

CORROSÃO POR PITE EM CONDIÇÃO EROSIVA DA LIGA Cu10Ni-3Al-1,3Fe ENVELHECIDA A 550°C, EM 0,0001M Na₂S.9H₂O¹

Rodrigo César Nascimento Liberto²
 Rodrigo Magnabosco³
 Neusa Alonso-Falleiros⁴

Resumo

O presente trabalho avaliou o efeito do envelhecimento a 550°C sobre a corrosão por pite da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe, após ensaio de polarização em solução aquosa 0,0001M Na₂S.9H₂O em condição erosiva. As amostras foram solubilizadas a 900°C por 1 h, e envelhecidas a 550°C por até 1.032 h. A investigação foi realizada por polarização potenciodinâmica; o eletrólito era constituído de 0,0001M Na₂S.9H₂O mais 10% em massa de partículas abrasivas de Al₂O₃. A agitação do eletrólito era mantida por 1 minuto após a imersão, quando se iniciava a polarização potenciodinâmica a partir do potencial de circuito aberto e término quando atingida a densidade de corrente de 10⁻³ A/cm². Após os ensaios de polarização as amostras foram analisadas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) a fim de se examinar a morfologia da degradação; nestas regiões também foram realizadas análises de EDS. Todas as condições de envelhecimento apresentaram um potencial de quebra de passividade, que caracteriza o início do processo de corrosão por pite. No entanto, estes valores ocorreram em densidades de corrente da ordem de 10⁻⁴ A/cm², que não são valores característicos de um comportamento passivo, provavelmente devido ao elevado pH que desestabiliza as películas de óxido de cobre. Já com relação aos valores do potencial de quebra em função do tempo de envelhecimento não se observou alterações significativas.

Palavras-chave: Ligas cuproníquel; Corrosão por pite; Corrosão-erosão.

PITTING CORROSION IN EROSIVE CONDITION OF AGED 550°C Cu10Ni-3Al-1,3Fe ALLOY IN 0.0001M Na₂S.9H₂O

Abstract

This study evaluated the effect of aging at 550°C on pitting corrosion of Cu10Ni-3Al-1.3Fe alloy, after potentiodynamic polarization test in 0.0001M Na₂S.9H₂O in erosive condition. Cold rolled sheet specimens were solution treated at 900°C for 1 h, and aged at 550°C until 1,032 hours. The investigation was carried out by potentiodynamic polarization; the electrolyte consisted of 0.0001M Na₂S.9H₂O with 10 wt% of Al₂O₃ abrasive particles. After the polarization tests, specimens were analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy to examine the morphology of the corroded regions, which were also analyzed by x-ray energy dispersive analysis. The results showed that all samples presented a passivity break potential (Eq) that characterizes the initiation of pitting corrosion. However, these Eq occurred at high current densities values, not related to a passive behavior, probably due the high pH that destabilizes the film of copper oxide. Furthermore it was not observed a significant change in the value of passivity break potential as a function of aging time.

Key words: Cupronickel alloys; Pit corrosion; Erosion-corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Engenheiro Mecânico, rodliberto@gmail.com.

³ Prof. Dr. Depto. Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, rodrimagn@fei.edu.br.

⁴ Prof. Dr. Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, neusa.alonso@poli.usp.br.

1 INTRODUÇÃO

As ligas cuproníquel têm ampla aplicação em tubos de condensadores, que teve início em meados de 1920, quando se descobriu que esta liga apresentava maior resistência à corrosão que os latões, material normalmente utilizado nesta aplicação.⁽¹⁻³⁾ Atualmente, a liga cuproníquel 90-10 comercial (UNS C70600, com 1,3% em massa de ferro) é muito utilizada em sistemas abertos de resfriamento que envolvem trocadores de calor ar/água nos geradores das usinas hidrelétricas.⁽⁴⁻⁹⁾

A adição de outros elementos também pode provocar efeitos benéficos na liga cuproníquel 90-10, um exemplo é o alumínio, que promove grandes efeitos na resistência mecânica e melhora a resistência à corrosão em água do mar. Uma das ligas comerciais que utiliza o alumínio é a liga Nibron (Cu14,5Ni-3Al-1,3Fe-0,3Mn), que é utilizada em instalações marinhas. Os excelentes valores de resistência mecânica destas ligas estão associados à presença de precipitados de Ni₃Al.⁽¹⁰⁻¹²⁾

Syrett⁽¹³⁾ menciona a necessidade de mais investigações sobre a resistência à corrosão-erosão de ligas de cobre em geral, e sugere que as falhas nos tubos de cuproníquel não ocorrem por mecanismos de corrosão isolados. Isto é, os mecanismos de corrosão seletiva e depósito podem levar à corrosão por pite, como apresentado por Mussoi, Serra e Araújo.⁽⁸⁾ Entretanto, atualmente existe uma carência de mecanismos que expliquem satisfatoriamente o processo de corrosão por pite em ligas de cobre, diferente de outros metais que apresentam mecanismos já consagrados na literatura.

A corrosão por pite normalmente ocorre em materiais metálicos passivos que estejam expostos a íons cloreto, sendo os principais exemplos as ligas de alumínio e os aços inoxidáveis.⁽¹⁴⁾ No entanto, para o cobre e suas ligas o íon cloreto não é o único íon que pode promover o processo de corrosão por pite: os íons de sulfato e sulfeto também são apresentados pela literatura.^(15,16) Outro fato importante com relação a corrosão por pite de cobre e suas ligas, na presença dos íons cloreto, é que este processo só ocorre quando as concentrações do íon cloreto são menores que 100 ppm,⁽¹⁷⁾ pois em concentrações elevadas ocorre corrosão seletiva ou corrosão generalizada. A formação dos pites no cobre e suas ligas também pode estar associada com outros mecanismos, como por exemplo, a presença de carepas descontínuas, corrosão-erosão e corrosão seletiva.

