



A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO COMO MATERIAL DE AUTOCLAVES

Ivan N. Bastos

Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET-MG

CEP 36700-000 – Leopoldina - MG, Brasil - e-mail: bastos@cefetleo.com.br

Mônica C. de Andrade

Instituto Politécnico de Friburgo - UERJ

CEP22630-050 - Nova Friburgo - RJ, Brasil

Tsuneharu Ogasawara

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ

CEP 21945-970 Rio de Janeiro - RJ, Brasil - e-mail: ogasawat@metalmat.ufrj.br

Resumo. Usando a seção Potencial – pH do programa “HSC Chemistry for Windows 3.0” (Outokumpu Oy, Finlândia) os diagramas Eh –pH do sistema Na-K-Cl-S-Ti-H₂O foram obtidos a 25, 100, 200 e 300°C. Foram construídos para diversas atividades destes elementos aos pares (Eh-pH) correspondendo domínios das espécies predominantes. A partir destas predominâncias obteve-se os diagramas de estabilidade pTi-pH, considerando $pTi = -\log a_{Ti}$. A análise dos diagramas mostra que em soluções aquosas sob condições oxidantes e neutras, ou não intensamente ácidas ou alcalinas, o titânio é um bom material para construção de autoclaves. Entretanto, sob condições muito redutoras e ácidas o titânio torna-se instável e se corrói. Além disto, mesmo em meios oxidantes, e extremamente alcalinas, tem-se a formação de um sólido de titanato alcalino que se dissolve em meio aquoso, aumentando a corrosão.

Palavras-chave: Titânio, Resistência à corrosão, Análise termodinâmica, Autoclaves.

1. INTRODUÇÃO

O titânio é um dos metais empregados em autoclaves para tratamentos hidrotérmicos de materiais (minérios, precipitados cerâmicos, etc.) em condições ácidas oxidantes. As flutuações do potencial de oxigênio do sistema aquoso colocado no interior de autoclaves de titânio têm provocado desgaste prematuro de partes internas da autoclave devido às elevadas pressões e temperaturas empregadas, como, por exemplo, das tubulações para injeção de gases e/ou de encapsulamento de termopar, bem como de pás para agitação mecânica. Esta corrosão gradual pode comprometer a segurança durante a operação de uma autoclave.

Diante desta situação, tomou-se a decisão de analisar detalhadamente a estabilidade termodinâmica do titânio em soluções aquosas ácidas, neutras e alcalinas, oxidantes e redutoras. Esta contribuição objetiva reduzir, ou evitar, o uso de autoclaves de Ti em pesquisas em laboratórios de metalurgia extrativa, nas condições mais críticas referentes ao meio e temperatura de grande desgaste como previsto dos diagramas construídos.

2. DADOS TERMODINÂMICOS

Os dados termodinâmicos necessários foram encontrados na Base de Dados do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 3.0, da Outokumpu Oy (Finlândia), em sua forma licenciada ao PEMM da COPPE/UFRJ. As fontes originais dos referidos dados foram obtidos no conjunto de referências Bailey et al. (1982) a Wagman et al.(1968).

3. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

Os diagramas de interesse foram construídos empregando a Seção Potencial-pH do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 3.0. Diagramas Eh-pH foram construídos para várias atividades dos elementos chaves de interesse, em cada uma das seguintes temperaturas: 25, 100, 200 e 300°C. A partir dos diagramas Eh-pH foram extraídos pares de valores (Eh, pH) correspondentes aos limites de domínio das espécies predominantes do sistema considerado; a partir destes valores foram construídos os diagramas pTi - pH, onde $pTi = -\log_{10} a_{Ti}$, seja para solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de oxigênio, seja para solução aquosa submetida a um potencial extremamente redutor (por exemplo, devido à presença de ferro metálico em processo de oxidação).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A “Fig. 1” apresenta o diagrama Eh-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 100°C, para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti} = 10^{-4}$ molal. Pode-se observar nesta figura que sob potencial extremamente redutor em solução aquosa de ácido sulfúrico ou de ácido clorídrico, o titânio se dissolverá na forma Ti²⁺ (mais detalhes são fornecidos pela “Fig. 2”). A “Fig. 1” mostra ainda que em solução aquosa aerada de ácido clorídrico ou sulfúrico concentrado o titânio sofrerá corrosão (dissolvendo-se na forma de TiOH³⁺) até que a atividade do titânio na solução aquosa alcance valores superiores a 10⁻⁴ molal, fato melhor apresentado na “Fig. 3”.

