

## EFEITO INIBIDOR DE ÍONS DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS SOBRE A CORROSÃO POR PITE DE AÇOS

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

### RESUMO

Estão apresentados neste trabalho os efeitos da adição de até 1000 ppm de íons de Ce, Y, La e Nd sobre o comportamento de corrosão por pite das ligas aço inoxidável AISI 304, aço ferrítico AISI 410 e aço carbono AISI 1020. O comportamento de corrosão foi avaliado através de medidas eletroquímicas e ensaios de imersão prolongados em meios de NaCl 0,1M isento e contendo 10, 100 e 1000 ppm de íons de elementos de terras raras. Observou-se que na presenças de íons de elementos de terras raras os aços apresentaram um aumento na resistência a corrosão por pite. Este aumento na resistência à corrosão é provavelmente associado a incorporação de íons de elementos de terras raras na camada passiva.

**Palavras-chave: Corrosão; Terras Raras; Inibidores; Aço Inoxidável**

### ABSTRACT

The influence of adding up to 1000 ppm of Ce, Y, La and Nd ions on the pitting behaviour of AISI 304, AISI 410 and AISI 1020 in NaCl solution has been studied. Both electrochemical measurements and prolonged immersion tests in 0,1M NaCl with 10 - 1000 ppm rare earth ions have been carried out. The addition of rare earth ions to the solutions increased the corrosion resistance of the alloy and this is probably due to rare earth ion incorporation in the passive layer.

**Key-words: Corrosion; Rare Earths; Inhibitors; Stainless Steels**

18º Congresso Brasileiro de Corrosão,  
RJ, 20-24 de novembro, 1995

IPEN-DOC-2872

## **1. INTRODUÇÃO**

O controle de corrosão por pite de ligas como o aço austenítico AISI 304, o aço ferrítico AISI 410 e o aço carbono AISI 1020, tanto como de outras, pode ser realizado entre outras técnicas, por meio de inibição, onde compostos químicos são adicionados ao meio aquoso, com o objetivo de reduzir a corrosão do metal. 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 <sup>(1,2)</sup>. 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 como inibidor é adicionado como elemento da liga, 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 realizado um estudo para verificar a influência da adição de íons de Ce, Nd, La e Y sobre a corrosão por pite dos aços AISI 304, AISI 410 e AISI 1020 em meio aquoso.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 - Materiais**

Na realização do trabalho foram utilizados três tipos de aços: aço inoxidável austenítico AISI 304, aço inoxidável ferrítico AISI 410 e aço carbono AISI 1020, cujas composições nominais estão indicadas na Tabela 1.

### **2.2 - Experimental**

Para verificar o comportamento de corrosão por pite das ligas em meio aquoso, foram realizados dois tipos de ensaios: (a) ensaio eletroquímico e (b) ensaio de imersão.

#### *Ensaio Eletroquímico*

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. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s, os intervalos de polarização foram de -200 a +800 mV para o aço AISI 304, -700 a 500 mV para o aço AISI 410 e -1100 a 200 mV para o aço AISI 1020. 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 cloreto de sódio 0,1M, isenta e contendo íons de cério, neodímio, lantânio e

ítrio, em concentrações de 10, 100 e 1000 ppm, adicionados na forma de cloreto de terras raras. Todas as medidas foram repetidas três vezes.

#### Ensaio de Imersão

O ensaio de imersão consistiu em expor corpos de prova dos aços em soluções de cloreto de sódio 0,1M, isenta e contendo íons de cério, em concentrações de 10, 100 e 1000 ppm, a 25°C por um período de 20, 30 e 40 dias, para o aço AISI 1020, aço AISI 410 e aço AISI 304, respectivamente. O tamanho dos corpos de prova foram em média de 1,0cmx1,0cmx0,3cm. Antes do ensaio os corpos de prova foram lixados em papéis abrasivos de 220, 320 e 600 mesh, medidas as áreas superficiais, desengraxados em acetona, lavados em água destilada, secos em ar quente e pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Um conjunto de três corpos de prova foram suspensos em cada solução. Diariamente, o pH dos meios foram monitorados e corrigidos com a própria solução. No final do tempo previsto para cada ensaio, os corpos de prova foram lavados em água, acetona, secos em ar quente e pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Ensaio Eletroquímicos**

A figura 1 apresenta uma ilustração esquemática da curva de polarização anódica dos aços em soluções de cloreto de sódio 0,1M, isento e contendo íons de Ce, La, Nd e Y. Em todos os casos foram obtidas curvas similares. O potencial  $E_p$  (potencial de formação de pite) foi obtido a partir das curvas. A tabela 2 mostra o  $E_p$  das várias ligas obtidos sob diferentes condições. Observamos que com a adição de íons de terras raras ao NaCl 0,1M o  $E_p$  aumenta, indicando assim um aumento significativo na resistência a corrosão por pite nos materiais estudados.

