

## CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS EM SAIS FUNDIDOS TERNÁRIOS DE CÁLCIO

Diamantino T.C.\*, Gomes A., Paiva T.\*, Figueira I.\*, Pedrosa F.\*, Nogueira C.\*, Guerreiro L.\*\*\*, Collares-Pereira M.\*\*

\* Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 22, Ed E, 1649-038 Lisboa, Portugal. [teresa.diamantino@lneg.pt](mailto:teresa.diamantino@lneg.pt)

\*\* Cátedra de Energias Renováveis, Casa Cordovil, Rua D. Augusto Eduardo Nunes, n°7, 7000-651 Évora, Portugal

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5091>

### RESUMO

O armazenamento de energia térmica (TES) é um fator chave para melhorar a eficiência e a despachabilidade dos diferentes sistemas energéticos, devido a um melhor ajustamento entre a procura e a oferta de energia, e ao permitir o desenvolvimento e a implementação de energias renováveis. Um exemplo claro é o TES em instalações de concentração de energia solar (CSP), onde o excesso de energia solar durante o período de luz solar é armazenado para ser utilizado durante os períodos em que a energia solar é necessária, mas não está disponível. Os sais fundidos têm sido amplamente utilizados como fluidos de transferência de calor (HTF) e para TES em instalações CSP. Uma das características fundamentais dos sais fundidos no que diz respeito à sua utilização como HTF e TES é a sua compatibilidade com os materiais de construção. Por esta razão, este trabalho apresenta a resistência à corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L e AISI 321H em contacto com sal ternário fundido com cálcio. Ambos os aços inoxidáveis demonstraram ter velocidades de corrosão aceitáveis para as centrais CSP. Entre os aços austeníticos estudados, o AISI 316L apresenta a menor velocidade de corrosão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Armazenamento de energia térmica; Corrosão a alta temperatura; Aços inoxidáveis austeníticos; Sal ternário fundido com nitratos.

### ABSTRACT

Thermal energy storage (TES) is a key factor on improving the efficiency and dispatchability of different energy systems due to the versatility in correcting the mismatch between the energy demand and supply, and by allowing the development and implementation of renewable energies. A clear example is TES in Concentrating Solar Power (CSP) plants, where the excess of solar energy during the Sun-light period, is stored to be released during the periods when the solar energy is needed but not available. Molten salts have been widely used as heat transfer fluids (HTF) and TES media in CSP plants. One of the most important property of molten salts regarding its use as HTF and TES is compatibility with the main construction materials. For this reason, this work presents the corrosion resistance of two austenitic stainless steels AISI 316L and AISI 321H in contact with Ca-ternary molten salt. Both stainless steels demonstrated acceptable corrosion rates for CSP plants. Between the austenitic steels, AISI 316L reveals the lower corrosion rate.

**KEYWORDS:** Thermal energy storage; High temperature corrosion; Austenitic stainless steels; Molten ternary nitrate salt.

## INTRODUÇÃO

A Agência Internacional de Energia (AIE) reconhece as tecnologias de armazenamento de energia, como uma ferramenta indispensável para assegurar o cumprimento das metas de segurança energética e das alterações climáticas, ajudando a integrar os sistemas de eletricidade e de calor.

Entre as diferentes tecnologias de armazenamento de energia, o armazenamento de energia térmica (TES) é uma tecnologia eficaz, sendo um fator chave para melhorar a eficiência de diferentes sistemas de energia devido à versatilidade em corrigir os desvios entre a procura e a oferta e permite o desenvolvimento e implementação de energias renováveis. Um exemplo claro é o TES em centrais de concentração de energia solar (CSP), onde o excesso de energia durante o período de radiação solar é armazenado para ser utilizado durante os períodos em que a energia não está disponível, mas é necessária, como nos períodos do dia sem sol ou períodos noturnos.