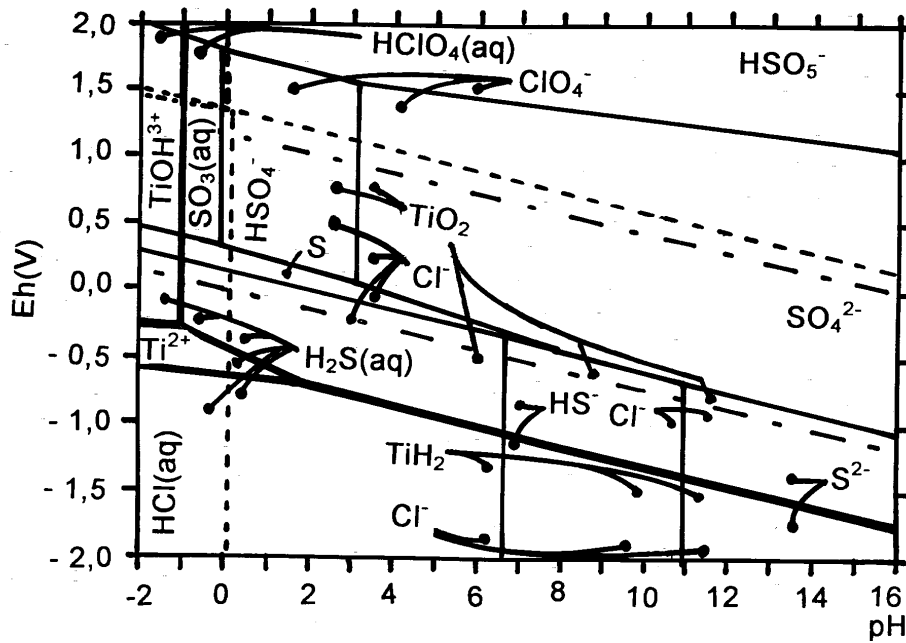


Figura 1 - Diagrama Eh-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 100°C para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti} = 10^{-4}$ molal.

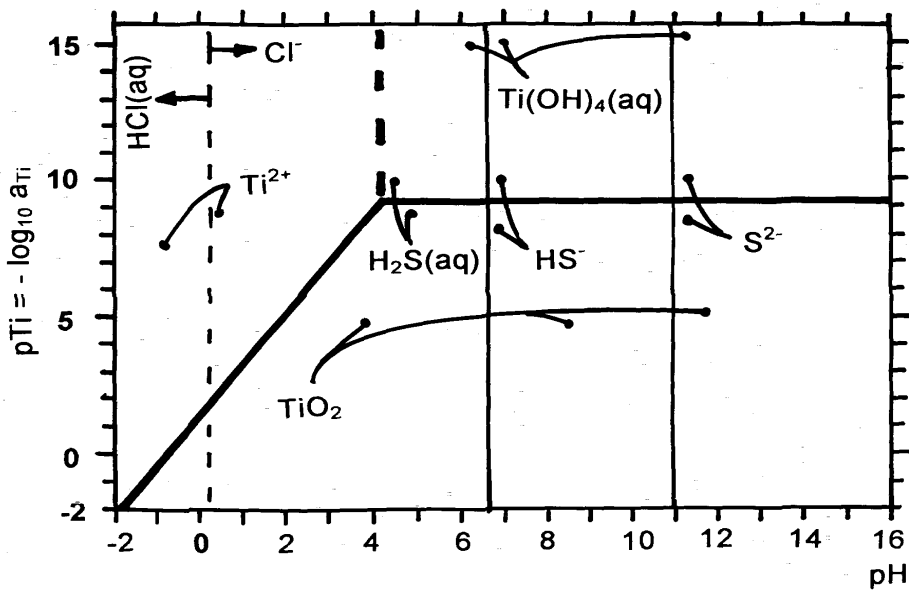


Figura 2 - Diagrama pTi-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 100°C para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti}$ e solução aquosa sob potencial extremamente redutor, isto é, $Eh = -0,51 - 0,074078 \text{ pH}$.