Observa-se destes fatos que ainda não estão totalmente esclarecidas as etapas das falhas associadas à corrosão das ligas cuproníquel. Além disso, destaca-se uma preocupação no que se refere à resistência à corrosão e à corrosão-erosão. Já é consagrado o efeito benéfico da adição de certos elementos de liga, em particular, de ferro e alumínio, mas os efeitos de tratamentos térmicos sobre a resistência à corrosão e a corrosão-erosão não são encontrados na literatura especializada. O presente trabalho de pesquisa investiga a corrosão por pite da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe em meio de sulfeto, através de ensaios de polarização potenciodinâmica em condição erosiva.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A liga foi fundida em forno do tipo mufla, a 1.400°C, em cadinho de grafite e vazada em molde de areia, obtido em processo *shell molding*. A liga obtida foi analisada por espectroscopia de emissão atômica e o resultado de composição química está apresentado na Tabela 1. Posteriormente o lingote sofreu tratamento térmico de solubilização em forno tubular a 900°C por 3 h, sob atmosfera de nitrogênio (99,99%

N₂) para evitar oxidação excessiva da superfície, seguido de resfriamento em água. A seguir, o lingote teve suas faces lixadas até obtenção de uma superfície isenta de óxidos e porosidades, para posterior laminação a frio, com redução média de 90% da área da seção transversal do lingote, obtendo-se uma chapa de aproximadamente 2 mm de espessura, 60 mm de largura e 1.800 mm de comprimento. A chapa laminada foi tratada a 900°C por 1 h, com a mesma atmosfera e mesmo resfriamento do tratamento de solubilização, para garantir que a liga apresentasse apenas fase α . A partir da chapa solubilizada foram retiradas amostras para os tratamentos de envelhecimento de até 1.032 h a 550°C, no mesmo forno utilizado para o tratamento de solubilização e sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N₂). Os tratamentos de envelhecimento tiveram como objetivo promover a formação de precipitados de Ni₃Al.

Tabela 1. Composição química (% em massa) da liga em estudo

Ni	Al	Fe	Cu
10,74	3,16	1,34	balanço

As amostras utilizadas para confecção dos corpos-de-prova de caracterização microestrutural tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 600 *mesh*. Em seguida as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura quente (baquelite), gerando corpos-de-prova com superfície de observação correspondente a seção transversal da chapa. Para revelação da microestrutura, as amostras foram polidas utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm , 3 μm e 1 μm e, a seguir, foram polidas com suspensão de sílica. Utilizou-se o reativo *Grade 7*, cuja composição é 25 ml de ácido clorídrico, 200 ml de água destilada e deionizada e 8 g de cloreto férrico. Para as amostras envelhecidas o reativo foi diluído com água destilada. Os ataques foram conduzidos por no máximo 15 s de imersão e interrompidos com água. Após o ataque os corpos-de-prova foram observados em microscópio óptico (MO), com luz polarizada e prisma de contraste de fase por interferência diferencial (Nomarski) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 1.200 *mesh*, permitindo boa adesão à resina termofixa de cura a quente, com o intuito de evitar corrosão localizada na interface metal/resina. As superfícies dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram lixadas até 1.200 *mesh*, e em seguida foram polidas utilizando pasta de diamante de 6 μm ; foi utilizado álcool etílico hidratado como lubrificante durante as etapas de polimento.

Após o polimento os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secos com álcool etílico absoluto e ar seco e quente; em seguida, foram imersos na solução, que foi preparada com reagente padrão analítico, sulfeto de sódio, e água destilada e deionizada, na concentração 0,0001M Na₂S.9H₂O, com pH igual a 9,6. O pH eletrólito foi medido com um pHmetro DIGIMED modelo DM-21. O ensaio de polarização em condição erosiva teve início após 60 s de imersão, partindo de -10 mV abaixo do potencial de circuito aberto (E_{corr}), realizando uma varredura com velocidade de 0,25 mV/s, com término quando atingida a densidade de corrente anódica de 10⁻³ A/cm². A partícula utilizada nos ensaios foi Al₂O₃, com granulometria entre 150 e 200 μm , na concentração de 10% em massa. O ângulo de impacto utilizado foi de 15° entre a amostra e a partícula. O equipamento utilizado para realização dos ensaios de polarização em condição erosiva está apresentado

na Figura 1. A velocidade do disco de agitação foi de 2.500 rpm, que proporcionou uma velocidade de impacto da partícula na amostra de 1 m/s, que foi determinada através de simulações realizadas no software CFX ANSYS®. A temperatura dos ensaios foi mantida a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

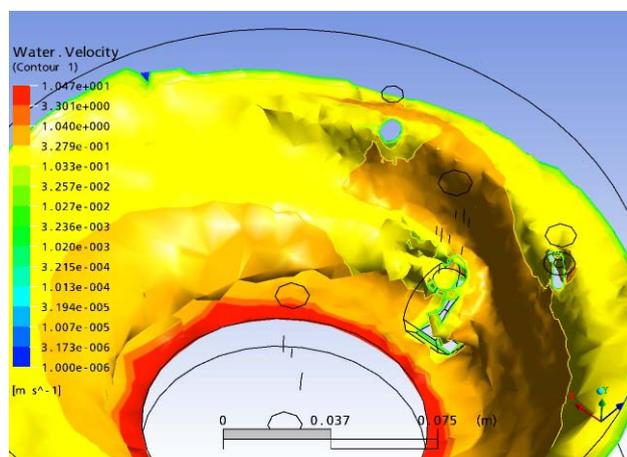
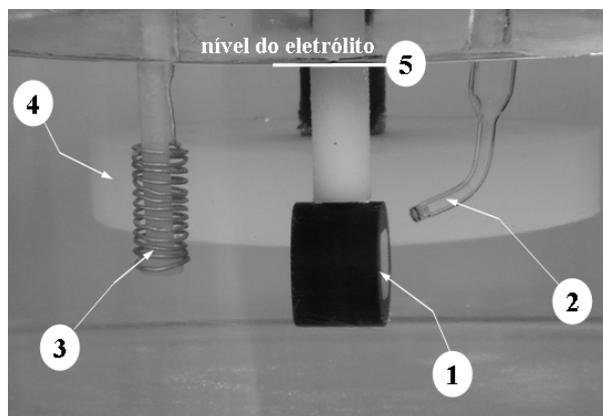


Figura 1. Visão geral do equipamento utilizado nos ensaios, os detalhes da célula utilizada no presente trabalho e o resultado da simulação realizadas no software CFX ANSYS® (perfil de velocidade). (1) Eletrodo de trabalho, (2) capilar de Luggin e eletrodo de calomelano saturado, (3) contra-eletródo de platina (4) disco de agitação, (5) nível de eletrólito na célula eletroquímica.