As primeiras centrais CSP operavam com óleo como fluido de transferência de calor (HTF). O óleo sintético possui, contudo, muitas desvantagens, como a baixa temperatura máxima de operação (<370 °C), a alta pressão de vapor, a sua inflamabilidade e contaminação ambiental potencial. Os sais fundidos, nomeadamente misturas de nitratos alcalinos, foram introduzidos como HTF/TES e hoje são a tecnologia de TES mais difundida e fiável. As primeiras misturas desenvolvidas envolveram nitratos de sódio e potássio, como o sal solar comum (60% em peso de  $\text{NaNO}_3$  + 40% em peso de  $\text{KNO}_3$ ). Esta mistura tem sido bastante utilizada, uma vez que é relativamente estável até temperaturas superiores a 500 °C. No entanto, o seu ponto de fusão é relativamente alto (240 °C), o que limita a eficiência das centrais, nomeadamente através dos consumos elétricos adicionais, para manter as tubagens acima da temperatura mínima. Diversas outras misturas de sal foram estudadas e desenvolvidas nos últimos anos, com o objetivo de diminuir os pontos de fusão e também melhorar outras propriedades importantes. Além das misturas binárias, têm sido propostas e testadas diferentes misturas ternárias e quaternárias de nitratos metálicos (Liu et al., 2016).

A escolha de materiais metálicos para serem usados em tanques de armazenamento, tubagens, válvulas e outros componentes depende da temperatura de funcionamento, bem como da natureza dos fluidos de transferência de calor (HTF) e do meio de armazenamento de energia térmica (TES). Recomenda-se o uso de aços inoxidáveis para temperaturas que variam entre 300 e 550 °C, uma vez que são considerados materiais resistentes a estas temperaturas (Walczak et al., 2018). No entanto, sabe-se atualmente que esses materiais metálicos são inevitavelmente suscetíveis à corrosão sob condições agressivas.

No presente trabalho foram avaliadas as velocidades de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L e AISI 321H durante a imersão isotérmica, a longo prazo num sal ternário de cálcio (15%  $\text{NaNO}_3$ , 43%  $\text{KNO}_3$  e 42%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) e comparadas com as obtidas em estudos anteriores com sal solar (Gomes et al., 2018).

## METODOLOGIA

Para a avaliar a estabilidade e a compatibilidade dos aços inoxidáveis foram efetuados estudos relativos à morfologia, estrutura, composição química e gravimetria em função do tempo de exposição dos aços em contacto com o sal ternário. Os ensaios de corrosão foram realizados com dois aços inoxidáveis autênticos: AISI 316L e AISI 321H.

A composição elementar dos aços inoxidáveis está indicada na Tabela 1. Para os ensaios de imersão em sal ternário foram cortadas amostras (réplicas) rectangulares, de dimensões aproximadas a 30 mm × 40 mm × 4 mm de espessura, de ambos os aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 321H provenientes da Acerinox Europa e Outokumpu, respectivamente. Antes dos ensaios de corrosão, efetuou-se uma preparação de superfície nas amostras, por desbaste com lixas de SiC de 320, lavagem com água destilada e por fim desengorduramento com etanol. O peso das amostras foi registado utilizando uma balança de precisão METTLER AT 400 FACT (exatidão ± 1 mg) e as suas dimensões foram medidas com um paquímetro digital MITUTOYO (exatidão ± 0,05 μm).

Tabela 1. Composição elementar dos aços inoxidáveis

Grau do aço	Composição Química (wt.%)												
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Ti	Cu	Co	Fe
AISI 316L	0.022	1.276	0.349	0.026	0.001	16.630	10.060	2.144	0.039	-	-	-	remanescente
AISI 321H	0.046	1.360	0.600	0.035	0.001	17.190	9.110	-	0.017	0.390	0.400	0.190	remanescente

Os ensaios de corrosão foram realizados a 500 °C com duração de 3000 h em contacto directo com a mistura ternária de sais fundidos com 15%  $\text{NaNO}_3$ , 43%  $\text{KNO}_3$  e 42%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , em contacto com o ar e em condições estáticas (por imersão).

Durante este processo, foram utilizados fornos tubulares verticais com um controlador de temperatura e cobertos por uma tampa metálica (Figura 1). Os cadinhos usados têm uma carga máxima de 30 kg. Pelo menos quatro amostras de cada aço foram recolhidos em diferentes tempos de exposição até às 3000 h.