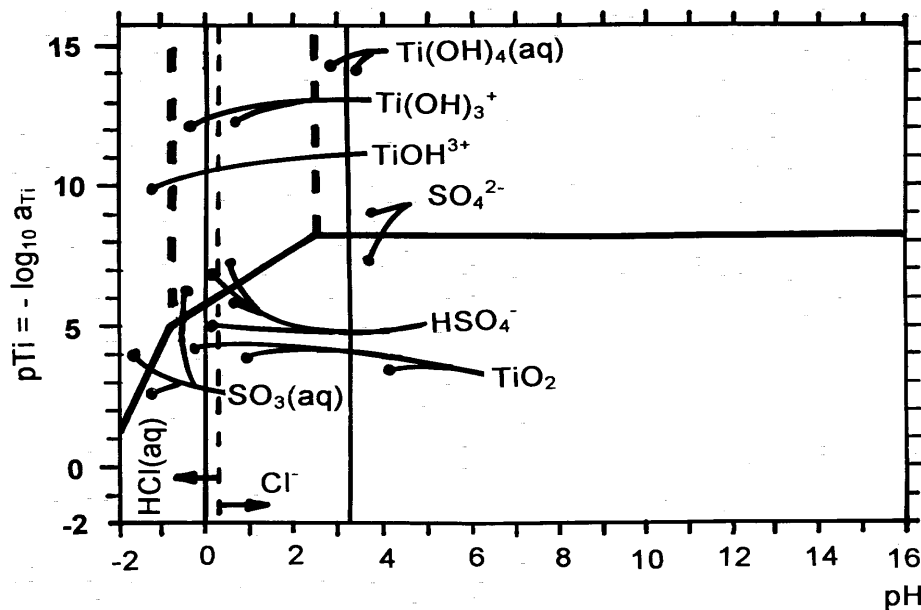


Figura 3 - Diagrama pTi-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 100°C para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti}$ e solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de oxigênio.

A “Fig. 4” apresenta o diagrama Eh-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 300°C para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti} = 10^{-4}$ molal. Nesta condição nota-se que em solução aquosa submetida a potencial extremamente redutor o titânio dissolver-se-á na forma Ti^{2+} (mais detalhes podem ser observados na “Fig. 5”). A “Fig. 4” mostra também que em solução aquosa bem aerada concentrada em ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, o titânio dissolver-se-á na forma de $TiOH^{3+}$ até que a atividade do titânio na solução aquosa alcance valores superiores a 10^{-4} molal (este fato pode ser melhor visto na “Fig. 6”). Comparada com os diagramas a 100°C, verifica-se que a 300°C as previsões são de um desgaste do titânio são muito mais severas.

Percebe-se então que há corrosão muito intensa sob condições extremamente redutoras e bastante ácidas, se agravando com a elevação da temperatura. É bom lembrar que, mesmo não tendo sido incluídos aqui (por simples falta de espaço), todos os diagramas relevantes, foram construídos nas quatro temperaturas, tanto em condições ácidas quanto em condições alcalinas.

Cabe neste ponto assinalar que o ácido nítrico concentrado, diferente dos ácidos sulfúrico e clorídrico, procurará impor um potencial oxidante à solução aquosa, desta forma tendendo minimizar a oxidação e corrosão do titânio em meio ácido, limitando-a a uma corrosão branda normal. Estas são condições bastante favoráveis de utilização do titânio, isto é, meio ácido oxidante. Entretanto, objetivando unicamente minimizar o desgaste corrosivo, o ambiente ótimo seria um meio quimicamente neutro e oxidante.

