Caracterização eletroquímica dos aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304, 304L e 316 em águas naturais contendo íons cloreto e peróxido

I.A.Cubakovic[(1)], S.M.L.Agostinho[(2)] e A.H.P. de Andrade[(1)]
Arnaldo H. Paes de Andrade : aandrade@net.ipen.br

Resumo

Diversos materiais têm sido estudados como candidatos a “containers” de rejeitos radioativos, sendo de extremo interesse entender quais interações existem entre eles e o meio natural que supostamente servirá de repositório final.

Neste trabalho os aços 304, 304L e 316 são caracterizados eletroquimicamente em águas naturais provenientes de um poço artesiano e de fontes naturalmente radioativas. Às águas são adicionados 0,01M de íons Cl^- e 0,01M de Cl^- + 1mM de H_2O_2. Essa concentração de peróxido visa simular o meio gerado pela radiólise.

Técnicas eletroquímicas utilizadas: medidas de potencial de circuito aberto (E_{corr}) e curvas de polarização anódica, com velocidade de varredura de $1mV.s^{-1}$.

Os E_{corr} são cerca de 50 a 100 mV mais positivos em meios contendo H_2O_2, sugerindo uma maior passivação. Os potenciais de pite (E_{pite}) e as correntes de passivação não sofrem mudanças significativas em nenhum meio estudado, sendo da ordem de 450 mV e 0,2 $A.cm^{-2}$, respectivamente, para todos os aços.

Conclui-se que a adição de peróxido, não antecipa o E_{pite} nem aumenta a resistência, a este tipo de corrosão, dos materiais estudados, nos meios e concentrações considerados. Os aços 304, 304L e 316, sob o ponto de vista da corrosão por pite são igualmente recomendáveis.

Abstract

Several materials have been studied as candidates to containers of radioactive wastes, being of main interests to understand the interactions that may exist between them and the natural environment that supposedly will serve as final repository.

In this work the stainless steels 304, 304L e 316 are characterized electrochemically in natural waters originating from an artesian well and of sources naturally radioactive. To the waters are added 0,01 $mol.L^{-1}$ of Cl^- ions and 0,01 $mol.L^{-1}$ of Cl^- + 1mM of H_2O_2. That peroxide concentration seeks to simulate the medium generated by the radiolisys. The electrochemistry techniques used are: measurement of open circuit potential (E_{corr}) and curves of anodic polarization, with sweep speed of $1mV.s^{-1}$.

The Ecorr are about 50 to 100 mV more positive in H_2O_2 containing media, suggesting a larger passivation. The pit potentials (E_{pit}) and the passivation currents don‘t suffer significant change in any media studied, being of the order of 450 mV and 0,2 $A.cm^{-2}$, respectively, for all the steels.

It is concluded that the peroxide addition, doesn’t advance the pit potential nor increases the resistance, to this corrosion type, of studied materials, in the considered media and concentrations. The steels 304, 304L and 316, under the point of view of the pit corrosion are equally advisable.

Objetivos

Este trabalho teve como objetivos caracterizar eletroquimicamente os aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L e 316 em águas naturais provenientes de um poço artesiano, localizado no complexo aqüífero Botucatu-Pirambóia (SP), além de diferentes fontes naturalmente radioativas situadas na região de Serra-Negra, no complexo aqüífero Amparo-Socorro (SP). A essas águas foram adicionados 0,01 mol.L^{-1} de íons Cl^- e 0,01 mol.L^{-1} de Cl^- + 1mM de H_2O_2. Essa concentração de peróxido foi utilizada visando simular o meio gerado pela radiólise.

Introdução

As pesquisas e o desenvolvimento na área de ciência dos materiais são de suma importância, principalmente quando se trata de materiais utilizados na indústria nuclear, pois falar em indústria nuclear é falar em radiação.