O método utilizado para a decapagem dos aços e para o cálculo da perda de massa foi o descrito na norma internacional ISO 17245:2015. A partir dos dados da perda de massa foi calculada a velocidade de corrosão (VC) utilizando a seguinte equação (Kruizenga e Gill, 2014)

$$VC (\mu m/yr) = \frac{87600 \Delta m}{\rho t}$$

onde  $\Delta m$  é a diferença de massa por unidade de área após decapagem ( $mg/cm^2$ ),  $\rho$  é a densidade do aço inoxidável ( $g/cm^3$ ):  $\rho_{AISI\ 316L}=7.98\ g/cm^3$ ,  $\rho_{AISI\ 321H}=7.94\ g/cm^3$ ,  $t$  tempo de imersão (h).

Os sais de nitrato –  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$  e Nitcal-K ( $KNO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ ) foram fornecidos pelas empresas Basf, Haifa e Yara, respetivamente e foram usadas sem purificação adicional.



Fig. 1. Fornos verticais tubulares usados nos ensaios de corrosão

Antes e depois do processo de corrosão, as amostras de aço inoxidável foram caracterizadas morfológicamente e quimicamente através de análise por difracção de raios X (XRD), recorrendo a um difractómetro Rigaku Geigerflex D/MAX-III C, que funciona com uma radiação monocromática  $Cu\ K\alpha$ . Os dados de XRD foram registados no intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  com uma taxa de aquisição de  $1,2^\circ/min$ .

A composição química elementar (semi-quantitativa) dos produtos de corrosão foram analisados em superfície e em secção transversal, utilizando um Microscópio Electrónico Phillips Scanning, Modelo XL 30 FEG, acoplado com microanálise de raios-X. Foram registadas imagens de electrões secundários (SE) e em retrodifundidos (BSE). Foi utilizada uma intensidade de feixe de 15 keV ou 20 keV. Antes da observação em secção transversal, as amostras foram montadas em resina Polyfast (resina de montagem a quente, condutora), em seguida, foram polidas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas figuras 1 e 2 apresentam-se respectivamente os resultados da perda de massa e das velocidades de corrosão obtidas durante as 3000 h de contacto dos aços inoxidáveis austeníticos com os sais fundidos. Para ambos os aços as curvas cinéticas seguem uma tendência parabólica. Os valores mais elevados da velocidade de corrosão são observados na fase inicial. Posteriormente, as velocidades de corrosão diminuem atingindo um planalto, como apresentado na figura 2.

A velocidade de corrosão foi estimada por gravimetria, através da análise de amostras recolhidas a diferentes intervalos de tempo, verificando-se que o AISI 316L apresenta uma velocidade de corrosão mais baixa do que o AISI 321H (Figura 2 e 3), compatível com a sua utilização em centrais CSP (Ding et al. 2018).

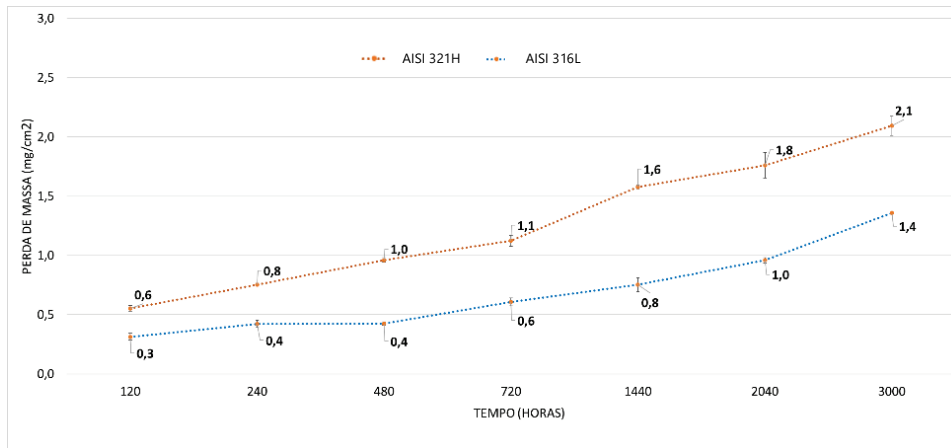


Fig. 2. Perdas de massa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 321H após imersão durante 3000 h num sal ternário de cálcio a  $500^\circ\text{C}$

