

EFEITO INIBIDOR DE ÍONS DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS SOBRE A CORROSÃO AQUOSA DE AÇO AISI 410

Miriam A. Cegalla e Lalgudi V. Ramanathan
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN
Caixa Postal 11049-CEP 05499-970-São Paulo-S.P.

RESUMO

O efeito da adição de até 1000 ppm de íons de Ce e de Y sobre o comportamento de corrosão aquosa do aço ferrítico AISI 410 foi avaliado. Medidas eletroquímicas e ensaios de imersão em meios isento e contendo diferentes teores de cério e de ítrio foram realizados. Observou-se que na presença de baixos teores de Ce ou de Y, o aço apresentou um aumento na resistência à corrosão generalizada e por pite. O aumento na resistência à corrosão é provavelmente devido a incorporação de íons de Ce ou de Y na camada passiva.

INTRODUÇÃO

Inúmeras falhas em geradores de vapor tem sido atribuída a corrosão. Os componentes de um gerador de vapor são constituídos por diferentes ligas, incluindo o aço ferrítico AISI 410. O controle de corrosão, tanto desta liga como de outras, pode ser realizado entre outras técnicas, por meio de inibição, onde compostos químicos são adicionados ao meio aquoso. Entre os vários inibidores atualmente em uso, os mais eficientes são os cromatos, entretanto devido a restrições ambientais, estes vem sendo gradativamente substituídos. Deste modo, estudos tem sido realizados para desenvolver novos inibidores. Os elementos de terras raras são conhecidos como elementos reativos devido a sua alta afinidade para reagir com o oxigênio. Este comportamento é muito similar ao do cromo, que além de ser utilizado em inibidores é empregado para aumentar a resistência à corrosão de várias ligas. Portanto é razoável assumir que os elementos terras raras podem também ser utilizados para controlar a corrosão em metais. Com este intuito foi iniciado um estudo para verificar a influência da adição de íons de Ce e de Y sobre a corrosão aquosa do aço AISI 410. Este trabalho apresenta os resultados preliminares desse estudo.

EXPERIMENTAL

Foram realizados dois tipos de ensaios para verificar o comportamento de corrosão do aço ferrítico AISI 410 em meios ácidos: (a) ensaios eletroquímicos e (b) ensaios de imersão. A composição do aço de grau comercial está indicado na Tabela 1.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um "Electrochemical System" da

Princeton Applied Research. A célula eletroquímica de 150 ml foi mantida a 25°C com o auxílio de um banho termostático. Dentro da célula foram colocados os eletrodos de trabalho (amostra), auxiliar (platina) e de referência (Calomelano Saturado). As amostras de dimensões de 0,3cmx1,0cmx0,3cm foram cortadas, lixadas em papel abrasivo de granulometria de 220 mesh, desengraxadas em acetona, lavadas em água destilada e secas em ar quente. Cada amostra foi soldada a um fio de cobre e embutida em resina, expondo apenas uma face da amostra, a qual foi lixada em papéis abrasivos de 220, 320 e 600 mesh. Para cada nova medida, o eletrodo de trabalho foi lixado em papel abrasivo de 600 mesh, lavado em água destilada, seco em ar quente e medida a área superficial da amostra. Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados nos seguintes meios: solução de ácido sulfúrico 1N e solução de ácido clorídrico 0,1N, isenta e contendo íons de cério e de ítrio, em concentrações de 1, 10, 100 e 1000 ppm. Todas as medidas foram repetidas três vezes.

O ensaio de imersão consistiu em expor amostras do aço em uma solução de ácido clorídrico 0,1N, isenta e contendo íons de cério e de ítrio, em concentrações de 10 e 100 ppm, a 25°C por 10 dias. O tamanho das amostras foram em média de 1,0cmx1,0cmx0,3cm. Antes do ensaio as amostras foram lixadas em papéis abrasivos de 220, 320 e 600 mesh, medidas as áreas superficiais, desengraxadas em acetona, lavadas em água destilada, secas em ar quente e pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Um conjunto de 4 amostras foram suspensas na solução. Diariamente, o pH dos meios foram monitorados e corrigidos com a própria solução. Ao término do ensaio, as amostras foram lavadas em água, acetona, secas em ar quente e pesadas.

