

DOIS CASOS DE CORROSÃO DE LATÕES ⁽¹⁾

GUNTER JOSEPH ⁽²⁾

JUAN FIGUEROA ⁽³⁾

A) Corrosão de tubos de condensador, refrigerados com água do mar.

RESUMO

O exame dos tubos de Latão Almirantado de um condensador refrigerado com água do mar e com velocidade de circulação de 2,52 m/seg, depois de 10 meses de uso, revelou profundas escavações e ocasionais perfurações na parte superior deles. O estudo efetuado revela que as características destas escavações correspondem a um caso de corrosão por erosão líquida (impingement). Neste caso, apresentou-se a particularidade de que, no fundo das escavações, encontram-se grandes deformações. Descartando o efeito de concentração de fadiga pela solicitação estática, tais deformações podem relacionar-se com u'a ação de cavitação. Discute-se também, brevemente, a relação entre as propriedades físicas e químicas dos materiais em questão e a violência com que, neste caso, se apresentou o fenômeno.

1. INTRODUÇÃO

A figura 1 mostra o estado em que ficou o interior de um tubo de condensador de Latão-Almirantado, aplicado ao caso presente, depois de 10 meses de uso. Êste tubo estava instalado em posição horizontal. A vista "a" mostra a metade superior do tubo em um setor próximo à sua entrada, enquanto que a "b" corresponde a um setor central da mesma. A região mais escura corresponde, em cada caso, a escavações profundas

-
- (1) Contribuição Técnica n.º 415. Apresentada na Comissão «B» do XV Congresso Anual da ABM; São Paulo, julho de 1960. Original em castelhano; versão pela Secretaria. As notas taquigráficas dos debates, feitos em castelhano, resultaram muito truncadas.
 - (2) Membro da ABM; do Laboratório de Metais do «Instituto de Investigaciones y Ensaos de Materiales» da Universidade do Chile.
 - (3) Membro da ABM; do Laboratório de Metais do «Instituto de Investigaciones y Ensaos de Materiales» da Universidade do Chile.

na parede do tubo, as quais, em alguns pontos, chegaram a atravessá-la por completo. Estas escavações estão recobertas por uma fina película avermelhada-parda, que está constituída por óxido de cobre. A zona de côr cinzento-claro, tem uma película de côr verde, e as manchas brancas, uma côr bronzeadada opaca e superfície rugosa. A vista "c", de outra parte, corresponde ao aspecto interior de uma metade inferior de tubo corroído. Nela estão praticamente ausentes as manchas escuras, sinal de escavação profunda.

