
Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Corrosão em trocador de calor de Zr-702 na Unidade de Reconcentração de Ácido Sulfúrico de empresa petroquímica

Josiane S. Costa^a, Victor G. da Silva^b, Jane Z. Ferreira^c

Abstract

The Zr-702 heat exchanger, from to the 1st stage unit of the sulfuric acid reconcentration from Oxiteno Nordeste S. A. company, Triunfo-RS, showed pitting corrosion in a random way in their tubes and/or mirror. It was observed that a "dark sludge" accumulated in the heat exchanger tubes, damaging the thermal exchange. In order not to interrupt the production, nitric acid was added together with sulfuric acid (which passes inside these heat exchanger tubes) for cleaning them. The mixture of acids with a high oxidizing character may be the possible cause of the lower lifetime of these parts of zirconium. In this work has been verified the zirconium behavior in the acids used in the company, and also the evaluation of the "dark sludge". The concentration of 1% nitric acid in the mixture of acids affects the zirconium oxide film presents on the substrate, and the presence of iron ions in the zirconium tubes from sulfuric acid and in the "black sludge", accelerates the deterioration of the tubes, reducing the lifetime the tubes, since of the mixture of acids makes the zirconium oxide film more porous, and iron tend to migrate into this pores initiating a pitting corrosion.

Keywords: Heat exchanger; Zirconium; Corrosion.

Resumo

O trocador de calor de Zr-702, do 1º estágio da unidade de reconcentração de ácido sulfúrico da empresa Oxiteno Nordeste S. A, Triunfo RS, apresentou corrosão por pite de uma forma aleatória nos tubos e/ou espelho. Observou-se que uma "borra escura" se acumulava nos tubos do trocador de calor, prejudicando a troca térmica. Para não interromper a produção, adicionava-se ácido nítrico juntamente com o ácido sulfúrico (que passa dentro destes tubos do trocador de calor), para limpeza dos mesmos. A mistura de ácidos com um alto caráter oxidante podia ser a possível causa do menor tempo de vida útil destas peças de zircônio. Neste trabalho foi verificado o comportamento do zircônio frente aos ácidos utilizados na empresa, e também a avaliação da "borra escura". A concentração de 1% de ácido nítrico na mistura de ácidos, afeta o filme de óxido de zircônio presente no substrato, e a presença de íons de ferro nos tubos de zircônio, provenientes do ácido sulfúrico e da "borra escura", aceleram a deterioração dos tubos, diminuindo a vida útil dos mesmos, pois a mistura de ácidos torna o filme de óxido de zircônio mais poroso, e o ferro tende a migrar para dentro deste poro, iniciando uma corrosão por pite.

^aMestre - Eng. De Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/PPGE3M/LACOR

^bEng. Mecânico – Oxiteno Nordeste S. A./Unidade Triunfo - RS

^cProfessora Doutora - Bacharel em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/DEMAT/PPGE3M/LACOR

Palavras-chave: Trocador de calor; Zircônio; Corrosão.

Introdução

Zircônio e suas ligas exibem uma excelente resistência à corrosão frente a ácidos orgânicos, inorgânicos, soluções salinas, álcalis e alguns sais fundidos (1). Esta elevada resistência à corrosão do zircônio se deve a formação natural de uma película densa e estável sobre sua superfície em contato com o oxigênio (óxido de zircônio – ZrO₂) (1-4). Zircônio é produzido como duas grandes ligas para aplicações de equipamentos de processamento químico (CPI); grau 702 (considerado zircônio "puro") e grau 705 (zircônio ligado com 2,0-3,0% de nióbio). A liga Zr-702 tem uma excelente resistência ao ácido sulfúrico até uma concentração de 60% no ponto de ebulição 100°C e resistente à maioria das soluções alcalinas até o seu ponto de ebulição (5, 6). Entretanto pode ser atacado de uma maneira localizada por íons de ferro (2,4,5), de flúor, de cobre, cloretos, água régia e ácido sulfúrico concentrado (concentração acima de 80%) (6). Estudos comprovam que a mistura de ácido sulfúrico com ácido nítrico também provoca uma corrosão localizada neste metal, ocorrendo uma possível dissolução do filme de óxido de zircônio (7), fazendo com que este filme se rompa ou torne-se poroso.

Atualmente a empresa petroquímica Oxiteno Nordeste S.A. unidade Triunfo – RS utiliza um trocador de calor do tipo casco e tubos idênticos, feitos em uma liga de zircônio (Zr-702), para reconcentrar o ácido sulfúrico do seu processo que está a uma temperatura de 80°C e concentração de 40% e precisa ser reconcentrado até a concentração de aproximadamente 53% para então ser utilizado novamente no processo. Este trocador de calor, por sua vez, já apresentou corrosão por pite de forma aleatória nos seus tubos e/ou espelho. Ácido nítrico é adicionado ao mesmo tempo em que está circulando o ácido sulfúrico nos tubos e é utilizado para a limpeza dos tubos que estão obstruídos devido às sujidades do processo que se acumulam neles prejudicando a troca térmica do trocador de calor. Neste trabalho foi verificado o comportamento do zircônio em diferentes ácidos (ácido sulfúrico 53%, ácido nítrico 53% e a mistura dos dois ácidos, variando a concentração de ácido nítrico 53% na mistura). A avaliação das amostras de zircônio foi realizada por polarização potenciodinâmica, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e análise de espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX).