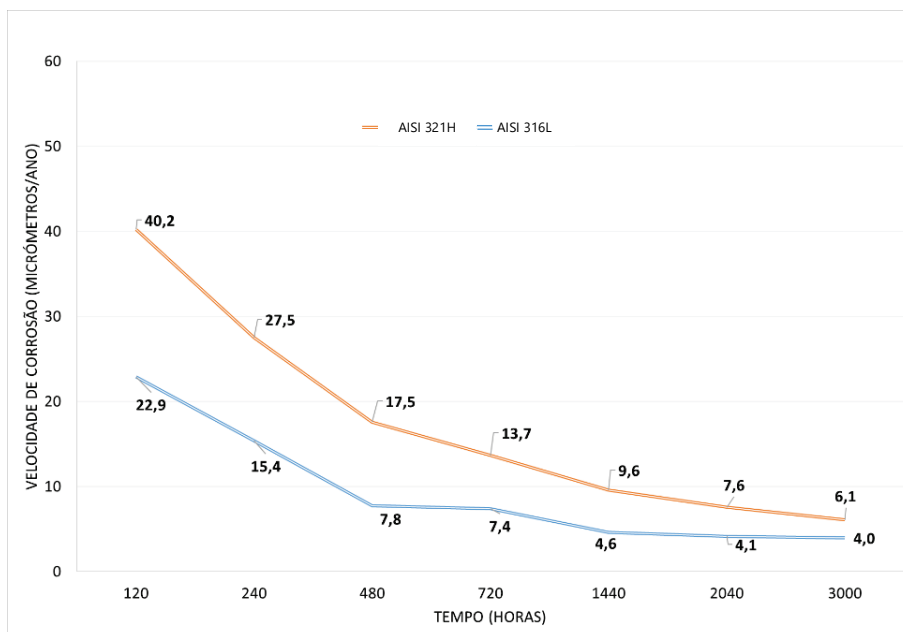


Fig. 3. Velocidade de corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 321H após imersão durante 3000 h num sal ternário de cálcio a  $500^\circ\text{C}$

A tabela 2 apresenta as micrografias obtidas por SEM, dos óxidos formados na superfície das amostras após 1440 h e 3000h de exposição. Os óxidos são morfologicamente semelhantes para ambos os aços estudados. Não se observam fissuras na camada superficial de óxido, nem fissuras na superfície. Considerando a análise química elementar estas são constituídas por Fe, Cr, Mn, O, Ca e Mg. A presença de O confirma a formação de óxidos. O Ca e o Mg são provenientes dos sais, onde o magnésio é uma impureza. Além disso, a sua quantidade parece estar dependente do tempo, diminuindo com o tempo de exposição.

A tabela 3 mostra o mapeamento da composição química elementar dos óxidos formados após 3000 h de exposição. Como se pode observar, a camada exterior é constituída por Mg, Ca e O, possivelmente sob a forma de óxidos ou carbonatos (como o  $\text{CaCO}_3$ ), devido à interacção com o  $\text{CO}_2$  atmosférico. A camada intermédia é rica em O, Fe e Ca. Na camada interior, verifica-se um enriquecimento de Cr. Na interface entre os óxidos e o substrato de aço verifica-se também o enriquecimento em Ni. O Ca está presente ao longo das camadas óxidos, o que evidencia a sua difusão. Os produtos de corrosão foram também caracterizados por difração de raios-X (DRX), verificando-se a formação de vários óxidos, sendo os principais,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Foi possível também identificar a presença de MgO após 3000h, em ambos os aços inoxidáveis, embora mais evidente às 1440h, especificamente para o AISI 316L (Figura 4 e 5). Segundo os autores (Ding et al., 2019) a camada de MgO formada na superfície de uma liga metálica pode actuar

como uma barreira para inibir o contacto directo entre os sais e os metais. Contudo, a formação, o crescimento e a sua compacidade, assim como a sua influência no processo de corrosão devem ser investigados. Para além do MgO, também se observa neste aço a presença de  $MgFe_2O_4$ . A presença da espinela  $FeCr_2O_4$  também não deve ser excluída. Além disso, os resultados do XRD revelam o aumento dos óxidos de ferro com o tempo de exposição.