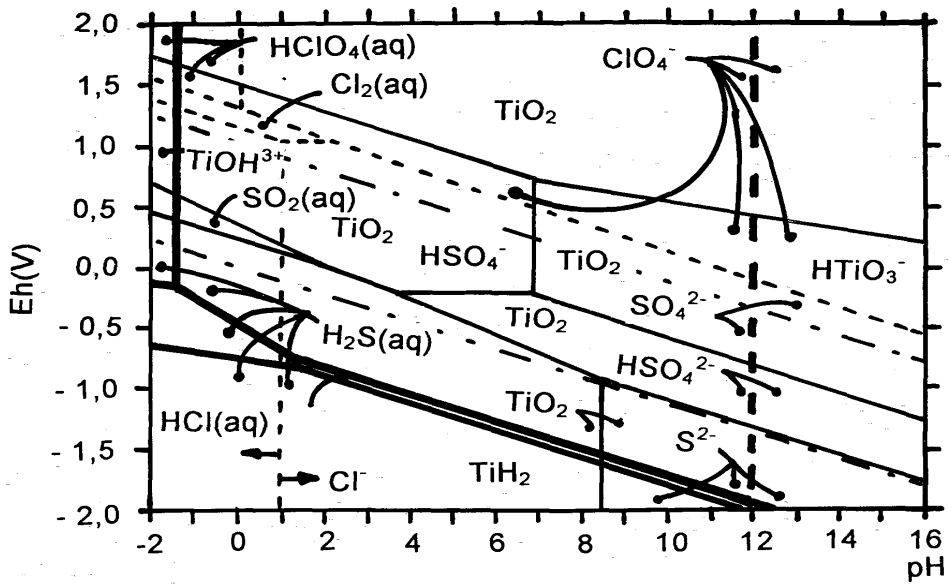


Figura 4 - Diagrama Eh-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 300°C para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti} = 10^{-4}$ molal.

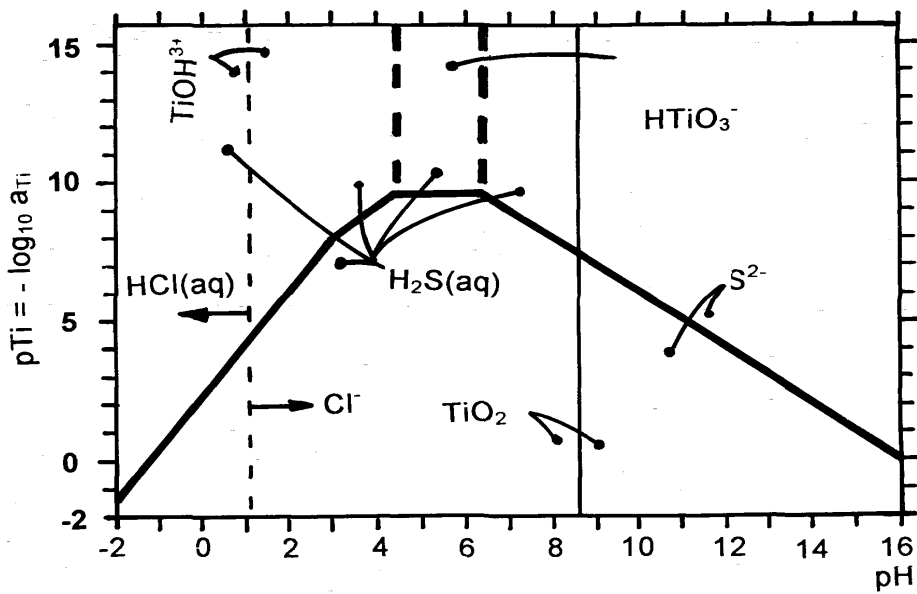


Figura 5 - Diagrama pTi-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 300°C para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti}$ e solução aquosa sob potencial muito redutor, isto é, $Eh = -0,52 - 0,1137358$ pH.