Assim, uma liga metálica cujo destino seja conter material radioativo, deve desempenhar seu papel por períodos de tempo extremamente extensos, salvaguardando o homem e o meio ambiente dos eventuais danos que possam ser causados pelo lixo atômico. Uma preocupação latente de vários países que se utilizam da energia nucleoelétrica é em relação ao repositório final dos rejeitos radioativos. Este tema envolve tanto a parte política com investimentos em pesquisa etc., bem como a população de uma Nação, que teme e rejeita possuir como vizinho um depósito permanente de lixo radioativo de alto nível[1]. Nesse sentido, há vários projetos que analisam as propriedades geológicas e hidrológicas de lugares que, supostamente, num futuro não tão próximo, servirão de repositório para o lixo atômico[2, 3, 4].

Pensa-se em escavar túneis em rochas e dentre os tipos de rochas estudados, as que melhor se saem, agindo como barreiras naturais à radiação são: basaltos, granitos, xistos e as rochas calcáreas[5].

Porém, como mencionado, este é um tema que gera muita polêmica. O proposto repositório de Yucca Mountain, Nevada, tem um futuro incerto[6, 7]. Como a necessidade futura para a acomodação dos rejeitos é iminente, há muita pesquisa na área de ciência dos materiais que deve avaliar nessas barreiras para rejeitos a suscetibilidade à corrosão generalizada, por pites, sob tensão fraturante entre outras. Adicionalmente, tem-se que entender a interação da radiação γ proveniente do rejeito com a química do meio ambiente que rodeia os repositórios.

Os materiais utilizados que melhores propriedades apresentam, face a todas exigências requeridas no gerenciamento dos rejeitos são: vidros, materiais cerâmicos, concretos, aços carbono e inoxidáveis, além de outros de menor importância[8]. As ligas metálicas merecem uma atenção especial, pois apresentam boas características, como por exemplo, elevada resistência à corrosão e têm sido amplamente pesquisadas quanto ao seu desempenho em relação à corrosão, em meios com ou sem radiação γ.

A interação dessa radiação com soluções aquosas produz muitas espécies moleculares, radicais e íons, incluindo O_2, O_2^-, HO_2 e H_2O_2 que aumentam a natureza oxidante do ambiente.

Uma vez que o Brasil também se utiliza da indústria nuclear é prudente pensar nas condições hidrogeológicas do país para abrigar os futuros "containers" com rejeitos radioativos de alto nível.

Assim, continuando os trabalhos já iniciados pelo grupo[9], utilizaram-se diferentes águas naturais, provenientes de locais com formações geológicas distintas.

Optou-se por amostras de água naturalmente radioativas situadas em formações de rochas cristalinas (Complexo aqüífero Amparo-Socorro em Serra Negra) e fez-se uma comparação dos resultados, em relação à corrosão por pites, com amostras de água provenientes de um poço artesiano situado em um local com formação de rochas sedimentares (Complexo aqüífero Botucatu-Pirambóia em São José do Rio Preto).

As amostras radioativas foram retiradas de duas fontes com diferentes graus de radioatividade, a saber:

- Fonte Santo Antônio - 29 mache(*).L^{-1} = 1,05 x 10^{-8} Ci.L^{-1}
- Fonte São Carlos - 16 mache.L^{-1} = 5,82 x 10^{-9} Ci.L^{-1}

Materiais e métodos

Materiais

As soluções foram preparadas com NaCl de pureza analítica, água bidestilada e amostras de águas naturais. A tabela 1 fornece a composição química de cada um dos materiais metálicos estudados e na tabela 2 encontram-se as composições químicas das águas naturais.

Nas medidas eletroquímicas foram empregados:

- um béquer de 1000 mL como célula eletrolítica;
- um eletrodo auxiliar de platina;
- um eletrodo de referência de Ag/AgCl;
- eletrodos de trabalho dos aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L e 316;
- um potenciostato 273A da EG&G PAR acoplado a um microcomputador;
- uma politriz modelo DP-10 da marca Panambra, para polimento dos eletrodos de trabalho, com lixas de SiC de grana 320, 400 e 600.

Na análise da composição das águas naturais, foram utilizadas as técnicas:

- Espectrometria de absorção atômica para os cátions;
- Cromatografia de íons para os ânions.

Trabalhou-se à temperatura ambiente (25 ± 2) ^{o}C.