Tabela 2. Micrografias obtidas por SEM das superfícies das amostras de AISI 316L e AISI 321H, com os respetivos dados da composição química elementar obtidas por EDS, após exposição durante 1440 h e 3000 h num sal ternário de cálcio a 500°C

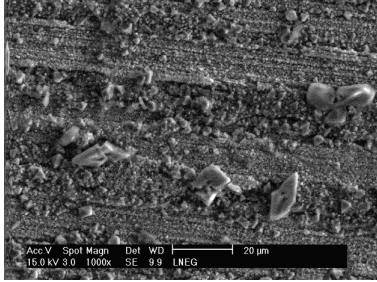
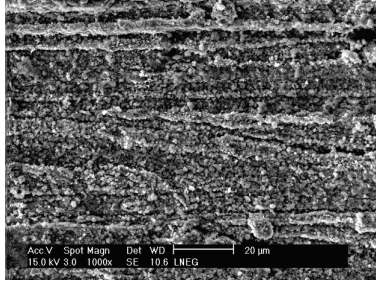
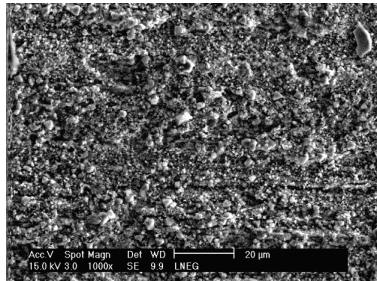
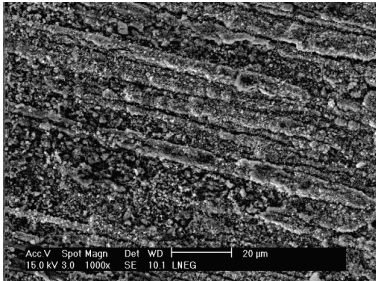
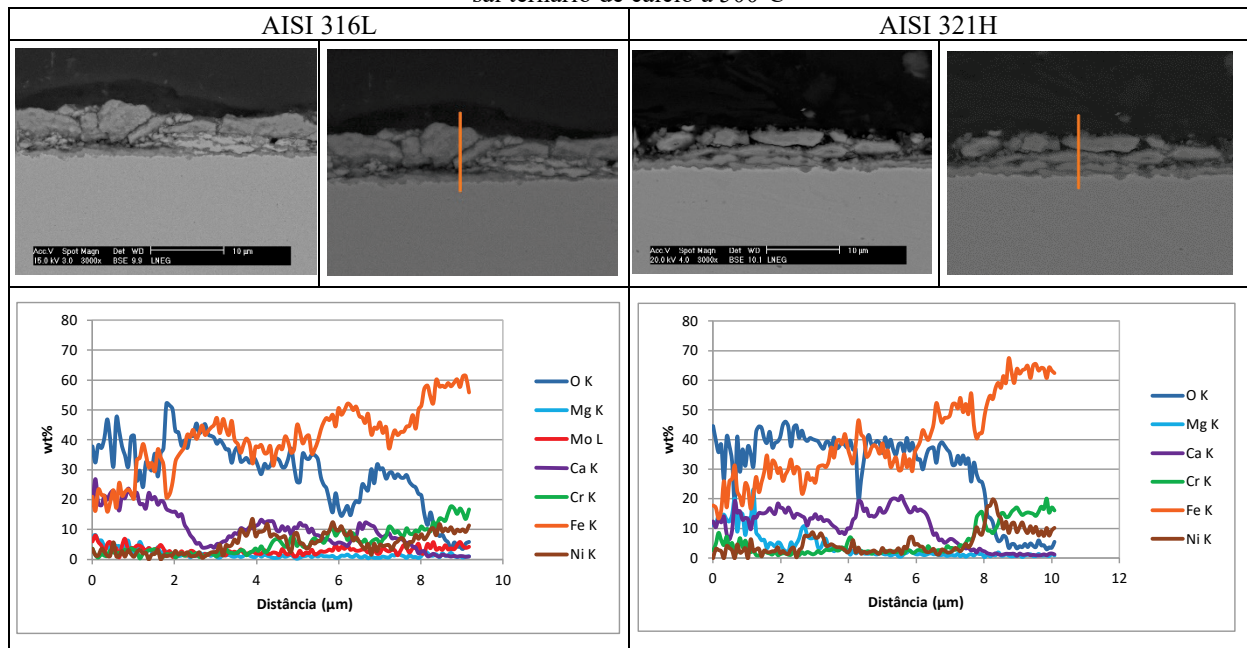
Tempo (horas)	AISI 316L	AISI 321H																												
1440 h	 <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Fe</th> <th>O</th> <th>Cr</th> <th>Mn</th> <th>Ca</th> <th>Mg</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Wt%</td> <td>26</td> <td>26</td> <td>2.8</td> <td>1.3</td> <td>8.5</td> <td>22</td> </tr> </tbody> </table>		Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg	Wt%	26	26	2.8	1.3	8.5	22	 <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Fe</th> <th>O</th> <th>Cr</th> <th>Mn</th> <th>Ca</th> <th>Mg</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Wt%</td> <td>37</td> <td>24</td> <td>2.1</td> <td>1.5</td> <td>11</td> <td>19</td> </tr> </tbody> </table>		Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg	Wt%	37	24	2.1	1.5	11	19
	Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg																								
Wt%	26	26	2.8	1.3	8.5	22																								
	Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg																								
Wt%	37	24	2.1	1.5	11	19																								
3000 h	 <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Fe</th> <th>O</th> <th>Cr</th> <th>Mn</th> <th>Ca</th> <th>Mg</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Wt%</td> <td>36</td> <td>28</td> <td>1.1</td> <td>1.3</td> <td>15</td> <td>11</td> </tr> </tbody> </table>		Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg	Wt%	36	28	1.1	1.3	15	11	 <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Fe</th> <th>O</th> <th>Cr</th> <th>Mn</th> <th>Ca</th> <th>Mg</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Wt%</td> <td>48</td> <td>24</td> <td>2.1</td> <td>1.9</td> <td>13</td> <td>1.8</td> </tr> </tbody> </table>		Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg	Wt%	48	24	2.1	1.9	13	1.8
	Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg																								
Wt%	36	28	1.1	1.3	15	11																								
	Fe	O	Cr	Mn	Ca	Mg																								
Wt%	48	24	2.1	1.9	13	1.8																								