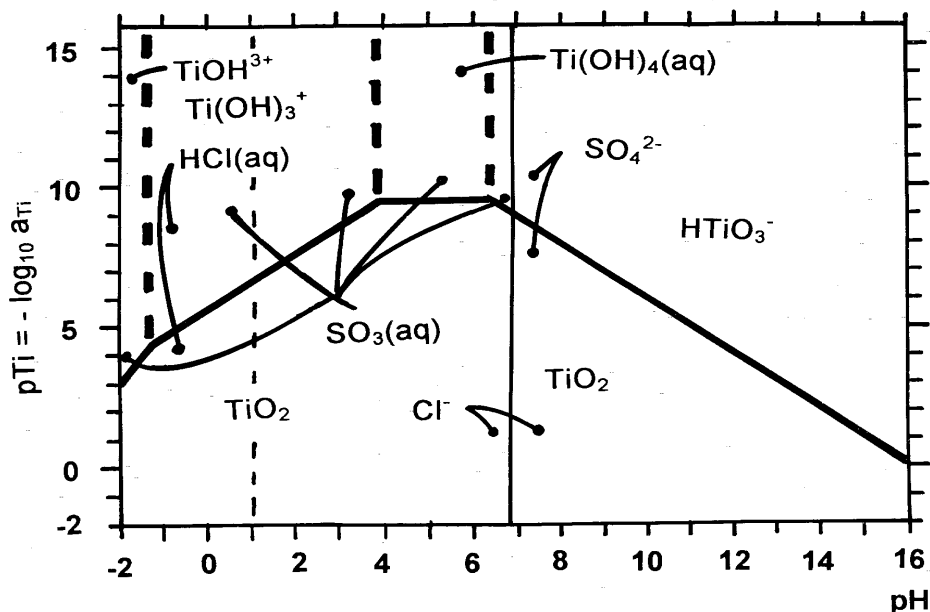


Figura 6 - Diagrama pTi-pH do sistema Ti-S-Cl-H₂O a 300°C para $a_S = a_{Cl} = a_{Ti}$ e solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de oxigênio.

A “Fig. 7” apresenta o diagrama Eh-pH do sistema Na-Ti-H₂O a 100 e 300°C para $a_{Na} = a_{Ti} = 1$ molal, revelando que com o aumento da temperatura, nesta faixa, ocorre um aumento da tendência à conversão da titânia da superfície do titânio para titanatos de sódio, quando o titânio for submetido a uma solução aquosa rica em hidróxido de sódio; conforme é mostrado também na “Fig. 8”. O ponto importante é que, toda vez que uma autoclave de titânio for usada para algum tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio, a superfície do titânio converterá a titanatos de sódio, quer na forma dissolvida, quer na forma de crosta sólida. Esta última forma irá dissolver-se numa solução aquosa diluída em titânio e/ou sódio, concluindo o ciclo de corrosão do titânio, nos procedimentos usuais de uma autoclave.