Metodologia

Amostras de tubos de zircônio do trocador de calor e soluções ácidas que passam dentro dos mesmos foram fornecidas pela empresa Oxiteno Nordeste S.A. unidade Triunfo - RS, registros do equipamento e da planta, incluindo análises de concentração, variação de pressão e temperatura. Os materiais utilizados foram tubos de Zr-702 (novos e usados), Ácido Sulfúrico 53% (concentração na saída do trocador de calor), Ácido Nítrico 53% (concentração utilizada para a limpeza dos tubos quando estes estão obstruídos por sujidades) e a mistura dos ácidos (H₂SO₄ e HNO₃) na saída do trocador de calor após a limpeza dos tubos. Foram avaliadas outras concentrações de ácido nítrico (53%) na mistura de ácidos, sendo elas 0,5%, 1%, 2% e 50%, utilizando os ácidos provenientes da empresa. Foram realizados ensaios de Polarização potenciodinâmica (potenciostato Autolab PGSTAT 302 - Metrohn) com o programa GPES em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. Todas as medidas foram realizadas com as soluções fornecidas pela empresa em temperatura de aproximadamente 80°C, sendo 4 cm² a área exposta do eletrodo

(amostra – tubo de Zr702). Uma gaiola de Faraday foi utilizada para evitar interferências externas no sinal. O intervalo de varredura foi de -0,5 V até 2,5 V, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

Foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raios-X (EDS), nos laboratórios LDsM e CME da UFRGS, para verificar a morfologia e composição das amostras fornecidas. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM 5800, com uma tensão de 20 KV, e ensaios de Espectroscopia de Fluorescência de Raios x (FRX) para saber a composição química, qualitativa e/ou quantitativa dos elementos presentes nas amostras.

Resultados e Discussão

Avaliação do filme passivo por ensaio eletroquímico

O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado em amostras novas e usadas, provenientes da empresa, com temperatura de aproximadamente 80°C (temperatura de trabalho do trocador de calor), em solução de ácido sulfúrico 53%, solução de ácido nítrico 53%, e mistura dos ácidos: sulfúrico 53% e variando o volume de ácido nítrico (53%) na mistura.

Estes ensaios foram realizados para determinar a influência dos ácidos separadamente e da mistura destes na deterioração do filme passivo dos tubos de zircônio, que acarretaram em problemas corrosivos em forma de “pite”. Conforme a literatura (7), a variação da concentração de ácido nítrico na mistura, em altas temperaturas, dissolve o filme passivo do zircônio, tornando-o mais suscetível á corrosão.

Para entender o mecanismo do filme passivador que se forma sobre a superfície do zircônio, em solução de ácido sulfúrico 53% e em temperatura de 80°C, foi realizado um ensaio sequencial (3 vezes) em uma amostra nova e comparado com uma amostra usada. Foi possível observar em trabalhos anteriores (8) que a I_{cor} da amostra nova diminui quanto mais ensaios são efetuados sobre a mesma área da peça, aproximando-se do comportamento da amostra usada, podendo então supor que o ácido sulfúrico nestas condições tende a formar uma película inerte sobre o óxido de zircônio já existente na peça (óxido este, naturalmente formado sobre o zircônio em contato com o oxigênio), não interferindo nas propriedades protetivas do mesmo.

Este mesmo ensaio foi realizado para a solução de ácido nítrico 53%, na temperatura de 80°C, em amostras novas e usadas (8). Foi possível notar que a I_{cor} permanece igual quanto mais ensaios foram realizados sobre a mesma área, aproximando-se do comportamento da amostra usada, podendo supor que nestas condições também forma-se uma película protetora sobre o óxido de zircônio já existente sobre o substrato de zircônio, não interferindo nas propriedades protetivas.

Para a mistura destes ácidos foi realizado o mesmo ensaio (8), com as mesmas condições. A mistura utilizada foi de aproximadamente 1% de ácido nítrico (53%) em ácido sulfúrico (53%). Pode-se notar que o comportamento das curvas foi semelhante, não apresentando diferença nas I_{cor} (tanto para as amostras novas quanto para as amostras usadas, podendo indicar que esta mistura de ácidos não influencia na corrosão).

Por outro lado, de acordo com a bibliografia (7) a mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico, provoca a dissolução do filme de óxido de zircônio. Esse filme de óxido de zircônio é conhecido como um filme aderente e com propriedades de “self-healing” ao ar, e que em contato com a mistura de ácidos, à temperaturas elevadas, faz com que este filme se rompa, (13), ou torne-se poroso.

Conforme *Kajimura* (13) existem três fenômenos que ocorrem na superfície do filme de óxido de zircônio: formação de um óxido de zircônio estável e fino, denso e sem defeitos, a dissolução

anódica será mínima e não ocorrerá corrosão através do filme passivo; rompimento e/ou defeitos no filme tornando-o poroso; e aumento significativo da porosidade do filme de óxido de zircônio, devido provavelmente a falhas mecânicas acelerando a dissolução anódica do zircônio.

Para avaliar essa porosidade do filme de óxido de zircônio, foram feitas análises de MEV nas amostras nova e usada, e como mostra a Figura 1 (8), a amostra usada (onde já passou grande quantidade de ácido sulfúrico e ácido nítrico) apresenta uma superfície muito porosa, corroborando com a bibliografia mencionada.