As figuras 2, 3 e 4 apresentam as variações do potencial de pite em função da quantidade de íons de terras raras adicionadas a solução de NaCl 0,1M, para os aços AISI 304, AISI 410 e AISI 1020, respectivamente. Em geral o  $E_p$  dos aços aumentam com o aumento na concentração de íons de terras raras adicionados. Para o aço AISI 304, na presença de íons de Nd e Y o  $E_p$  era maior do que na presença de íons de Ce ou La, indicando um comportamento mais benéfico para inibir a corrosão do aço AISI 304. No caso dos aços AISI 410 e AISI 1020, na presença do íon de Nd o  $E_p$  era maior do que na presença dos demais íons de terras raras, indicando um comportamento mais benéfico do Nd para inibir a corrosão destes materiais.

### 3.2 Ensaio de Imersão

Os resultados dos ensaios de imersão prolongada estão apresentados na figura 5, que ilustra a variação da velocidade de corrosão dos aços em função da quantidade de íons de Ce adicionada a solução de NaCl 0,1M. Observamos uma diminuição na velocidade de corrosão com a adição e subsequente aumento na concentração de íons de Ce adicionados à solução de NaCl 0,1M, indicando seu efeito benéfico.

A observação dos corpos de prova através de microscopia óptica, revelaram que a quantidade de pites diminui na presença de íons de Ce, com o aumento na concentração de cério no meio. Além disso, para o aço AISI 304 observamos a formação de uma película aderente na superfície da liga. Os aços AISI 410 e AISI 1020, mostraram a presença de uma película não aderente e de coloração alaranjada, provavelmente de óxido de ferro hidratado. Com o decorrer do ensaio, foram observados visualmente, que as soluções nas quais foram suspensos os corpos de provas dos aços AISI 410 e AISI 1020, apresentaram coloração amarela e a presença de precipitado de característica gelatinosa, indicando a solubilização do óxido de ferro formado na superfície do corpo de prova. O nível de coloração das soluções, diminui com o aumento no teor de cério na solução. Isto indica uma redução na quantidade de produtos de corrosão formados. Estudos estão sendo desenvolvidos para determinar a composição e morfologia das películas formadas sobre as superfícies dos corpos de prova.

A corrosão dos materiais estudados em cloreto de sódio é principalmente devido a formação de pites. Desde que é necessário uma superfície passiva (ou coberta por uma película de óxido) para nucleação de pites, 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 poderia ter sido na composição e/ou na estrutura da película passiva.

### 4. CONCLUSÕES

1. O potencial de pite aumenta com a adição de íons de terras raras ao meio, significando assim um aumento na resistência das ligas a corrosão por pite.
2. Em ensaios de imersão a velocidade de corrosão dos aços AISI 304, AISI 410 e AISI 1020 diminui com a adição de íons de Ce ao meio de NaCl 0,1M.

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

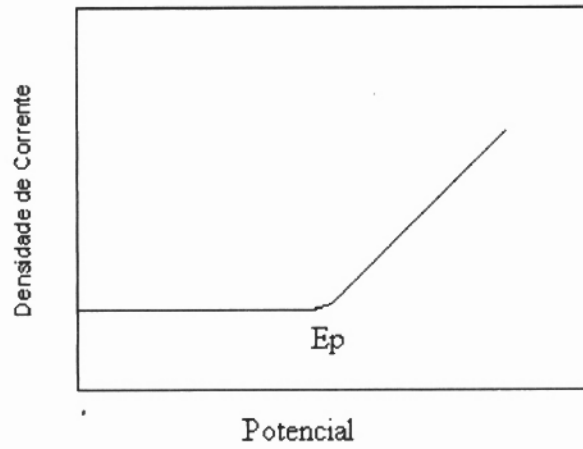
1. RYAN, N.E., Rare earths in high and low temperature corrosion protection, Rare Earths, Resources, Science, Technology and Applications. Ed. R.G. Bautista and N. Jackson, TMS, 1991.
2. HINTON, B.R.W., RYAN, N.E., ARNOTT, D.R., TRATHEN P.N. AND WILLIAMS, B.E., The inhibition of Aluminium alloy corrosion by rare earth metal cations, Corrosion Australasia, 10, [3], 12-17, 1985.