Para os ensaios de polarização foi utilizado um potenciostato PAR 273A da *Princeton Applied Research*, conectado a um microcomputador controlado pelo programa *Electrochemistry PowerSuite* do mesmo fabricante, que realizou, controlou e coletou os resultados dos experimentos. O contra-eletródo utilizado foi o de platina e como eletródo de referência utilizou-se o eletródo de calomelano saturado (ECS). Ao final dos ensaios os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e ar seco e quente. Para observação das superfícies obtidas após os ensaios eletroquímicos utilizou-se MO e MEV. Foram realizadas também análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para auxiliar na caracterização das áreas atacadas após os ensaios eletroquímicos.

Os corpos-de-prova de tração foram usinados a partir das lâminas tratadas, e os ensaios foram realizados em um equipamento MTS servo-controlado de 250 kN de capacidade máxima.



3 RESULTADOS

Para avaliar as diferenças microestruturais nos ensaios eletroquímicos e nas propriedades mecânicas, foram escolhidas amostras na condição solubilizada e na condição envelhecida. As amostras na condição envelhecida foram escolhidas de modo a representar o início do endurecimento (envelhecida por 2 h), o máximo de endurecimento (envelhecida por 16 h) e o superenvelhecimento, com precipitados coalescidos (envelhecida por 1.032 h).

As micrografias apresentadas na Figura 2 mostram na condição solubilizada a microestrutura é formada por grãos equiaxiais e maclas, distribuídos de forma homogênea. Já nas condições envelhecidas é possível observar evidências de transformação de fase. Em várias regiões observa-se uma nova fase que nucleia a partir dos contornos de grão e cresce preferencialmente para o interior de um dos grãos. A Figura 3 apresenta as imagens de elétrons secundários para os envelhecimentos de 2 h, 16 h e 1.032 h. Nota-se que a morfologia dos precipitados encontrados nas amostras envelhecidas por até 16 h são semelhantes e indicam um processo de precipitação intergranular, semelhante a um processo de precipitação descontínua. Já a amostra envelhecida por 1.032 h deixa evidente que a microestrutura apresentou coalescimento da fase inicialmente precipitada. A partir dos ensaios de tração foi possível obter as propriedades mecânicas que estão apresentadas na Tabela 2, onde se observa que o efeito causado pelo envelhecimento é bastante significativo na resistência mecânica: o limite de escoamento (LE) e o limite de resistência (LR) apresentam aumento gradativo de valor com posterior diminuição; já o alongamento total em 25 mm (AT^{25}) tem comportamento inverso: inicialmente diminui para ao final apresentar um pequeno aumento.

A Figura 4 apresenta uma curva de polarização típica para a condição solubilizada e para a envelhecida por 2 h, 16 h e 1.032 h. Neste eletrólito, o comportamento anódico foge do comportamento passivo típico, uma vez que a densidade de corrente aumenta progressivamente até valores da ordem de 10^{-4} A/cm². Após este trecho a densidade de corrente aumenta, não tão bruscamente como no eletrólito Na₂SO₄,⁽¹⁸⁾ mas também caracteriza um potencial de quebra de passividade (Eq). Por sua vez, os valores de Eq observados não apresentaram diferenças significativas, considerando-se os desvios-padrão (Tabela 3). O mesmo pode ser observado para os potenciais de circuito aberto (E_{corr}).