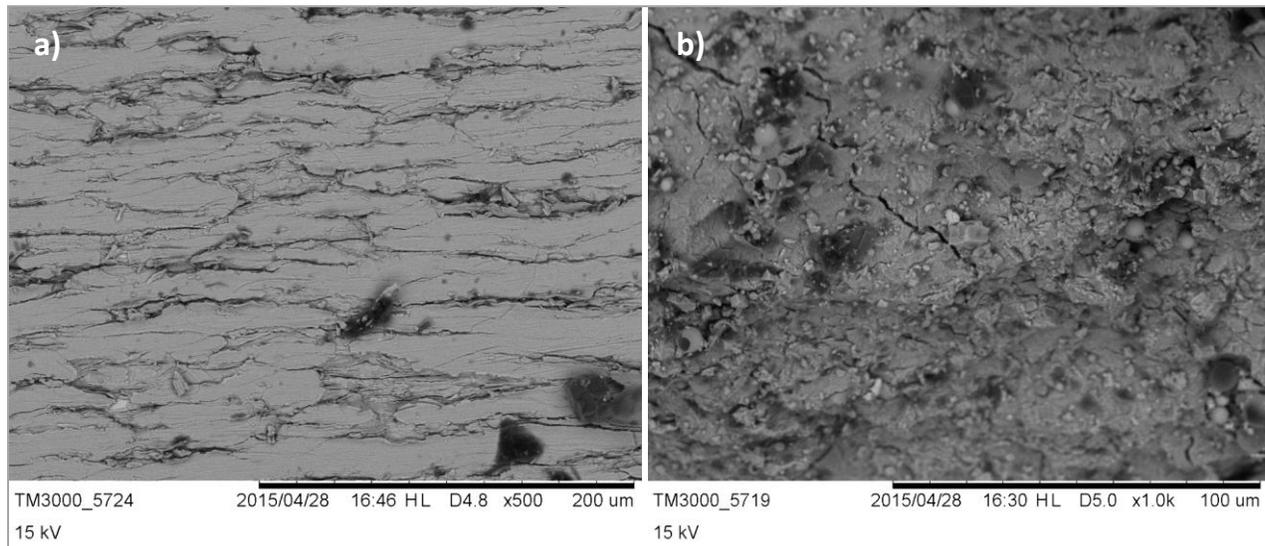


Figura 1 - MEV das amostras (a) nova e (b) usada (8).

Mas como *Nishio* (7) menciona, há uma concentração ótima de ácido nítrico que não prejudica o filme de óxido de zircônio. Em seu estudo, ele varia a concentração de ácido nítrico 61% na mistura com ácido sulfúrico 96%, concluindo que adicionando menores volumes de ácido nítrico na mistura, provoca a dissolução do zircônio. Foi feito então um ensaio potenciodinâmico em amostras novas e temperatura de 80°C, na mistura dos ácidos: sulfúrico 53% e variando o volume de ácido nítrico (53%) na mistura. As concentrações de ácido nítrico na mistura foram: 0,5%, 1% (aproximadamente o utilizado na empresa) e 2%.

Na Figura 2 (8), pode-se observar que a maior I_{cor} (mais prejudicial) é a da concentração de 1% de ácido nítrico na mistura de ácidos, seguida da concentração de 2% e posterior concentração de 0,5%. Podemos supor então, que a concentração utilizada pela empresa pode estar influenciando negativamente na possível corrosão no filme de óxido de zircônio.

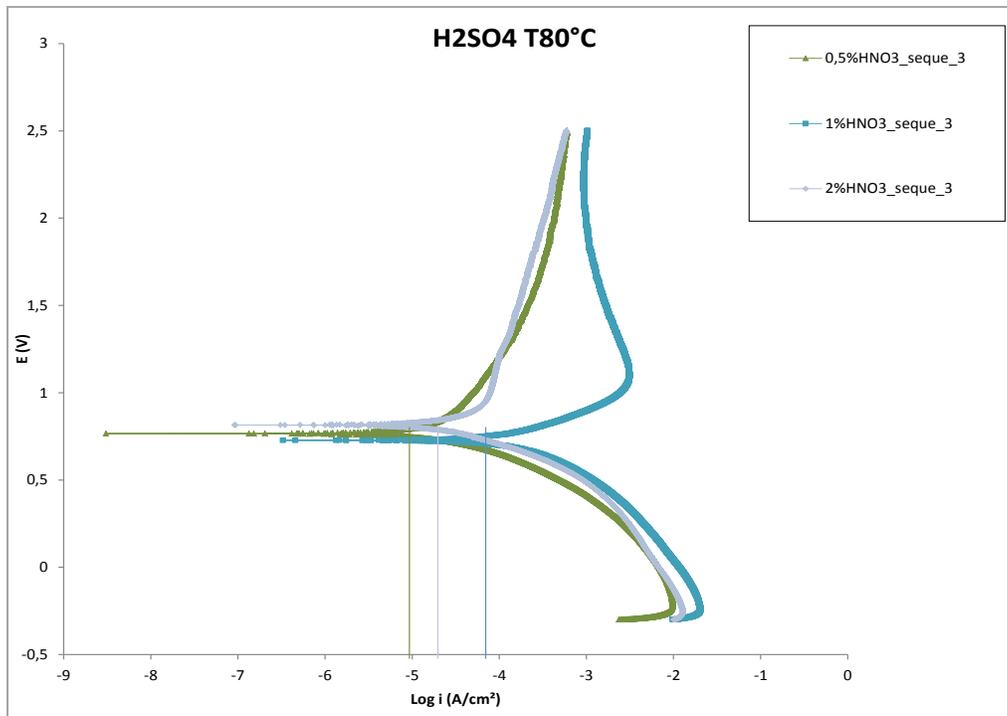


Figura 2 - Polarização potenciodinâmica variando a concentração de ácido nítrico (0,5%, 1% e 2%) na mistura de ácidos, a 80°C em amostras de zircônio novas (8).