Métodos

Na obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica anódicas empregaram-se as seguintes soluções de trabalho: [NaCl] = 1.10^{-2} mol.L^{-1} em água bidestilada ou em água natural. A velocidade de varredura foi de 0,1 mV.s^{-1}. O levantamento das curvas era feito após a estabilização do potencial

(*) Mache: antiga unidade de medida de concentração de radônio (Rd) em águas radioativas, correspondente à atividade de 3,64 x 10^{-10} Ci.L^{-1} [10]

de circuito aberto, o potencial de corrosão (E_{corr}), obtido num intervalo de tempo de 18 a 24 horas.

Tabela 1: Composição química, em porcentagem em peso, dos aços inoxidáveis austeníticos

Elementos	304	304L	316
C	0,058	0,03	0,046
Cr	17,6	18,2	17,8
Ni	9,0	10,0	13,4
Mn	1,58	1,80	1,640
Si	0,32	0,40	0,520
Mo	0,44	0,19	2,44
Cu	0,21	0,241	0,240
N	-	0,022	0,03
P	0,045	0,048	0,032
S	0,014	0,006	0,020
W	<0,05	0,03	<0,05

Obs.: (-) não determinados

Tabela 2: Composição química, em $\mu g.mL^{-1}$ das águas naturais

Água do poço		Fonte Sto. Antônio		Fonte São Carlos	
Espécies	**Concentração**	**Espécies**	**Concentração**	**Espécies**	**Concentração**
Ca	3,4	Ca	7,9	Ca	5,1
Mg	18,2	Mg	5,3	Mg	2,6
Fe	<1	Fe	<0,2	Fe	<0,2
Si	<10	Si	-	Si	-
Na	6,6	Na	10,8	Na	8,7
K	4,5	K	-	K	-
F^-	0,05	F^-	n.d.	F^-	n.d.
Cl^-	1,93	Cl^-	0,31	Cl^-	0,62
NO_3^-	6,36	NO_3^-	0,04	NO_3^-	4,7
$SO_4^=$	0,05	$SO_4^=$	n.d.	$SO_4^=$	0,04

Obs.: (-) não determinados
(n.d.) não detectado

Resultados e conclusões

As figuras 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas em solução de água bidestilada + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$ (I) e água bidestilada + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$ + H_2O_2 1mM (II); água do poço + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$ (III) e água do poço + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$ + H_2O_2 1mM (IV); água da Fonte Santo Antônio + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$ (V) e água da Fonte Santo Antônio + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$+H_2O_2 1mM (VI); água da Fonte São Carlos + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$ (VII) e água da Fonte São Carlos + NaCl 0,01 $mol.L^{-1}$ + 1mM H_2O_2 (VIII), respectivamente.

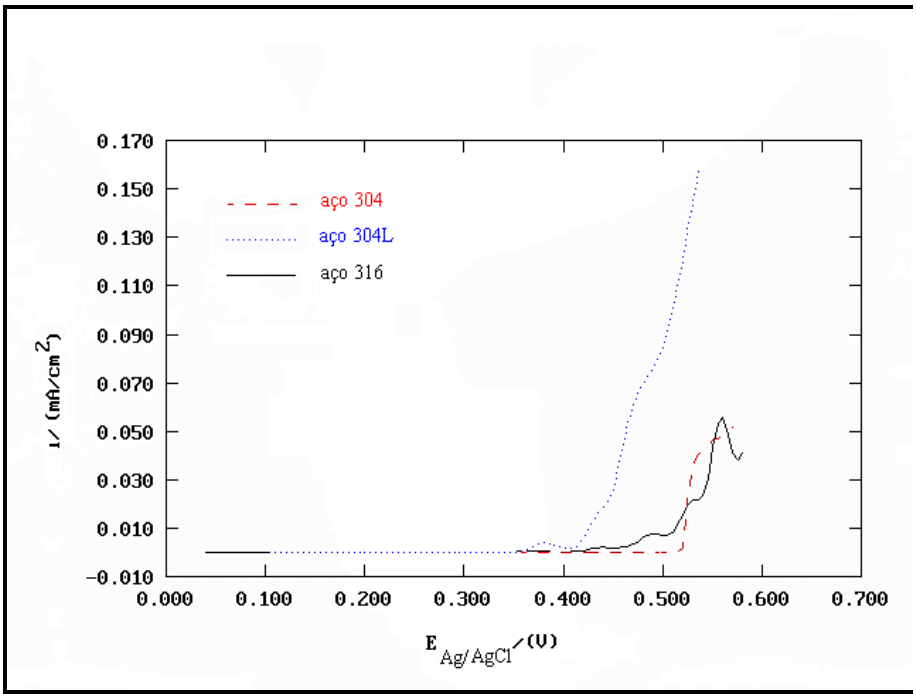


Figura 1 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em solução de NaCl 0,01mol.L^{-1}