**Tabela 1 - Composição Nominal dos Aços**

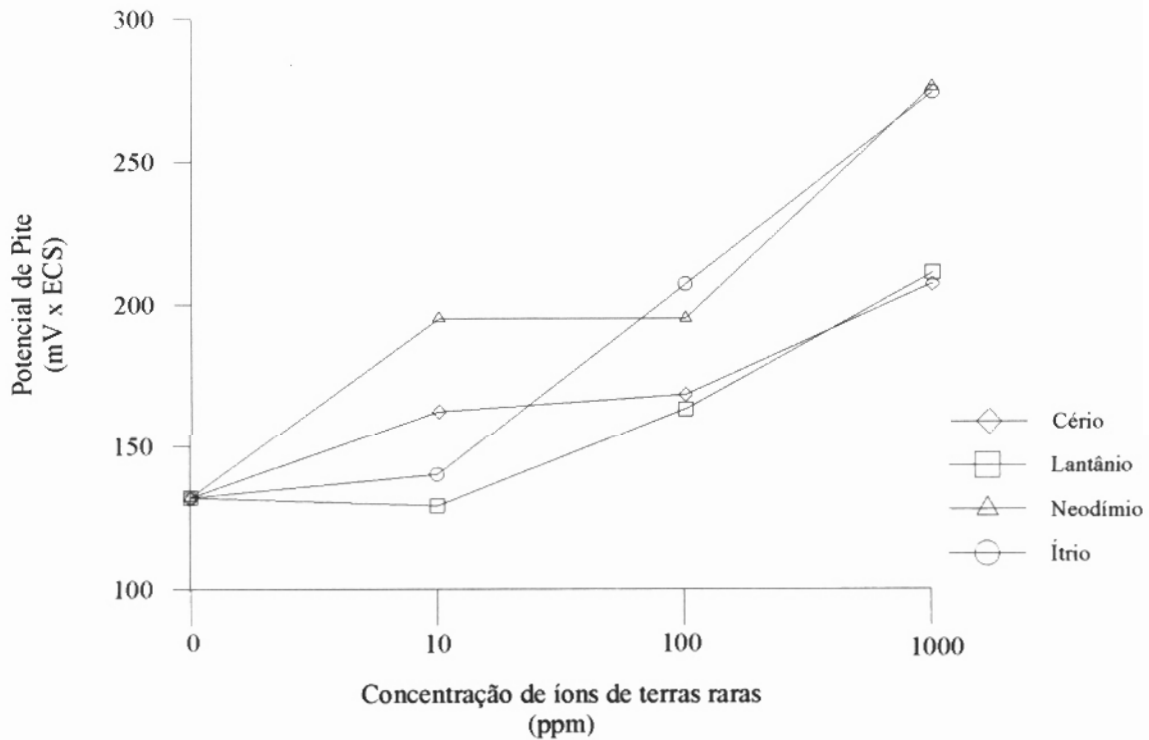
	Composição (%)						
	C	Cr	Si	Mn	Ni	P	S
AISI 304	0,08	18,00-20,00	1,00	2,00	8,00-12,00	-	-
AISI 410	0,15	11,50-13,50	1,00	1,00	-	0,040	-
AISI 1020	0,20	-	0,25	0,45	-	0,040	0,050

**Tabela 2 - Potencial de Pite dos aços AISI 304, AISI 410 e AISI 1020 polarizadas em NaCl 0,1M com diferentes concentrações de Ce, Nd, La e Y a 25°C.  
Velocidade de varredura 10 mV/s.**