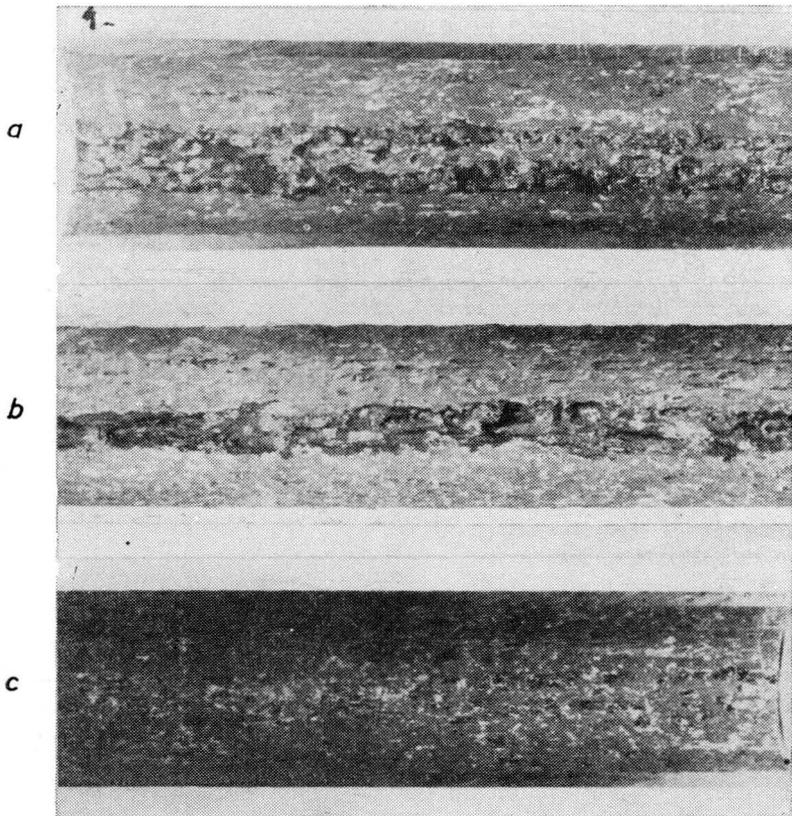


Fig. 1 — Vistas interiores do tubo corroído.

A localização dos tubos deteriorados no condensador é mostrada na figura 2, que apresenta um corte transversal do mesmo. Formam eles parte de uma substituição total dos 1.848 tubos

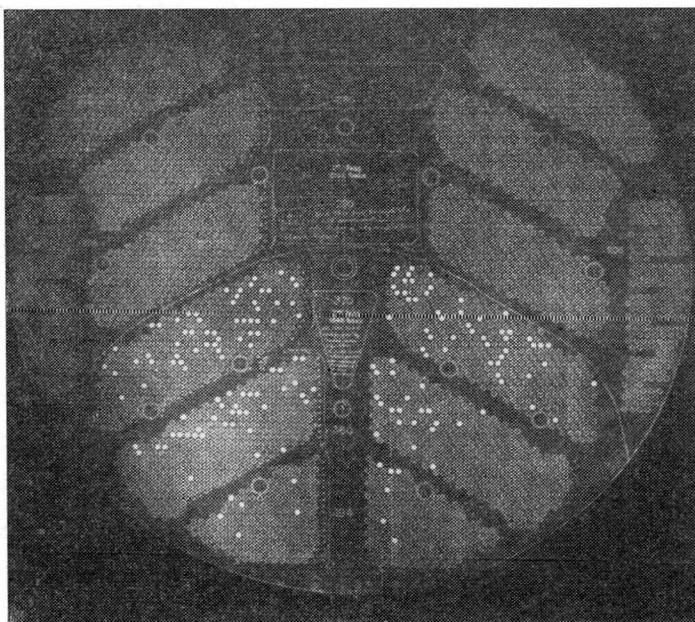


Fig. 2 — Corte transversal do condensador, mostrando a localização dos tubos deteriorados, assinalados com círculos cheios.

do segundo passo, e correspondem aos círculos cheios. Vê-se que as falhas são mais abundantes na parte superior do passo, setor em que a temperatura é a maior.

O meio refrigerante do condensador (água do mar) tinha uma velocidade linear de circulação de 2,52 m/seg.

2. TRABALHOS DE LABORATÓRIO

Os materiais foram analisados quimicamente e realizaram-se estudos macroscópicos, microscópicos e medições de microdureza.

a) *Análise química dos tubos de latão e do meio refrigerante* — A tabela I indica a composição química dos tubos de Latão-Almirantado corroídos. Observa-se que a corrosão não alterou os valores da concentração de cobre que, para este material, fixa a norma ASTM B 251-58T¹.

TABELA I

Composição química, em %, dos tubos de latão corroídos e de latões recomendados pela especificação ASTM B 251-58T

	Tubos corroídos	Latão almirantado normalizado			
		Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
Cobre	71,23	70-73	70-73	70-73	70-73
Estanho	1,01	0,9-1,2	0,9-1,2	0,9-1,2	0,9-1,2
Zinco	resto	resto	resto	resto	resto
Antimônio	—	—	—	0,02-0,10	—
Fósforo	0,036	—	—	—	0,02-0,10
Arsênico	—	—	0,02-0,10	—	—

As características do refrigerante* estão indicados na tabela II.