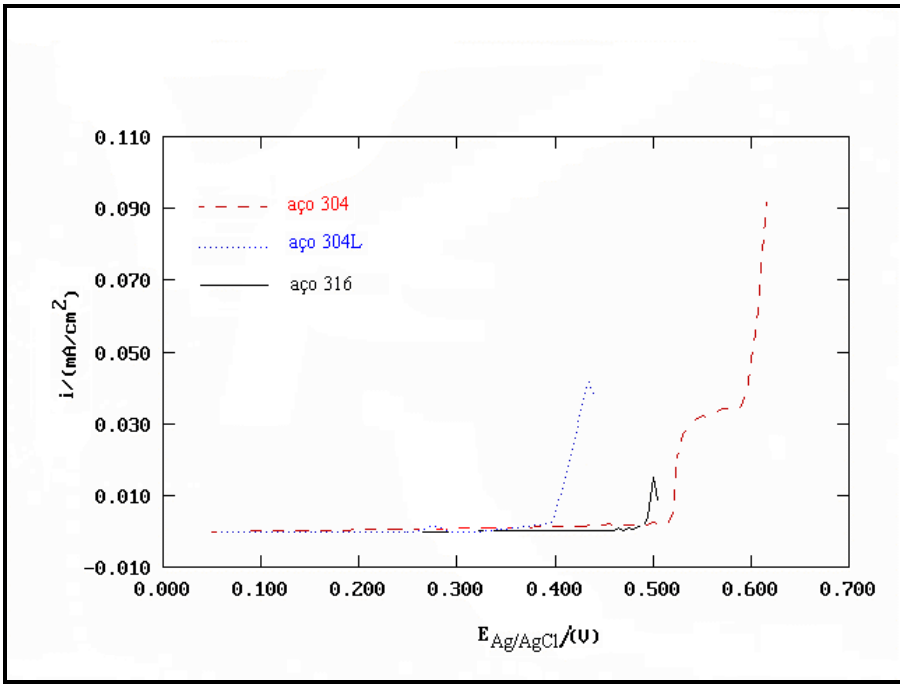


Figura 2 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em solução de NaCl 0, 01mol.L^{-1} + 1mM H_2O_2