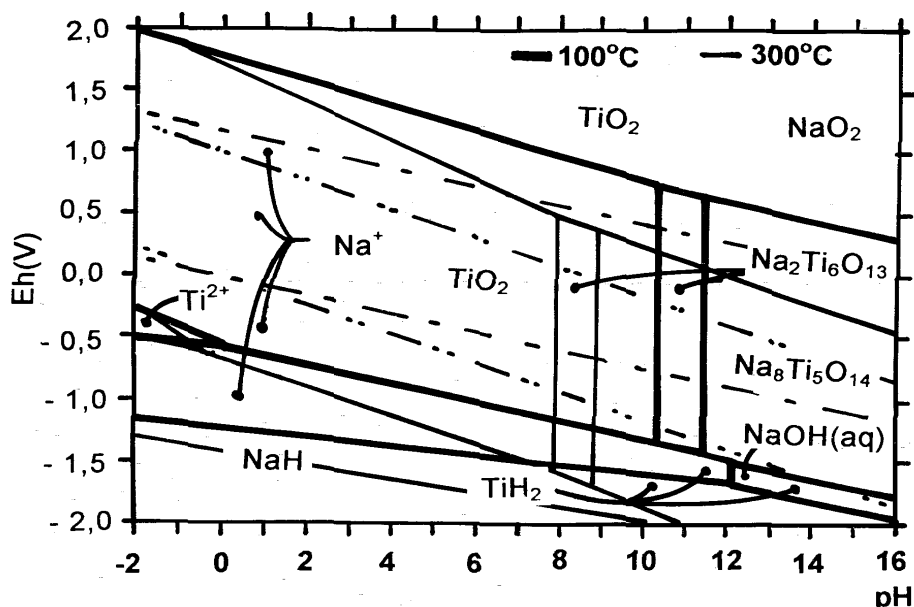


Figura 7 - Diagrama Eh-pH do sistema Ti-Na-H₂O a 100°C e a 300°C para $a_{Na} = a_{Ti} = 1$ molal.

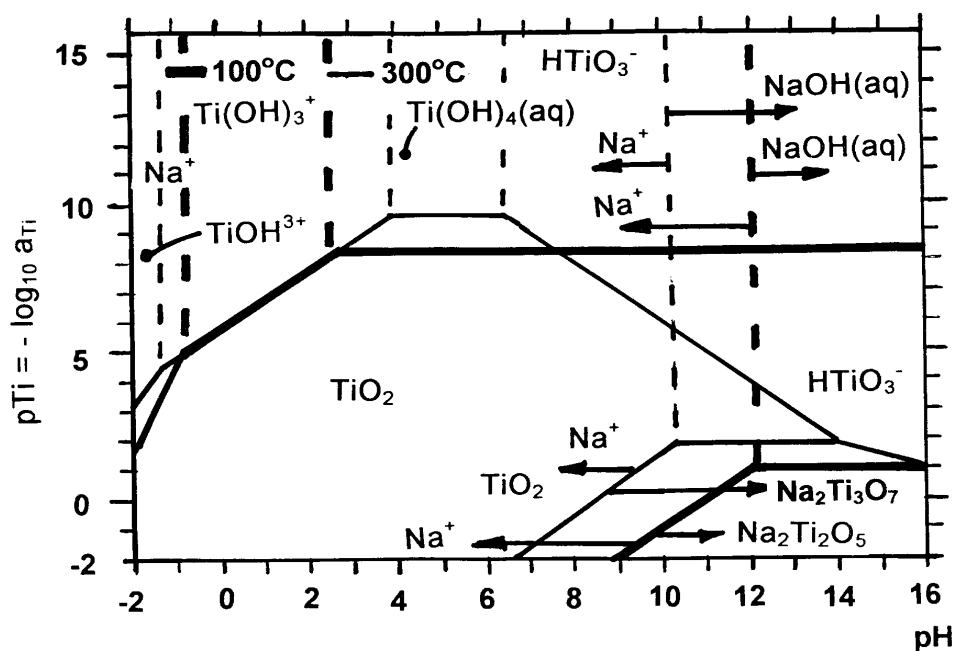


Figura 8 - Diagrama pTi-pH do sistema Ti-Na-H₂O a 100°C e a 300°C para $a_{\text{Na}} = a_{\text{Ti}}$ e solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de oxigênio.

A “Fig. 9” mostra o diagrama pTi-pH do sistema K-Ti-H₂O a 200°C e a 300°C para $a_{\text{Ti}} = 3 a_{\text{K}}$ em solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de oxigênio. Pode-se observar que a elevação da temperatura, nesta faixa, provoca uma crescente tendência à corrosão do titânio pelo hidróxido de potássio; isto é, parte do titânio se converterá a titanato de potássio que se dissolvem imediatamente e parte do titânio da superfície formará uma carepa de titanato de potássio que posteriormente dissolver-se-á quando a autoclave for exposta em serviço com soluções diluídas de titânio e/ou potássio, fechando o ciclo de corrosão. Fatos similares são esperados de outros hidróxidos alcalinos e também, até certo ponto, dos hidróxidos de metais alcalino-terrosos.