TABELA II

Características do meio refrigerante (água do mar)

Pêso específico	1,0252	
pH	8,5	
Cloretos		19.000 ppm
Cálcio		336 ppm
Magnésio		1.327 ppm
Silício		12.400 ppm
Sólidos		10.000 ppm
Total de sólidos em suspensão (com algas e pequenos peixes)		40.280 ppm

b) *Estudo macroscópico* — A figura 3 mostra o interior de um tubo, depois de uma limpeza com HCl diluído, a quente, com 4 diâmetros de aumento original. A vista "a" refere-se a uma zona de corrosão profunda; mostra, claramente, escavações

(*) Análise química feita nos laboratórios da Chile Exploration Co.

de forma alongada, como gotas, e outras em forma de ferraduras, abertas tôdas para o mesmo lado, na direção do lado estreito das gotas. A vista "b" corresponde a uma zona adjacente à de corrosão máxima e, praticamente, apresenta só escavações em forma de ferradura, além de sulcos longitudinais, num fundo rugoso. A última característica pode também ser apreciada na metade inferior do tubo (vista 2 "c"). Nela, não se vêm escavações em forma de gôta nem escavações em forma de ferradura.

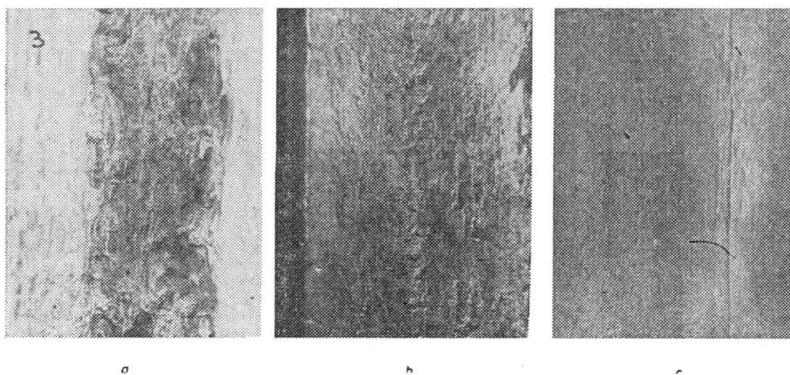


Fig. 3 — Macrografias do interior de um tubo de latão corroído, após limpeza com HCl; aumento original 4 ×.

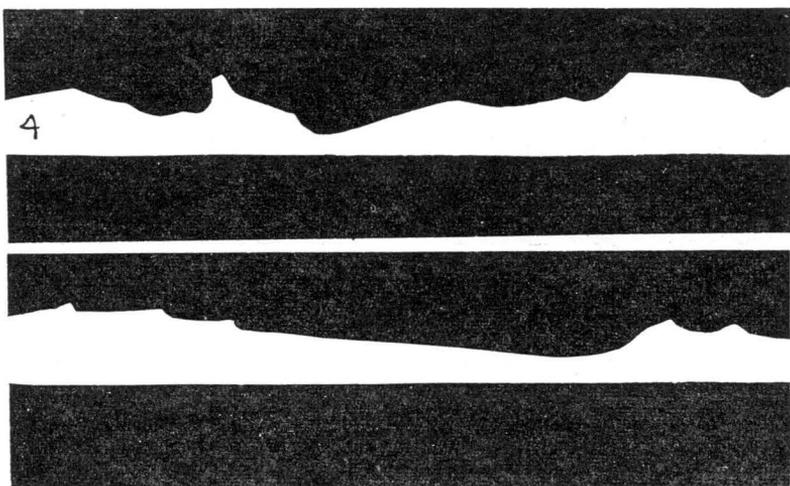


Fig. 4 — Cortes transversais da região de máxima corrosão, originalmente fotografados com 7 aumentos.

Na figura 4 mostram-se dois cortes transversais da região de corrosão máxima, originalmente fotografados com 7 aumentos. Observa-se que, neste caso, as zonas de corrosão profunda não apresentam uma rota tão clara como nas vistas anteriores. Isto se atribui a uma superposição de várias formas de escavação.

c) *Estudo microscópico* — Uma vista micrográfica de um corte transversal de um tubo, na zona de corrosão profunda, é apresentada na figura 5 (aumento original 1.000 diâmetros; ataque: soluções de NH_4OH e H_2O_2 e de FeCl_3). Nela é possível apreciar o pequeno tamanho de grão do material do tubo e a perda de resolução no bordo, que se atribuiu à deformação do material nesta zona.