Influência dos íons de Fe no filme passivo

Uma análise química da concentração e presença de metais no ácido sulfúrico confirmou que a concentração de ferro sempre aumenta com o tempo de uso do ácido sulfúrico. Quando é trocado o inventário essa quantidade de ferro decai, conforme pode ser visualizado na Figura 3.

		Fe	Cu	Si	Cr	Ni	Mn	Zn	Ca	Al
29-mar-11	F-2320	21,40	1,59	n.d.	42,30	41,80	2,26	0,66	12,80	3,44
9-mai-11	F-2320	19,20	0,62	0,79	16,30	16,00	0,90	0,59	10,20	1,26
27-jul-11	F-2320	10,20	0,17	0,279	21,80	23,60	0,00	0,89	2,72	N.A
23-ago-11	F-2320	38,20	0,25	0,444	4,33	3,88	0,57	0,02	11,50	4,66
23-ago-11	H2SO4 98%	12,8	0,028	0,23	1,80	0,94	0,194	0	4,3	0,203
3-out-11	F-2320	26,2	0,732	0	18,30	17,3	1,34	0,253	19,5	8,23
16-nov-11	F-2320	17,90	1,34	0	27,40	25,00	1,58	0,288	23,40	13,80
4-fev-12	F-2320	16,50	0,79	0	9,23	10,10	0,79	0,298	12,40	9,43
24-fev-12	F-2320	15,10	0,57	ND	14,10	13,80	0,97	0,060	6,73	6,10
25-abr-12	F-2320	16,90	1,42	ND	30,20	30,40	1,49	0,250	7,83	9,46
26-jul-12	F-2320	26,40	1,08	0,079	NA	17,10	1,22	0,250	19,60	2,51
28-set-12	F-2320	8,21	1,88	nd	23,30	23,70	1,42	0,370	22,60	4,86
26-nov-12	H2SO4 98%	11,00	ND	nd	1,45	0,61	0,17	ND	4,49	0,20
5-fev-13	F-2320	20,50	1,14	0,529	24,90	25,80	1,66	0,220	21,80	12,50
1-mar-13	F-2320	13,00	1,66	0,519	28,90	31,70	1,81	0,240	21,60	15,10
12-mai-13	H2SO4 98%	18,40	0,02	0,79	2,06	0,77	0,26	0,049	4,32	0,35
14-jun-13	F-2320	11,00	0,23	0,786	2,31	1,71	0,27	0,019	7,46	1,10
17-set-13	F-2320	7,20	0,19	0,642	16,30	15,00	1,04	0,389	27,50	5,15
19-dez-13	F-2320	10,90	1,12	0	16,80	15,30	1,02	0,514	14,30	4,09
19-dez-13	F-453	11,70	1,26	0	17,80	17,20	1,06	0,545	15,60	4,47
16-jan-14	F-2320	41,14	2,72	0	43,00	40,60	2,31	1,160	34,80	17,90
6-abr-14	F-2320	14,8	8,14	0	0,30	0,51	1,29	98,300	21,30	9,70
6-abr-14	H2SO4 98%	15,70	0,11	0	3,20	1,93	0,58	0,415	1,60	0,00

Figura 3 - Análise química de metais presente no ácido sulfúrico (fornecida pela empresa).

Um ensaio preliminar foi realizado para avaliar o poder oxidante da mistura de ácidos. Uma amostra de uma peça de zircônio, já usada, foi colocada em imersão na mistura de ácidos, em temperatura ambiente. Esta amostra permaneceu por 6 semanas em imersão e então foram feitas imagens de microscopia ótica, com aumento de 200x e 400x, como mostra a Figura 4. Foi encontrada uma pequena mancha avermelhada na amostra, indicando uma possível corrosão. Mais três semanas em imersão (totalizando 9 semanas em imersão) e foram refeitas as imagens de microscopia ótica, e pode-se observar que a mancha avermelhada tinha aumentado de tamanho. Foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de EDS (Figura 5) para verificar qualitativamente que elementos estavam presentes sobre a área imersa na solução de mistura de ácidos.