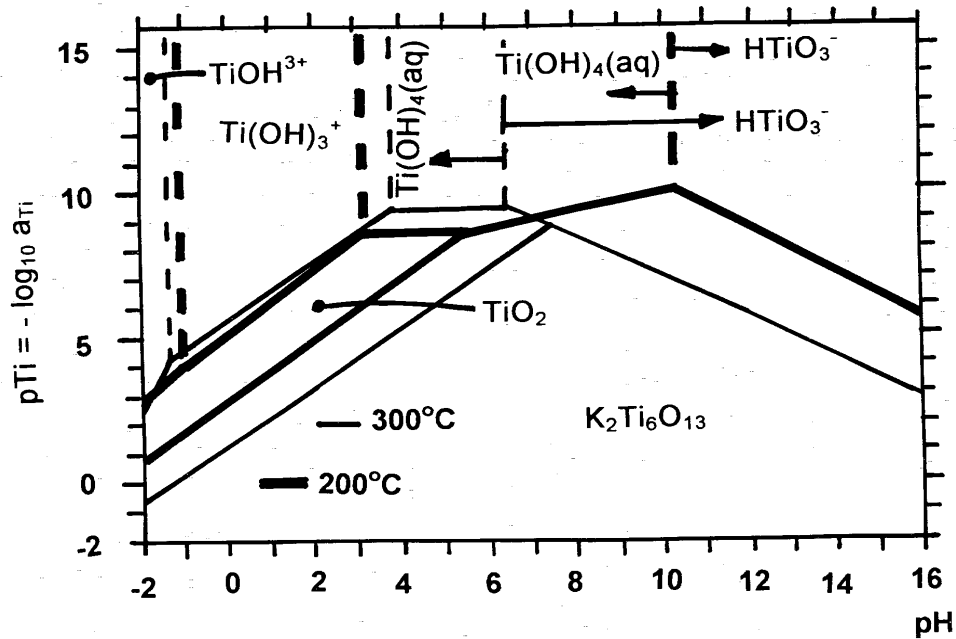


Figura 9 - Diagrama pTi-pH do sistema Ti-K-H₂O a 200°C e a 300°C para $a_K = a_{Ti}$ e solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de oxigênio.

CONCLUSÕES

- Mesmo em soluções aquosas aeradas, o titânio usado como material de autoclaves não resistirá à corrosão alcalina, quer pela dissolução imediata como titanatos solúveis quer pela formação de titanatos sólidos que posteriormente dissolver-se-ão quando a autoclave for exposta em soluções aquosas diluídas em titânio e/ou metais alcalinos.
- O titânio de autoclaves não deixará de se corroer de modo brando em soluções aquosas e aeradas concentradas de ácidos até que o teor de titânio da solução resultante atinja o valor correspondente à atividade de saturação.
- Em soluções aquosas muito redutoras e ácidas, a superfície de titânio das autoclaves tenderá a corroer-se intensamente, de forma até perigosa, para os ácidos clorídrico e sulfúrico; enquanto que em ácido nítrico este problema é minimizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES/PICDT, ao PADCT, à FINEP, à UERJ, ao CEFET-MG e à UFRJ pelo apoio à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Bailey, S. M., Churney, K. L. and Nuttall, R. I., 1982, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, J. of Physical and Chemical Reference Data, 11 Supl.No.2.
- Barin, I., 1993, Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim.