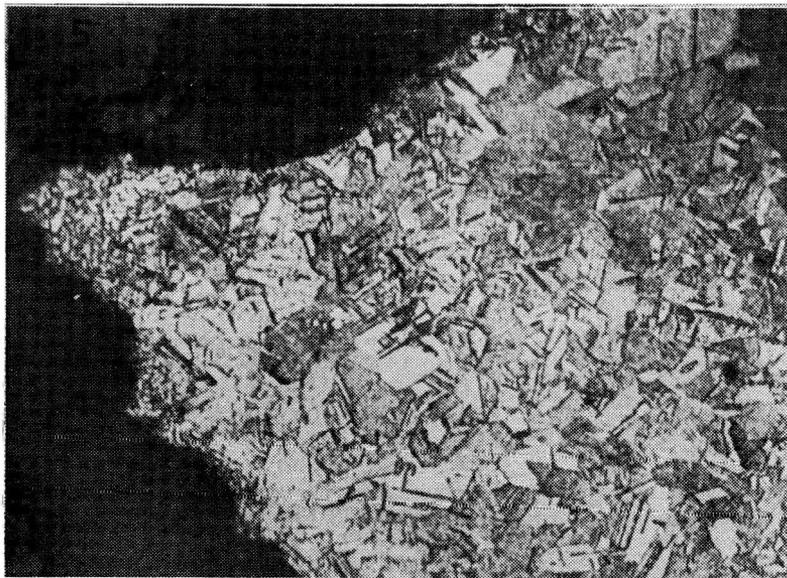


Fig. 5 — Micrografia de um corte transversal na zona de corrosão profunda; ataque com soluções de NH_4OH e H_2O_2 e FeCl_3 ; aumento original de 1.000 \times .

Para comprovar a deformação plástica do material subjacente à escavação, submeteu-se um pedaço de tubo a uma prova de cristalização, cujos resultados aparecem na figura 6. O aumento original foi de duzentos diâmetros, e o tratamento a que se alude: 1 hora/600°C/forno. Observa-se que tôda a amostra recristalizou-se, porém, o tamanho de grão, que bordea as

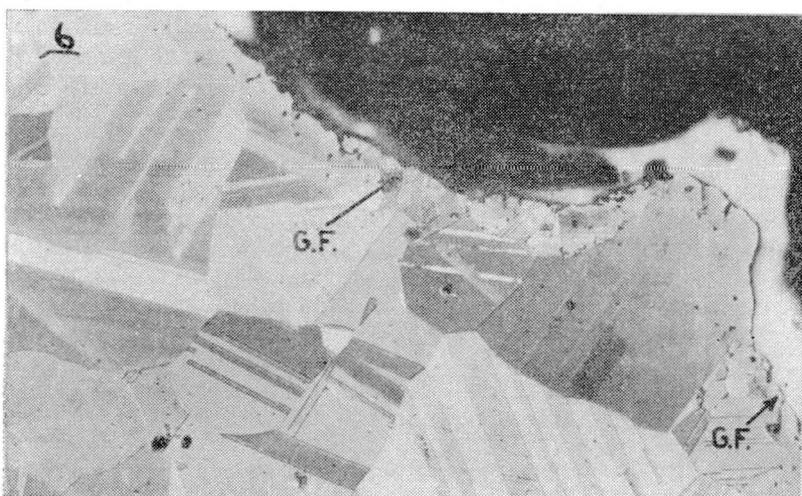


Figura 6 — Prova de recristalização; aquecimento durante uma hora a 600°C em forno; aumento original de 200 ×. Granulação fina, assinalada por «G.F.», nos bordos das escavações.



Fig. 7 — Corte transversal da metade inferior do tubo, com aumento original de 1.000 ×.

escavações, é apreciavelmente menor que o do resto. (Êstes grãos pequenos foram assinalados na figura com as letras G.F.). Tal circunstância permite supor que esta zona haja tido uma deformação maior.

