

# MATERIAIS PARA CALDEIRAS E TURBINAS DE CENTRAIS TERMOELÉCTRICAS AVANÇADAS

DULCÍNEA SANTOS \*, ISABEL CABRITA, IBRAHIM GULYURTLU

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, UEZ – Unidade de Emissões Zero  
Estrada do Paço do Lumiar, 1639-048 Lisboa  
\*dulcinea.santos@lneg.pt

**RESUMO:** Dado o crescimento dos problemas ambientais verificado nos últimos anos, têm-se efectuado esforços com vista a reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, a qual contribui grandemente para o aquecimento global. Nas centrais termoeléctricas, o aumento da eficiência energética conduz à redução da emissão de CO<sub>2</sub>. Assim, encontram-se actualmente em desenvolvimento unidades produtoras de energia através da queima de combustíveis fósseis, com elevada eficiência energética, com funcionamento a uma pressão do vapor de cerca de 35 MPa e a uma temperatura do vapor até cerca de 760°C, com custos de produção de energia relativamente baixos e com poluição inferior. As tecnologias avançadas podem ainda proporcionar captura e sequestro de CO<sub>2</sub>. Contudo, estas tecnologias avançadas aumentam a severidade das condições de funcionamento, requerendo melhoria das características de resistência à corrosão e mecânicas dos materiais em que são fabricados os equipamentos.

Numerosos estudos efectuados em aços e ligas resistentes ao calor têm levado a grande aumento das propriedades dos aços com 9-12 % Cr, dos aços austeníticos e das ligas de níquel. Neste artigo referem-se os principais materiais desenvolvidos ou em desenvolvimento para caldeiras e turbinas de centrais termoeléctricas funcionando em condições ultra-supercríticas e ultra-supercríticas avançadas.

**Palavras-chave:** Caldeiras, Turbinas, Centrais termoeléctricas, Carvão, Tecnologias ultra-supercríticas avançadas

**ABSTRACT:** Recent years show increasing environmental problems, and efforts to reduce the CO<sub>2</sub> emission to the atmosphere, which largely contributes to global warming, have been made. Increase of energy efficiency in thermal power plants leads to reduction of CO<sub>2</sub> emissions. Thus, very high efficiency fossil power plants capable of operating at about 35 MPa steam pressure and up to about 760°C steam temperature are under development to provide relatively low cost power with much less pollution. Advanced technologies can also integrate CO<sub>2</sub> capture and sequestration systems. However, these advanced technologies increase the severity of operating conditions, demanding improvement of corrosion resistance and mechanical properties of materials used to produce equipments.

Numerous studies conducted on heat resistant steels and alloys have allowed great progress in 9-12% Cr steels, austenitic steels and nickel based alloys. This paper presents focus on main materials developed or under development for boilers and turbines of ultra supercritical and advanced ultra supercritical power plants.

**Key-words:** Boilers, Turbines, Thermal power plants, Coal, Advanced ultra supercritical technologies

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de energia térmica, a nível mundial, com base em combustíveis fósseis é a principal fonte de produção de energia. Aspectos ligados ao uso de combustíveis fósseis visam a segurança no fornecimento, o limite das reservas, os custos da electricidade e as emissões de poluentes e de gases com efeito de estufa. As reservas de carvão são significativamente mais abundantes e em muito maior número do que as dos outros combustíveis fósseis. O carvão é uma fonte de energia que satisfaz 25% das necessidades globais de energia e dá origem a 40% da electricidade produzida mundialmente [1, 2], e deve estar disponível nos próximos 160 anos considerando os consumos actuais [1].

Os principais desenvolvimentos relativamente à combustão do carvão têm envolvido aumento da eficiência térmica das centrais termoeléctricas por aumento da pressão e temperatura do vapor à saída da caldeira / entrada da turbina. Assim, nos anos 1960 começaram a funcionar as primeiras centrais supercríticas a carvão, tendo sido construídas nos anos 1990 centrais ultra-supercríticas as quais têm funcionado com sucesso [3].

Para a tecnologia ultra-supercrítica avançada (30 MPa/700°C) prevê-se um aumento da eficiência de cerca de 50% [3 - 5] o que leva a uma redução na emissão de CO<sub>2</sub> superior a 30% [4, 5]. Na Tabela 1 apresentam-se valores de eficiência em função da pressão e temperatura do vapor [3].

**Tabela 1.** Gamas de pressão, temperatura e eficiência aproximadas para centrais eléctricas a carvão pulverizado subcríticas, supercríticas e ultra-supercríticas [3]

Central eléctrica a carvão pulverizado	Pressão do vapor principal (MPa)	Temperatura do vapor principal (°C)	Temperatura do vapor no reaquecedor (°C)	Eficiência líquida, com base no poder calorífico inferior (%) (carvão betuminoso)
Subcrítica	<22,1	Até 565	Até 565	33 - 39
Supercrítica	22,1 - 25	540 - 580	540 - 580	38 - 42
Ultra-supercrítica	>25	>580	>580	>42

Desenvolvimentos tecnológicos na área da combustão, com vista à obtenção de energia limpa a preços acessíveis, requerem desenvolvimentos na ciência e tecnologia dos materiais, de modo a que os materiais possuam as características necessárias aos novos sistemas de produção de energia (resistência à fluência, à oxidação, à corrosão a altas temperaturas, à fadiga térmica, etc).

A co-combustão do carvão e da biomassa para produção de electricidade e/ou de combustíveis líquidos, implica a utilização de materiais de construção com características superiores dada a superior corrosividade das atmosferas a que vão estar expostos face aos compostos resultantes da queima do combustível.

Na Europa, no Japão e, mais recentemente, na China surgiram os melhores exemplos práticos da tecnologia de caldeiras / turbinas supercríticas, sendo o carvão pulverizado o principal combustível destas centrais termoeléctricas [6].

Mundialmente, estão em curso numerosos projectos de investigação e desenvolvimento que estudam o futuro a curto, médio e longo prazos das centrais termoeléctricas ultra-supercríticas e ultra-supercríticas avançadas. Citam-se as três principais iniciativas na produção de energia de Departamento de Energia dos EUA: “Vision 21”, “Future-Green” e “Clean Coal Power” [4, 5]. A iniciativa “21” tem como meta 50% de eficiência para as centrais a carvão, e a iniciativa “Clean Coal Power” tem como metas uma temperatura do vapor de 675°C em 2010 (45-50% de eficiência) e 760°C em 2020 (50-60 % de eficiência). Foi estabelecido um consórcio para o desenvolvimento de materiais avançados, incluindo o “Electric Power Research Institute” (EPRI) e fabricantes de caldeiras, sendo o projecto (35MPa/732°C) subsidiado pelo Departamento de Energia (DOE) e pelo “Ohio Coal Development Office” (OCDO) [7]. Na Europa, em 1998 iniciou-se um projecto subsidiado pela Comissão Europeia, chamado de Thermie/AD 700, com participação significativa de uma central a carvão instalada na Alemanha, tendo como meta uma temperatura de 700°C [8]. Estima-se que até 2030 seja construído no mundo cerca de 1400 GWe das novas centrais, com dois terços da nova capacidade nos países em desenvolvimento, e que as centrais a carvão em 2030 forneçam 30% das necessidades globais de electricidade [6].

## 2. EFEITO DO COMBUSTÍVEL NA DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS

### 2.1. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Embora a queima do carvão origine maior quantidade de gases ácidos, cinzas e CO<sub>2</sub> que a queima dos combustíveis líquidos derivados do gasóleo e do gás natural, as reservas naturais de carvão são mais abundantes do que as dos outros combustíveis fósseis. Além disso, actualmente o carvão é mais barato, esperando-se assim que continue a ter um papel mais importante na produção de energia. Por tais motivos, os desenvolvimentos tecnológicos têm visado o aumento da eficiência da combustão do carvão e a redução de emissão de gases com efeito de estufa e de outras substâncias prejudiciais ao ambiente.

O carvão é uma substância complexa e heterogénea que contém várias impurezas incluindo enxofre, cloro, azoto e compostos metálicos. Da combustão do carvão podem resultar além do CO<sub>2</sub>, dióxido de enxofre, óxidos de azoto, vestígios de elementos e partículas entre outros contaminantes, em maior ou menor quantidade, dependendo do tipo e do local de origem do carvão, e ainda das condições de combustão. Centrais eléctricas a carvão podem estar sujeitas a corrosão severa a altas temperaturas, que ocorre principalmente nos tubos metálicos do permutador de calor dos superaquecedores. As atmosferas resultantes da combustão do carvão são complexas e corrosivas, consistindo em cinzas e gases a altas temperaturas, sendo o enxofre e o cloro os principais elementos corrosivos. Segundo a literatura [9], a degradação dos superaquecedores das centrais a carvão é devida à presença de trissulfatos de ferro alcalinos (Na,K)<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Estes compostos resultam da reacção dos sulfatos com os óxidos de ferro (provenientes dos óxidos formados na superfície dos metais ou das cinzas) na presença de SO<sub>3</sub> (resultante da oxidação do SO<sub>2</sub>). Nas condições de funcionamento, ocorre a fusão destes trissulfatos devido ao seu baixo ponto de fusão (624°C para Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 618°C para K<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [9]). Daqui a necessidade de novos materiais que apresentem bom comportamento a temperaturas e pressões mais elevadas e em condições de serviço mais severas, bem como de tecnologias de fabrico avançadas que permitam a produção económica de componentes à escala requerida.

### 2.2. BIOMASSA E RESÍDUOS

Tem aumentado o uso de biomassa e resíduos na co-combustão do carvão para produção de energia dado a menor emissão de CO<sub>2</sub> e o facto de permitir a eliminação de resíduos. Contudo, além dos problemas práticos de controlo da co-combustão, conduz a um efeito negativo nos materiais sujeitos a altas temperaturas, devido ao aumento dos problemas de corrosão relativamente aos verificados com a combustão apenas de carvão.

A biomassa, geralmente, contém pequenas quantidades de enxofre, levando a co-combustão do carvão e da biomassa a uma redução dos níveis de dióxido de enxofre relativamente à combustão do carvão. Contudo, a biomassa pode conter elevados teores de cloretos (geralmente entre 0 e 2,5%) [10, 11],

elevada humidade e conduzir a grande formação de cinzas. Os elevados teores em potássio e cloro existentes nalguns tipos de biomassa, tais como a palha, podem levar à formação de depósitos corrosivos, ricos em KCl, nas superfícies metálicas, tais como nos superaquecedores. Além disso, da co-combustão de carvão e biomassa, a temperaturas mais elevadas pode resultar combinação do potássio com as partículas de cinza ricas em alumínio-silicatos, e/ou teores mais elevados de  $K_2SO_4$  nos depósitos. O cloreto de potássio dos depósitos reage com o dióxido de enxofre, originando cloretos e sulfatos que atacam as superfícies metálicas.

O lixo municipal pode ser convertido em combustível para o transporte, indústrias e mesmo residências. Pode ser utilizado como combustível por queima directa após a separação dos componentes metálicos e trituração da matéria orgânica. A composição do resíduo urbano varia de acordo com o poder de compra, a cultura e a dimensão de cada comunidade. Tal como acontece com a biomassa, a queima de lixo municipal para a produção de electricidade, origina atmosferas corrosivas, podendo colocar limitações nas temperaturas do vapor a atingir e na eficiência eléctrica.