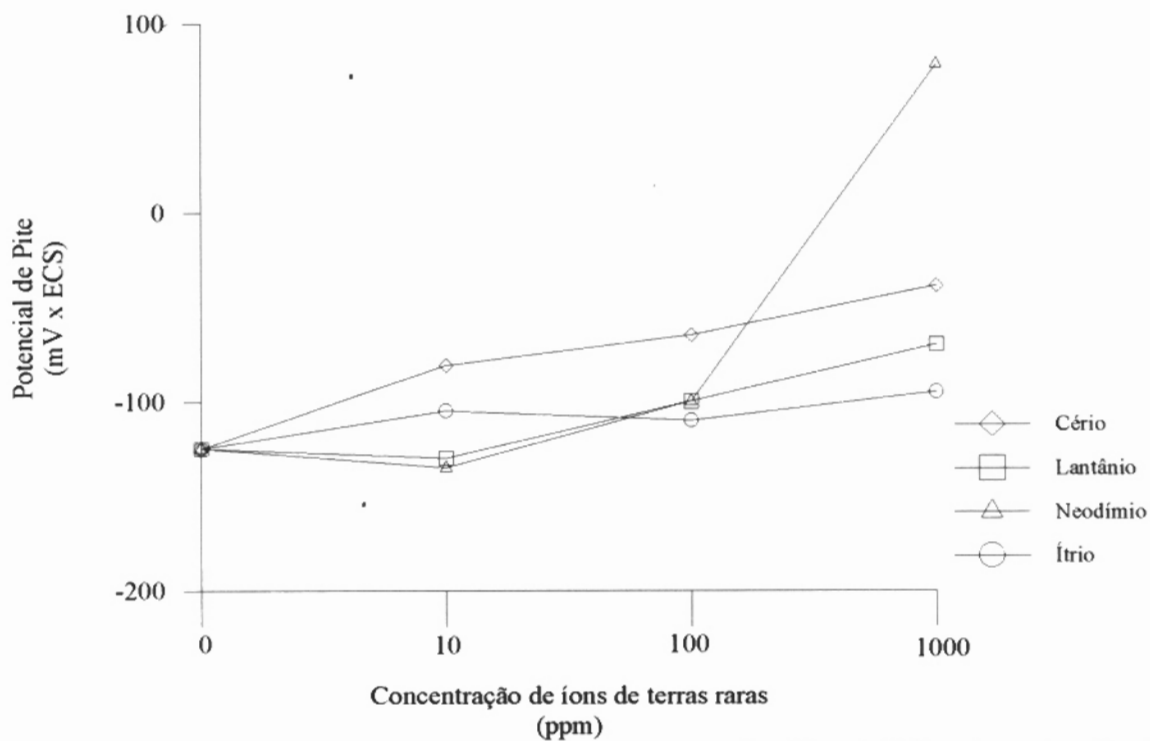
Meio	Potencial de Pite (mV)		
	AISI 304	AISI 410	AISI 1020
NaCl	132	-125	-680
NaCl + 10 ppm Ce	162	-039	-653
NaCl + 100 ppm Ce	168	-065	-612
NaCl + 1000 ppm Ce	207	-081	-555
NaCl + 10 ppm La	129	-130	-698
NaCl + 100 ppm La	163	-100	-652
NaCl + 1000 ppm La	211	-070	-583
NaCl + 10 ppm Nd	195	-135	-510
NaCl + 100 ppm Nd	195	-100	-443
NaCl + 1000 ppm Nd	276	+078	-413
NaCl + 10 ppm Y	140	-105	-650
NaCl + 100 ppm Y	207	-110	-625
NaCl + 1000 ppm Y	274	-095	-580



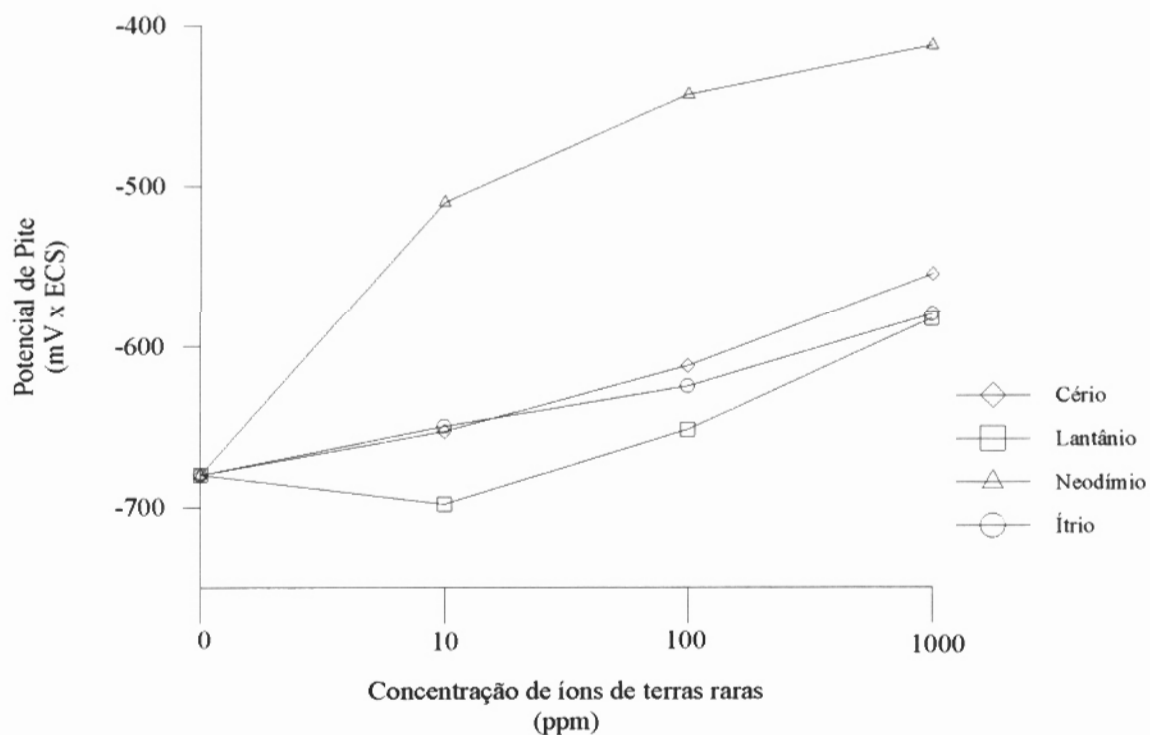
**Figura 1 - Ilustração esquemática da curva de polarização anódica dos aços em solução de NaCl 0,1M, isenta e contendo íons de Ce.**