A figura 7 mostra, com um aumento original de 1.000 diâmetros, um corte transversal da metade inferior do tubo. Observa-se que, neste caso, não varia a forma dos grãos no bordo, o que, não obstante, apresenta-se irregular por um efeito de desgaste. Êste desgaste, ao que parece, não se relaciona, preferentemente, com os bordos ou centros de grãos.

d) *Medidas de microdureza* — As medidas de microdureza, na secção transversal de um tubo corroído, deram os seguintes valores Vickers, com carga de 100 g:

HV₁₀₀: 118 kg/mm² — na região situada imediatamente debaixo de uma escavação; e

HV₁₀₀: 102 kg/mm² — no resto da secção transversal.

O valor médio da microdureza do tubo recristalizado a 600°C foi de HV₁₀₀ = 78,5 kg/mm², sem diferença apreciável no bordo.

e) *Discussão* — Por comparação com as observações de E. R. Copson² e T. Howard Rogers³, pode-se afirmar que as macrografias que se apresentam nas figuras 3 e 4 correspondem as macrografias que se apresentam nas figuras 3 e 4 correspondem, no fundamental, a um caso de erosão-corrosão pela ação de um jato de líquido (em inglês: *impingement*). O mecanismo desta erosão-corrosão³ consistiria, em sua primeira fase, na ruptura local do filme protetor natural do tubo por uma ação de arrasto. As áreas nuas resultantes têm caráter anódico com respeito ao resto da superfície, o que origina a ação corrosiva, segunda fase do processo. A velocidade de escavação da parede do tubo, em tais zonas anódicas, pode ser muito alta, porque o jato de água, ao arrastar os produtos de corrosão, depolariza essas zonas, ao mesmo tempo que, com um abundante suprimento de oxigênio dissolvido, depolariza as áreas catódicas circundantes. Tal ação é mais enérgica em água do mar do que em água doce; intensifica-se pela presença de borbulhas de ar e sólidos em suspensão, assim como pela ação da temperatura, fatores que atuaram no caso presente.

A velocidade mínima a que o efeito de "*impingement*" pode fazer-se sensível (segundo Uhlig⁴) é de 1,22 m/seg, encontrando-se já a velocidade de 2,52 m/seg na região de compor-

tamento geral de regular a deficiente, segundo o mesmo autor. Houve, neste caso, deformação da superfície metálica na região subjacente à capa escavada, como se comprova, em forma triplíce, pela microestrutura, a microdureza e o ensaio de recristalização. Tal deformação é atribuída a uma ação de cavitação ou ataque por impulsos, que resulta de fluxos turbulentos, especialmente em águas quentes, por efeito de flutuações de pressão, que dão lugar ao nascimento e à estrangulação de bôlhas de vapor.

A ação química viu-se favorecida, de acôrdo com os trabalhos de Pietro Lombardi⁵, pelo grau de deformação do tubo de latão (comprovado no estudo micrográfico) e seu conteúdo de fósforo.

O estriado longitudinal parece indicar um efeito adicional de erosão produzido pelo material sólido arrastado que o refrigerante contém em suspensão.

3. CONCLUSÕES

- a) A corrosão sofrida pelos tubos de latão instalados, por dez meses, em um condensador refrigerado com água do mar, teve lugar, no fundamental, por erosão líquida (*impingement*).
- b) O "*impingement*" estêve acompanhado de deformação plástica no fundo das escavações, atribuídas à cavitação.
- c) Êste efeito estêve superposto a uma corrosão química generalizada e erosão mecânica.
- d) Os fatores que favoreceram a corrosão foram a falta de recristalização dos tubos, seu conteúdo de fósforo, a índole do refrigerante, sua velocidade, sua temperatura e os sólidos que o refrigerante arrasta.

B) Corrosão de uma rótula de latão no chupador de uma bomba de poço profundo.

