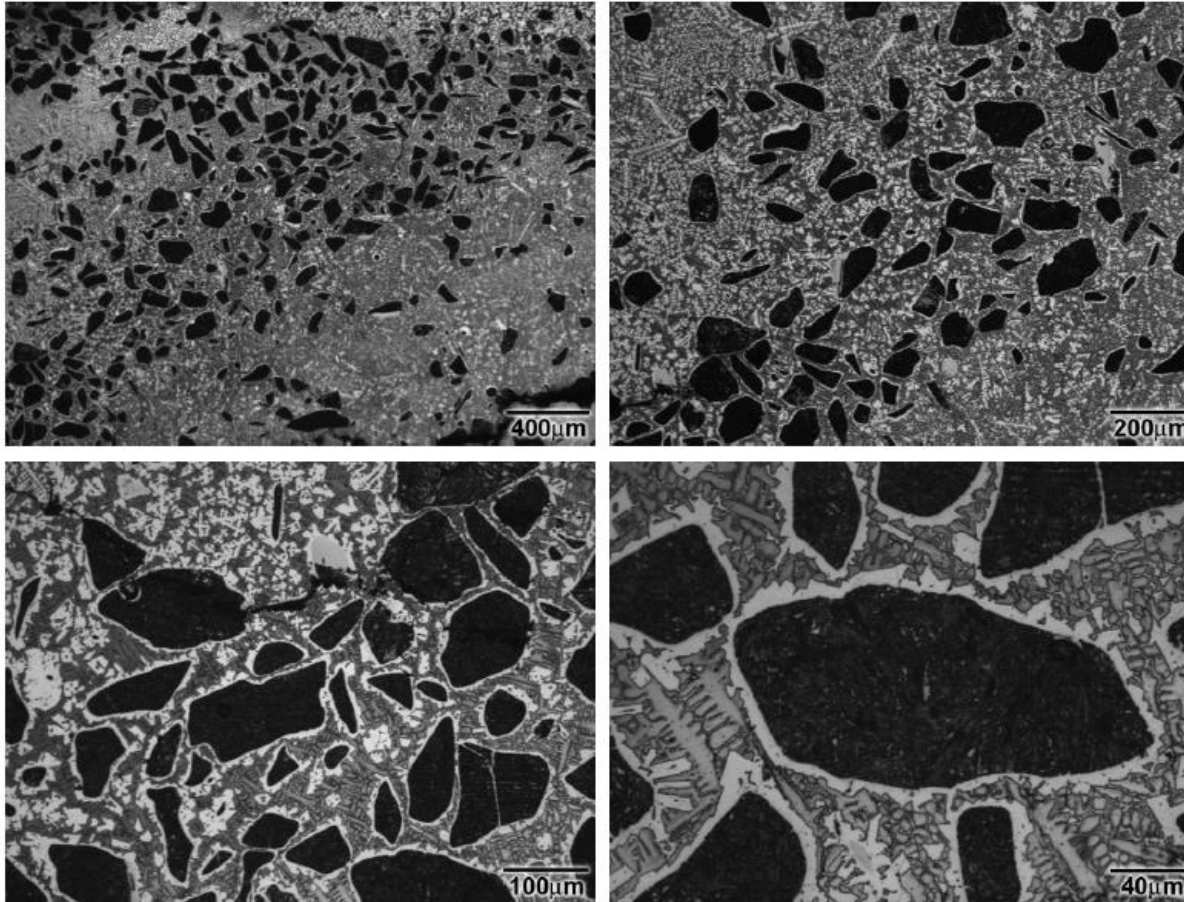
- Inconel 625 com partículas duras de WC/W<sub>2</sub>C



% vol partículas duras 50%. Dureza 44 HRC.

# Revestimentos ensaiados

- Hasteloy C22 com partículas duras de WC poligonais.