- Barin, I., 1989, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim.
- Barin, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O., 1977, *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin and New York, NY, Supplement.
- Chase, M. W. et al., 1985, eds., *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd edition, *J. of Phys. and Chem. Ref. Data*, Vol.14, Suppl. I, pp. 1-1856.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1994, 74 edition, CRC Press,
- Dean, J. A., 1985, *Lange's Handbook of Chemistry, Thermodynamic Properties*, McGraw-Hill, New York.
- Fabricius, G., Liukkonen, S., Sundholm G., 1994, *Fysikaalisen kemian taulukoita*, Otatieto, Espoo.
- Glusko, V. et al., 1972, *Termiceskie konstanty veshchestv*, Nauka, Moskova.
- Gurvich, L.V., 1990, *Thermodynamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv, Tom i ih soedinenija*, Kniga 2, Nauka, Moscow.
- Karapetyants, M. K., 1978, *Chemical Thermodynamics*, MIR Publishers, Moscow, 690.
- Karapetyants, M. K. Maier, A. I., Soldatova, T. A., 1970, *Enthalpies of Formation of Certain Praseodymium Selenites*. *Inorganic Materials*, Vol. 6, pp.976-979.
- Kellogg, H. H., 1989, *Critical Evaluation of the Thermodynamical Properties of Lead Sulfates*, *Met. Transactions B*, 20B (1989) 1, pp. 77-85.
- Kivalo, P., Ekman, A., Rastas, J. 1957, *Eraiden termodynaamisista arvoja*. *Finska kemists medd.*, 66 No. 3-4 (1957), *Suomen kemistis. tied.*, Teknillinen Korkeakoulu, Helsinki.
- Knacke, O., Kubaschewski, O. and Hesselman, K., 1991, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin pp.1-1113.
- Kubaschewski, O., Alcock, C. and Spencer, J., 1993, *Materials Thermochemistry*, 6th Ed., Pergamon Press, U.K.
- Latimer, W. M., 1952, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, USA, 375.
- Lencka, M. M. and Rimn, R., 1993 *Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders*, *Chemistry of Materials*, Vol.5, No.1, p.61-70.
- Mills, K. C., 1974, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London.
- Pankratz, L. B., Mah, A. D., Watson, S., 1987, *Thermodynamic Properties of Sulfides*, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 689, 427.
- Philips, S. L., Hale, F. V., Silvester, L. F., 1988, *Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation*. Lawrence Berkeley Laboratory M.D. Siegel, Sandia National Laboratories, 182, (TTNW188).
- Rossini, F. D., Wagman, D. D., Evans, W. H., Levine, S., Jaffe, I., 1952, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, (SVoCTP 52).
- Ruzinov, L. P. and Guljanickij, B.S., 1975, *Ravnovesnye prevrasoenija metallurgiceskin reaktseij*, Moskva, 416.
- Saxena, S. K., Chatterjee, N., Fei, Y. and Shen, G., 1993, *Thermodynamic data on oxides and silicates*, Springer Verlag Heidelberg, 428.
- Schock, E., Helgeson, H. C., 1988, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52: 2009-36.
- Shock, E., Helgeson, H. C. Sverjensky, D. A., 1989, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53-2157-83.

- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Bailey, S., Halow, I., 1969, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Technical Note 270-4, 141.
- Wagman, D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I. Bailey, S. M., 1968, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Technical Note 270-3, 264.

CORROSION RESISTANCE OF THE TITANIUM AS AUTOCLAVES MATERIAL

Abstract. Using the Potential-pH section of the HSC Chemistry for Windows 3.0 software (Outokumpu Oy, Finland) Eh-pH diagrams of the Na-K-Cl-S-Ti-H₂O system at 25, 100, 200 and 300°C were constructed for several activities of these key elements; couples of (Eh, pH) values corresponding to each of the domain limits between the predominant species of the system were taken and used to build p_{Ti}-pH diagrams for the same temperatures, where $p_{Ti} = -\log_{10} a_{Ti}$. The analysis of these diagrams showed that under oxidative aqueous solutions and chemical neutrality or not extremely acid or alkaline conditions, the titanium metal is a good autoclave material, but under highly reductive conditions in extremely acid conditions titanium becomes unstable and will be corroded. Also, even under oxidative conditions, an extremely alkaline aqueous solution will conduct to the formation of alkaline titanate solid which subsequently will dissolve into dilute aqueous solution and corrode.

Keywords: Titanium, Corrosion resistance, Thermodynamic analysis, Autoclaves.