RESUMO

Ao estudar uma rótula de latão, usada durante 20 meses como filtro no chupador de uma bomba de poço profundo, com funcionamento intermitente, constatou-se que alguns elementos que a constituíam podiam ser facilmente quebrados com os dedos. Estuda-se, neste trabalho, a composição da água do poço e a dos elementos da rótula, os quais resultaram ser feitos de três tipos de latão diferentes. Foi possível demonstrar que aqueles elementos que podiam quebrar-se na forma descrita, eram de latão amarelo estrudado e haviam sofrido uma dezincificação completa, a do tipo de dezincificação por capas. Outros elementos de um tipo diferente de latão (como estanho, chumbo e bismuto) sofreram uma dezincificação do tipo de tarugo. As circunstâncias em que o fenômeno ocorreu concordam com as que a literatura assinala como favoráveis. Estima-se possível uma ação galvânica pela diversidade de ligas empregadas. A dureza da água do poço não foi suficiente para contrabalançar a ação dos outros fatores.

1. INTRODUÇÃO

O caso de corrosão, que se passa a descrever, ocorreu em uma rótula de latão, instalada como filtro no chupador de uma bomba de poço profundo. A rótula compunha-se de três tipos de elementos, que se designam, a seguir, respectivamente, por amostra A, amostra B e amostra C. (Tabela I)

TABELA I

Designação das amostras

Nome do elemento	Amostra
Anéis transversais retangulares	"A"
Elementos transversais triangulares	"B"
Barras verticais triangulares compostas	"C"

Depois de 20 meses de funcionamento, alguns elementos do tipo B podiam ser quebrados facilmente com os dedos, sem haver perdido, exteriormente, sua forma; houve, entretanto, elementos

do mesmo tipo que não se alteraram, e outros que perderam suas propriedades mecânicas apenas parcialmente. Durante o período de uso, a bomba havia funcionado diariamente, durante 8 horas, com vazão de 20 l/seg.

2. TRABALHOS DE LABORATÓRIO

Fizeram-se análises químicas da água e dos materiais da rótula e estudos micrográficos.

a) *Análises químicas* — A tabela II indica a composição da água do poço. Nela vê-se que a água do poço difere da água potável normal, para os fins que aqui nos preocupam, por ter um conteúdo de cloretos 10 vezes mais elevado⁴ e por ser dura.

TABELA II

Propriedades químicas da água do poço, em p.p.m.

pH	7,95	
Dureza total		575,0
Dureza cálcica		496,25
Dureza magnésica		78,75
Sulfatos		317,68
Cloretos		349,5
Sílica		9,6
Óxidos de ferro e alumínio		4,4
Óxido de cálcio		278,04
Óxido de magnésio		31,72

Na tabela II anotou-se a análise química da amostra A.

TABELA III

Composição da amostra «A», em %

Cobre	78,02
Zinco	16,20
Bismuto	2,42
Estanho	1,05
Chumbo	1,60
Ferro	0,48
Arsênico	0,07
Antimônio	0,06

Por sua parte, a análise da amostra B, em estado original, semicorroída e corroída, deu os resultados apresentados na tabela IV.

TABELA IV

Composição da amostra «B» em estado original, semicorroído e corroído, em %

	Estado original	Estado semi-corroído	Estado corroído
Cobre	66,12	77,21	94,80
Zinco	33,62	20,60	1,59
Chumbo	0,077	0,091	0,032
Ferro	0,013	0,009	0,029
Estanho	0,010	0,048	0,104
Arsênico	Traços	—	—
Insolúvel em ácidos .	—	0,155	0,711

Desta tabela depreende-se que alguns dêstes elementos experimentaram um franco enriquecimento em cobre.

A composição da amostra C está exposta na tabela V.