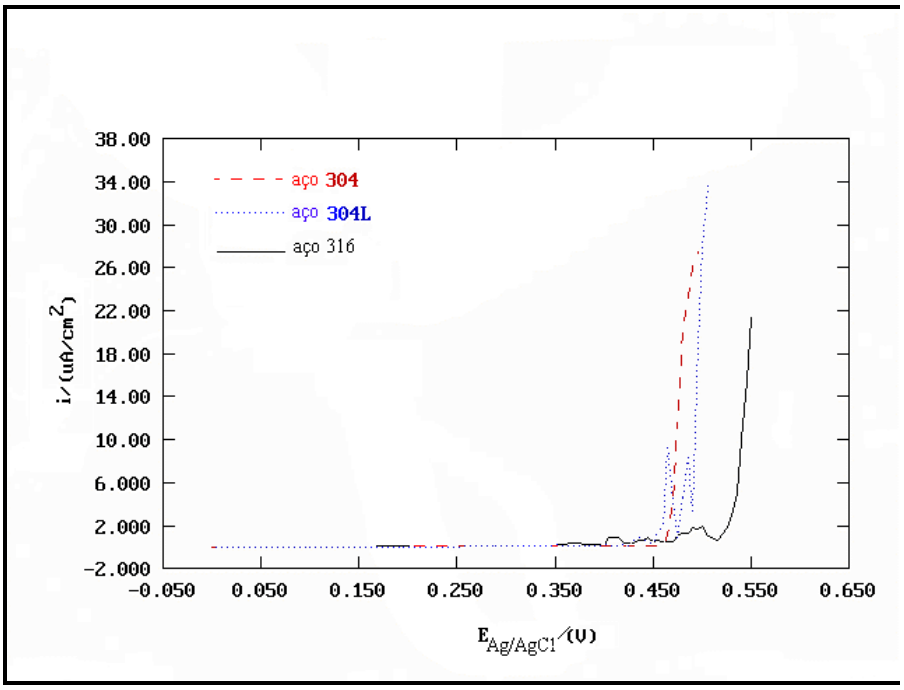


Figura 3 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em água natural do poço artesiano + NaCl 0,01mol.L^{-1}

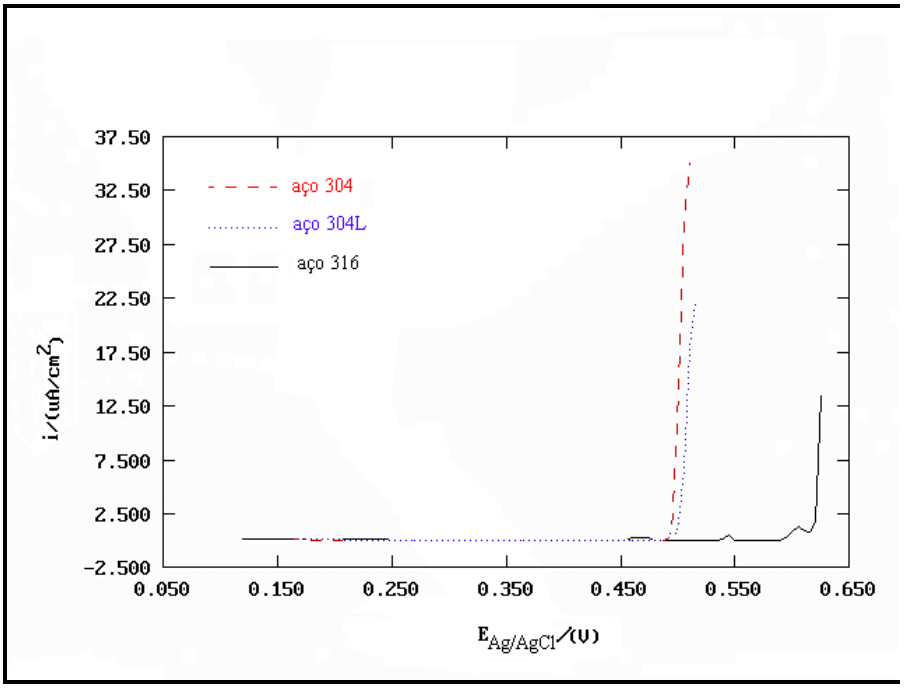


Figura 4 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em água natural do poço artesiano + NaCl 0,01mol.L^{-1} + 1mM H_2O_2