P. Grammelis et al. [12] analisaram cinzas provenientes da combustão de linhite, pinho, carvalho e bagaço de azeitona, tendo verificado que as cinzas resultantes da queima de madeira tinham teor muito baixo de  $SiO_2$ , contrariamente às cinzas do bagaço de azeitona com altos teores de  $SiO_2$  e baixa concentração de CaO, podendo ser consideradas como resíduos pozolânicos. No que diz respeito ao total em compostos básicos, as cinzas da biomassa, e principalmente as de madeira de carvalho, apresentam um teor de  $K_2O$  muito superior ao das cinzas do carvão.

No INETI / DEECA foram já efectuados diversos estudos acerca da co-combustão de carvão e biomassa ou resíduos [13 - 16]. Numa instalação com leito fluidizado queimou-se uma mistura constituída por madeira, plásticos, papel e materiais têxteis, tendo-se monitorado as emissões gasosas e analisado as cinzas retiradas de diferentes locais da instalação [13]. Dos resultados obtidos parece poder-se concluir que: a eficiência foi muito grande; nos ciclones houve um enriquecimento das cinzas com metais pesados comparativamente ao material do leito; os teores em poluentes gasosos eram inferiores aos limites permitidos; e as cinzas não tinham tendência à lixiviação. Assim, tais misturas podem ser usadas na indústria como um combustível sólido em substituição do carvão e do fuelóleo [13].

Têm também sido usadas lamas nos processos de co-combustão para produção de energia, devido ao seu alto teor em matéria orgânica. Assim, estudou-se o comportamento de cinzas e metais pesados durante a co-combustão de lamas e carvão em leito fluidizado [14, 15].

Efectuou-se a caracterização de cinzas provenientes da co-combustão de óleos usados, com vista a avaliar o impacto ambiental resultante, tendo-se comparado a composição destas cinzas, obtidas para a co-combustão com e sem a adição de calcário, com a composição das cinzas obtidas na combustão do carvão [16]. Dos elementos analisados, apenas o

Cr ultrapassou os limites estipulados para águas subterrâneas naturais, tendo-se verificado que apesar dos vestígios de materiais terem aumentado com o uso de resíduos e calcário, a lixiviação em água a pH normal era insignificante, excepto para o Cr, apesar dos altos teores de Cl. O uso de calcário, capturando sulfatos e parte do cloro, teve um efeito adverso na lixiviação. A combustão deste tipo de óleo usado, mostrou-se grandemente promissora, devendo contudo ser evitada a formação de Cr hexavalente ( $CrO_2Cl_2$ ) [16].

### 3. MATERIAIS PARA ALTA TEMPERATURA

O desenvolvimento de materiais de construção de caldeiras e turbinas para centrais termoeléctricas ultra-supercríticas (USC) e ultra-supercríticas avançadas (AUSC) tem sido considerado da maior importância, de modo a estabelecer as condições adequadas ao funcionamento dessas centrais. Os factores a ter em conta são as propriedades mecânicas, as propriedades físicas, a disponibilidade e o preço dos materiais. Os materiais devem possuir quer resistência à fluência, quer resistência à corrosão quando sujeitos à acção dos gases de combustão e/ou às condições de oxidação do vapor, resistência aos ciclos termo-mecânicos e serem adequados ao fabrico e soldagem de secções espessas.

Os aços austeníticos possuem coeficiente de expansão térmica superior e conductividade térmica inferior aos dos aços ferríticos/martensíticos, sendo muito propícios a fadiga térmica. Por este motivo, desenvolveram-se aços ferríticos com elevadas propriedades mecânicas, os quais, apenas do ponto de vista de resistência à fluência, podem ser usados até uma temperatura do metal de  $620^\circ C$ . Mas, relativamente à resistência à corrosão quando expostos aos produtos resultantes da combustão, os aços ferríticos estão limitados a uma temperatura do metal de  $593^\circ C$ , o que corresponde a uma temperatura do vapor de cerca de  $565^\circ C$  [8, 17]. Embora os aços ferríticos possuam boas propriedades mecânicas acima de  $593^\circ C$ , podem sofrer corrosão severa devido à presença de sulfatos de ferro alcalinos líquidos nos depósitos dos tubos, se forem queimados combustíveis corrosivos com alto teor de enxofre [8, 17].

Para as novas centrais termoeléctricas USC, com elevada eficiência energética, são essenciais ligas com elevada resistência à fluência a  $650 - 750^\circ C$ . Tem sido feito extensivo desenvolvimento de materiais nesta área, incluindo ligas de níquel para componentes sujeitos às temperaturas mais elevadas. O níquel e as ligas de níquel são da maior importância para a indústria moderna devido à sua capacidade para suportar uma vasta variedade de condições severas de funcionamento envolvendo atmosferas corrosivas, altas temperaturas, altas tensões, e combinações destes factores [18]. Tal como no caso dos aços inoxidáveis, existe uma vasta gama de ligas de níquel comerciais, que vai do níquel puro até ligas complexas contendo muitos elementos de liga.

Para as ligas de aço, os elementos de liga mais importantes são o manganês, o níquel, o cromo, o molibdénio, o vanádio,

o tungstênio, o silício, o cobre e o cobalto, no entanto outros elementos podem ser adicionados.

### 3.1. CALDEIRAS

O desenvolvimento de materiais para caldeiras pode ser considerado em três grupos que reflectem os componentes chave de uma central termoelétrica: painéis da fornalha, superaquecedores, e componentes com secções espessas e linhas de vapor. Pode-se também dizer que as caldeiras possuem tubos e condutas com paredes espessas. Os tubos incluem tubos de água da fornalha e tubos do superaquecedor / reaquecedor, e as condutas são vulgarmente conhecidas como barriletes e condutas de vapor. Todos estes componentes devem possuir suficiente resistência à fluência. Além disso, os barriletes e condutas, os quais possuem secções espessas, estão sujeitos a fadiga induzida por tensões térmicas.

Podem ser usadas diferentes espécies de aços resistentes ao calor para diferentes componentes de acordo com as suas propriedades. Os aços ferríticos geralmente não contêm níquel, e devido ao seu teor em cromo de 2%, 9% e 12% possuem elevada resistência mecânica, sendo muito usados. O desenvolvimento dos aços ferríticos pode ser classificado em termos de 4 gerações [19], como se apresenta da Tabela 2.

A maior parte dos desenvolvimentos de aços ferríticos visam o seu uso em condutas e barriletes com secções espessas.

O desenvolvimento dos aços tipo 9-12Cr permitiu a redução da espessura das paredes das condutas e o aumento das resistências à oxidação e corrosão, comparativamente aos aços convencionais 2,25Cr1Mo.

O aço tipo 9Cr-2Mo é um aço com baixo teor em carbono, com resistência à fluência situada entre as dos aços 2,25Cr-1Mo e TP304H, usado principalmente em tubos de reaquecedor como substituto do aço 18Cr-18Ni [17].

Aços baixoC9Cr1MoVNb, 9Cr2MoVNb e 9Cr1MoVNb (ASME T91) são aços 9Cr modificados nos quais se aumentou a resistência mecânica a altas temperaturas através da adição de elementos formadores de carbonitritos, tais como V e Nb. A adição de molibdénio aos aços inoxidáveis leva a aumento considerável da resistência à corrosão por picadas e fendas, mas há limites para a sua incorporação na matriz com base em ferro. O molibdénio aumenta a resistência à corrosão por cloretos.

De entre os aços 9Cr comercializados em 2001, o aço T91 foi o que apresentou a maior resistência a tensões tendo sido muito usado em todo o mundo não só para tubos de superaquecedores mas também para componentes com paredes espessas tais como barriletes e condutas de vapor principais em centrais ultra-supercríticas funcionando até 593°C [8, 17, 19].

Na década de 1990 com base no aço T91 desenvolveram-se os aços 9Cr0,5Mo1,8WVNb (ASME T92, NF616) e 9Cr1Mo1WVNb (ASME T911) substituindo parte do Mo presente no aço T21 por W, com resistência mecânica superior à do aço T21, os quais podem ser usados até temperaturas de vapor de 620°C [8, 17, 19].

**Tabela 2.** Evolução das Quatro Gerações de Aços Ferríticos [19]

Geração	Anos	Modificações da Liga	Resistência à Ruptura Atingida às 10 <sup>5</sup> h a 600°C (MPa)	Exemplos de Ligas	Temp. Máx. do Metal, em Uso (°C)*
1	1960-1970	Adição de Mo ou Nb, V aos aços 12Cr e 9CrMo simples	60	EM12, HCM9M, HT9, TempaloyF9, HT91	565
2	1970-1985	Optimização de C, Nb, V	100	HCM12, T91, HCM2S	593
3	1985-1995	Substituição Parcial de W por Mo	140	P92, P122, P911 (NF616, HCM12A)	620
4	Após 1995	Aumento de W e adição de Co	180	NF12, SAVE12	650

\* Com base em 100 MPa/10<sup>5</sup> h

De entre os aços 12Cr, o 12Cr1MoV (DIN X20CrMoV121, HT91) tem sido muito usado na Europa para tubagens, barriletes e condutas. Contudo, devido ao seu baixo teor de carbono (até 0,2%), a capacidade de soldagem do mesmo é baixa, tendo sido limitado o seu uso nos EUA e no Japão.

O aço 12Cr1Mo1WVNb (HCM12) é uma versão melhorada do HT91, com uma estrutura dupla de  $\delta$ -ferrite e martensite temperada com capacidade de soldagem e resistência à fluência superiores [8, 17, 19]. Substituindo parte do Mo por W e adicionando Cu obteve-se o aço 12Cr0,4Mo2WCuVNb (ASME T122, HCM12A). Esta liga, com resistência superior devido à eliminação da  $\delta$ -ferrite, pode ser usada para componentes com paredes espessas, tais como barriletes e condutas, até 620°C. A adição de cobre melhorou as características de endurecimento. Aumentando o teor em W e adicionando Co, obtiveram-se duas ligas, 11Cr2,6W2,5CoVNbBN (NF 12) e 11Cr3W3CoVNbTaNdN (SAVE 12), com resistência à fluência ainda superior à do HCM12A. Elementos tais como Ta e Nd originam a formação de nitretos finos estabilizados, os quais podem aumentar a resistência à fluência na gama de temperatura de 600 a 650°C [19]. O cobalto proporciona às ligas usadas a altas temperaturas características de resistência mecânica únicas.

Desenvolveram-se aços martensíticos com elevada resistência à fluência, nos quais a resistência mecânica foi aumentada com base na estabilização da microestrutura, pela adição de boro e pela presença de finos nitretos. Estes aços apresentaram resistência à fluência superior às dos T91 e P92 [20]

O aço com baixo carbono 2,25Cr1,6WVNb (ASME T23, HCM2S) é um aço não dispendioso com resistência à fluência superior à do T22, o qual devido à sua excelente capacidade de

soldagem é uma boa opção para tubagens de água [8]. Foi já referido o papel do vanádio e do nióbio nas propriedades mecânicas da liga, o qual é mais efectivo quando estes dois elementos são adicionados em teores de 0,25%V e 0,25%Nb [8].