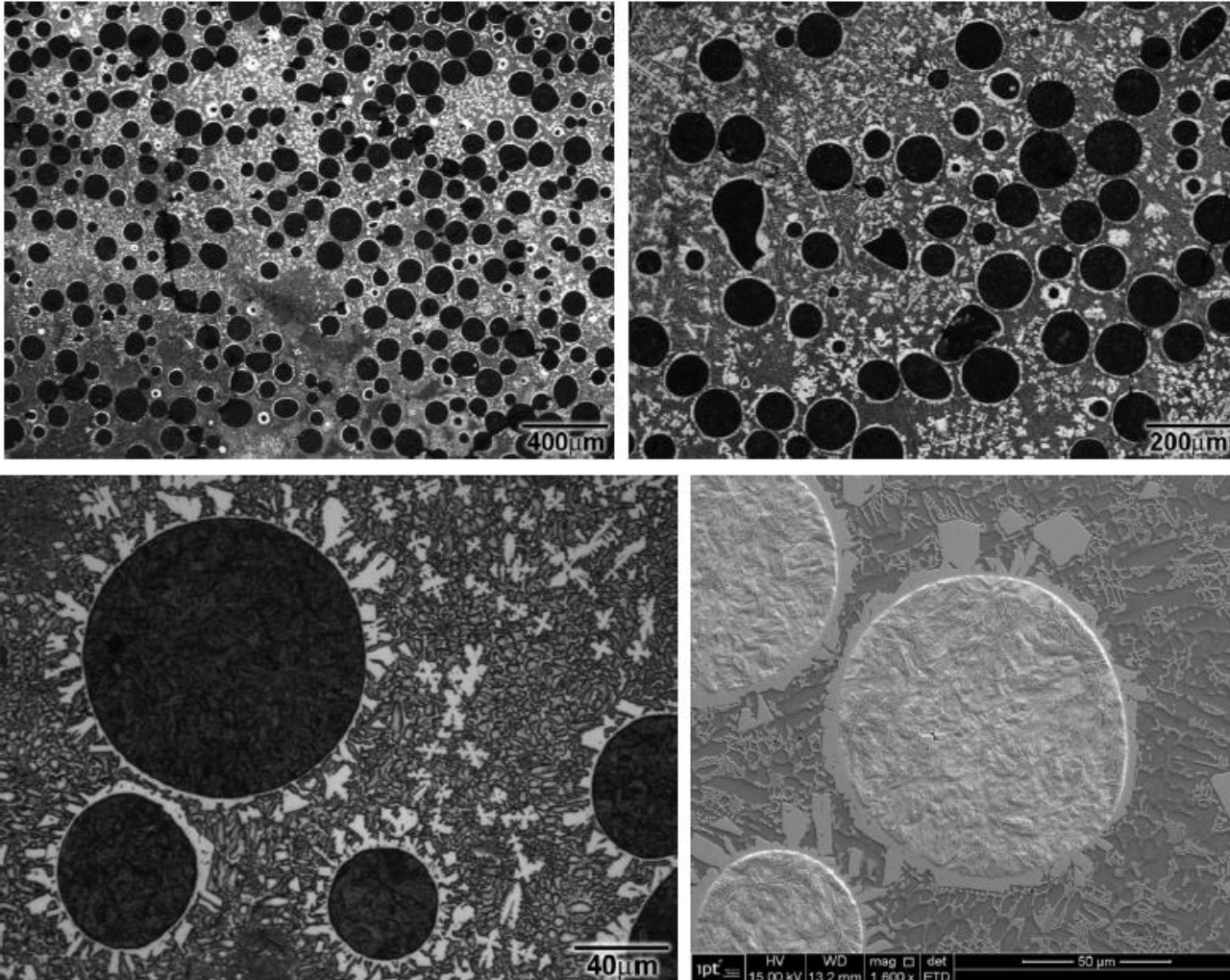


Microestrutura da liga WC/Inconel 625. Dureza: 43 HRC

% vol partículas duras 50%. Dureza 44 HRC.

# Revestimentos ensaiados

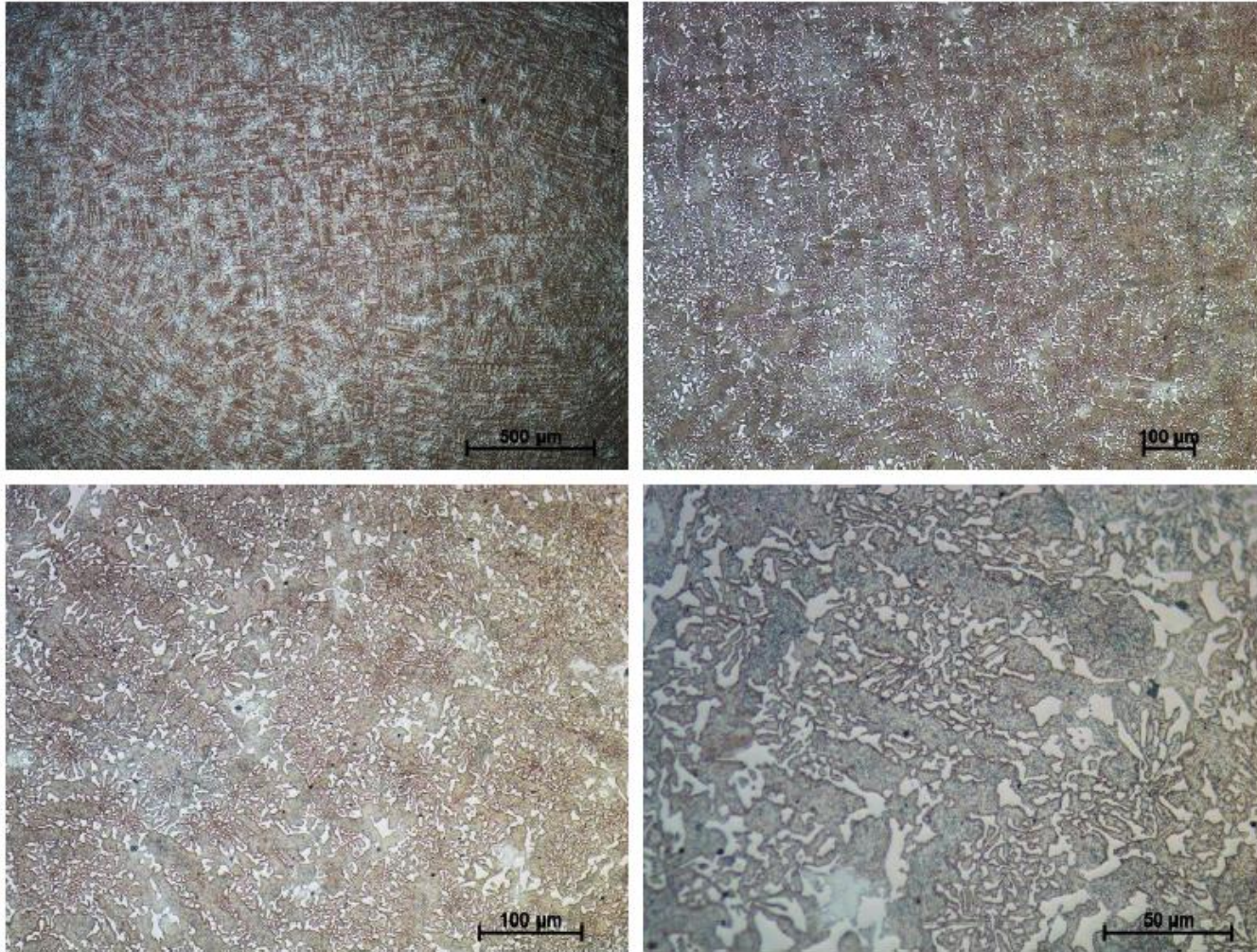
- Hasteloy C22 com partículas duras de WC esferoidizadas.