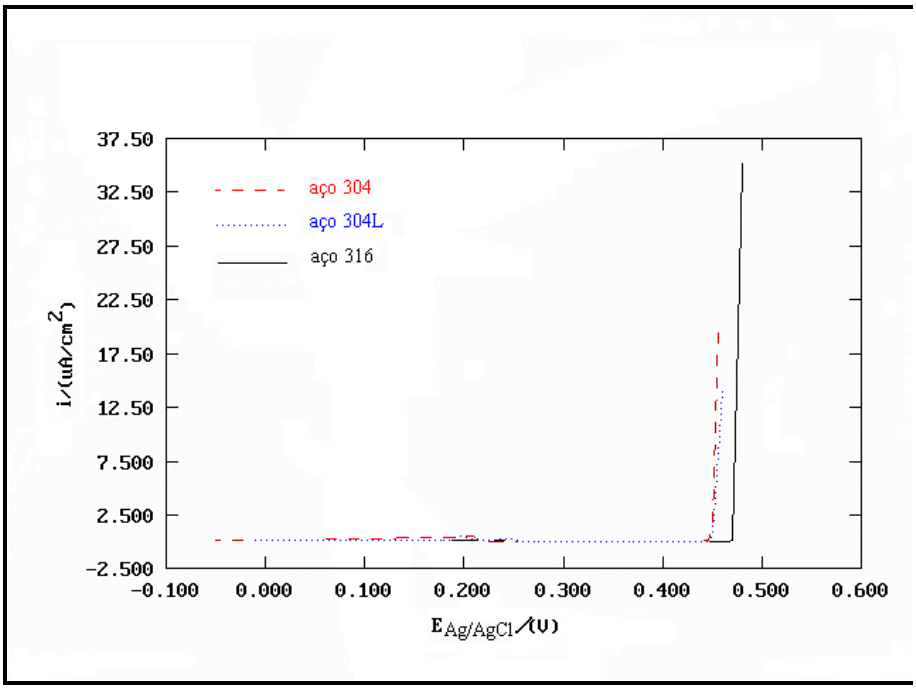


Figura 5 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em água natural da Fonte Sto. Antônio + NaCl 0,01mol.L^{-1}

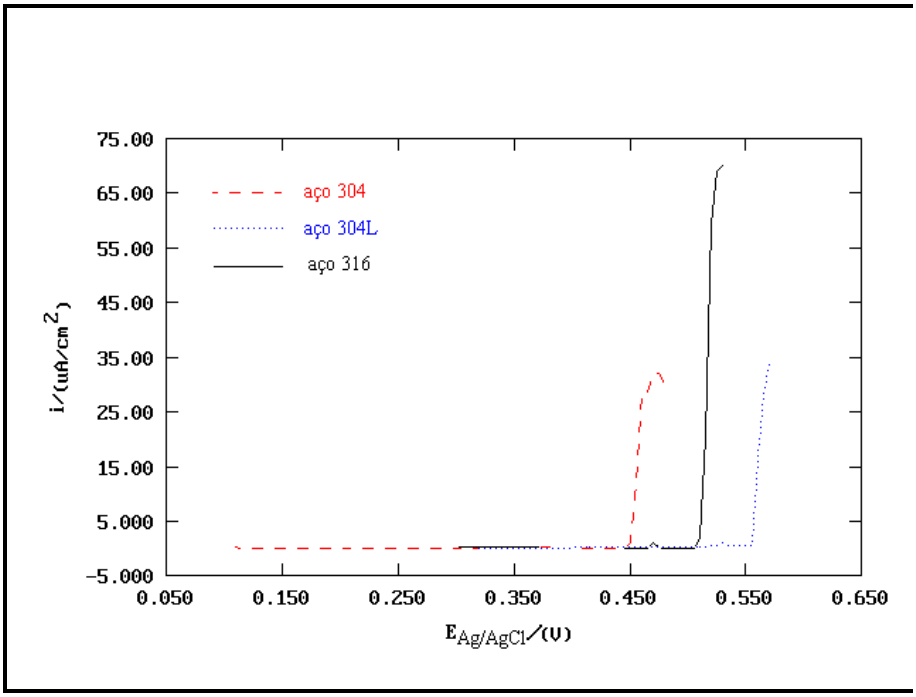


Figura 6 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em água natural da Fonte Sto. Antônio + NaCl 0,01mol.L^{-1} + 1mM H_2O_2