Para componentes da caldeira sujeitos a temperaturas mais elevadas usam-se aços austeníticos, tendo-se verificado vários desenvolvimentos dos mesmos com vista a melhorar a sua resistência à corrosão e a manter ou melhorar a sua resistência à fluência. Inicialmente, a estes aços foram adicionados Ti e Nb com vista a estabilizar a sua resistência à corrosão, tendo-se posteriormente reduzido os teores em Ti e Nb com o objectivo de aumentar a resistência à fluência em vez da resistência à corrosão. De seguida, através da adição de Cu melhoraram-se as propriedades mecânicas por precipitação fina de uma fase rica em Cu, e tratamento térmico. Posteriormente, efectuou-se a estabilização da austenite através da adição de 0,2% N e/ou de W. Como exemplos cita-se a presença de Cu no aço 18Cr9NiCuNbN e de W no aço 23Cr43NiWNBTi (HR6W). O aço HR6W possui resistência à fluência semelhante à da liga de níquel 617 padrão e superior às das ligas Super 304H e Alloy 800H [21].

Os aços 17Cr14NiCuMoNbTi e 15Cr10Ni6MnVNbTi (ASME Esshete 1250 [19, 20]) consistem em aços austeníticos 15Cr-15Ni estáveis com elevadas resistências mecânicas, mas oferecem menor resistência à corrosão que os restantes aços austeníticos devido ao seu menor teor de Cr.

Os aços do tipo 18Cr-8Ni, tais como 18Cr8Ni (ASME TP304H, JIS SUS304HTB), 18Cr10NiTi (ASME TP321H, JIS SUS321HTB), 16Cr12NiMo (ASME TP16H, JIS SUS16HTB) e 18Cr10NiNb (ASME TP347H, JIS SUS347HTB), são ainda usados para centrais termoeléctricas com combustíveis fósseis que funcionam com condições convencionais de vapor [21]. De entre estes quatro tipos de aço, o TP347H possui propriedades mecânicas superiores, e melhoramentos do mesmo deram origem ao aço TP347HFG com uma fina estrutura de grão com resistências à oxidação e à fluência superiores. O aço TP347H é usado para tubos de superaquecedores de centrais termoeléctricas ultra-supercríticas até 593°C.

Com base no aço Tipo 304H desenvolveram-se os aços 18Cr9NiCuNbN (ASME TP304CuCbN, JIS SUS304J1HTB) e 18Cr10NiNbTi (ASME Tempaloy A-1, JIS SUS321J1HTB), com excelente custo, propriedades mecânicas superiores às dos aços convencionais e resistência à oxidação pelo vapor mais elevada, uma vez que consistem em aços com fina estrutura de grão [20]. O aço 18Cr9NiCuNbN pode ser sujeito a tensões mais elevadas do que o aço 17Cr14NiCuMoNbTi.

Os aços contendo 20-25% de Cr e os aços elevadoCr-elevadoNi, tais como o 30Cr50NiMoTiZr (CR30A [8, 17]) e o HR6W apresentam excelente resistência à oxidação e à corrosão a alta temperatura comparativamente aos outros aços austeníticos, mas são demasiados caros para as tensões a que podem ser sujeitos [19].

Mais recentemente, desenvolveram-se aços com 20-25% de Cr com excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas.

O aço 21Cr32NiTiAl (ASME Alloy800H, JIS NCF800HTB) possui uma estrutura austenítica estável, estabilizada com a adição de grande quantidade de Ni, mas a temperatura a que pode ser sujeito não paga o seu custo.

As propriedades mecânicas dos aços 25Cr20NiNbN (ASME TP310CbN, JIS SUS10J1TB), 20Cr25NiMoNbTi (JIS SUS310J2TB) e 22Cr15NiNbN (Tempaloy A-3, SUS309J4HTB) são bastante superiores às da Alloy800H, podendo ser usados em condições de vapor superiores e em atmosferas corrosivas [19].

Tem-se desenvolvido aços austeníticos que podem ser usados nos tubos dos superaquecedores e reaquecedores das centrais termoeléctricas com temperatura do vapor de 650°C tendo em conta o seu custo e o seu comportamento. Com base no aço 25Cr20NiNbN, desenvolveu-se o aço 22,5Cr18,5NiWCuNbN (NF709 [8, 17], SUS310J3TB) estabilizando a estrutura do primeiro [19]. O aço 23Cr18NiW-CuNbN (SAVE25) apresentou resistência à fluência mais elevada, mas a sua resistência à corrosão quando exposto à atmosfera da combustão (do lado da queima) é controversa [17]. Recentemente, foi desenvolvido o Sanicro 25 (22,5Cr-25NiWCoCuNbN) para condições de serviço de temperatura e pressão de 700° C e 4500 psi, com excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão [20]. A melhoria das propriedades mecânicas a alta temperatura foi conseguida pela modificação dos parâmetros de precipitação com a utilização de Nb (C,N), fino NbCrN, M23 C6, e precipitados ricos em Cu [20].

Dado que o níquel pode acomodar maiores quantidades de elementos de liga (principalmente crómio, molibdénio e tungsténio) em solução sólida do que o ferro, as ligas de níquel geralmente podem ser usadas em atmosferas mais severas do que os aços inoxidáveis. Devido ao uso de níquel para estabilizar a fase austenite de alguns aços grandemente ligados, a fronteira entre estes e as ligas de níquel é um tanto difusa [22].

As ligas seleccionadas para tubagem de superaquecedores deverão possuir elevada resistência à fluência (100 000 horas de vida a 100 MPa e 750°C) e uma perda por corrosão inferior a 2 mm em 200 000 horas, podendo as ligas de níquel obedecer a estas exigências rigorosas.

Têm sido propostas, quer para tubos quer para condutas de caldeiras, superligas de níquel, tais como Haynes 230 (57Ni22Cr14W2MoLa), Inconel 718 (50-55Ni17-21Cr4.75-5,5Nb2.8-3,3Mo0,65-1.15Ti0.2-08Al), Inconel 740 (50Ni25Cr20Co2Nb2TiVAI), CCA 617 (55Ni22Cr0,3W8Mo11CoAl) e Nimonic 263 (49Ni19-21Cr19-21Co5,6-6.1Mo21,9-2.4TiAlB) [1, 4, 5, 11, 21, 23, 24, 25]. A Nimonic 263 é uma versão melhorada da Inconel 617. Algumas superligas de níquel tais como Inconel 617, Inconel 690, Inconel 671 poderão não obedecer aos requisitos de resistência à fluência e à corrosão necessários para as caldeiras AUSC. Com base na Nimonic 263, aumentando a fracção de Cr e diminuindo a fracção de Mo para o pico de resistência à corrosão, e adicionando Nb, obteve-se uma nova

superliga de níquel designada por Inconel 740 [23, 26]. A liga Inconel 740 apresentou maior ductilidade e maior resistência à tracção do que a liga Nimonic 263 [27].

A maior desvantagem das superligas de níquel consiste no seu preço. Uma outra alternativa é o tratamento de superfície com vista a aumentar a resistência à corrosão sem diminuir as propriedades mecânicas do material a ser protegido, o qual pode ser feito essencialmente por dois métodos: revestimentos soldados e revestimentos obtidos por projecção térmica ou revestimentos de difusão para componentes da caldeira de grandes dimensões [28]. Os revestimentos soldados têm sido usados em condutas novas, com vista a aumentar o seu tempo de vida, mas os revestimentos obtidos por este processo são consideravelmente dispendiosos. A aplicação de revestimentos por projecção térmica pode ser feita no local, inclusivamente no caso de tubos da caldeira, tendo a capacidade adicional de reparar defeitos no interior da caldeira. No entanto, os revestimentos por projecção térmica não estão metalurgicamente ligados ao substrato.

Em atmosfera redutora, pode ocorrer corrosão acelerada dos tubos de água do lado da queima das caldeiras a carvão, tipicamente na presença de carvão com elevado conteúdo de enxofre. Em atmosferas redutoras os produtos com enxofre existentes no carvão são transformados em ácido sulfídrico, e nas superfícies dos tubos de água formam-se sulfuretos metálicos que originam elevadas velocidades de corrosão. A deposição nas paredes dos tubos de água, de partículas de carvão não queimado, contendo enxofre, pode também levar a elevadas velocidades de corrosão. Um modo de resolver este problema consiste no uso de revestimentos soldados metalurgicamente ligados ao substrato, com resistência superior à da superfície do tubo, os quais contêm elementos tais que em serviço conduzem à formação de óxidos protectores tais como  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  e  $SiO_2$ .

Como superligas de níquel comerciais, usadas para revestimentos soldados, citam-se as Alloys 622 (56Ni22Cr4Fe-13Mo3W) e 625 (61Ni22Cr9Mo3.5NbTa) [28 - 30]. Contudo, estas ligas são caras e susceptíveis a fissuração circumferencial [29, 30].

DuPont et al. [30] estudaram o comportamento, em atmosfera redutora simulada, de duas ligas de níquel designadas por Alloy 33 (33Ni31Cr32Fe2Mo) e Alloy 50 (20Ni52Cr-14Fe12Mo) comparativamente ao da Alloy 622. Entre as três ligas examinadas, a que apresentou melhor resistência à corrosão foi a Alloy 33, com a maior quantidade de crómio e a menor quantidade de molibdénio, permitindo a formação de um produto de corrosão contínuo rico em crómio o qual parece ser responsável pelo desempenho desta liga. A adição de elementos de liga menos susceptíveis a micro-segragação, tais como o crómio ou o alumínio, aumentam a resistência à corrosão.

Como revestimentos soldados estudaram-se também ligas de ferro e alumínio (FeAl) devido ao seu baixo custo e excelente resistência à corrosão em gases de combustão com pressões muito baixas [29]. Contudo, a sua soldabilidade é limitada

devido a fissuração, que aumenta com o aumento de crómio e alumínio [29], contrariamente ao que acontece com a resistência à corrosão. Assim, há que encontrar as concentrações óptimas de crómio e alumínio. Segundo a bibliografia [29] as ligas FeAl, cujas composições se situam no limite de soldabilidade, oferecem resistência à corrosão superior à das superligas de níquel.

A aplicação dos revestimentos por projecção térmica é menos dispendiosa que a dos revestimentos soldados, sendo os revestimentos por difusão de considerável menor custo que os dois primeiros [28].

Singh desenvolveu revestimentos Ni20Cr aplicados por projecção plasma a aços para caldeiras, nomeadamente GrAl, T11, T22, e estudou, em laboratório, as suas resistências a 900°C [31]. A formação de fases como  $Cr_2O_3$  e  $NiCr_2O_4$  na camada protectora dos revestimentos parece induzir resistência à oxidação e à corrosão nos aços para caldeiras.

Estudou-se o desempenho, em várias atmosferas de caldeiras, dos revestimentos Ni49Cr2Si por projecção HVOF, 70Ni30Cr por projecção com arco, Ni3Al por projecção plasma, Ni-CrAlY por projecção plasma, NiCrBSi por projecção HVOF, NiCoCrAlY por deposição iónica, NiCoCrA-1YSiB por deposição iónica, NiCrWMoB por projecção HVOF, NiAl por projecção HVOF com a adição de  $CeO_2$  e Cr [31]. Os revestimentos com base em níquel, tais como NiCr, Ni3Al, NiCrBSi e NiCrAlY mostraram excelente resistência à corrosão a quente [31]. A formação de óxidos e espinelas de níquel, alumínio e crómio contribuiu para o aumento da resistência à corrosão destes revestimentos.