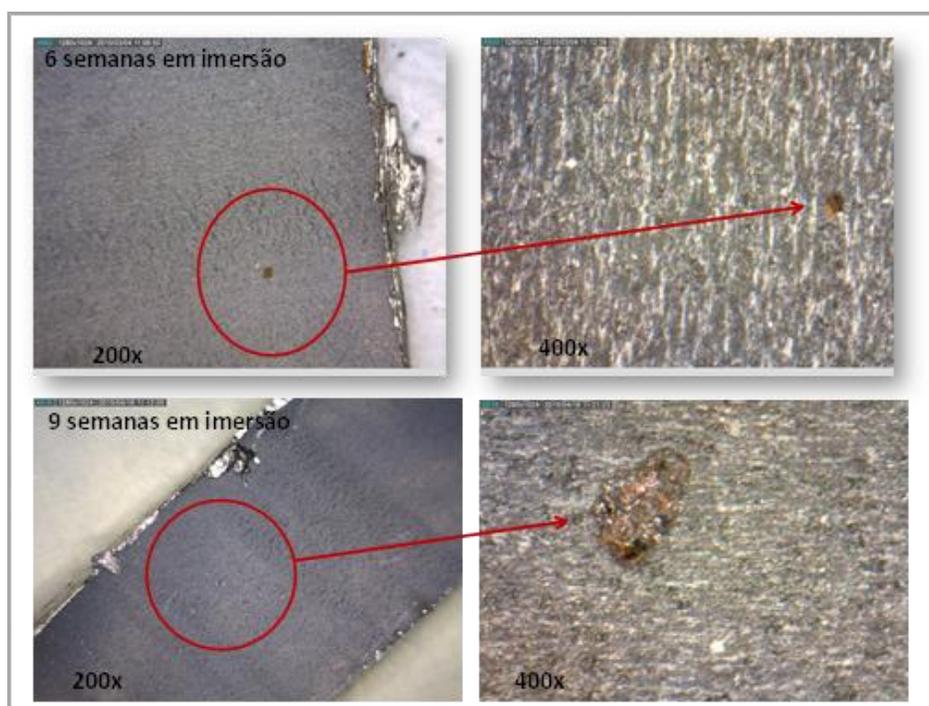


Figura 4 - Microscopia ótica após o ensaio imersão em solução de mistura de ácidos após 6 semanas e após 9 semanas, com aumentos de 200x e 400x para uma peça usada de zircônio.

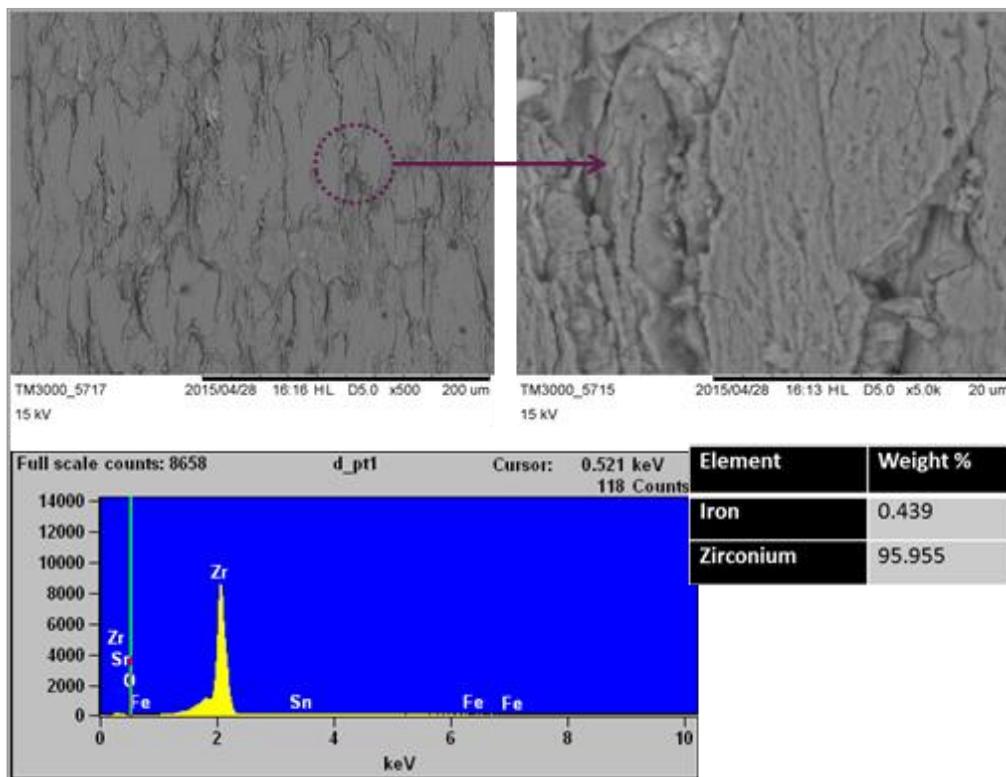


Figura 5 - Micrografia obtida por microscópio eletrônico MEV e espectros de EDS para a região demarcada na micrografia da amostra de zircônio usada e que permaneceu em imersão por 9 semanas em solução de mistura de ácidos.

Nas micrografias da Figura 5 é possível observar o aspecto superficial do zircônio usado depois do fim do ensaio. A análise de EDS, detectou a presença de zircônio, mas também a presença de ferro, em concentração alta, podendo ser associada aquela mancha avermelhada da microscopia ótica. Já na Figura 6, é mostrado o aspecto superficial do zircônio (peça nova). Através do EDS realizada em dois pontos é detectada a presença de zircônio puro, como esperado. Podemos notar também a presença de ferro, em baixíssima concentração como era esperado estando de acordo com o relatório enviada pelo fabricante.