% vol partículas duras 50%. Dureza 44 HRC.

# Ferros fundidos ensaiados

- Ferro fundido branco com 30% Cr.

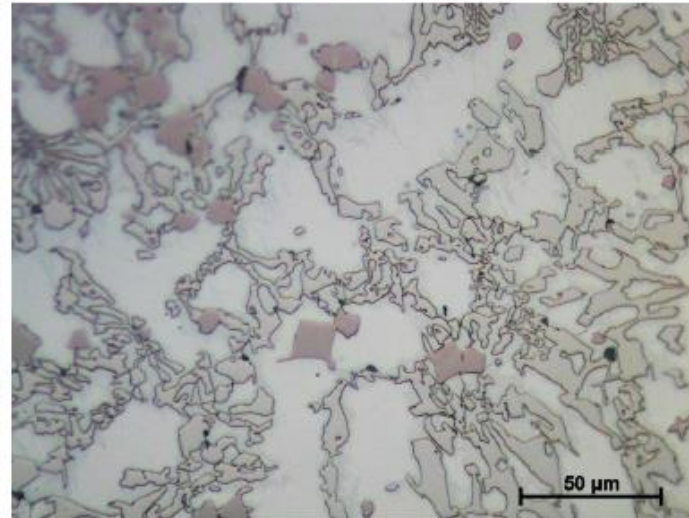
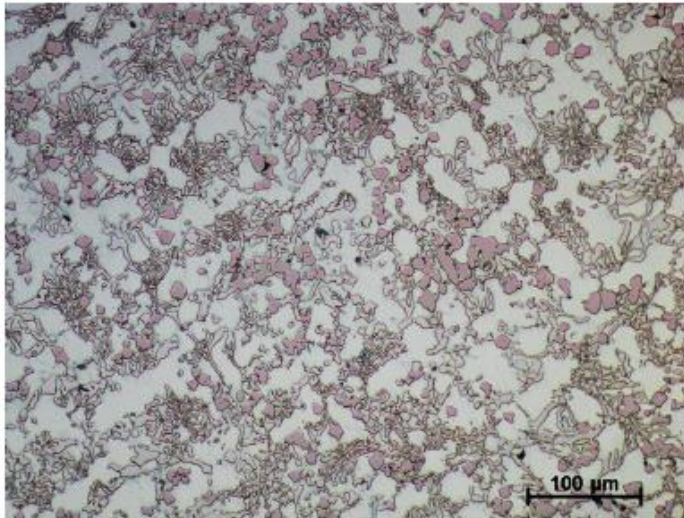
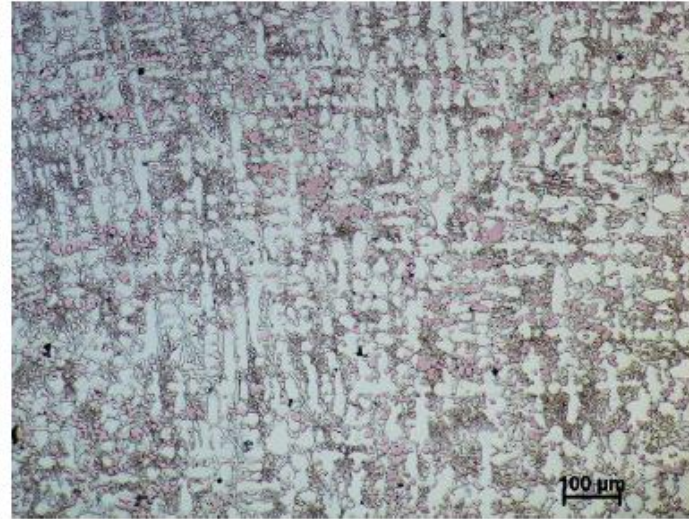
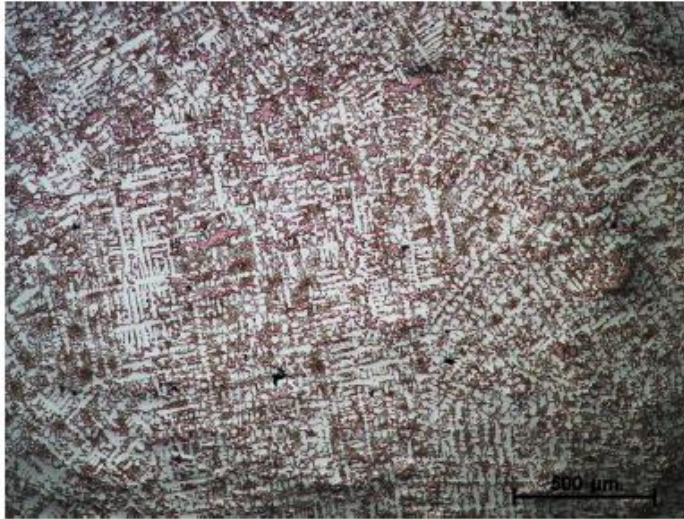