Recentemente, tem-se desenvolvido revestimentos nanoestruturados aplicados por projecção térmica, os quais possuem propriedades diferentes das de revestimentos com grão de maiores dimensões, equivalentes convencionais com a mesma composição nominal. Possuem dureza e resistência mecânica mais elevadas, superelasticidade, coeficientes de expansão térmica, susceptibilidade magnética e magnetização de saturação, superconductividade, magnetoresistência gigantesca e efeitos magnetocalóricos, capacidade termo-eléctrica superior, efeitos catalíticos, etc [32].

Braganan et al. [33] introduziram um novo fio revolucionário com base em ferro, SHS717, o qual quando aplicado pelo processo fio-arco forma revestimentos de nanocompósitos com melhores características do que as dos materiais disponíveis, nessa altura, para aplicações em caldeiras a alta temperatura. O desenvolvimento dos revestimentos nanoestruturados SHS717 foi conseguido por um novo método envolvendo processamento através de uma transformação em estado sólido/sólido a qual pode ocorrer durante a projecção ou durante um tratamento secundário posterior de recozimento [29]. Por este meio é possível desenvolver ligas que facilmente originam estruturas metálicas vítreas às velocidades de arrefecimento correspondentes aos processos de pulverização térmica.

Na Tabela 3 apresenta-se uma lista de materiais para os vários componentes para caldeiras de centrais termoelétricas a carvão funcionado em condições de vapor ultra-supercríticas e ultra-supercríticas avançadas, publicada por Viswanathan [25]. Na Tabela 4 indica-se a composição nominal destes materiais. Alguns deles foram objecto de estudo dos projectos AD 700 e DOE/OCDO.

**Tabela 3.** Lista de materiais para vários componentes de caldeiras a carvão em condições de vapor Ultra-Supercríticas (USC) e Ultra-Supercríticas Avançadas (AUSC)<sup>1)</sup> [25]

Compo- nente	593°C/ 593°C	620°C/ 620°C	650°C/ 650°C	700°C/ 700°C <sup>2)</sup>	732°C/ 760°C <sup>3)</sup>
Barrilete de descarga para SA/ Tubagem de vapor principal	P21, P92, E911	P92, P122, E911, SAVE12	NF12, CCA617	Nimonic 263, CCA617	IN740
Barrilete de descarga para SA/ Tubagem de RA	P21, P92, E911	P92, P122, E911	NF12, CCA617	Nimonic 263	IN740
Painéis do SA <sup>4)</sup>	Super 304H, HR3C, 347HFG	Super 304H, HR3C, 347HFG	NF709, Cr30A	Super 304H, Sanicro 25, HR3C, 310N	IN617, 347HFG
SA final <sup>4)</sup>	Super 304H, HR3C, 347HFG	HR6W, HR120, HR3C	IN617	IN617, IN740	IN740
RA primário <sup>4)</sup>	Super 304H, HR3C, 347HFG	Super 304H, HR3C, 347HFG	NF709, Cr30A, Super 304H	Sanicro 25, HR3C, Super 304H	304H, 347HFG
RA final <sup>4)</sup>	Super 304H, HR3C, 347HFG	Super 304H, HR3C, 347HFG	IN617	IN617, IN740	Haynes 230, Super 304H, HR120
Economizador	SA210C	SA210C	SA210C	SA210C	SA210C
Tubos de água nas paredes da fornalha, inferiores	T11, T12, T22	T22	T22	T23	T23
Tubos de água nas paredes da fornalha, superiores	T23, HCM12	T23, HCM12	T23, HCM12	TIB1010, 7CrMoV, T23, HCM12	T29, HCM12

1) Pressão de vapor assumida nesta tabela de 4500 psi (31MPa); 2) Com base no Projecto Europeu AD700; 3) Com base no Projecto DOE/OCDO; 4) Para condições de corrosividade, elevado teor em sulfatos/baixo teor em Nox, o SA/RA e os tubos de água das paredes da caldeira podem requerer revestimento com IN72 (42% Cr). Esta tabela é apenas para informação genérica, e não inclui todos os pormenores consideradas pelo projectista. A condição de serviço listada em cada coluna representa as condições máximas de serviço.

**Tabela 4.** Ligas candidatas para caldeiras USC e AUSC [25]

Liga	Composição Nominal	Aplicação	Código ASME
Haynes230*	57Ni-22Cr-14W-2Mo-La	C, Tubos de SA/RA	2063
INCO740*	50Ni-25Cr-20Co-2Ti-2Nb-V-Al	C, Tubos de SA/RA	
CCA617*	55Ni-22Cr-0,3W-8Mo-11Co-Al	C, Tubos de SA/RA	1956
HR6W*	43Ni-23Cr-6W-Nb-Ti-B	Tubos de SA/RA	
Super304H*	18Cr-8Ni-W-Nb-N	Tubos de SA/RA	
Save12*	12Cr-W-Co-V-Nb-N	C	
NF616 (P-92)	9Cr-2W-Mo-V-Nb-N	Tubos APC	2179
HCM2S (P-9)	2-1/4Cr-1,5W-V	Tubos APC	2199
HCM12	12Cr-1Mo-1W-V-Nb	Tubos APC	
347HFG	18Cr-10Ni-Nb	Tubos de SA/RA	2159
NF709	20Cr-20Ni-Nb-N	Tubos de SA/RA	
HR3C	25Cr-20Ni-Nb-N	Tubos de SA/RA	2113
HCM12A (P122)	12Cr-1,5W-Mo-V-Nb-N	C	2180
NF12	11Cr-2,6W-2,5Co-V-Nb-N	C	
IN625	21,5Cr-9Mo-5Fe-3,6Nb-Al-Ti	C, T	1409
HR120	Ni-33Fe-25Cr-N	T	2315
E911	9Cr-1Mo-1W-V-Nb-N	C	
Sanicro25	22Cr-25Ni-3,5W-3Cu-Nb-N		

\* Ligas estudadas no Projecto DOE/OCDO; C – Conduta; SA – Superaquecedor; RA – Reaquecedor; APC – Água das Paredes da Caldeira

### 3.1.1. Paredes da fornalha onde passa a água

A ALSTOM Power aprovou o uso dos aços T11 ou T22 para paredes onde passa a água para temperaturas até 538°C [34]. Contudo, como já referido os aços ferríticos com baixos teores de elementos de liga, tais como o T11, não são adequados para centrais USC que funcionam a 625°C/32 MPa, devido à sua baixa resistência à fluência [8]. Através da adição de Re, as Indústrias Mitsubishi Heavy aumentaram a resistência à fluência do aço T23 a usar em paredes de fornalhas de centrais USC [35]. Contudo, também como já referido, os desenvolvimentos viraram-se sobretudo para os aços 9 e 12Cr, tais como T91/P91, X20CrMoV121 e HCM12 [11]. Para os estudos do projecto Europeu AD700 foram seleccionados o aço HCM12 (aço 12Cr grandemente ligado) e o aço 2,5Cr pouco ligado HCM2S (ASME T23), desenvolvidos por Sumitomo Metals Industries e Mitsubishi Heavy Industries, e o aço 2,5Cr, 7Cr-MoVTiB1010, desenvolvido por Mannesmann [1].

Os aços HCM2S e 7CrMoVTiB1010 não apresentaram problemas para temperaturas do vapor até 500°C [1].

Têm sido expostas amostras de HCM12 em condições cíclicas até 530°C [1]. Acima de 550°C, a longo prazo verificou-se uma redução mais acentuada na resistência à rotura dos aços 10-12Cr, incluindo o HCM12 [1]. Nestes aços ocorre a pre-

cipitação da fase nitreto complexa [Cr(V,Nb)N] à custa dos carbonítritos, os quais se dissolvem.

Em centrais que queimam carvão com elevado teor de enxofre, as ligas de níquel com elevada resistência mecânica podem não apresentar resistência à corrosão adequada, principalmente as que contêm mais do que 1% de molibdênio [36], sendo necessário proteger as tubagens com revestimentos soldados ou de difusão.

No caso de sistemas de combustão por fases, pode ocorrer corrosão severa dos aços com baixos teores de elementos de liga devido à presença de depósitos de FeS, em condições alternadas de oxidação/redução ou apenas em condições de oxidação [8, 17]. Neste caso, é necessária a utilização de revestimentos soldados contendo pelo menos 18% ou de preferência mais do que 20% Cr [8], tais como o IN671 e o IN72 [17]. Podem também ser usados revestimentos de difusão, sendo a maior protecção anticorrosiva oferecida pelos revestimentos Si-Cr e Fe-Cr. No entanto, estes revestimentos possuem menor espessura que os revestimentos soldados, podendo sofrer degradação mais cedo [36].

### 3.1.2. Tubos do Superaquecedor / Reaquecedor

Os tubos do superaquecedor são as peças da caldeira que estão sujeitas às condições mais severas relativamente à corrosão do lado da queima, à oxidação do lado do vapor, à resistência à rotura por fluência e fabricabilidade, devendo obedecer aos requisitos mais rígidos.

Segundo Viswanathan et al [8, 17], em termos de resistência à rotura por fluência, os tubos feitos de T22 podem ser usados até à temperatura do vapor de 530°C; as ligas T91, HCM12, EM12, HCM9M e HT91 até à temperatura de vapor de 565°C; as ligas T92, P122 e E911 até à temperatura de vapor de 593°C (ou temperatura do metal de 620°C), enquanto as ligas ferríticas mais recentes NF12 e SAVE12 podem ser sujeitas a temperaturas de vapor acima de 620°C. Contudo, em condições de elevada corrosividade, mesmo as melhores ligas ferríticas podem estar limitadas a 565°C, e na gama de temperatura 620 - 675°C é necessário recorrer ao uso de ligas austeníticas [16]. Para utilização na gama de temperatura 620 a 675°C, desenvolveram-se várias ligas com elevada resistência à fluência contendo mais do que 20% de Cr, tais como NF707, NF709, HR3C e SAVE25 [17]. Acima de 675°C são necessárias ligas de níquel [17].

#### *Do lado da queima*

A corrosão do lado da queima é devida à presença de trissulfatos de ferro alcalinos fundidos nas superfícies do superaquecedor e reaquecedor, os quais arrastam os óxidos protectores (crómio, níquel, molibdênio e ferro) da superfície, causando corrosão acelerada por oxidação e sulfidação. A corrosão é mais elevada na gama de temperatura de 600 a 750°C, na qual ocorre a fusão dos trissulfatos. Abaixo de 600°C e acima de 750°C, a velocidade de corrosão é menor porque no primeiro caso os trissulfatos estão no estado sólido, e no segundo caso vaporizam-se. A velocidade de corrosão em função da temperatura é representada por uma curva senoidal, com se mostra

na Figura 1, cuja forma depende da composição da liga, dos teores de SO<sub>2</sub>, substâncias alcalinas e CaO nas cinzas do carvão [34].

Para atmosferas com corrosividade moderada, as ligas contendo 22% de Cr ou mais, tais como o aço Tipo 347, apresentam resistência à corrosão satisfatória. Contudo, para atmosferas com corrosividade mais elevada são necessários materiais com maior resistência à corrosão tais como Tipo 310 ou Tipo 310HCbN (Sumitomo HR3C) [36]. Para condições AUSC e elevados teores de enxofre são necessários revestimentos soldados de ligas com elevado teor de crómio, tais como IN72 [25, 36].