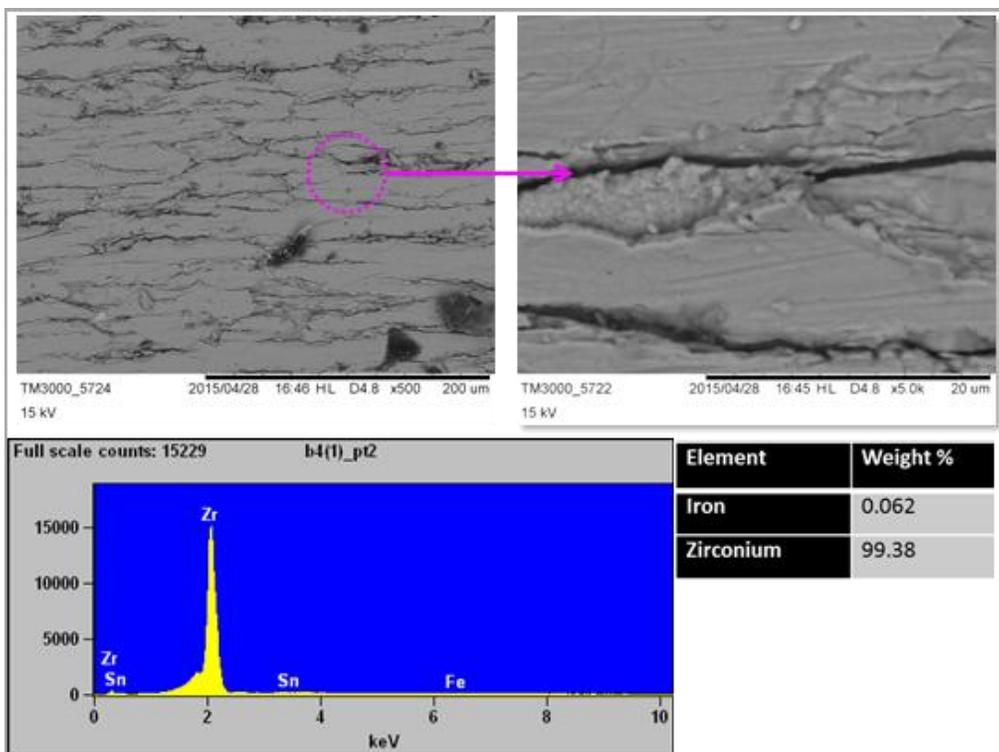


Figura 6 - Micrografia obtida por microscópio eletrônico MEV e espectros de EDS para a região demarcada na micrografia da amostra de zircônio nova.

Foi analisada a “borra” que se forma no decorrer do processo e obstrui os tubos do trocador de calor. Através da espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), como pode ser observado na Figura 7, foi possível detectar a presença de muitos elementos químicos, principalmente o ferro, em elevada concentração. Este, por sua vez, não está só presente no ácido sulfúrico, mas também na tubulação externa ao trocador e é arrastado para dentro do trocador de calor, possibilitando uma contaminação no óxido de zircônio existente nos tubos.

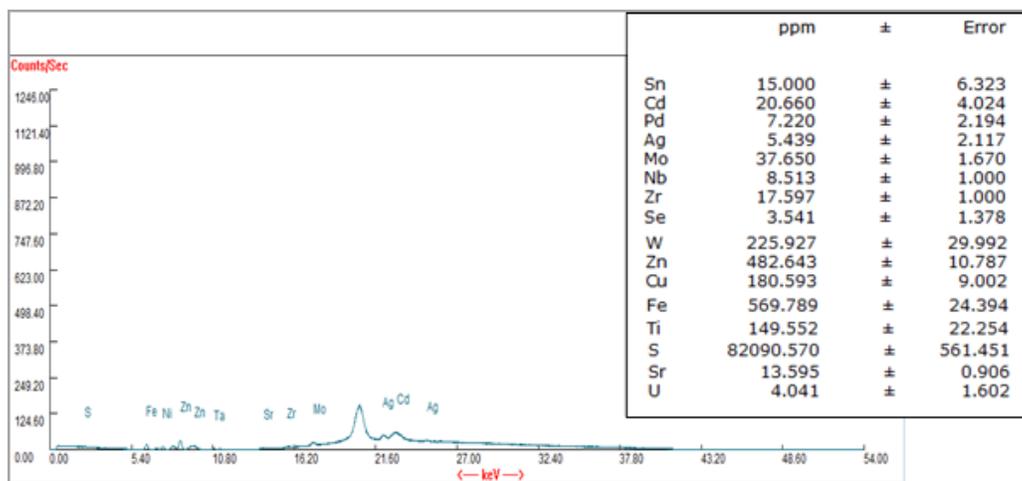


Figura 7 - Análise de espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX), para a amostra da “borra escura”.

Para avaliar a influência deste íon (Fe^{+3}) em baixas concentrações de ácido nítrico na mistura de ácidos, foi feito um ensaio potenciodinâmico sequencial (4 vezes) em amostras novas em

temperatura de aproximadamente 80°C na mistura dos ácidos: sulfúrico 53% e variando o volume de ácido nítrico (53%) na mistura. As concentrações de ácido nítrico na mistura foram: 0,5%, 1% (aproximadamente o utilizado na empresa) e 2%, e a presença de aproximadamente 40 ppm de íons de ferro (conforme análise química de metais fornecido pela empresa).

O ensaio sequencial durou um tempo total de 2h (para cada peça em diferente concentração de ácido). O comportamento das correntes de corrosão das diferentes concentrações de ácido nítrico na mistura e a presença de íons de ferro, com o passar dos ensaios sequenciais, pode ser observado no gráfico da Figura 8, que correlaciona as correntes de corrosão com o ensaio sequencial realizado.