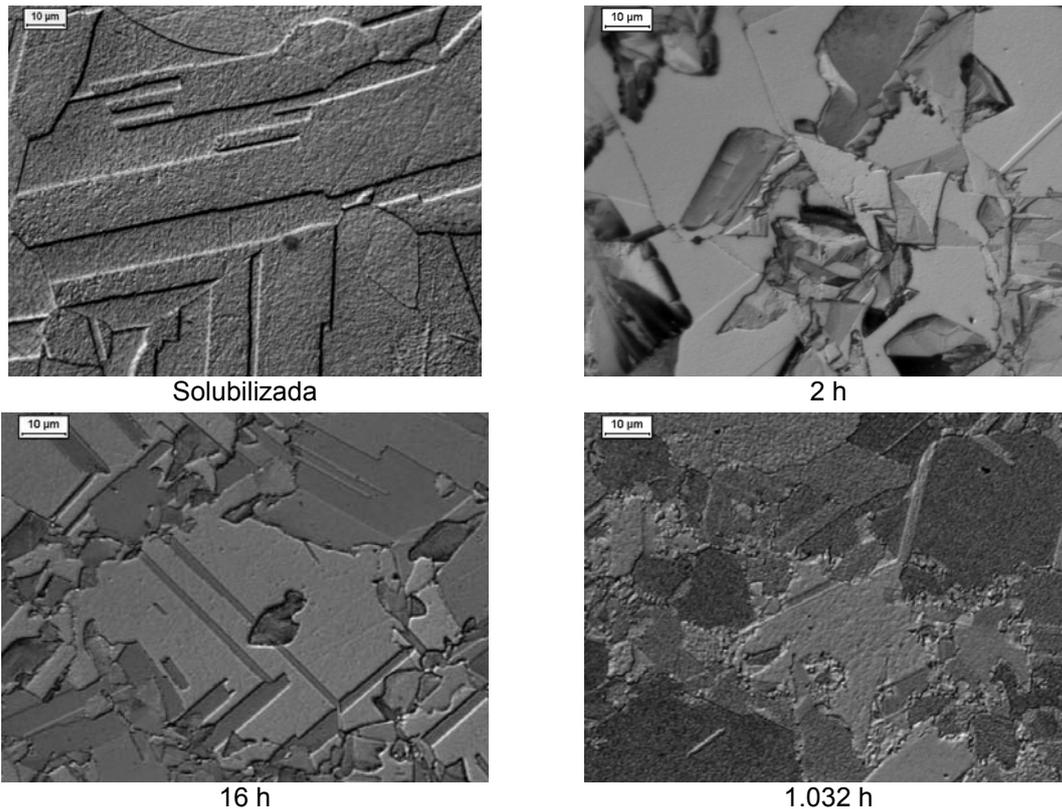


Figura 2. Microestruturas da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe nas condições solubilizada e envelhecida. Ataque: reativo *Grade 7* (MO).

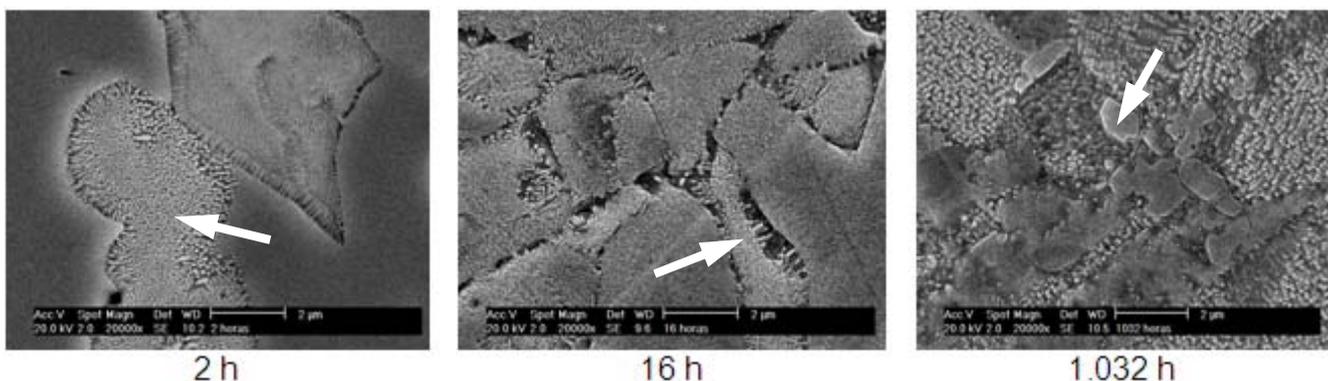


Figura 3. Imagens de elétrons secundários das amostras envelhecidas por 2 h, 4 h, 16 h e 1.032 h da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe. As setas brancas indicam os precipitados. Ataque com reativo *Grade 7*. Aumento: 20.000x.

Tabela 2. Propriedades mecânicas da liga nas condições solubilizada e envelhecidas a 550°C. LE é o limite de escoamento, LR é o limite de resistência, AT²⁵ é o alongamento total em 25 mm

Amostras	LE (MPa)	LR (MPa)	AT ²⁵ (%)
Solubilizada	139	351	36,5
2 h	451	680	13,0
16 h	534	735	12,6
1.032 h	304	526	21,4

A observação em microscópio óptico revelou uma superfície de aspecto corroído, semelhante à corrosão uniforme, apresentando pequenas cavidades circulares (Figura 5). Através da análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV), foi possível verificar que a amostra apresenta cavidades arredondadas devido à

corrosão e o restante da superfície apresenta sinais de deformação causados pelo impacto das partículas (Figura 6). Nestas regiões foram realizadas análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), para auxiliar a caracterização das regiões das atacadas. As análises mostraram que nas regiões próximas e sobre aquelas corroídas não houve alterações da composição química.