#### *Do lado do vapor*

De acordo com os resultados dos estudos do programa DOE/OCDO dos EUA, publicados por Viswanathan [36] acima de 10% de Cr, a susceptibilidade à oxidação é independente do teor de crómio. Os aços ferríticos, os quais apresentaram a menor perda de peso, mostraram também a menor tendência a escamação [36]. Verificaram que os aços T23, T91 e T92 apresentavam escamação significativa [36]. De entre os aços austeníticos incluídos nesse estudo, o 347HFG mostrou a maior tendência à exfoliação da camada de óxido protector [36]. A vida útil dos tubos de aço austenítico ou constituídos por ligas de níquel parece ser controlada pelas velocidades de oxidação. Verificou-se que os revestimentos de SiCr e FeCr (em Super 304H) oferecem muito melhor protecção que os revestimentos de AlCr [36].

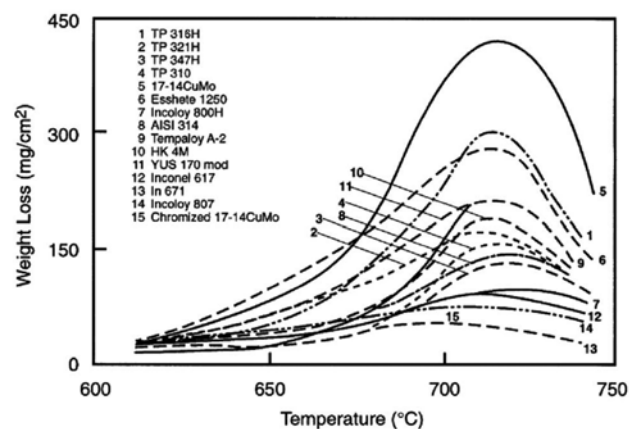


Fig. 1. Comparação da resistência à corrosão do lado da queima de várias ligas [34]

### 3.1.3. Barriletes e Condutas de Vapor

Uma vez que os barriletes e condutas estão situados fora da fornalha, há aqui apenas a considerar a resistência à oxidação pelo vapor. Os requisitos para barriletes e condutas são semelhantes, motivo porque foram aqui agrupados. No entanto, a temperatura do vapor é muito mais uniforme nas condutas do que nos barriletes, sendo deste modo os requisitos relativos à resistência à fadiga térmica superiores para os barriletes.

Têm sido usados aços ferríticos para componentes com secções espessas em centrais funcionando a 25 MPa, 540°C e 560°C respectivamente, sendo as linhas de vapor fabricadas com X20CrMoV121 [34]. Nos EUA, os barriletes e condutas

tradicionalmente têm sido feitos com aço com baixo teor de elementos de liga tais como P11 e P22 [8, 17]. Estes barriletes podem falhar devido a fadiga térmica, causada pelos ciclos, mesmo nas caldeiras convencionais [17]. Na Tabela 2 são indicadas as temperaturas limites a que os vários aços ferríticos podem ser usados. Assim, os aços NF616 (P2), HCM12A (P122) e P11, com resistência à fluência mais elevada, podem ser usados para aplicações em secções espessas até 620°C, contudo a sua aplicação pode ser limitada a temperaturas inferiores devido à oxidação provocada pelo vapor [8]. A estes aços seguem-se os T91, HCM12, EM12 e HT91, adequados para temperaturas intermédias até 593°C, e o T22 até 565°C. O HCM2S (T23) possui maior resistência à fluência que o T22, é soldável e, assim, adequado para substituição do P22 [17].

Os aços austeníticos possuem propriedades mecânicas superiores às dos aços ferríticos. Contudo, os aços austeníticos quando usados em componentes com secções espessas, em centrais AUSC, podem apresentar problemas devido a fadiga térmica [25], sendo assim preferível o uso de aços ferríticos para esta aplicação, como já referido. Recentemente, foi efectuado desenvolvimento destes aços, tendo-se encontrado aços ferríticos que podem ser usados até 620°C ou mais, com boa soldabilidade e boa resistência à fractura, tais como os NF12 e SAVE12. Para temperaturas mais elevadas são usadas ligas de níquel, ultrapassando-se a necessidade de componentes em aço austenítico [25].

Relativamente às ligas de níquel, verificou-se que a Inconel 740 apresenta melhor resistência à corrosão que as Haynes 230 e CCA617 [36], podendo ser usada até 788°C [17]. A liga Nimonic 263 possui características adequadas à sua utilização em barriletes exteriores e linhas de vapor até temperatura do vapor de 700°C. Esta liga foi objecto de estudo do programa AD700 dado que a sua resistência mecânica permite a sua utilização em construções com menor espessura de parede, conduzindo a uma redução nos custos [1]. Das ligas austeníticas e com base em níquel, as Nimonic 263, CCA617 e Inconel 714 foram as que apresentaram a melhor resistência à corrosão [36].

### 3.2. TURBINAS

Tal como para o caso das caldeiras e linhas de vapor, é necessário qualificar materiais para as partes mais quentes das turbinas.

A gama de ligas usada nas turbinas a vapor é relativamente pequena, em parte devido ao facto de se necessitar de materiais com boas propriedades térmicas, tais como expansão e conductividade, e em parte devido à necessidade de boas propriedades mecânicas a alta temperatura, com custo aceitável. A selecção das ligas a usar depende das temperaturas e pressões máximas a que cada componente específico vai estar exposto, as quais por sua vez dependem do design específico da turbina.

A construção básica de turbinas a vapor de grandes dimensões para centrais termoeléctricas a carvão foi estabelecida há mais de 30 anos [6], e continua a ser uma base de referência para condições de funcionamento AUSC tirando-se partido

de materiais avançados e melhorias no design. As turbinas a vapor para condições de vapor AUSC requerem a aplicação de ligas avançadas para turbinas a alta e intermédia pressão.

Para a pressão usada, a vida útil do componente da turbina deve ser no mínimo de 200 000 horas, sendo a temperatura máxima de utilização limitada à resistência à rotura por fluência a longo prazo.

Para temperaturas elevadas, os componentes mais críticos das turbinas são os suportes das pás e os estatores ou carcaças da turbina (sujeitos a altas pressões de vapor internas) e os rotores da turbina e parafusos (sujeitos a alta força centrífuga).

Para condições de vapor USC foram desenvolvidos os aços martensíticos 9-12Cr para rotores e estatores, sendo as ligas de níquel e os aços austeníticos, com elevada resistência mecânica, requeridos apenas para os primeiros andares de pás. Na Europa e no Japão, nos anos 1980 e no início dos anos 90, desenvolveu-se a primeira geração de aços martensíticos avançados [6, 35] com base no aço 9-10CrMoVNbN, tendo-se optimizado as adições de Cr (9-10%), Mo (1-1,5%), W (~1% em substituição parcial do Mo), V (~0,2%), Nb (~0,05%) e N (~0,05%), os quais podem ser sujeitos a temperaturas do vapor até 600°C [6]. Optimizaram-se os teores em V e N com vista a proporcionar aumento da consolidação da precipitação através da dispersão de partículas de VN, e incorporou-se um baixo teor de Nb para controlar o tamanho de grão durante os tratamentos térmicos a alta temperatura.

Com base em adições de boro (~100 ppm), nalguns casos com teores superiores de W, e com adições de cobalto para assegurar uma microestrutura totalmente martensítica, desenvolveu-se uma segunda geração de ligas 9-12Cr, com resistência à fluência mais elevada, que permitiu que se atingissem temperaturas até 620°C [6]. Para temperaturas superiores, os aços ferríticos/martensíticos 9-12Cr devem ser substituídos por ligas com resistência mecânica e/ou resistência à oxidação pelo vapor superiores. Existe uma gama de superligas de Ni e Ni-Co com características atractivas para aplicações em turbinas em condições de vapor AUSC [37]. Contudo, por razões económicas, devem ser considerados materiais mais acessíveis para condições AUSC, tais como aços e ligas austeníticas, quando apropriados. Estes materiais podem ser usados no estator ou em componentes maciços, e o aço austenítico CF8C-Plus pode ser um candidato para estas aplicações [37].

A substituição total de componentes de uma turbina é uma operação dispendiosa, em termos de aquisição de novos materiais e tempo de paragem para manutenção. Além do uso de novos materiais com propriedades superiores, uma solução económica para aumentar a vida das partes mais quentes consiste na aplicação de revestimentos resistentes à oxidação nos materiais correntemente disponíveis, com superior resistência à fluência mas com menor resistência à oxidação pelo vapor. O uso de revestimentos intermetálicos (aluminetos, silicetos) e de barreira térmica (TBC) para proteger secções de pás e palhetas de turbinas de centrais termoeléctricas a vapor tem sido uma prática a partir das três últimas décadas e da última década respectivamente [38, 39].

Dadas as exigências de exposição a ciclos de vapor em condições ultra-supercríticas relativamente a erosão por partículas sólidas, ciclos de temperatura e pressão, e desgaste químico variável, são grandes os requisitos gerais dos revestimentos protectores à acção do vapor. Assim, o revestimento deve obedecer aos seguintes requisitos [40]: proporcionar passivação no caso dos revestimentos metálicos, formação de uma camada protectora de óxidos cerâmicos; impermeabilidade ao vapor (ausência de difusão do vapor), ou seja livre de poros ou com selagem dos poros; alta resistência à difusão; possuir capacidade de formação de camada passiva insolúvel na água em condições ultra-supercríticas; aderência superior ao material base; coeficiente de expansão térmica semelhante ao do material base; elevada resistência à erosão; fácil de reparar; camadas espessas exequíveis e sustentáveis; tempo de vida de 50 000 horas no mínimo e preferencialmente de 100 000 horas; resistência aos agentes químicos. Com vista a aumentar a durabilidade dos revestimentos resistentes à corrosão e à oxidação a quente poderão ser efectuados desenvolvimentos, modificando a química quer dos revestimentos aluminizados de difusão quer dos revestimentos de camada exterior MCrAlY, e efectuando um controlo mais apertado dos elementos indesejáveis nas ligas dos substratos e nos revestimentos. A duração destes revestimentos é um factor importante e nas últimas três décadas a tecnologia de revestimento evoluiu dos simples aluminetos para revestimentos metálicos mais complexos de dupla camada e revestimentos cerâmicos de barreira térmica (TBC) [38].

Verificou-se que a temperaturas muito altas, a protecção oferecida pelos aluminetos modificados com crómio é pouco superior à dos aluminetos básicos [38]. O mesmo já não se passa com os aluminetos modificados com platina, oferecendo protecção superior. Por outro lado, verificou-se o bom desempenho dos aluminetos modificados com crómio quando a temperatura não é muito elevada (inferior a 700°C).

Os revestimentos de alumineto modificados com crómio, geralmente têm a composição MCrAlY, onde M pode ser Ni, Co, ou uma combinação dos dois. A sua composição depende do fim a que se destinam. Os revestimentos com elevado teor de alumínio (> 11%) e baixo teor de crómio (< 23%) são os que geralmente apresentam a melhor protecção a temperaturas elevadas. Por outro lado, a protecção a temperaturas inferiores a 700°C depende principalmente do teor em Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo nestas condições os melhores revestimentos os com alto teor de crómio (> 30%) e com baixo teor de alumínio [38]. Podem ser adicionados outros elementos, tais como silício, háfnio, tântalo e platina.