Tabela 1. Composição nominal do aço AISI 410

AISI	Composição (%)				
	C	Cr	Si	Mn	Fe
410	0,10	12,50	1,00	0,75	bal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio Eletroquímicos. A partir das curvas de polarização anódica das amostras em ácido sulfúrico, verificamos que todas as amostras nos diferentes meios exibiram transição ativa-passiva. As figuras 1 e 2 apresentam as curvas típicas em H_2SO_4 isenta e contendo íons de terras raras. A curva do aço em H_2SO_4 isenta de íons de terras raras apresenta três picos de corrente e em H_2SO_4 contendo íons de terras raras, somente dois picos. As densidades de corrente correspondentes a estes picos foram denominados i_{crit1} , i_{crit2} e i_{crit3} . Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas estão apresentados na Tabela 2. Observa-se um ligeiro aumento no intervalo de potencial passivo do aço AISI 410 em H_2SO_4 quando foram adicionados íons de terras raras ao meio. A diminuição da densidade de corrente crítica indica redução na velocidade de corrosão. Dos valores mostrados na Tabela 2, podemos observar que com a adição de íons de terras raras ao meio, a densidade de corrente crítica diminui. Os picos i_{crit2} e i_{crit3} são provavelmente devido a dissolução parcial de determinados compostos ainda não identificados na película passiva. Na presença de íons de Ce e de Y a formação do pico correspondente a i_{crit2} é inibida. Portanto, na

presença de íons de terras raras no meio, houve uma diminuição na velocidade de corrosão.

A partir das curvas de polarização anódica das amostras de AISI 410 em soluções de ácido clorídrico 0,1N, com e sem íons de Ce e de Y, foram determinados os potenciais de pite (E_p), conforme indicado na Tabela 3. O E_p é caracterizado pelo potencial no qual a densidade de corrente começa a aumentar. Podemos observar que com a adição de íons de Ce e de Y ao HCl 0,1N o E_p aumenta, indicando assim um aumento significativo na resistência a corrosão por pite.

Ensaio de Imersão. Os resultados dos ensaios de imersão prolongada estão apresentados na Tabela 4. A velocidade de corrosão do aço em HCl 0,1N é relativamente alta, tanto na presença como na ausência de íons de Ce ou Y. Entretanto, uma ligeira diminuição na velocidade de corrosão pode ser observado com a adição e subsequente aumento na concentração de íons de terras raras no meio, indicando seu efeito benéfico. Ambos os íons, de Ce e Y, apresentaram efeitos similares. Desde que, a corrosão do AISI 410 em ácido clorídrico é principalmente devido a formação de pites, e para iniciar a formação de pites é necessário uma superfície passiva (ou coberta por uma película de óxido), é razoável assumir que a redução na velocidade de corrosão na presença de íons de terras raras é provavelmente devido a sua participação em alterar a resistência da película passiva. Esta alteração pode ser na composição e ou na estrutura da película passiva. Estudos estão em andamento para verificar este aspecto.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos da liga de AISI 410 em H_2SO_4 1N a 25°C, com e sem adição de íons de Ce e Y. Velocidade de varredura 10 mV/s. Intervalo de polarização -600 a 2500 mV.

Meio	Potencial Passivo (mV)			Potencial Transpassivo (mV)	Densidade de Corrente Passiva ($\mu A/mm^2$)	Densidade de Corrente Crítica ($\mu A/mm^2$)		
	E_1	E_2	E_3			E_{tran}	i_{crit1}	i_{crit2}
H_2SO_4	-272	885	1809	2256	29	884	215	247
H_2SO_4 + 1 ppm Ce	-265	-	1815	2242	10	903	-	180
H_2SO_4 + 10 ppm Ce	-265	-	1817	2217	2	614	-	130
H_2SO_4 + 100 ppm Ce	-247	-	1833	2245	6	663	-	145
H_2SO_4 + 1000 ppm Ce	-270	-	1802	2220	20	837	-	170
H_2SO_4 + 1 ppm Y	-276	-	1834	2286	24	822	-	174
H_2SO_4 + 10 ppm Y	-282	-	1836	2264	6	490	-	132
H_2SO_4 + 100 ppm Y	-174	-	1893	2306	22	687	-	157
H_2SO_4 + 1000 ppm Y	-217	-	1852	2286	-1	698	-	124

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos da liga AISI 410 polarizadas em HCl 0,1N com diferentes concentrações de Ce e Y a 25°C, sob agitação. Velocidade de varredura 5 mV/s. Intervalo de Polarização -600 a 500 mV.