Matriz martensita revenida e carbonetos eutéticos  $M_7C_3$ . Dureza 63 HRC.



# Ferros fundidos ensaiados

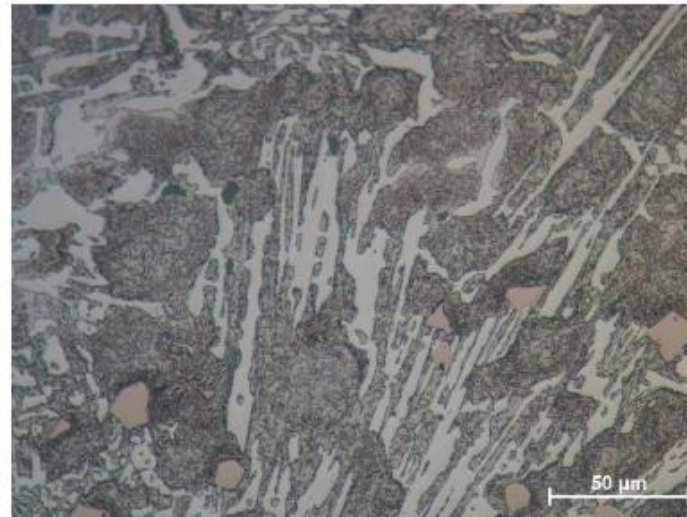
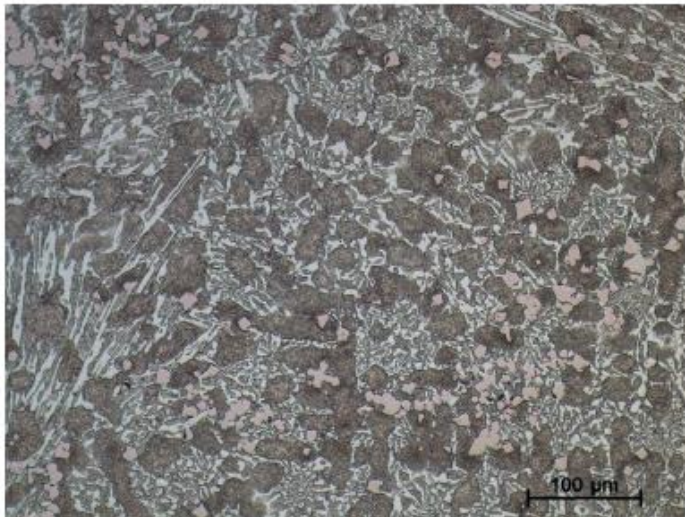
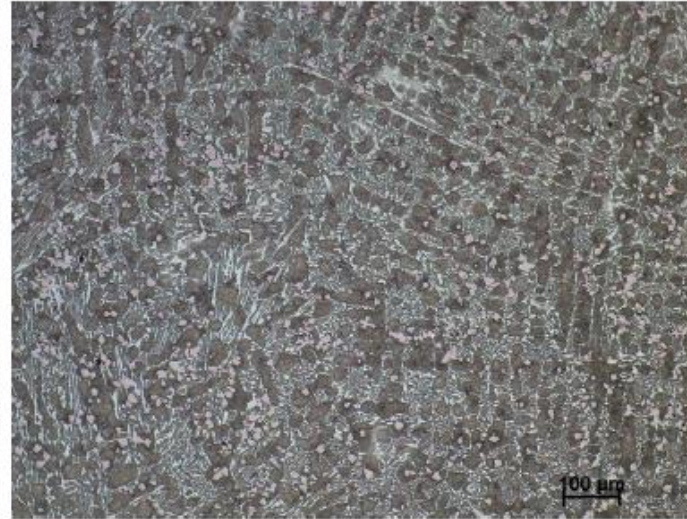
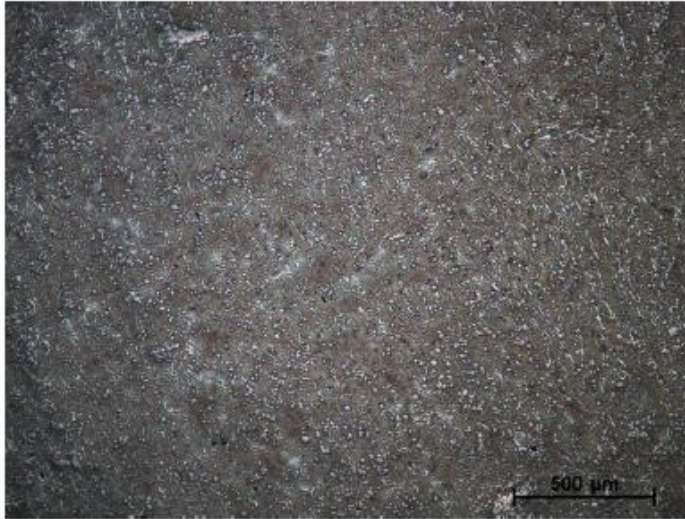
- Ferro fundido branco com 25% Cr 7% Nb bruto de fundição.