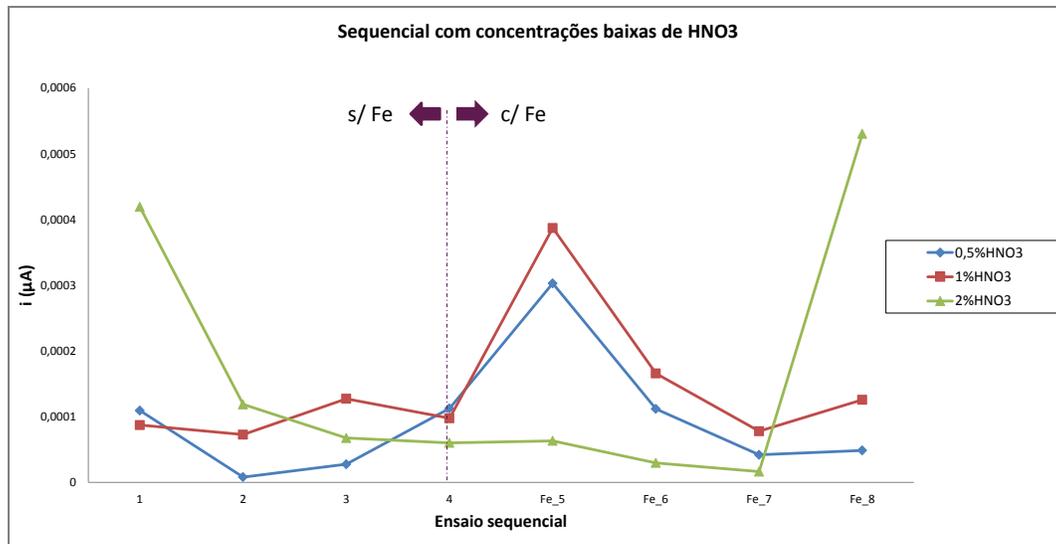


Figura 8 - Variação de concentrações de ácido nítrico (0,5%, 1% e 2%) na mistura de ácidos, a 80°C na presença de íons de ferro em amostras de zircônio novas.

Pode-se notar que a corrente de corrosão da concentração de 0,5% de ácido nítrico na mistura (linha azul) diminui enquanto o ensaio era realizado. Após três vezes ensaiada a mesma área da peça (simulando a passagem contínua da mistura de ácidos em temperatura elevada nos tubos de zircônio dentro de um trocador de calor), esta corrente de corrosão aumenta, e com a adição de íons de ferro esta aumenta ainda mais, e após seis vezes ensaiada esta corrente de corrosão diminui e se estabiliza na metade do valor da corrente de corrosão inicial. O mesmo comportamento pode ser visualizado para a concentração de 1% (linha vermelha). Para a concentração de 2% (linha verde) a corrente de corrosão inicial era a mais alta de todas, e com o passar dos ensaios essa diminui e se estabiliza, não sendo sensível à presença de íons ferro. Pode-se concluir então, que para baixas concentrações de ácido nítrico na mistura de ácidos, o filme de óxido de zircônio tende a tornar-se poroso, e na presença de íons de ferro o problema se agrava, visto que este íon tende a migrar para dentro do poro, causando um par galvânico e finalizando com uma corrosão acelerada localizada, provocando o pite. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa (14).

A Figura 9 apresenta a imagem de microscopia ótica para a amostra de zircônio usada com um furo passante, nos aumentos de 200x e 400x. Já na Figura 10 é mostrado o aspecto superficial

desta mesma peça (MEV). Através do EDS realizada em dois pontos é detectada a presença de zircônio puro, como era esperado. Podemos notar também a presença de ferro, em uma concentração bem elevada em comparação à amostra nova, como era esperado também, pois este elemento químico está presente em toda a tubulação da empresa, inclusive no próprio ácido sulfúrico.

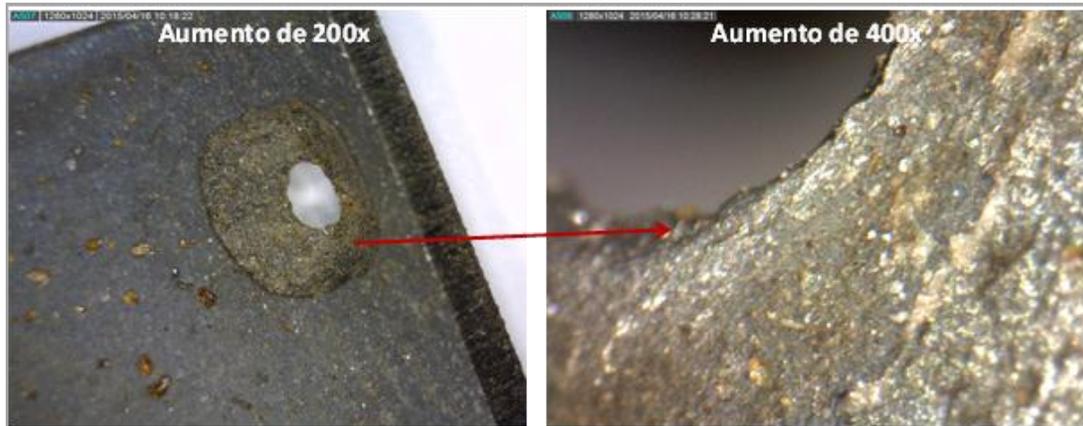


Figura 9 - Microscopia ótica para a amostra de zircônio usada com furo passante.