TABELA V

Composição da amostra «C», em %

Componente	Capa exterior (de espessura aprox. de 2 mm)	Capa interior (de espessura aprox. de 2 mm)
Cobre	84,71	99,87
Zinco	15,08	0,11
Ferro	0,011	0,004

b) *Estudo microscópico:*

AMOSTRA A: A figura 8 apresenta uma secção transversal da amostra A com um aumento original de 200 diâmetros, logo após ter sido atacada com solução clorídrica FeCl_3 . Descartando a zona cinzento-escura da esquina superior direita (que corresponde à resina em que se montou a amostra para seu estudo) observam-se duas zonas metálicas: uma zona cinzenta,

que se estende desde a esquerda e rodeia o centro, que corresponde a grãos de latão com zonas de segregação (mais claras) nos bordos; e uma zona branca, rodeada de manchas negras, em direção ao centro. Foi possível verificar, na observação,



Fig. 8 — Secção transversal da amostra «A», com aumento original de 200 \times , depois de ataque com solução clorídrica de FeCl_3 .

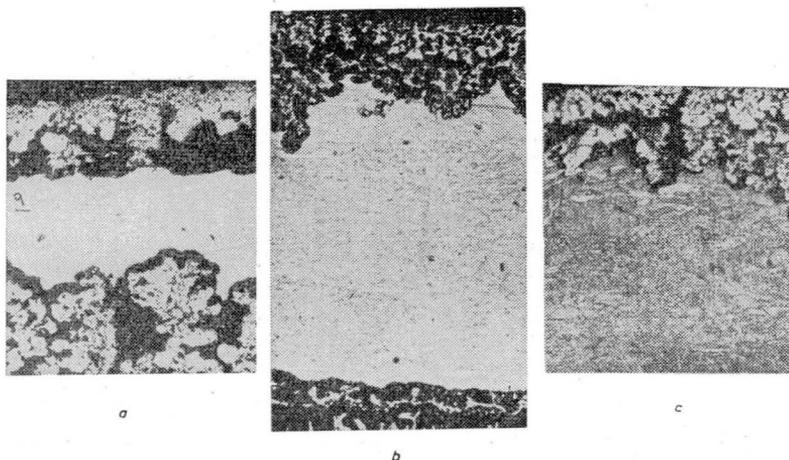


Fig. 9 — Elementos transversais triangulares; cortes longitudinais. Aumento original 50 \times .

que a fase branca corresponde a um depósito esponjoso de cobre e que as manchas correspondem a partes ôcas. Vê-se que a mancha de cobre progrediu preferentemente ao longo dos centros de grão de latão, em forma de um enxêrto que penetra na peça. Os bordos de grãos do latão apresentam pequenas ilhas alongadas, que correspondem, provavelmente, a uma fase chumbo-bismuto.

AMOSTRA B: Dois cortes longitudinais da amostra B sem atacar (vistas "a" e "b") e um atacado com solução clorídrica de cloreto férrico (vista "c"), apresentam-se na figura 9, com um aumento original de 50 diâmetros. A vista "a" mostra o aspecto de um elemento já quase totalmente corroído, enquanto "b" representa um caso em que a corrosão é mediana. As três vistas revelam na capa exterior uma morfologia notavelmente diferente do resto da amostra. Ao microscópio esta capa se apresenta com uma coloração rosada, pelo que se pode interpretá-la como um depósito esponjoso de cobre. A estrutura do latão, que é possível observar além na vista "c", revela que se trata de uma peça estrudada, que conserva parte da heterogeneidade do lingote.

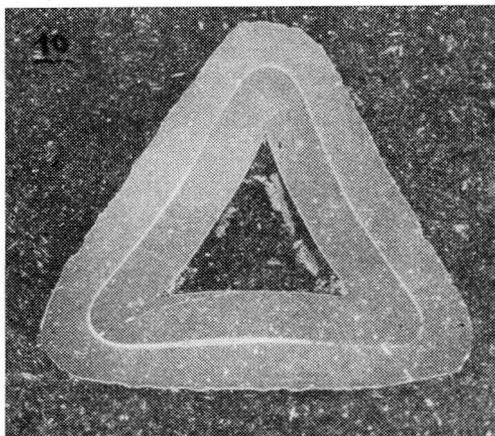


Fig. 10 — Corte transversal da amostra «C», com aumento original de 6 diâmetros e sem ataque. Essa amostra não sofreu nenhuma corrosão.