Meio	Potencial de Pite (mV)	Densidade de Corrente Passiva ($\mu\text{A}/\text{mm}^2$)	Densidade de Corrente Crítica ($\mu\text{A}/\text{mm}^2$)
HCl	-128	56	164
HCl + 1 ppm Ce	-62	67	159
HCl + 10 ppm Ce	-96	44	154
HCl + 100 ppm Ce	0	2	50
HCl + 1 ppm Y	-26	19	102
HCl + 10 ppm Y	-66	32	86
HCl + 100 ppm Y	-77	21	81

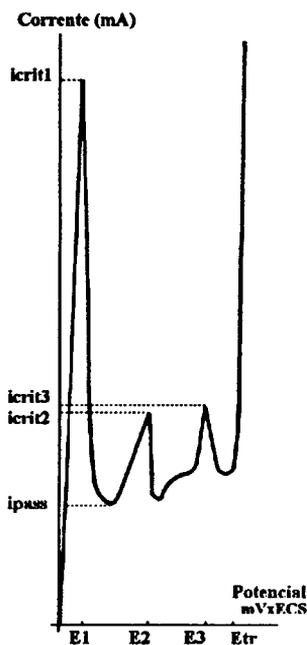


Figura 1. Curva da polarização anódica do AISI 410 em H_2SO_4 1N a 25°C sem adição de íons de terras raras. Velocidade de varredura 10 mV/s. Intervalo de polarização -600 a 2500 mV.

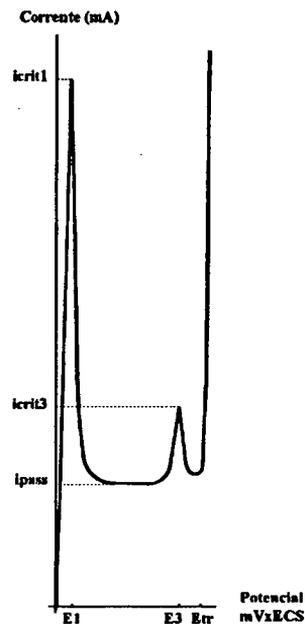


Figura 2. Curva da polarização anódica do AISI 410 em H_2SO_4 1N a 25°C com adição de íons de terras raras. Velocidade de varredura 10 mV/s. Intervalo de polarização -600 a 2500 mV.

Tabela 4. Velocidade de corrosão do AISI 410 em solução de HCl 0,1N contendo diferentes concentrações de íons de Ce e Y.

Meio	Velocidade de Corrosão ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{dia}$)
HCl	1416
HCl + 10 ppm Ce	1380
HCl + 100ppm Ce	1078
HCl + 10 ppm Y	1320
HCl + 100ppm Y	1176

CONCLUSÕES

1. A resistência a corrosão do aço AISI 410 em soluções de HCl e H_2SO_4 , aumenta significativamente com a adição de íons de Ce e Y ao meio.

2. O potencial de pite do aço AISI 410 em solução de HCl, aumenta com a adição de íons de Ce e Y, significando assim um aumento na resistência da liga a corrosão por pite.

3. A velocidade de corrosão generalizada diminui com a adição de íons de Ce e Y ao meio.

REFERÊNCIAS

[1] GARNSEY, R., Corrosion of PWR Steam Generators Nuclear. n. 8, p. 117-132, 1979.

[2] TATONE, O.S.; PATHANIA, R.S., Steam Generator tube performance world experience with Water Cooled Nuclear Power Reactors during 1979. Nuclear Safety, v.22, n.5, p. 636.

[3] BERGE; DONATI, J.R., An evaluation of PWR Steam Generator tubing alloys. Nuclear Energy, v.17, n.4, p. 291, 1978.

[4] BERRY, W.E., Corrosion Problems in Light Water Nuclear Reactors. Materials Performance, June, p.9, 1984.

[5] ASHMORE, C.B.; SILVER, P.J.B. and MEAD, A.P., Corrosion and deposition of magnetite ferritic steel Steam Generator tubes under acid chloride conditions. British Corrosion Journal, v.25, n.3, p. 213, 1990.

[6] RYAN, N.E., Rare earths in high and low temperature corrosion protection, rare earths, resources, science, technology and applications. Ed. R.G. Bautista and N. Jackson, TMS, 1991.

SUMMARY

The influence of addition of rare earths to HCl and H₂SO₄ solution on the aqueous corrosion behaviour of ferritic stainless steels AISI 410 has been studied. The addition of rare earth ions to the solutions increased the corrosion resistance of the alloy.