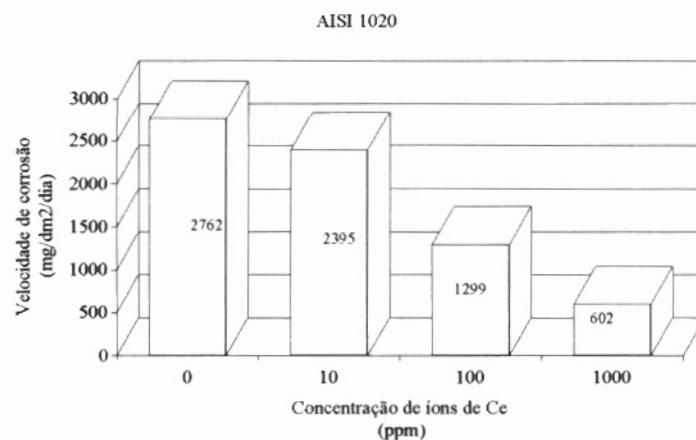
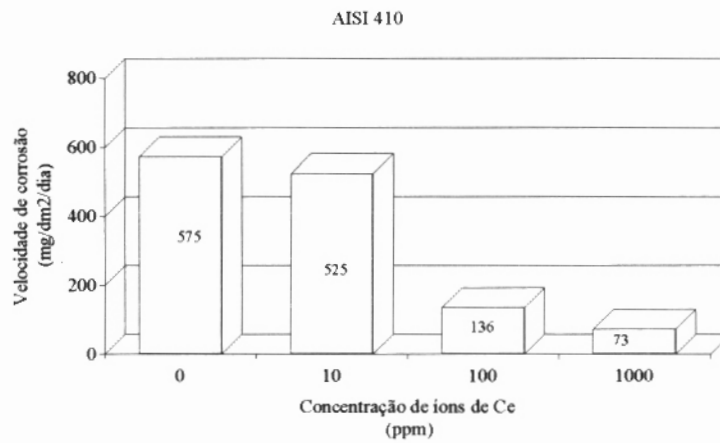
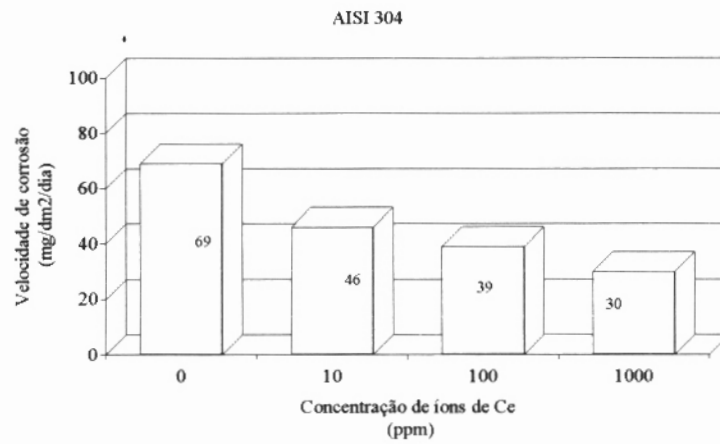
**Figura 2 - Variação do potencial de pite para o aço austenítico AISI 304 em função da concentração de íons de terras raras em solução de NaCl 0,1M.**



**Figura 3 - Variação do potencial de pite para o aço ferrítico AISI 410 em função da concentração de íons de terras raras em solução de NaCl 0,1M.**



**Figura 4 - Variação do potencial de pite para o aço carbono AISI 1020 em função da concentração de íons de terras raras em solução de NaCl 0,1M.**



**Figura 5 - Variação da velocidade de corrosão dos aços austenítico AISI 304, ferrítico AISI 410 e carbono AISI 1020, em função da concentração de íons de Ce adicionada à solução de NaCl 0,1M.**