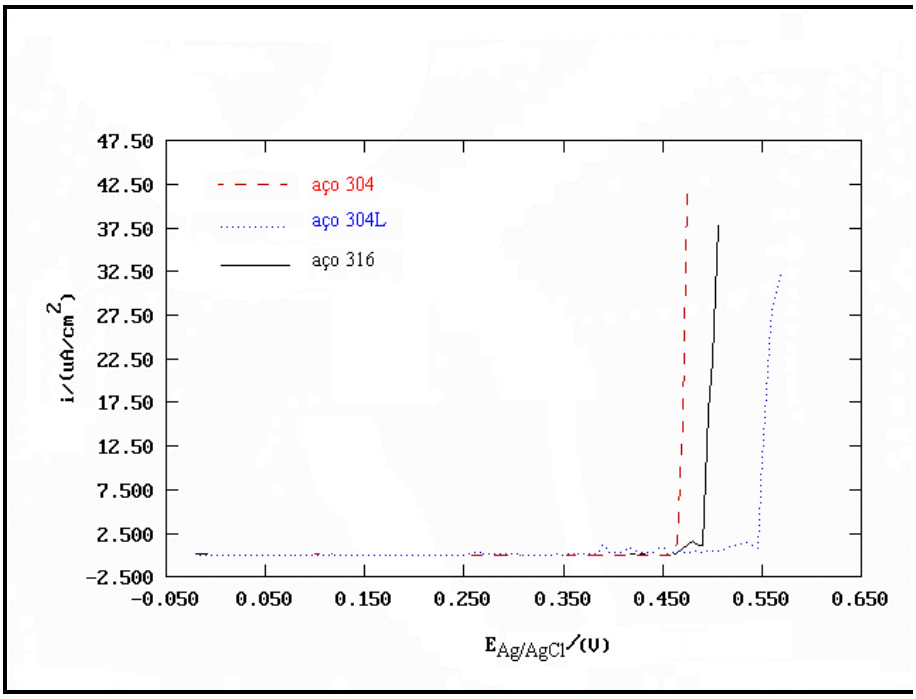


Figura 7 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em água natural da Fonte São Carlos + NaCl 0,01mol.L^{-1}

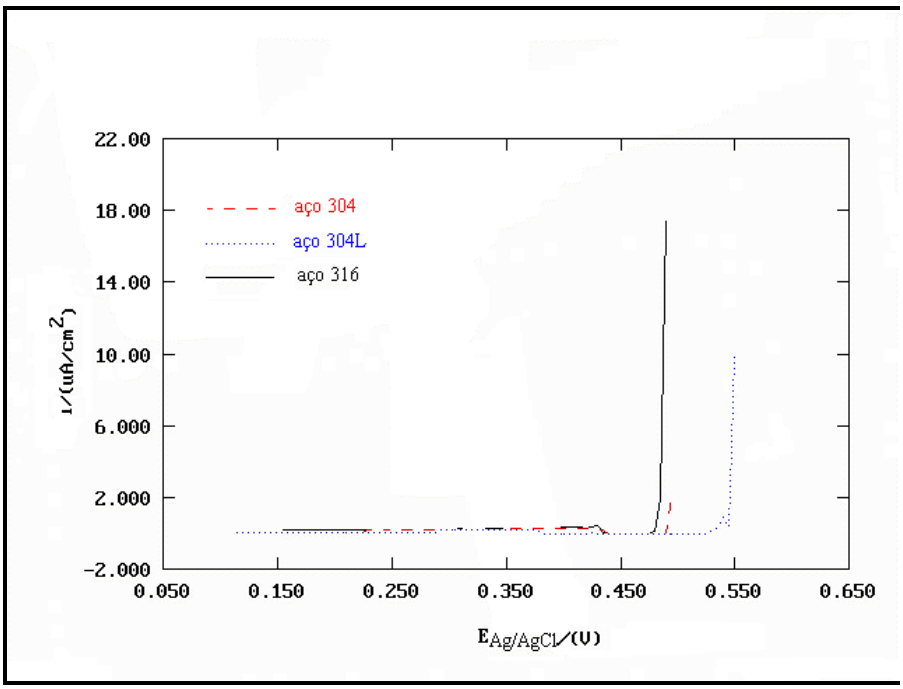


Figura 8 : Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas típicas, obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, e 316 em água natural da Fonte São Carlos + NaCl 0,01mol.L^{-1} + 1mM H_2O_2

Na tabela 3 encontram-se os valores de E_{corr} e E_{pite} para todos os sistemas estudados.