Matriz austenita e carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  e NbC. Dureza 54 HRC

# Ferros fundidos ensaiados

- Ferro fundido com 25% Cr 7% Nb tratado termicamente.

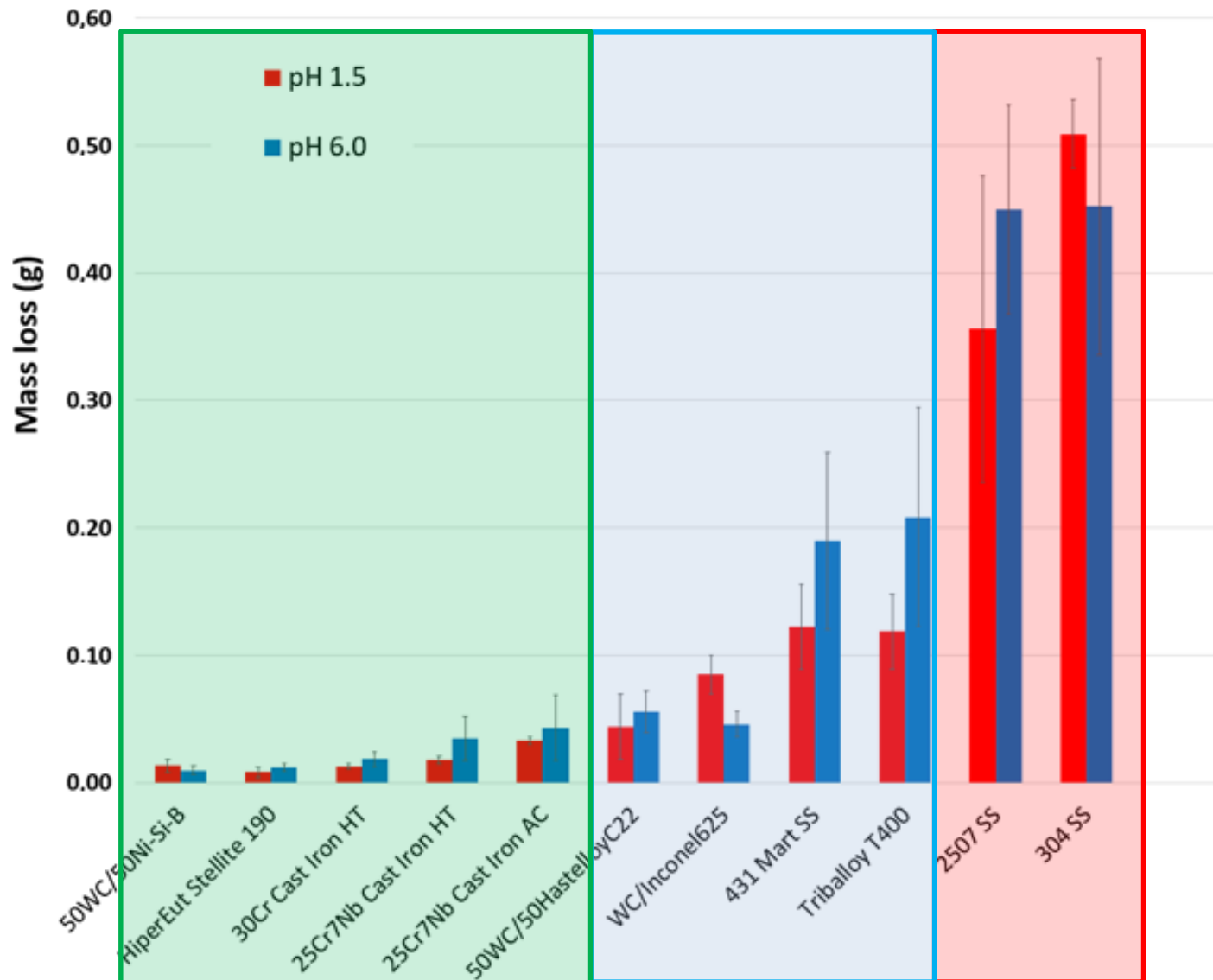


Matriz martensita revenida e carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  e NbC. Dureza 63 HRC