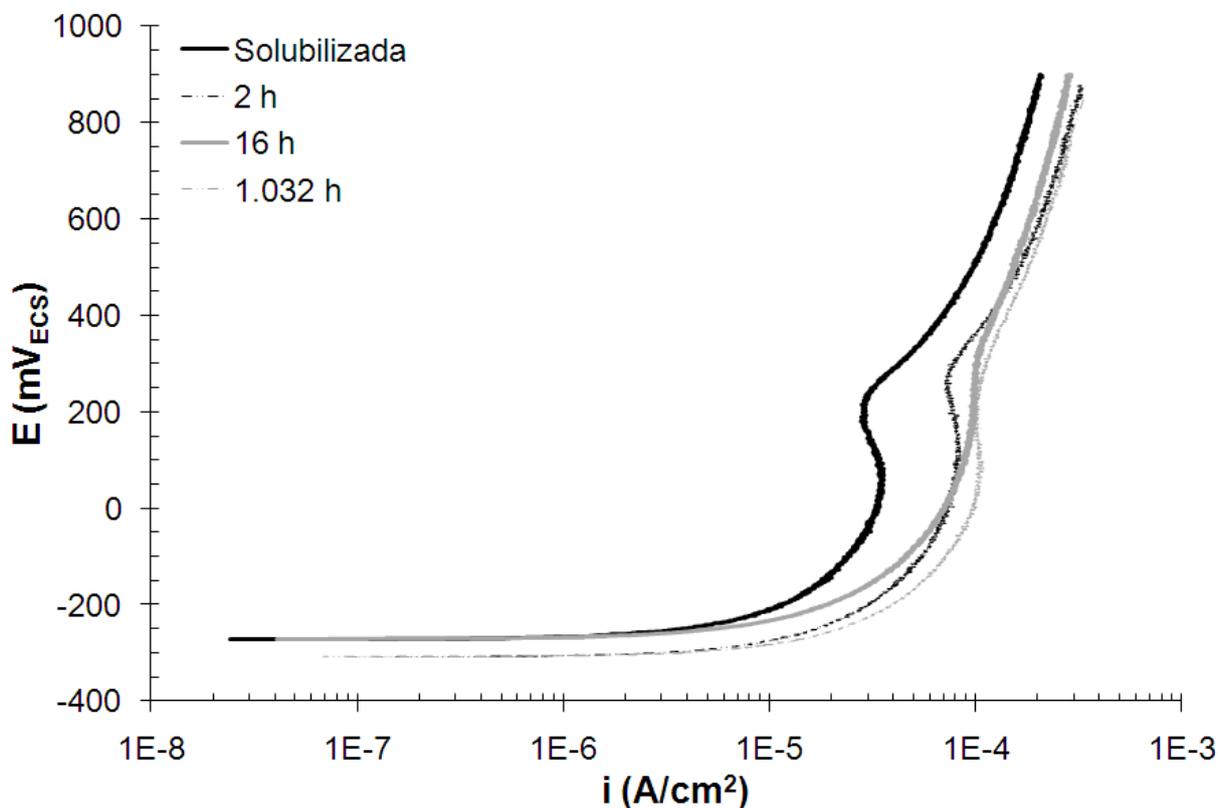


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica, em 0,0001M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com agitação (2.500 rpm) e partículas (10% Al_2O_3), com término ao ser atingida a densidade de corrente de 10^{-3} A/cm^2 . Velocidade de varredura: 0,25 mV/s. Ângulo: 15° .

Tabela 3: Potenciais de circuito aberto (E_{corr}) e potenciais de quebra de passividade (E_q) das amostras solubilizada e envelhecida por 2, 16 e 1.032 h da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe, em 0,0001M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Amostras	E_{corr} (mV _{ECS})	E_q (mV _{ECS})
Solubilizada	-259 ±35	243 ±53
2 h	-295 ±13	221 ±69
16 h	-262 ±39	265 ±80
1.032 h	-306 ±2	216 ±14

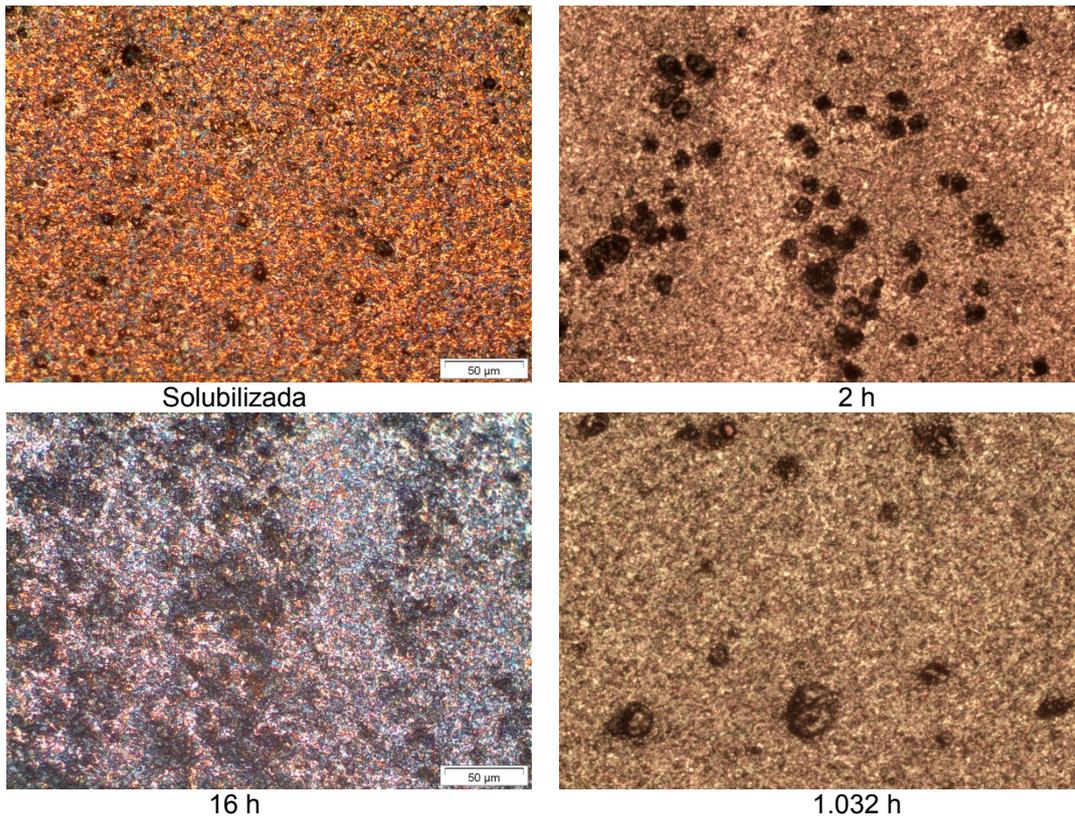


Figura 5. Aspecto das superfícies das condições solubilizada e envelhecida por 2 h, 16 h e 1.032 h após ensaio de polarização potenciodinâmica, em 0,0001M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com agitação e partículas.