Tabela 3: Valores de E_{corr} e E_{pite} vs. Ag/AgCl para os sistemas:

	E_{corr} /(mV)							
	(I)	**(II)**	**(III)**	**(IV)**	**(V)**	**(VI)**	**(VII)**	**(VIII)**
304	83±27	116±57	155±51	163±25	-55± 9	120±10	82±16	163±28
304L	93±10	273±32	137±15	166±15	5±74	263±98	42±25	170±35
316	65±5	300±38	135±26	140±36	-50± 5	271±50	32± 3	157± 3
	E_{pite} /(mV)							
	(I)	**(II)**	**(III)**	**(IV)**	**(V)**	**(VI)**	**(VII)**	**(VIII)**
304	448±56	487±48	485±72	457±17	440±27	433±30	425±25	513±52
304L	370±50	405±48	456±48	460±43	400±26	525±45	454±30	500±47
316	420±52	464±29	470±68	545±55	437±21	498±53	450±15	441±38

Comparando os sistemas I, III, V e VII verifica-se que a natureza do solvente (mantidas constantes a composição do eletrólito e a natureza da liga) afeta os valores de E_{corr}. Quando se faz a mesma comparação, levando em conta o E_{pite} verifica-se que este, dentro da precisão experimental, independe da natureza do solvente.

Como se pode notar, os valores de E_{corr} , para os meios contendo peróxido, aumentam cerca de 50 a 100mV e os E_{pite} não sofrem mudanças significativas, sendo da ordem de 450mV para todos os materiais, em todos os meios e concentrações estudados, admitindo que para esses sistemas as incertezas são de aproximadamente 50mV[11]. Esses resultados, obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica, estão concordantes com a literatura[12, 13] e permitem tirar as seguintes conclusões:

- as diferentes fontes de águas naturais empregadas neste trabalho mostram que o potencial de corrosão depende da composição das mesmas;
- os potenciais de pite determinados independem da natureza do solvente;
- a adição de peróxido, não antecipa o potencial de pite, nem aumenta a resistência a este tipo de corrosão localizada;
- os aços 304, 304L e 316 são igualmente recomendáveis, sob o ponto de vista da corrosão por pite.

Referências Bibliográficas

[1] O.Brotzen, *Public acceptance and real testing of a nuclear repository*, *Waste Management* **15** (8) (1995) 559

[2] K.Doi, S.Hirono, *Geoscentific studies for radioactive waste isolation in geologic media of Japan*, The geological disposal of high level radioactive wastes, ed. D.G. Brookins, pp.3 - 16, 1987

[3] C.Bergman, R.Boge, G.Johansson, G.Bengtsson, B.Lindell, J.O.Snihs, *Acceptance criteria for disposal of high level radioactive waste*, The geological disposal of high level radioactive wastes, ed. D.G.Brookins, pp.39 - 52, 1987

[4] E.Palacios, *The Argentine radioactive waste repository: basic criteria, preliminary siting and design conceptual basis*, The geological disposal of high level radioactive wastes, ed. D.G. Brookins, pp.27- 37, 1987
[5] D. G. Brookins, Geochemical aspects os radioactive waste disposal, Spring-Verlag, N.Y. Inc, 1984
[6] C.G.Whipple, *Can nuclear waste be stored safely at Yucca Mountain?*, *Scientific American*, june, 1996
[7] L.J.Carter, T.H.Pigford, *Getting Yucca Mountain right*, *The Bulletin of Atomic Scientists*, march-april, 1998
[8] A.H.P.Andrade e F.B.V.Oliveira, *Materiais utilizados no gerenciamento de rejeitos radioativos*, ENAN, 1995
[9] I. A. Cubakovic, L. De Micheli, S. M. L. Agostinho e A. H. P. Andrade, Ligas metálicas utilizadas no acondicionamento de resíduos radioativos, ABM - IIº Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 12 a 17/10/1997, São Paulo, SP
[10] H.Macedo, Dicionário de Física Ilustrado
[11] L.De Micheli, Dissertação de mestrado apresentada ao IQUSP, 1994
[12] G.P.Marsh, K.J.Taylor, G.Bryan and S.E.Worthington, *The influence of radiation on the corrosion of stainless steel*, *Corrosion Science*, **26** (11) 1986
[13] R.S.Glass, G.E.Overturf, R.A.Van Konynenburg and R.D.McCright, *Gamma radiation effects on corrosion-I. Eletrochemical mechanisms for the aqueous corrosion processes of austenitic stainless steels relevant to nuclear waste disposal in tuff, Corrosion Science*, **26** (8) 1986