Tabela 3. Micrografias obtidas por SEM das superfícies das amostras de AISI 316L e AISI 321H, com os respetivos dados da composição química elementar obtidas por EDS, após exposição durante 1440 h e 3000 h num sal ternário de cálcio a 500°C



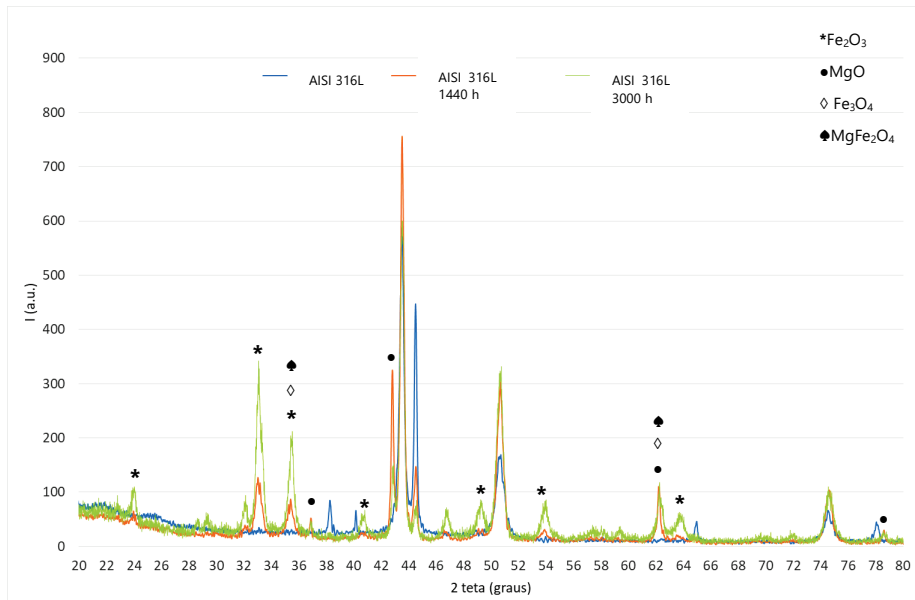


Fig. 4. Difratoograma de XRD do AISI 316L antes e após imersão no sal ternário durante 1440 h e 3000h