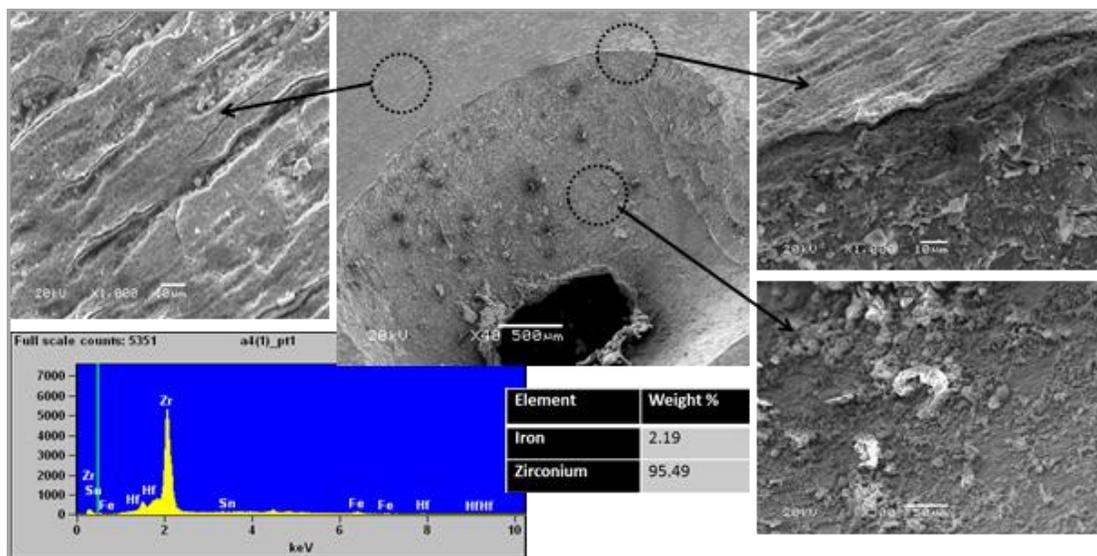


Figura 10 - Micrografia obtida por microscópio eletrônico MEV e espectros de EDS para a região demarcada na micrografia da amostra de zircônio usada com furo passante.

Conclusões

Com os ensaios realizados, pode-se concluir que a concentração abaixo de 1% de ácido nítrico na mistura de ácidos, na hora de limpar os tubos entupidos pela borra escura, afeta o filme de óxido de zircônio presente no substrato.

A presença de íons de ferro nos tubos de zircônio, provenientes do ácido sulfúrico e da borra escura, aceleram a deterioração destes tubos, diminuindo a vida útil dos mesmos, pois essa mistura de ácidos (sulfúrico e nítrico em pequenas concentrações na mistura) torna o filme óxido

de zircônio mais poroso, propiciando a migração do ferro para dentro deste poro, iniciando uma corrosão por pite.

Referências Bibliográficas

- (1) Dean Gambale, **Heat Exchangers for hot Acids: Material selection.** www.che.com, July 2011.
- (2) FARID MALIK, The pitting corrosion of zirconium and zirconium-niobium alloys in sulphate solutions containing chlorides at 300-373 K. **Surface and Coatings Technology**, 43/44 (1990) 511—520
- (3) R. PRIYA, C. MALLIKA, U. KAMACHI MULALI, Wear and tribocorrosion behavior of 304L SS, Zr-702, Zircaloy-4 and Ti-grade2. **Wear** 310 (2014) 90-100.
- (4) J. H. SCHEMEL, **ASTM Manual on Zirconium and Hafnium**, Edition 2015.
- (5) RICHARD C. SUTHERLIN, Zirconium and Zirconium Alloys for Use in Sulfuric acid Applications. **ACHEMA** 2003, Frankfurt, Germany.
- (6) Steve Sparkowich, **Acid Recovery Systems: Ten tips for preventing corrosion on zirconium heat exchangers and other metallic components.** www.metalsinishing.com, 2015.
- (7) SHIGERU NISHIO, Dissolution of Zr in a mixture of H₂SO₄ and HNO₃. **Corrosion Science** 65 (2012) 567–570.
- (8) J. Costa, J. Zoppas Ferreira, V. Guidobbono, Influência da concentração de ácido nítrico na mistura de H₂SO₄ e HNO₃ em um trocador de calor de zircônio 702. *ABM - Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. In Press.*
- (9) SKOOG, D. LEARY, J.. Principles of instrumental analysis. 4th Ed. Saunders College Publisher, 1992.
- (10) G. CHATAINIER, J. A. PETIT and F. DABOSI. Cathodic behavior of zirconium and its alloys in concentrated hot sulphuric media. **Corrosion Science**, Vol. 18, pp. 961 to 970.
- (11) HIROO NAGANO, HARUHIKO KAJIMURA, KAZUO YAMANAKA. Corrosion resistance of zirconium and zirconium-titanium alloy in hot nitric acid. **Materials Science and Engineering A198** (1995) 127-134.
- (12) H. NAGANO and H. KAJIMURA. The stress corrosion cracking performance of pure zirconium and zirconium alloys in highly oxidizing nitric acid. **Corrosion Science**, Vol. 38, No. 5, pp. 781-791, 1996.
- (13) H. KAJIMURA and H. NAGANO. Passivity and its breakdown on zirconium in high temperature nitric acid. **Corrosion Science**, Vol. 3 I, pp. 261-266, 1990.
- (14) GENTIL, VICENTE. **Corrosão.** s.l. : LTC, 2003.