AMOSTRA C: A figura 10 apresenta um corte transversal da amostra C; $6\times$; sem ataque. Esta amostra não sofreu corrosão alguma. O triângulo exterior corresponde a uma coberta

de latão-vermelho, enquanto o interior, um pouco mais avermelhado, compõe-se de cobre. Comprovou-se microscôpicamente que a estrutura do latão-vermelho está perfeitamente recristalizada.

c) *Discussão* — As características de perda de resistência mecânica e substituição progressiva da estrutura de um latão por um depósito esponjoso de cobre, conservando-se exteriormente a forma primitiva das barras, correspondem a um caso de dezincificação^{4 e 5}.

Designa-se por dezincificação⁴ a uma corrosão seletiva que ocorre em algumas ligas cobre-zinco*, transformando-as em cobre puro esponjoso desprovido de resistência mecânica.

Quanto ao seu mecanismo, existem duas teorias. Uma supõe que o cobre esponjoso é um resíduo da dissolução da liga. A teoria antagonica pretende que, na liga, se dissolvem, tanto o zinco, como o cobre, reprecipitando-se este último.

H. Uhlig³ indica que a dezincificação é promovida pela presença de íons Cl^- e águas brancas. Este fenômeno tem sua máxima intensidade nas ligas alfa mais beta (55-64% Cu)⁶, sendo susceptíveis à dezincificação os latões monofásicos com mais de 15% de Zn. A presença de Pb favorece o fenômeno⁴; entretanto, o arsênico, o antimônio e o fósforo atuam como inibidores. São igualmente favoráveis as águas em repouso e as correntes elétricas⁴. No presente caso favoreceram o fenômeno todos os fatores mencionados, com exceção da dureza da água, que não pode fazer frente a eles. Com efeito:

- A rótula permaneceu em água em relativo repouso, mais das duas têrças partes do tempo;
- A água do poço continha cloretos em proporção 10 vêzes maior que a água potável;
- A amostra A contem chumbo e bismuto que, aparentemente, superaram a ação inibidora do arsênico e do antimônio também presentes;
- A amostra B tem uma estrutura estrudada heterogênea, por conservar ainda parte da heterogeneidade do lingote, e não contem inibidor; e
- Uma ação galvânica, proveniente da diferença de composição das ligas empregadas na construção da rótula, pode haver originado uma corrente elétrica que se superpôs aos anteriores fatores.

(*) Por extensão do têrmo, aplica-se também a um efeito parecido que se apresenta em outras ligas de cobre.

A dezincificação foi do tipo de dezincificação de tarugo (em inglês: "plug type") na amostra A, presumivelmente, em razão do seu elevado tamanho de grão e a evidente diferença de composição entre seus bordos e centros. Na amostra B, a dezincificação ocorreu por capas (em inglês: "layer-type), como se podia presumir pela fina mistura dos seus elementos estruturais heterogêneos.

3. CONCLUSÕES

- a) A corrosão sofrida pela rótula foi uma dezincificação. A dezincificação foi do tipo de tarugo na amostra A e do tipo de dezincificação por capas na amostra B.
- b) No fenômeno concorreram os seguintes fatores, que a literatura assinala como favoráveis à dezincificação:
 - A estrutura e composição das amostras A e B;
 - O conteúdo de íons Cl^- da água do poço (10 vezes maior que o da água potável);
 - O funcionamento intermitente da bomba; e
 - Uma possível ação galvânica pela heterogeneidade do material empregado na construção da rótula.

O único fator adverso foi o da dureza da água.
- c) A amostra C não sofreu alteração alguma.

BIBLIOGRAFIA

1. ASTM — *Standards 1958*. II Parte. Non Ferrous Metals.
2. AEME — *Handbook: Metals Engineering Desing*. Mc. Graw-Hill, 1953.
3. T. TOWARD ROGERS — *The Marine Corrosion Handbook*. Mc. Graw-Hill, 1960.
4. HERBERT H. UHLIG — *The Corrosion Handbook*. John Willey & Sons,
5. PIETRO LOMBARDI — *Studio teorico e sperimentale su alcuni fenomeni di dezincificazione negli ottoni*.
6. *The American Society for Metals — Metals Handbook*, 1948.