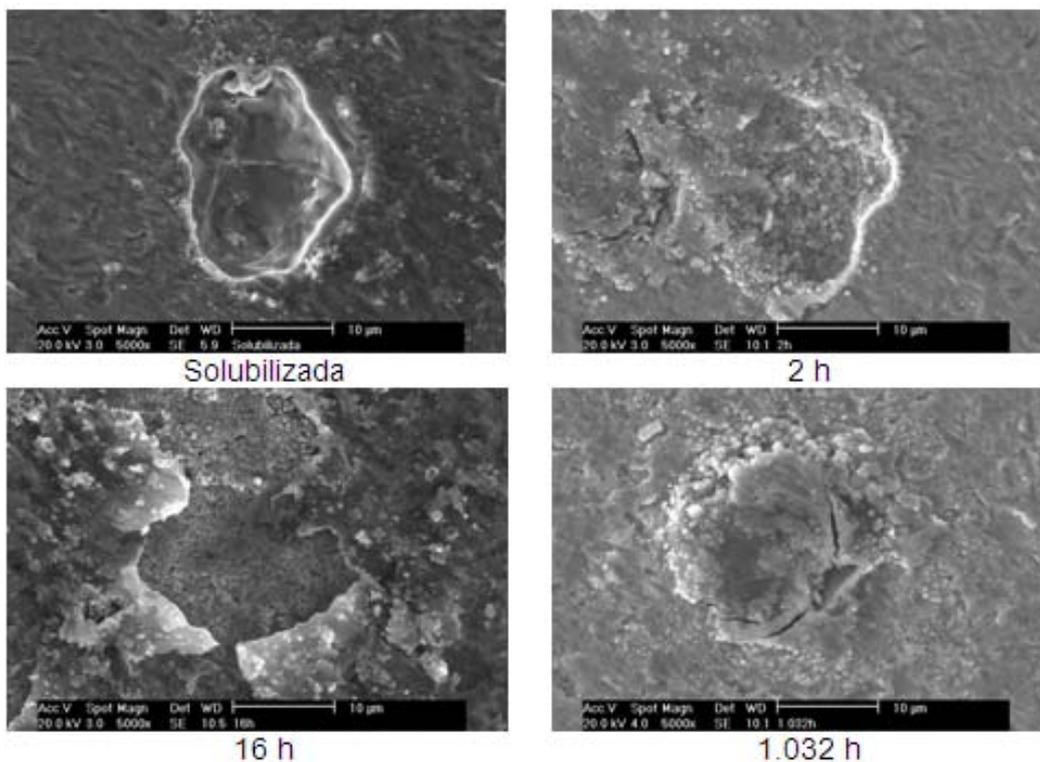


Figura 6. Imagens de elétrons secundários da superfície da condição solubilizada e envelhecida por 2 h, 16 h e 1.032 h, após ensaio de polarização potenciodinâmica em 0,0001M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com agitação e partículas.

4 DISCUSSÃO

As imagens da Figura 3 mostram que a morfologia dos precipitados de Ni₃Al encontrados nas amostras envelhecidas por até 16 h são semelhantes e indicam um processo de precipitação intergranular. Já a amostra envelhecida por 1.032 h deixa evidente que a microestrutura apresentou coalescimento da fase inicialmente precipitada.

A distribuição dos precipitados gerados pelos tratamentos a 550°C alterou as propriedades mecânicas da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe. A rigor, as propriedades mecânicas têm uma parcela decorrente dos precipitados observados na Figura 3 a outra das partículas finamente dispersas (precipitados intragranulares), que provocam uma maior dificuldade de movimentação das discordâncias.

As curvas anódicas das curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 4) apresentam dois trechos distintos: no primeiro, embora o aspecto seja o da passivação, os valores da densidade de corrente são da ordem de 10⁻⁴ A/cm², sugerindo um comportamento de corrosão com polarização por concentração; em segundo lugar, ocorre a definição do potencial Eq, indicando a ativação de outro processo anódico. A partir do Eq, a densidade de corrente aumenta com o potencial aplicado.

A falta de passivação observada deve estar relacionada com o pH apresentado pelo eletrólito e suas consequências termodinâmicas. É fato que o aumento do pH desestabiliza o cobre e seus óxidos (CuO e Cu₂O), dando origem a íons complexos de cobre (HCuO₂⁻ e CuO₂²⁻) o que caracteriza um processo de corrosão generalizada (Figura 7).

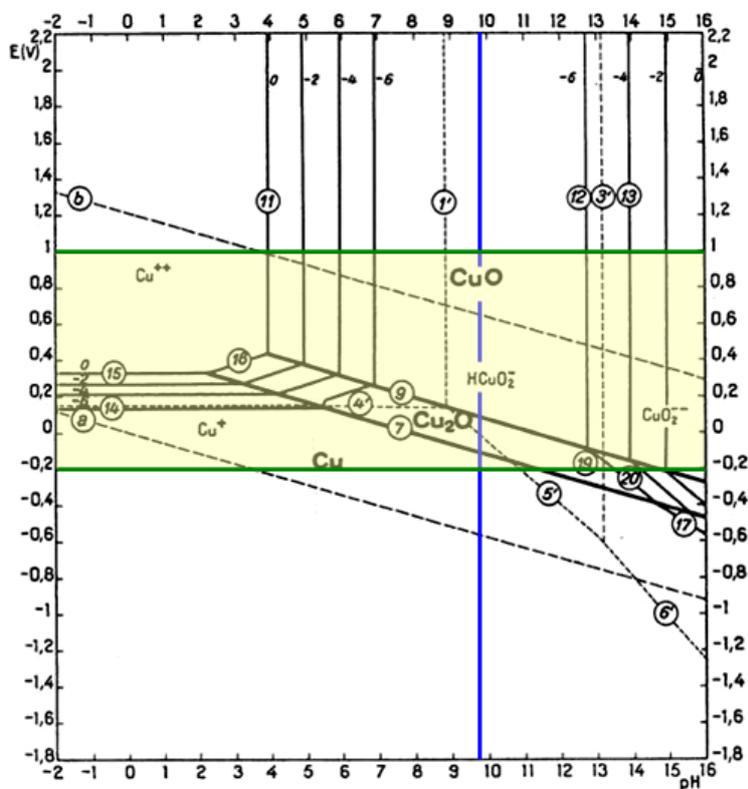


Figura 7. Diagrama de equilíbrio estável potencial-pH do sistema cobre/água (T = 25°C). Não está sendo considerado Cu(OH)₂.⁽¹⁹⁾ A linha azul na vertical indica o valor do pH da solução e a faixa amarela indica os valores de potencial observados na Figura 4.