# Materiais e revestimentos testados

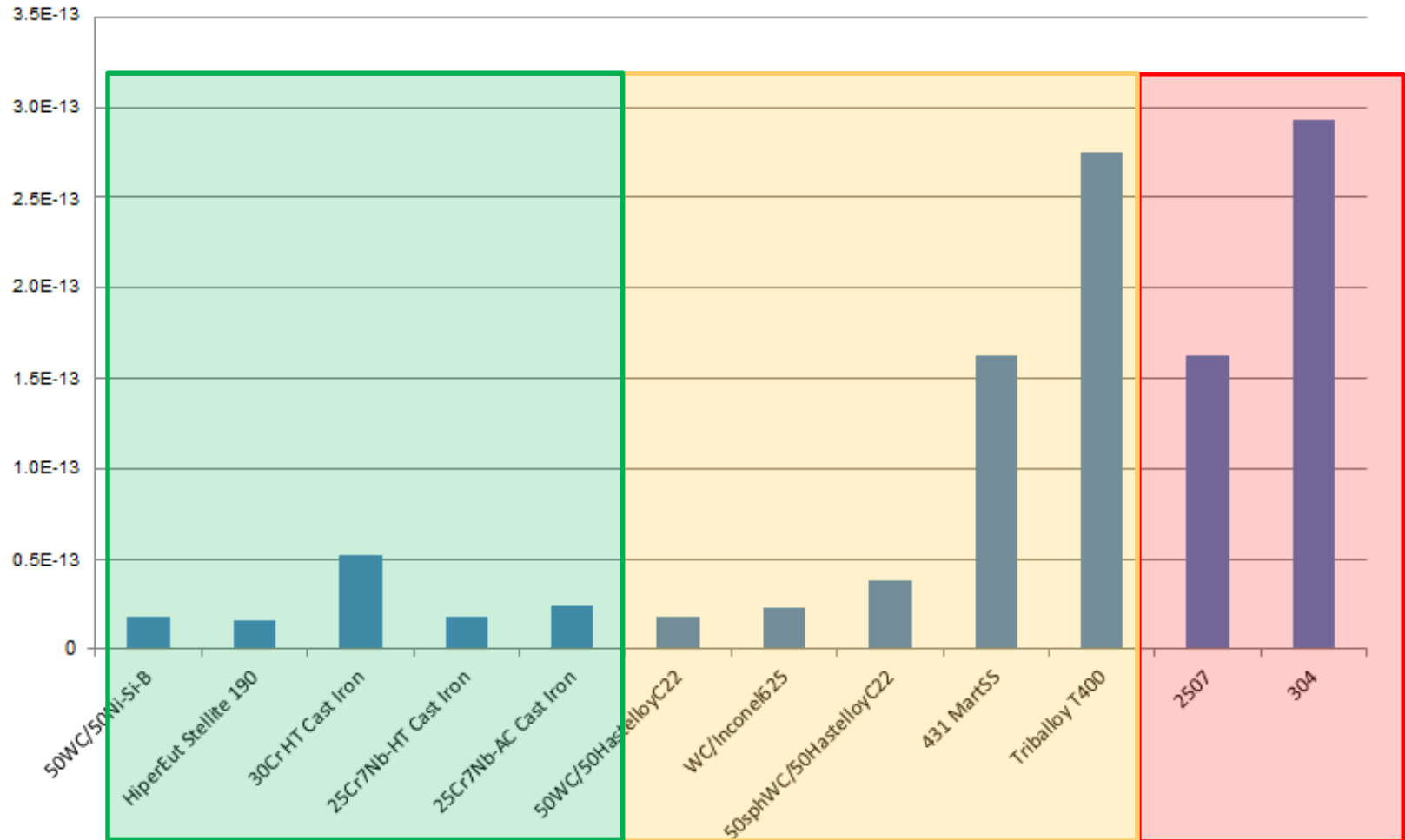
Alloy	Phases		Characteristics of the alloys			
	Matrix	Hard particle	Resistance to corrosion	Macrohardness (HRC)	% Vv hard particles	Microhardness of the hard particles (HV 01)
50WC/50HastC22	Hastelloy C22	WC polyhedral particles	Resistant to pitting, crevice corrosion and stress corrosion cracking. Resistant to oxidizing aqueous media including wet chlorine and mixtures containing nitric acid or oxidizing acids with chloride ions	58	50%	2300
50WC/Inconel 625	Inconel 625	Irregular shaped WC	Good resistance to low and medium concentrations of sulphuric acid at 80°C	52	50%	1800
431MartSS	431MartSS	-	Moderate corrosion resistance in sulphuric acid	55	0%	---
HyperEut Stellite 190	Co-Cr-W solid solution	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> eutectic carbides	Reasonable corrosion resistance to mildly oxidizing environments. The high carbide content reduces its corrosion resistance.	59	40 %	1350
Tribaloy T400	Co-Mo-Cr solid solution	Laves phase	Good corrosion resistance due to Mo content	57	40%	1500
<del>50WC/50Ni-Si-B</del>	<del>Ni-Si-B</del>	<del>WC</del>	<del>Mild</del>	<del>60</del>	<del>50%</del>	<del>2000</del>
30Cr Cast iron HT	Martensitic corrosion resistant alloy	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> interdendritic eutectic carbides	Similar to 17%Cr martensitic stainless steel,	63 HRC	25%	1500
25Cr7Nb Cast iron HT	Martensitic	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> interdendritic eutectic carbides/NbC dispersed carbides	8%Cr martensitic	63 HRC	25%M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / 8%NbC	1500 / 2400
25Cr7Nb Cast iron AC	Austenitic alloy	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> interdendritic eutectic carbides/NbC dispersed carbides	8% Cr austenitic	54 HRC	25%M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / 8%NbC	1500 / 2400
304 SS	Austenitic Stainless Steel	-	Reference Stainless Steel	33 HRC	-	-
2507 SS	Super-Duplex Stainless Steel	-	Much better than 304 SS	31 HRC	-	-