Nos revestimentos de dupla camada, super aluminizados, a presença de elevados teores em Cr e Co nos revestimentos MCrAlY proporciona resistência à corrosão a quente, enquanto a camada exterior de alumineto, a qual contém cerca de 25% de Al em massa, proporciona resistência à oxidação a temperatura elevada. Contudo, os revestimentos de alumineto são quebradiços e apresentam uma temperatura de transição de dúctil para quebradiço superior, e são propícios a fissuração por fadiga termomecânica durante os ciclos para/arranca.

Assim, os revestimentos MCrAlY podem ser protegidos com revestimentos de barreira térmica.

A composição do revestimento tem um efeito acentuado na resistência à fissuração apresentada pelo material revestido. Os revestimentos podem afectar negativamente a integridade do componente por dois modos: degradação das propriedades mecânicas do material base pelo ciclo de tratamento a quente associado com o processo de revestimento, se não for devidamente escolhido; baixa ductibilidade do revestimento, podendo as fissuras formadas no revestimento propagarem-se no metal base e causarem falha prematura.

Os revestimentos NiCoCrAlY têm ductilidade superior à dos revestimentos CoCrAlY e implicitamente maior resistência à fadiga termomecânica.

Revestimentos nano e submicro-estruturados possuem resistência à oxidação e corrosão a altas temperaturas superior, e podem ser aplicados na área da produção de energia, nomeadamente em pás para turbinas [41]. As nano estruturas conduzem a oxidação selectiva, com formação de camadas de oxidação protectoras com aderência superior ao substrato, apresentando resistência à corrosão a altas temperaturas mais elevada.

Os revestimentos cerâmicos de barreira térmica (TBC) reduzem a severidade das transições de temperatura e baixam a temperatura do substrato em cerca de 110°C ou mais, melhorando a resistência à fadiga e à fluência dos componentes revestidos. A redução de temperatura pode também levar a redução na oxidação e na corrosão a altas temperaturas. Estes revestimentos são geralmente aplicados por projecção plasma ou por deposição física em fase de vapor, sendo os mais usados na indústria, os de ítrio estabilizado com zircónia, 6-8% de ítrio.

Na Tabela 5 apresenta-se uma lista de materiais típicos para os vários componentes de uma turbina a vapor para diversas temperaturas, e na Tabela 6 indica-se a composição nominal destes materiais [37].

**Tabela 5.** Materiais para Turbinas de Vapor a Alta Pressão [37]

Componente	566°C	620°C	700°C	760°C
Estatores (pás, caixas de vapor, caixa de descarga; cilindros)	CrMoV (fundido)	9-10%Cr(W) 12CrW(Co) CrMoWVNbN	CF8C-Plus CCA617 Inconel625 IN718 Nimonic263	CCA617 Inconel 740 CF8CPlus(?)
	10CrMoVnb			
Parafusos	422 9-12%CrMoV Nimonic 80A IN718	9-12%CrMoV A286 IN718	Nimonic105 Nimonic115 Waspaloy IN718 Allvac718PlusNimonic115	U700 U710 U720 Nimonic105
Rotores/ Discos	1CrMoV 12CrMoVNbN 26NiCrMoV	9-12%CrWCo 12CrMoVNbN	CCA617 Inconel 625 Haynes 230 Inconel 740	CCA617 Inconel 740
Pás/ Palhetas	422 10CrMoVNbN	9-12%CrWCo	Forjado com base em Ni	Forjado com base em Ni
Tubagem	P22	P92	CCA617	Inconel 740

### 3.2.1. Estatores

Os estatores de turbinas a vapor consistem tipicamente em grandes estruturas com formas complexas as quais permitem o controlo da pressão na turbina. Dependendo do design da turbina, pode ser usado um cilindro interior para que se tenha um circuito fechado do gás quente, de modo a que o vapor principal proveniente do gerador de vapor primeiro circule dentro da caixa de vapor entre o cilindro interior e o invólucro exterior, antes de ser enviado para o reaquecedor. Neste caso, a função do invólucro exterior é conter vapor à pressão e à temperatura correspondentes às condições de saída do gás quente, enquanto o cilindro interior deve comandar vapor à temperatura e à pressão máximas, com a condição da diferença de pressão ao longo do cilindro interior ser controlada pela pressão do vapor de retorno. Assim, o cilindro interior e o invólucro exterior devem ser fabricados com o mesmo material que o rotor para evitar diferenças térmicas [42].

Dado que os componentes do estator da turbina têm grandes dimensões, o seu custo tem um grande impacto no custo total da turbina. Para invólucros interiores e exteriores são correntemente usados aços 1-2CrMo, geralmente fundidos [37, 42]. Nesta aplicação, a temperatura limite destas ligas é aproximadamente de 566°C, principalmente devido à sua resistência à oxidação pelo vapor [37, 42]. Para temperaturas superiores, podem ser usadas as ligas fundidas 9Cr1MoVNb até 593°C devido às suas propriedades mecânicas, enquanto os aços 12Cr, quer fundidos quer forjados, geralmente estão limitados a 620°C [37, 42].

Em termos de resistência à tracção, para temperaturas superiores, deverão ser usados aços austeníticos. Contudo, para o aço 316 verificaram-se problemas, nomeadamente fissuração por fadiga térmica [37]. Como já referido, modificações do aço fundido 347H (CF8C) deram origem ao aço CF8C-Plus, com resistência à fluência superior às dos NF709 e Super304H, e semelhante à da superliga de níquel 617 [37]. A resistência à oxidação do aço CF8C-Plus é muito superior à dos aços martensíticos/ferríticos 9-12Cr 650°C, podendo o mesmo ser usado até temperaturas pouco abaixo de 700°C [37, 42]. A possibilidade de usar um aço oxidável austenítico em secções com espessura significativamente inferior (devido às suas melhores características de fundição e muito melhor resistência à tracção) permite reduzir a sensibilidade à fadiga térmica comparativamente a outros aços fundidos.

Pode-se ainda efectuar tratamento térmico e têmpera dos aços martensíticos/ferríticos fundidos de modo a obter-se as melhores combinações de resistência a altas temperaturas e temperatura de transição dúctil para quebração. O uso de revestimentos ricos em Cr conduz também a aumento da resistência à oxidação pelo vapor dos aços ferríticos 9-12Cr e dos aços 16-18Cr na gama de temperatura 600-700°C [42]. Para temperaturas mais elevadas usam-se ligas de níquel. O projecto AD700 incluiu superligas de ferro e ligas de níquel: 155, 230, 263, 617, 625, 706, 718, 901 e Waspaloy [37, 42].

**Tabela 6** Ligas candidatas para turbinas USC e AUSC [37]

Liga	Composição Nominal	Aplicação
CrMoV (fundido)	-	Estatores
1CrMoV	-	Rotores/Discos
CrMoWVNbN	-	Estatores
P22	21/4 Cr-1Mo	Estatores
9-10Cr(W)	-	Estatores
NF616 (P-92)	9Cr-2W-Mo-V-Nb-N	Tubagem
9-12CrMoV	-	Parafusos
9-12CrWCo	-	Rotores/Discos, Pás/Palhetas
10CrMoVNb	-	Estatores
10CrMoVNbN	-	Pás/Palhetas
Tipo 422	0.7Ni-12Cr-1Mo-1W	Parafusos, Pás/Palhetas
12CrMoVNbN	-	Rotores/Discos
12CrW(Co)	-	Estatores,
26NiCrMoV	-	Rotores/Discos
A286	26Ni-15Cr-1Mo-2Ti	Parafusos
CF8C	10Ni-19,5Cr-0,85Nb	Estatores
Haynes 230	57Ni-22Cr-14W-2Mo-La	Rotores/Discos
CCA617	55Ni-22Cr-0,3W-8Mo-11Co-Al	Estatores, Rotores, Tubagem
Inconel 625	62Ni-22Co-9Nb-0,2W-0,2Ti-3Al	Estatores, Rotores/Discos
Inconel 740	50Ni-25Cr-20Co-2Ti-2Nb-V-Al	Estatores, Tubagem
IN718	71Ni-19Cr-5Nb-3Mo-1Ti-0,5Al	Estatores, Parafusos
Allvac 718Plus	50Ni-22Cr-19Co-1Nb-2W-3,7Ti-1,9Al	Parafusos
Nimonic 80A	68Ni-2Co-20Cr-3Ti-2Al	Parafusos
Nimonic 105	52Ni-20Co-15Cr-5Mo-2Ti-4Al	Parafusos
Nimonic 115	56Ni-15Co-15Cr-4Mo-4Ti-5Al	Parafusos
Nimonic 263	50Ni-20Co-20Cr-6Mo-2Ti-0,5Al	Estatores
U700	52Ni-18,5Co-15Cr-5,2Mo-3,5Ti-4,25Al	Parafusos
U710	55Ni-15Co-16Cr-3Mo-1,25W-5Ti-2,5Al	Parafusos
U720	57Ni-18,5Co-15Cr-5,2Mo-3,5Ti-4,25Al	Parafusos
Waspaloy	56Ni-14Co-20Cr-4Mo-3Ti-1Al	Parafusos
À base de Ni forjado	-	Tubagem

Tem-se verificado grandes iniciativas com vista a minimizar os requisitos de temperatura para componentes da carapaça exterior através do design, e para aumentar a qualidade dos aços fundidos martensíticos/ferríticos e austeníticos, uma vez que o uso de peças fundidas será uma via menos dispendiosa. Há uma experiência considerável na produção de peças fun-

didadas de Inconel 625 e, em projectos Europeus têm sido estudadas as ligas Inconel 617 e 625 [37, 42]. Existe também uma experiência considerável relativamente a ligas forjadas tais como IN706 e 718, e estão disponíveis resultados de resistência à fluência para elevados tempos de exposição das formas forjadas de ligas tais como 617, 625 e Haynes 230 [37, 42]. Apenas a CCA617 (versão modificada da 617), e a Inconel 740, parecem obedecer aos critérios da resistência à tracção e da resistência à fluência para a meta de 760°C de vapor de caldeira AUSC do projecto americano DOE/OCDO [37, 42].

### 3.2.2. Parafusos

Os materiais de aparafusamento devem possuir resistência à tracção a altas temperaturas, resistência à fluência, resistência à tensão de relaxação (características de envelhecimento), baixa sensibilidade ao encaixe e um coeficiente térmico de expansão compatíveis com os da estrutura a ser aparafusada. Há uma grande variedade de ligas que podem ser usadas para esta aplicação, e a sua selecção específica depende em parte dos critérios usados por cada fabricante. Os aços ferríticos (variantes do aço tipo 422) são normalmente usados até cerca de 566°C, sendo as ligas de níquel Nimonic usadas para temperaturas superiores. De acordo com a experiência mundial, a liga Nimonic 80A e algumas ligas registadas (tais como Refractory 26) parecem ser boas candidatas para temperaturas até 593°C [37, 42, 43]. Para temperaturas de 720°C (projecto Europeu) e de 760°C (projecto Americano) é necessário o uso de ligas de Ni (Tabela 5), havendo uma variedade de materiais candidatos, aparentemente com preferência da liga Waspaloy a 700/720°C [37, 42]. A Allvac 718Plus é outra liga que pode ser usada para parafusos, tendo em conta a combinação da sua resistência à fluência e da sua ductilidade. A liga Allvac 718Plus foi desenvolvida como uma liga intermédia em composição relativamente à liga padrão 718 e à liga Waspaloy [37, 42].