Na ausência dos compostos de enxofre a tendência seria, portanto, a passivação a partir dos íons complexos de cobre, ou pelo menos, o estabelecimento de uma densidade de corrente não muito elevada.

Apesar dos valores de densidade de corrente serem elevados para um comportamento passivo, ao ser atingido o potencial E_q , foram observados pites, de morfologia pouco agressiva, uma vez que os exames em MEV mostraram que se tratam de pites rasos, eventualmente preenchidos com produtos de corrosão (Figura 6). Foi observado também que os pites não estão relacionados com o mecanismo de corrosão seletiva, pois as análises de EDS não evidenciaram o empobrecimento de níquel nas regiões corroídas.⁽²⁰⁾

Neste eletrólito a quebra da película de Cu_2O seria causada pelo íon sulfeto, o que acaba gerando uma pequena área anódica que cresceria por efeito galvânico. No entanto, o efeito galvânico não é suficiente para explicar o crescimento do pite, conforme se discute a seguir. Nos processos comuns, uma vez iniciado, o pite cresce por um processo auto-catalítico, isto é, no interior do pite são criadas condições que mantêm o pite em atividade. No entanto, no caso do cobre e suas ligas esse comportamento pode ser diferente, pois dentro do pite ocorre o acúmulo de íons de cobre associado ao empobrecimento de oxigênio no eletrólito, que pode provocar a alteração da curva catódica e anódica dentro do pite. Essa combinação pode tornar o pite uma região catódica comparativamente à região externa, devido a alteração das curvas de polarização anódica (do pite e da matriz) e catódica do oxigênio (para o pite e para a matriz). A alteração da curva anódica é decorrente do acúmulo de íons de cobre, que provocaria um aumento no potencial de equilíbrio, levando a curva anódica para potenciais mais altos. Já no caso da curva catódica do oxigênio é decorrente do empobrecimento de oxigênio no interior do pite que diminui o potencial de corrosão desta pequena região (Figura 8). Caso o acúmulo de íons de cobre no interior do pite seja suficiente para colocar o potencial de corrosão do pite numa posição mais nobre do que o restante da matriz, a região da matriz sofrerá corrosão enquanto o pite fica protegido, parando de crescer. Isso pode explicar a ausência de pites de grande profundidade. Em condições contrárias, o efeito galvânico ajuda o crescimento do pite. No entanto, nota-se que o efeito galvânico, no caso do cobre, é pequeno e pode mudar de sentido várias vezes no decorrer do processo.

Assim, para que o pite cresça é necessária a formação da membrana porosa e condutora, constituída basicamente de óxido cuproso (Cu_2O), onde é estabelecido um bolso de eletrólito com concentração elevada de íons cuprosos (Cu^+). Esta condição faz com que a membrana se comporte como um eletrodo bipolar, onde a oxidação ocorre na face mais próxima do cobre, e redução na face em contato com a água. No entanto, à agitação e as partículas acabam provocando a limpeza da superfície da amostra, eliminando a membrana de Cu_2O que neste caso não tem o caráter tão protetor quanto aquela formada em pH mais baixos, como é observado em outros eletrólitos (0,01M NaCl e 0,01M Na_2SO_4).⁽¹⁸⁾ A ação erosiva acaba atuando sobre uma película de Cu_2O com óxidos de cobre precipitados a partir de íons complexos de cobre, numa região onde o óxido Cu_2O não é facilmente estabilizado (Figura 7). Em princípio, o efeito causado pela condição erosiva cria uma contradição, uma vez que ela ajuda a remoção da película, no entanto, uma explicação possível é que este efeito provoca o afinamento da membrana de Cu_2O , assim as películas recém formadas serão mais finas e, portanto mais facilmente dissolvidas após a adsorção do íon sulfeto. Outro efeito que deve ser levado em consideração é a agitação do eletrólito que acaba não permitindo que dentro dos

pites ocorra o acúmulo de íons cobre suficiente para colocar o potencial de corrosão do pite em valores mais altos, e também não permite a formação da membrana porosa condutora, conforme já discutido acima. Disso resultaria a formação de cavidades mais rasas, pois uma vez que a membrana é rompida o processo pára. O caráter precário da película de Cu_2O , neste caso, também deve ter contribuído para impedir o desenvolvimento do pite com profundidade.