# Resultados de ensaios de roda de borracha



# Resultados microbrasão

Wear rate ( $m^2/N$ )



# Três grupos de ligas

- Os resultados dos ensaios de microabrasão e de roda de borracha discriminam três grupos de ligas:
  - Os aços inoxidáveis 304 e 2507 utilizados como materiais de referência apresentaram as maiores perdas de massa, entre 0,35 e 0,60 g.
  - Um grupo intermediário formado por Tribaloy T400, 431 SS martensítico, 50WC/50Inconel625 e 50WC/50HastelloyC22 apresentou resultados entre 0,05 e 0,2 g.
  - Cinco ligas apresentaram desempenho diferenciado em relação à resistência à corrosão-abrasão, com perdas de massa abaixo de 0,05 g.

# Cinco ligas de melhor desempenho

- Ferro fundido 25Cr7Nb bruto de fundição;
- Ferro fundido 25Cr7Nb tratado termicamente;
- Ferro fundido 30Cr tratado termicamente;
- Stellite 190 hipereutético;
- 50WC/Ni-Si-B.

# Efeito do pH nos ensaios de roda de borracha

- Em relação ao efeito do pH, quatro dessas ligas apresentaram maiores perdas de massa nos testes com pH mais alto (6,0), resultado inesperado.
- As quatro ligas têm uma matriz metálica rica em cromo, o que pode aumentar a proteção contra corrosão em baixos valores de pH, já que a pré-oxidação por  $H_2SO_4$  ajuda a criar uma camada passiva de  $Cr_2O_3$ .
- Somente a liga Ni-Si-B apresentou maior perda de massa no pH mais baixo, provavelmente devido à sua incapacidade de formar uma camada passiva em condições mais oxidativas.



# Efeito da dureza e presença de partículas duras

- De um modo geral, as ligas com melhor desempenho apresentam altos valores de dureza, entre 58 HRC e 63 HRC.
- Uma característica comum das ligas nesse grupo é a presença de grandes quantidades de partículas duras, como os carbonetos WC, NbC e  $M_7C_3$ .
- Embora o Tribaloy 400 também tenha uma grande quantidade de partículas duras, elas são constituídas por fase de Laves, muito quebradiça (MARQUES et al, 2017), o que pode explicar seu fraco desempenho em comparação com as cinco melhores.

# Comparação com ensaios de campo

- A comparação dos resultados com ensaios de campo ficou prejudicada, devido à presença de defeitos de deposição, trincas e ocorrência de lascamentos.



Aspecto de inserto após campanha de 9.200 km.

# Comparação com ensaios de campo

- A comparação dos resultados com ensaios de campo ficou prejudicada, devido à presença de defeitos de deposição, trincas e ocorrência de lascamentos.



Aspecto de inserto após campanha de 9.200 km.

# Comparação com ensaios de campo

- A comparação dos resultados com ensaios de campo ficou prejudicada, devido à presença de defeitos de deposição, presença de trincas, ocorrência de lascamentos.



Aspecto de inserto após campanha de 9.200 km.

# Conclusões

- A alta dureza dos carbonetos metálicos dificulta o riscamento contínuo dos insertos de desgaste pelos grãos de sílica,
- A dureza da matriz metálica afeta a taxa de desgaste, ao fornecer suporte mecânico às partículas duras e limitando a profundidade dos riscos.
- O FoFo 25Cr7Nb tratado termicamente, com matriz martensítica, perdeu 45% menos massa (0,018 g) em comparação com o FoFo 25Cr7Nb bruto de fusão (0,033 g).

- Os ferros fundidos tratados termicamente com 30Cr HT e 25Cr7Nb HT mostraram-se bons candidatos à fabricação de insertos de desgaste para uso no pré-tratamento de bagaço de etanol de 2ª geração, em ambiente ácido (pH = 1,5 por adição de ácido sulfúrico), sob alta pressão e temperatura relativamente alta (~ 200 ° C).
- Problemas com a fixação desses insertos nos “flights” da rosca de desaguamento têm ainda que ser resolvidos.