Existem dados sobre a resistência à fluência para longos períodos de exposição de ligas cumprindo os requisitos para materiais de aparafusamento até 760°C, incluindo U700, U710, variantes de U720, Nimonic 105 e 115 [37, 42].

### 3.2.3. Rotores/discos

As características mais importantes dos materiais para rotores são resistência à fluência, resistência à fadiga por ciclos e resistência à fractura. É requerida alta resistência à fluência para que possam resistir à deformação e à iniciação de fissuras nas áreas de furação ou de ligação das pás. Requerem resistência à fadiga por ciclos de modo a prevenir fissuração causada por tensões térmicas devido aos ciclos. É necessária resistência à fractura dada a possibilidade de fractura por fragilidade durante condições transitórias, por exemplo arranca/pára. São preferidos os aços ferríticos comparativamente aos aços austeníticos com vista a minimizar os riscos de fadiga térmica. Contudo, dado que os rotores/discos a altas temperaturas estão sujeitos às condições de vapor mais severas, são necessárias ligas de níquel para temperaturas acima de 620°C.

O aço mais usado em centrais térmicas convencionais funcionando até 545°C tem sido o 1Cr1Mo0,25V [43]. Para tempe-

raturas superiores são necessários os aços 12Cr, devido quer à resistência à fluência quer à resistência à corrosão. O primeiro aço com 12% Cr a ser usado foi o 12CrMoV 121, para temperaturas até 560°C [43]. Desenvolvimentos deste aço consistiram na adição de Nb + N ou Ta + N ou W obtendo-se três versões alternativas do aço 12Cr. Esta classe de aços levou à vantagem de mais 15°C relativamente ao aço convencional 12CrMoV, mas limitada a 565°C [43]. O Nb e o Ta contribuem para a resistência à precipitação devido à formação de carbonitretos.

Nos anos 80, o desenvolvimento mais importante consistiu na adição de W ao aço com Nb-N ou Ta-N com vista a aumentar a resistência da solução sólida. Tal resultou no desenvolvimento dos aços TOS 107 no Japão e X12CrMoVWNbN 101-1 na Europa, os quais podem ser usados até 593°C [43]. Uma alternativa de aumentar o teor em Mo de 1% para 1,5% e reduzir o teor em carbono conduziu a um aço (TMK1 ou TR1100) com propriedades equivalentes a 593°C, devido a consolidação da solução sólida pelo Mo e à capacidade do mesmo estabilizar os carbonetos  $M_3C$  e  $M_{23}C_6$  [43].

Na Europa, foram feitos desenvolvimentos posteriores da liga X12CrMoVWNbN através de adições de B, mesmo na ausência de W, obtendo-se resistência à fluência aceitável até 620°C, e no Japão aumentou-se o teor de W de 1% para 1,8% também com o objectivo de aumentar a resistência à fluência. Estas ligas foram designadas por X18CrMoVNB91 e TMK2 (TR 1150) respectivamente [43]. O passo seguinte envolveu aumento do teor em W de 1,8 para 2,7% e adição de 3% de Co e de 0,01% de B, obtendo-se as ligas HR 1200 e FN5 potencialmente capazes de serem usadas até 650°C [43]. A temperatura limite de uma liga é geralmente avaliada com base no critério de  $10^5$  h de vida sem rotura a 125 MPa [43]. Na Figura 2, na qual são apresentadas as tensões de rotura versus o parâmetro Larson-Miller de vários aços, são indicadas as respectivas temperaturas limites [43]. Na Tabela 5, indicam-se ligas de níquel para utilização a temperaturas acima dos 620°C.

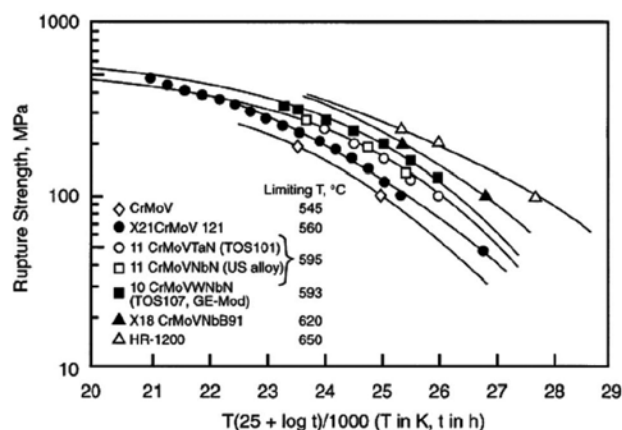


Fig. 2. Gráficos de rotura Larson-Miller de aços 12Cr para rotores [43]

### 3.2.4. Pás

Nas pás de turbinas tem sido usado, com sucesso, aço tipo 422 até 550°C. Para temperaturas superiores são necessárias ligas com resistência mais elevada.

As ligas ferríticas 9-12Cr oferecem vantagens superiores uma vez que os seus coeficientes de expansão térmica são semelhantes aos das ligas 9-12Cr dos rotores.

Para turbinas funcionando em condições de vapor avançadas são necessários materiais avançados para a fase de controlo e as primeiras fases das secções de reaquecimento. É importante que estas ligas possuam teores mais elevados de Cr para evitar ataque interno preferencial pelo vapor. Outro factor a ter em conta é a erosão provocada por partículas sólidas provenientes da exfoliação da camada de óxidos existentes na tubagem do superaquecedor e reaquecedor. Com vista a diminuir o efeito da erosão podem ser aplicados revestimentos compatíveis com os materiais para pás funcionando a altas temperaturas.

A maior parte das superligas de níquel possuem resistência à rotura por fluência superior à das ligas 12Cr. No entanto, os coeficientes de expansão térmica das superligas são geralmente superiores aos dos aços 12Cr. Assim, devem ser seleccionadas superligas com coeficientes de expansão térmica inferiores a  $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , ou seja com uma razão entre os coeficientes de expansão térmica da pá e do rotor menor que 1,2 [43].

Em materiais para pás de turbinas funcionando a altas temperaturas podem ser aplicados quer revestimentos resistentes ao calor quer revestimentos isolantes do calor, aumentado assim a vida útil das pás. A adição de 1 a 2% de rénio em revestimentos cobalto, crómio, alumínio e ítrio (MCrAlY) permite aumentar grandemente a vida útil das pás [44]. O rénio melhora as propriedades mecânicas do revestimento protector e simultaneamente previne a difusão do alumínio no material base.

Relativamente aos revestimentos cerâmicos, têm sido efectuados desenvolvimentos quer para revestimentos de carboneto de silício quer para revestimentos utilizando óxidos cerâmicos os quais já reagiram com o oxigénio.

#### 4. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Foi feita revisão da literatura sobre materiais para caldeiras e turbinas para centrais termoeléctricas, com especial ênfase para as funcionando em condições de vapor ultra-supercríticas (USC) e ultra-supercríticas avançadas (AUSC), incluindo publicações relativas a estudos efectuados na Europa e nos EUA no âmbito dos projectos AD700 e DEO/OCDO respectivamente.

Por questões ambientais e com vista a aumentar a eficiência energética, em centrais termoeléctricas as condições de vapor têm evoluído para condições de temperatura e pressão cada vez mais elevadas, esperando-se que atinjam 760°C e 35 MPa nos próximos 15 anos. Assim, tem-se efectuado o estudo de materiais, com custo aceitável, que possam ser sujeitos a condições mais severas que as verificadas nas centrais termoeléctricas convencionais.

A escolha dos materiais para caldeiras e turbinas depende das condições de funcionamento, do combustível usado, do de-

sign das caldeiras e turbinas e dos componentes específicos a que se destinam.

Relativamente aos materiais para caldeiras, entre os vários aços desenvolvidos para condições de vapor avançadas, verificou-se grande progresso dos aços 9-12Cr para condutas e do aço austenítico para tubagem do superaquecedor e do reaquecedor.

Para secções superiores das paredes da fornalha onde passa a água, os aços ferríticos, com 2,5% de Cr, HCM2S e 7Cr-MoVTiB1010, parecem ser promissores na gama de 595-700°C, em termos da sua resistência à fluência e capacidade de soldagem. O aço 12Cr, HCM12 oferece não só excelente resistência à fluência como também resistência à oxidação e à corrosão.

Para centrais termoeléctricas com condições de vapor avançadas, podem ser usados os novos aços 9Cr, tais como o T/P92 (NF616), por possuírem resistência à fluência mais elevada.

Para secções inferiores das paredes da fornalha onde passa a água, até 650°C podem ser usados aços com 2,5% de Cr (T11 e T12 até 620°C e T22 até 650°C). A partir de 700°C, pode ser usado o aço T23. Contudo, no caso de atmosferas com baixo teor de  $\text{NO}_x$  do lado da queima, os tubos fabricados com estes aços devem ser revestidos com ligas contendo pelo menos 18-20% de Cr, nomeadamente com IN72 (42% de Cr).

Para tubos de superaquecedores e reaquecedores, são necessários materiais que além de possuírem resistência à fluência apresentem resistência à oxidação do lado do vapor e resistência à corrosão do lado da queima. Os aços ferríticos não podem ser usados nas fases finais dos circuitos dos superaquecedores/reaquecedores a temperaturas superiores a 565°C (a temperatura do metal pode ser 30°C superior à temperatura do vapor). Acima desta temperatura usam-se aços austeníticos tais como Super304H, HR3C, 347HFG, NF709. Pode ser necessário o revestimento dos aços austeníticos com ligas com alto teor de crómio, tais como IN72, dependendo da corrosividade do carvão usado. Acima de 675°C recorre-se ao uso de ligas de níquel, tais como Inconel 740 e Haynes 230, as quais oferecem resistência à fluência superior. A Inconel 740 possui melhor resistência à corrosão que as ligas Haynes 230 e CCA617.

Para componentes com secções espessas tais como barriletes e condutas, adicionalmente à resistência à fluência há que ter em conta a minimização da fadiga térmica, tendo-se focado o desenvolvimento de materiais nos aços ferríticos 9-12Cr. Por optimização dos teores de C, Nb, Mo e V e substituição parcial de W por Nb nos aços 9-12Cr obtiveram-se os aços P122 (HCM12A), P92 (NF616) e E911 os quais podem ser usados até 620°C. Desenvolveram-se os aços NF12 e SAVE 12 com 12% de Cr, contendo Co e adicionalmente W os quais podem ser usados até 620°C. Para temperaturas superiores a 620°C, é necessário o uso de aços austeníticos ou de ligas de níquel. A liga austenítica Nimonic 263 e as ligas de níquel CCA 617 e Inconel 740, contendo cobalto apresentam boa resistência à oxidação, podendo as primeiras duas ser usadas até 700°C e a Inconel 740 até 760°C ou mais.

Ao desenvolvimento de materiais para componentes de turbinas, para condições de vapor USC dever estar aliado o desenvolvimento do design desses componentes.

No caso dos estatores de turbinas de centrais convencionais, são vulgarmente usados os aços fundidos 1-2CrMo até 566°C. Para temperaturas ligeiramente superiores, podem ser usados o aço fundido 9Cr1MoVNb até 593°C e aços 12Cr até 620°C. Acima desta temperatura e até 700°C deverão ser usados aços austeníticos, ou ligas de níquel, nomeadamente o CF8C-Plus e a liga Inconel 625 entre outros. Para 760°C, as ligas de níquel CCA617 e a Inconel 740 parecem possuir propriedades mecânicas adequadas.