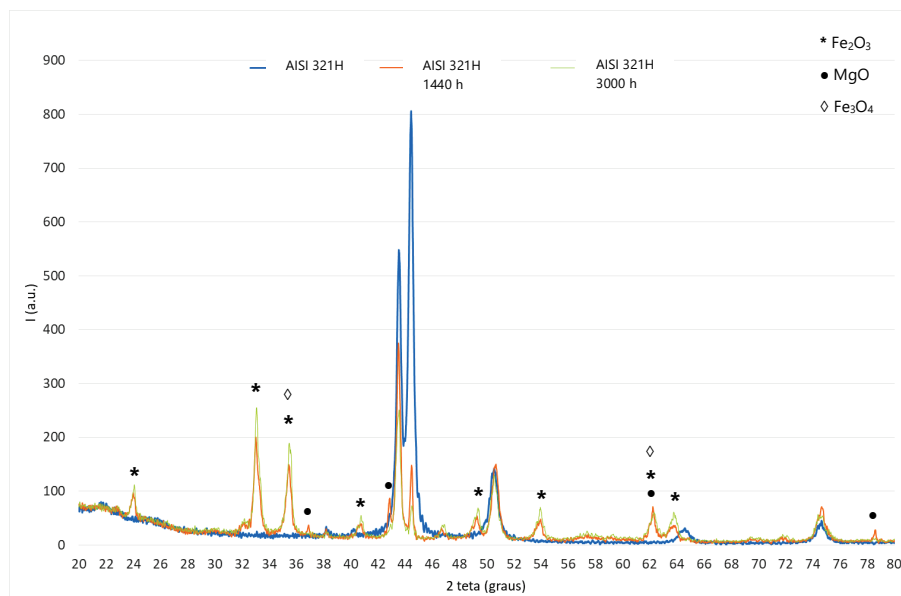


Fig. 5. Difratoograma de XRD do AISI 321H antes e após imersão no sal ternário durante 1440 h e 3000h

## CONCLUSÕES

Os dois materiais estruturais, AISI 316L, AISI 321H, foram estudados quanto à compatibilidade com um sal ternário de cálcio em condições operacionais próximas das utilizadas num sistema TES em CSP.

As principais conclusões obtidas são as seguintes:

- A espessura dos óxidos formados aumenta com o tempo, o que está de acordo com os resultados gravimétricos, revelando uma proteção adequada destes óxidos.
- Os produtos de corrosão são compostos principalmente por óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- Na camada exterior dos produtos de corrosão é também detectado a presença de Mg, Ca e O, sob a forma de óxidos e possivelmente carbonatos. Por XRD foi possível identificar  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MgO}$ , mais evidentes no aço AISI 316L.
- Com base em todos os resultados experimentais, os aços apresentam velocidades de corrosão aceitáveis para a sua utilização em centrais CSP. Entre os dois aços austeníticos, o AISI 316L revela a menor velocidade de corrosão, à semelhança do verificado com estes aços autênticos com o sal solar comum (60% em peso de  $\text{NaNO}_3$  + 40% em peso de  $\text{KNO}_3$ ) (Gomes et al, 2019).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto NEWSOL financiado pela União Europeia através do programa de investigação e inovação H2020 (Contrato No. 720985) e da Infraestrutura de Investigação INIESC - Research Infrastructure on Solar Energy Concentration (ALT20-03-0145-FEDER-022113) com financiamento por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) do Programa Operacional Regional do Alentejo e do Programa Operacional Regional de Lisboa.

## REFERÊNCIAS

Liu, M., Tay N.H.S., Belusko M., Jacob R., Will G., Saman W., Bruno F. (2016) Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53, 1411-1432.

Walczak, M., Pineda, F., Fernández, Á.G., Mata-Torres C., Escobar R.A. (2018) Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 86, 22-44.

Gomes A., Navas M., Uranga N., Paiva T., Figueira I., Diamantino T.C. (2019) High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steel alloys in molten Solar Salt, *Sol. Energy* 177, 408-419

Kruizenga, D. Gill, Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt, *Energy Procedia* 49 (2014), 878 – 887

W. Ding, H. Shi, Y. Xiu, A. Bonk, A. Weisenburger, A. Jianu, T. Bauer, Hot corrosion behavior of commercial alloys in thermal energy storage material of molten MgCl<sub>2</sub>/KCl/NaCl under inert atmosphere, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 184 (2018) 22-30.

Ding, W., Shi, H., Jianu, A., Xiu, Y., Bonk, A., Weisenburger, A., Bauer, T., 2019. Molten chloride salts for next generation concentrated solar power plants: Mitigation strategies against corrosion of structural materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 193, 298–313. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.020>