# Conclusões

- 1) A dureza ( $> 58$  HRC) é o principal fator que afeta a resistência ao desgaste das placas de desgaste testadas. O Tribaloy 400 foi uma exceção devido à fragilidade da fase Laves.
- 2) As partículas da segunda fase precipitadas na microestrutura das ligas de melhor comportamento garantem uma ação mais rasa das partículas abrasivas de sílica.
- 3) A dureza da matriz metálica mostrou-se essencial para conceder suporte mecânico às partículas duras de segunda fase.
- 4) Matrizes metálicas mais moles permitiram a remoção e o trincamento de partículas da segunda fase pela ação de riscamento das partículas de sílica.
- 5) Ligas tratadas termicamente com 30 Cr e 25Cr7Nb são boas candidatas para a aplicação em insertos de desgaste.

# Conclusões

- 6) O 25Cr7Nb fundido, com uma matriz austenítica, não teve um desempenho tão bom devido à falta de suporte mecânico para os carbonetos NbC dispersos.
- 7) Os testes das ligas contendo Cr indicam um melhor comportamento de corrosão ao desgaste em ambiente ácido oxidante e  $\text{pH} = 1,5$ , quando comparado ao comportamento de lamas com sílica em suspensão em água da torneira  $\text{pH} = 6,0$ .
- 8) A comparação com os testes de campo ficou prejudicada devido à presença de defeitos de deposição dos revestimentos, levando a trincamento, lascamento e falta de adesão dos revestimentos aos substratos de aço inoxidável.
- 9) Os desempenhos dos insertos de ferros fundidos não puderam ser comparados devido à problemas nos sistema de fixação dos insertos maciços aos flights da rosca de desaguamento.



# Agradecimentos



tribes

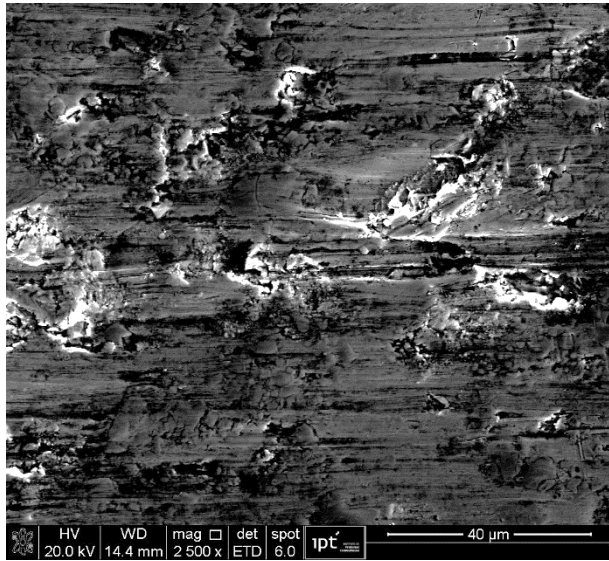


tribologia

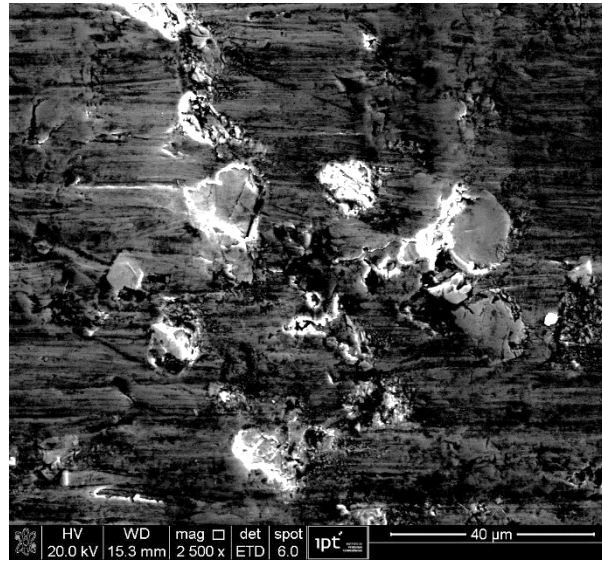
engenharia de superfícies



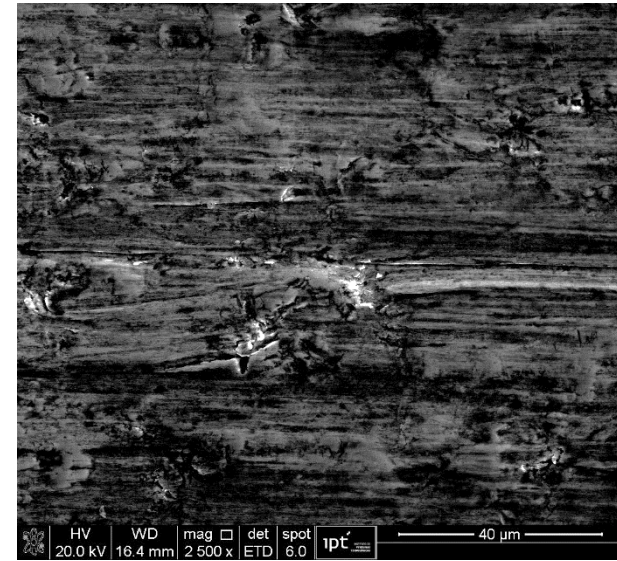
# Superfícies desgastadas no teste de roda de borracha:



a) 25Cr7Nb AC



b) 25Cr7Nb HT



c) 30 Cr HT