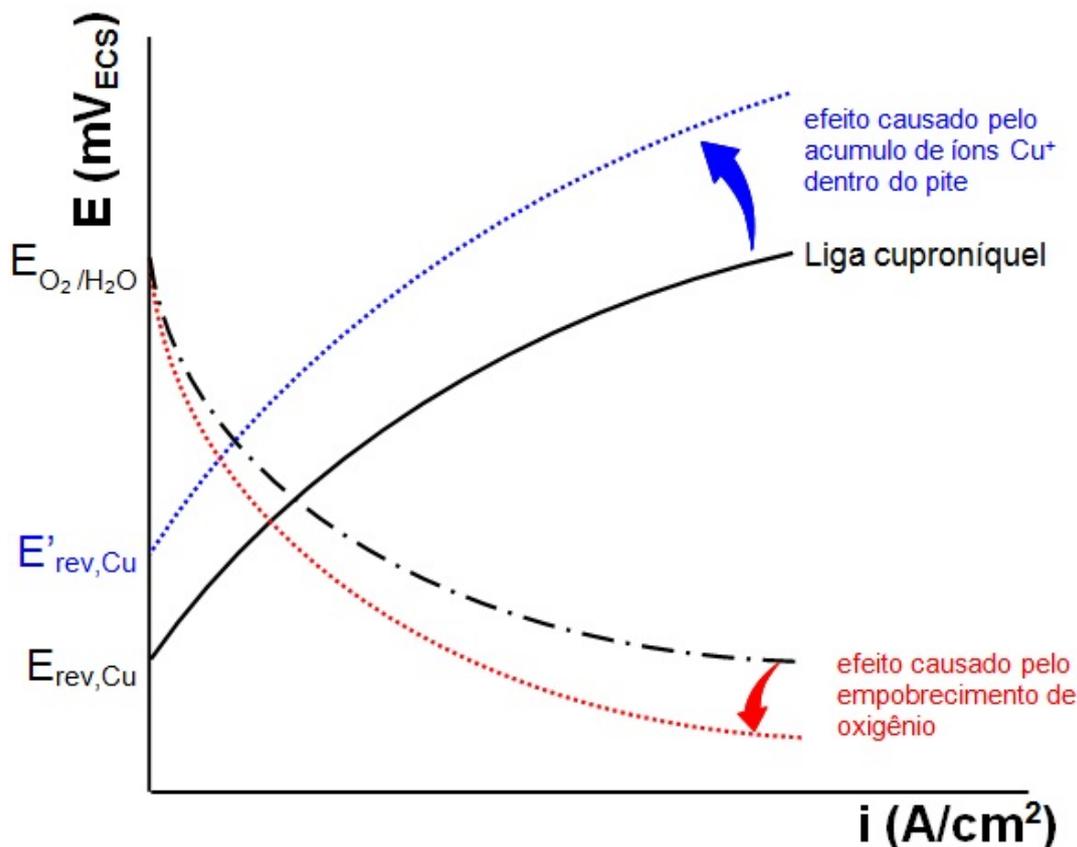


Figura 8. Curva esquemática mostrando o efeito causado pelo acúmulo de íons de cobre na reação anódica dentro do pite, e o efeito causado pela redução de oxigênio na reação catódica.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho analisou o efeito do envelhecimento da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe sobre a resistência à corrosão por pite em condição erosiva em 0,0001M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sobre a resistência à corrosão-erosão, e as principais conclusões estão destacadas a seguir:

- A liga nas condições solubilizada e envelhecida apresenta um potencial de quebra de passividade (E_q) quando polarizada, que está relacionado com a formação de pites.;
- O tratamento térmico não provocou alterações nos valores de E_q , o que sugere que o comportamento eletroquímico não é alterado pelas transformações de fase impostas pelo envelhecimento;
- No caso das ligas cuproníquel os mecanismos de corrosão por pite prováveis seriam a quebra da passividade por ação do íon sulfeto, seguida de crescimento do pite por ação galvânica e/ou dissolução do cobre a íon cuproso e cúprico e com formação de membrana de óxido cuproso na abertura do pite.



Agradecimentos

Os autores agradecem à FEI, à Fapesp (04/13072-0) e ao CNPq (478907/2004-4) pelo suporte na realização do trabalho, à Clarice Terui Kunioshi pelo auxílio com os procedimentos de microscopia eletrônica de varredura e ao Prof. Dr. Edvaldo Angelo pelas simulações no *software* CFX ANSYS®.

REFERÊNCIAS

- 1 A. BUTTS, Copper – The science and technology of the metal, its alloys and compounds, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, pp. 383.
- 2 H.H. UHLIG, Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1985, pp. 322.
- 3 G.L. BAILEY, Copper-Nickel-Iron Alloys Resistant to Seawater Corrosion, The Journal of The Institute of Metals, July (1951) 243-292.
- 4 J. NEWTON, C.L. WILSON, Metallurgy of copper, John Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 379.
- 5 P. ROBINSON, Metals Handbook, Vol. 2: Properties and Selection, 10th ed., ASM International, 1990, pp. 338-341.
- 6 R.L. HARRINGTON, Marine Engineering, The Society of Naval Architects and Marine Engineers, New York, 1971, pp. 829.
- 7 L. L. SHREIR, Corrosion, vol. 1, 2nd ed., Newnes-Butterworths, London, 1977, pp. 4.33.
- 8 C.R.S. MUSSOI, E.T. SERRA, A.A. ARAÚJO, "Failures in 90-10 Copper-Nickel Heat Exchangers Caused by Underdeposit Corrosion," 2003, 58th Annual International Congress of ABM (Rio Janeiro, RJ) 383 - 392.
- 9 K.C. BENDAL, A longer life in the ocean waves, Materials World, 12, 5 (1997) 711.
- 10 C.D.S. TUCK, High-strength cupronickel alloy resists corrosion, Advanced Materials & Processes, 11 (1996) 8.
- 11 E. BARTON, Strong copper-nickel alloy resists marine corrosion, Advanced Materials & Processes, 3 (1998) 8.
- 12 J. Mathiyarasu, N. Palaniswamy, V. S. Muralidharan, An insight into the passivation of cupronickel alloys in chloride environment, Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences, 113 (2001) 63 - 76.
- 13 SYRETT, B.A. Erosion-corrosion of copper-nickel alloys in sea water and other aqueous environments – A literature review, Corrosion-NACE, 32, 6 (1976) 242-252.
- 14 DEXTER, S.C. Metals Handbook, Vol. 13: Corrosion: Localized Corrosion, 9th ed., ASM International, 1987, pp. 104-122.
- 15 SANCHEZ, S.R; SIMISON, S; MANFREDI, C. Selection of copper base alloys for use in polluted seawater. Corrosion-NACE, 43, 8 (1987) 458-464.
- 16 SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. Houston, 1986, pp. 255-261.
- 17 YABUKI, A.; MURAKAMI, M. Critical ion concentration for pitting and general corrosion of copper. Corrosion, 63, 3 (2007) 249-257.
- 18 LIBERTO, R.C.N. Corrosão-erosão da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe em presença de íons cloreto, sulfato e sulfeto. 2010. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- 19 POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2.ed. Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- 20 LIBERTO, R.C.N.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Selective corrosion in sodium chloride aqueous solution of cupronickel alloys with aluminum and iron additions. Corrosion, v. 63, n. 3, p. 211-219, 2007.