Pode-se melhorar o desempenho dos aços martensíticos/ferríticos fundidos, por tratamento térmico e têmpera dos mesmos.

A resistência à oxidação de aços ferríticos e de aços austeníticos pode se melhorar com a aplicação de revestimentos ricos em Cr.

Em turbinas, como materiais de aparafusamento, até 566°C são normalmente usados aços ferríticos, variantes do aço tipo 422. A liga Nimonic 80A parece poder ser usada até 593°C. Para temperaturas de 700°C e 760°C é necessário o uso de ligas de níquel, nomeadamente Waspaloy, IN718 e Allvac 718Plus para 700°C, Nimonic 105 e 115 para 700°C e 760°C, e U700, U710 e U720 para 760°C.

Para rotores, são preferidos os aços ferríticos comparativamente aos aços austeníticos, por serem menos susceptíveis a fadiga térmica. Para temperaturas acima de 620°C, são necessárias ligas de níquel, uma vez que os rotores são os componentes da turbina que estão sujeitos às condições de vapor mais severas. Tal como no caso dos estatores, a 760°C sugere-se o uso das ligas CCA617 e Inconel 740.

Nas pás de turbinas, às temperaturas mais baixas tem sido usado, com sucesso, aço tipo 422. Para temperaturas superiores a 566°C são necessárias ligas com resistência mais elevada, preferencialmente ligas ferríticas 9-12Cr, dado que os seus coeficientes de expansão térmica são semelhantes aos das ligas 9-12Cr usadas nos rotores. Para turbinas funcionando em condições de vapor avançadas, é necessário o uso de ligas com teores mais elevados de Cr para evitar ataque interno preferencial pelo vapor. Embora na maioria dos casos, a resistência à rotura por fluência das superligas de níquel seja superior à das ligas 12Cr, os coeficientes de expansão térmica das superligas são geralmente superiores, devendo a selecção destas ligas ter em conta os materiais usados no rotor.

Os materiais usados para pás de turbinas podem ser revestidos quer com materiais resistentes ao calor (revestimentos MCrAlY) quer com materiais isolantes do calor (revestimentos cerâmicos de camada barreira – TBC), aumentando-se a vida útil das pás.

O efeito da erosão provocada nas pás, por partículas sólidas provenientes da exfoliação da camada de óxidos existentes nos tubos do superaquecedor e reaquecedor, pode ser diminuído com a aplicação de revestimentos compatíveis com os materiais para pás funcionando a altas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. Blum, S. Kjaer, J. Bugge, Development of a PF Fired High Efficiency Power Plant (AD700), DONG Energy Generation, Denmark. Risø-R-1608(EN). files.engineering.com/download.aspx?folder=046076e0-c764...r...
- [2] C. A. Powell, B. D. Morreal, MRS Bulletin, 33 (2008) 309. www.mrs.org//bulletin
- [3] Herminé Nalbandian, *Energeia*, 20, 1 (2009).
- [4] M. R. Susta, K. B. Seong, POWERGEN ASIA 2004-Supercritical & Ultra-Supercritical Power Plants, 1/23. www.imteag.com/2-PGA-2004.pdf
- [5] G. R. Holcomb, D. E. Alman et al., Ultra-Supercritical Steam Corrosion. www.osti.gov/bridge/servlets/purl/835699-QqFxB5 /native/835699.PDF
- [6] Advanced Power Plant Using High Efficiency Boiler/Turbine. dti The Best Practice Brochure. Carbon Abatement Technologies Programme, BPB010 January (2006). ns.coalinfo.net.cn/common/files/File/BPB010(1).pdf
- [7] T. Otsuka, M. Kaneko, *Journal of Power and Energy Systems*, 2 (2008) 1009.
- [8] R. Viswanathan, W. T. Bakker, IJPG2000-15049. Proceedings of International Joint Power Generation Conference, Miami Beach, Florida, July 23-26 (2000).
- [9] K. Weulersse-Mouturat, G. Moulin, P. Billard and G. Pierotti, *Materials Science Forum*, 461-464, (2004) 973.
- [10] N. J. Simms et al, Heat Exchanger Corrosion in Biomass and Coal Co-fired Power Plants. Eurocorr'2005, Lisboa, Portugal, September (2005).
- [11] M. S. Gagliano, H. Hack, G. Stanko, Fireside Corrosion Resistance of Proposed USC Superheater and Reheater Materials: Laboratory and Field Results, The 2008 Clearwater Coal Conference, 33th International Technical Conference on Coal & Fuel Systems, Clearwater, FL, USA, June 1-5 (2008). [http://www.parts.fwc.com/publications/tech\\_papers/TP\\_METAL\\_08\\_01.pdf](http://www.parts.fwc.com/publications/tech_papers/TP_METAL_08_01.pdf)
- [12] P. Grammelis P et al., Utilisation of Biomass Co-combustion Residues Coming from Pulverised Coal Boilers. Institute for Solid Fuels Technology and Applications / Centre for Research & Technology Hellas (ISFTA/CERTH), Ptolemais, Greece. www.flyash.info/2005/158gra.pdf
- [13] I. Gulyurtlu et al., *J. Energy Res. Technol.*, 128 (2006) 118.
- [14] M. H. Lopes et al., *Waste Management*, 23 (2003) 859.
- [15] I. Gulyurtlu et al., *J. Energy Res. Technol.*, 128(2006) 104.

- [16] H. Lopes, T. Trindade, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, *Fuel*, 80 (2001) 755.
- [17] R. Viswanathan, R. Purgert, U. Rao, *Materials Technology for Advanced Coal Power Plants*. dti – Department of Trade and Industry. DTI/Pub URN 02/1267 (2002).
- [18] Corrosion of Nickel-Base Alloys, *Key to Metals*. Non-ferrous. <http://www.key-to-nonferrous.com/default.aspx?ID=CheckArticle&NM=18>
- [19] F. Masuyama, *ISIJ International*, 41(2001) 612.
- [20] R. Rautio, S. Bruce, *Advanced Materials & Processes*, April (2008) 35.
- [21] F. Abe, *High Performance Creep Resistant Steels for 21<sup>st</sup> Century Power Plants*. [www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/LINK/84.pdf](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/LINK/84.pdf)
- [22] Characteristic of alloying elements,. Knowledge Article from [www.Key-to-Steel.com](http://www.Key-to-Steel.com).
- [23] P. J. Maziasz, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, R. L. Klueh, N. D. Evans. *High Creep-Strength Alloys*. [www.ms.ornl.gov/fossil/pdf/APR/FY04/MATERIALS/Maziasz.pdf](http://www.ms.ornl.gov/fossil/pdf/APR/FY04/MATERIALS/Maziasz.pdf)
- [24] R. Viswanathan, J. F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis, (#05142G), 2005 ASM International. *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants* (2005). [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)
- [25] V. Viswanathan, R. Purgert, P. Rawls, *Advanced Materials & Processes*, August (2008) 47.
- [26] S. Zhao, X. Xie, G. D. Smith, *Surface & Coatings Technology*, 185 (2004) 178.
- [27] S. Zhao, X. Xie, G. D. Smith, S. J. Patel, *Materials Science and Engineering A*, 355 (2003) 96.
- [28] J. Kalivodová, D. Baxter, M. Schütze, V. Rohr, *Materials and Corrosion*, 59 (2008) 367.
- [29] Improved Weld Overlay Coatings Developed for Corrosion Control in Coal-Fired Boilers, in *Lehigh Energy Update*, Energy Research Center, Lehigh University, PA, USA, 25, 2, July (2007). [http://www.lehigh.edu/energy/leu/leu\\_55.pdf](http://www.lehigh.edu/energy/leu/leu_55.pdf)
- [30] R. M. Deacon, J. N. DuPont, A. R. Marder, *Material Science and Engineering A*, 392 (2007) 460-461.
- [31] T. S. Sidhu, S. Prakash, R. D. Agrawal, *Current Science*, 90, 1 (2006) 41.
- [32] Development of Nanocoatings for Improved Corrosion Resistance of Boiler. [Waterwalls.mydocs.epri.com/docs/CorporateDocuments/Generation/Nanocoatings%20for%20Boiler%20Waterwalls\\_3.doc](http://Waterwalls.mydocs.epri.com/docs/CorporateDocuments/Generation/Nanocoatings%20for%20Boiler%20Waterwalls_3.doc)
- [33] D. J. Branagan, M. Breitsameter, B. E. Meacham, V. Belashchenko, *Journal of Thermal Spray Technology*, 14, 2 (2005)196.
- [34] J. F. Henry, J.V. Nava, *The Changing Face of Corrosion in Coal-Fired Boilers*. ALSTOM, Chattanooga, TN 37402, April 12 (2005). [http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/UBC/pdf/Henry\\_presentation.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/UBC/pdf/Henry_presentation.pdf)
- [35] Review of Status of Advanced Materials for Power Generation. *Cleaner Coal Technology Programme, Technology Status Report 018*, October (2002). <http://weaarchive.nationalarchives.gov.uk/+http://www.berr.gov.uk/files/file20906.pdf>
- [36] V. Viswanathan, R. Purgert, P. Rawls, *Advanced Materials & Processes*, September (2008) 41.
- [37] P. J. Maziasz, I. G. Wright J. P. Shingledecker, T. B. Gibbons and R. R. Romanosky, “Defining the Materials Issues and Research for Ultra-Supercritical Steam Turbines”. [www.ms.ornl.gov/FEM19/Proceedings/papers/.../maziasz.pdf](http://www.ms.ornl.gov/FEM19/Proceedings/papers/.../maziasz.pdf)
- [38] N. S. Cheruvu, K. S. Chan and R. Viswanathan, *Energy Materials*, 1, 1 (2006) 33.
- [39] *Coatings for High-Temperature Structural Materials: Trends and Opportunities*. <http://www.Nap.edu/catalog/5038.html>
- [40] M. Scheefer, R. Knödler, B. Scarlin, A.A. Bruna and D. N. Tsipas, *Materials and Corrosion*, 56, 12, 907-915 (2005) 907-915.
- [41] Wei Gao, Zhengwei Li, *Materials Research*, 7, 1 (2004) 175.
- [42] I. G., Wright, P. J. Maziasz, F. V. Ellis, T.B. Gibbons and D. A. Woodford, “Materials Issues for Turbines for Operation in Ultra-Supercritical Steam”. [www.ms.ornl.gov/researchgroups/corrosion/.../IGW-0417.pdf](http://www.ms.ornl.gov/researchgroups/corrosion/.../IGW-0417.pdf)
- [43] *Materials for Ultra Supercritical Fossil Power Plants*, TR-114750, EPRI Project, Final Report, March (2000). <http://mydocs.epri.com/docs/public/TR-114750.pdf>
- [44] SIEMENS, *Pictures of the Future – Fall 2007, Materials for the Environment – Optimizing Turbine Blades, Taking the Heat*. [http://w1.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications\\_pof/pof\\_fall\\_2007/materials\\_for\\_the\\_environment/optimizing\\_turbine\\_blades.htm](http://w1.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications_pof/pof_fall_2007/materials_for_the_environment/optimizing_turbine_blades.htm)