

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA CUPRO-NÍQUEL E  
AÇOS INOXIDÁVEIS EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA

Gisele Buaszczyk

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano  
Gomes

Rio de Janeiro  
Maio de 2020

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA CUPRO-NÍQUEL E  
AÇOS INOXIDÁVEIS EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA

Gisele Buaszczyk

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Aprovada por: Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Prof<sup>a</sup>. Gabriela Ribeiro Pereira

Prof<sup>a</sup>. Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Prof<sup>a</sup>. Jane Zoppas Ferreira

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2020

Buaszczyk, Gisele

Avaliação da resistência à corrosão da liga UNS C70600, UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar / Gisele Buaszczyk. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

IX, 261 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes  
Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 211-224.

1. Corrosão. 2. Cupro-níquel 90-10. 3. Aços inoxidáveis. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## Agradecimentos

Endereço meus sinceros agradecimentos a:

Deus por abençoar minha trajetória.

Minha família pelo amor, dedicação e zelo. Por serem meu exemplo de vida, por sempre terem me compreendido, apoiado e incentivado.

Meus professores da graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por terem despertado meu interesse para a pesquisa acadêmica e também para a linha de pesquisa corrosão.

Marinha do Brasil e em especial à Diretoria de Engenharia Naval pela oportunidade de realizar o mestrado e por trabalhar em área na qual me realizo profissionalmente.

Meu orientador pelos ensinamentos, dedicação, compreensão e por ser um exemplo de pessoa e profissional que levarei para a continuidade de minha vida.

Pesquisadores, doutorandos, mestrandos, alunos e técnicos do Laboratório de Corrosão da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo auxílio na realização da parte experimental, elaboração de corpos de prova, ensino no manuseio de softwares e equipamentos, presteza, empatia e amizade.

Núcleo Multiusuário de Microscopia da Universidade Federal do Rio de Janeiro por disponibilizar equipamento e profissional para a realização das análises no microscópio eletrônico de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

Laboratório de Propriedades Mecânicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro por disponibilizar equipamento para a realização da medida de dureza e pela realização de ataque eletroquímico para revelação da microestrutura dos materiais avaliados.

Laboratório de Corrosão Vicente Gentil pela disponibilização de software para a simulação dos diagramas potencial versus pH.

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas por disponibilizar espectrômetro Raman.

Banca examinadora por ter aceito o convite de participação da banca de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA CUPRO-NÍQUEL E AÇOS INOXIDÁVEIS EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA

Gisele Buaszczyk

Maio/2020

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente trabalho foi avaliada a resistência à corrosão da liga cupro-níquel UNS C70600 e dos aços inoxidáveis UNS S31254 e UNS S31603, utilizados em tubulações de sistemas que operam com água do mar. Para uma condição de imersão em água do mar sintética estática, verificou-se que a corrosão da liga UNS C70600 é influenciada por diferenças de aeração. Em uma situação de aeração forçada, a renovação de oxigênio foi benéfica na atenuação da taxa de corrosão uniforme ao longo de 92 dias de imersão, que alcançou valor próximo ao de uma condição de desaeração. Entretanto, em água do mar sintética naturalmente aerada, o material UNS C70600 apresentou corrosão localizada entre 15 e 21 dias de imersão. Para essa situação, a dissolução seletiva dos elementos de liga Ni e Fe foi correlacionada a um potencial de corrosão mais alto que o medido para a condição de aeração forçada. A introdução de um fluxo turbulento, em condição de aeração natural, acarretou uma diminuição mais importante da taxa de corrosão que em ausência de fluxo e a alteração da morfologia da corrosão localizada. Para os materiais UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética naturalmente aerada, inicialmente observou-se um aumento na estabilidade da passivação. No entanto, após 160 dias de imersão, verificou-se uma tendência na redução da resistência à corrosão: diminuição da faixa de passivação e da impedância eletroquímica do material UNS S31603 e corrosão localizada sob a forma de pite de 2/12 dos corpos de prova do material UNS S31254.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

ASSESSMENT OF CORROSION RESISTANCE OF COPPER-NICKEL AND  
STAINLESS STEEL ALLOYS IN SYNTHETIC SEAWATER

Gisele Buaszczyk

May/2020

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In the present work it was evaluated the corrosion resistance of the copper-nickel alloy UNS C70600 and the stainless steels UNS S31254 and UNS S31603, used in pipes of systems that operate with seawater. In static synthetic seawater, it was found that the corrosion of the UNS C70600 alloy is influenced by differences in electrolyte aeration. In a situation of forced aeration, oxygen renewal was beneficial in attenuating the uniform corrosion rate over 92 days of immersion, which reached a value close to a deaeration condition. However, in naturally aerated seawater, the UNS C70600 material showed localized corrosion between 15 and 21 days. Dealloying of Ni and Fe was correlated to an open circuit potential higher than that measured for the forced aeration. The introduction of a turbulent flow, in a condition of natural aeration, caused a more important decrease in the corrosion rate than in the absence of flow and the change in the morphology of the localized corrosion. For the materials UNS S31254 and UNS S31603, initially, an increase in passivation stability was observed in naturally aerated synthetic seawater. However, after 160 days of immersion, both materials showed a tendency to reduce corrosion resistance: decreased passivation range and electrochemical impedance for the UNS S31603 material and localized corrosion occurred for 2/12 of the UNS S31254 specimens tested.

# Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introdução .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. Objetivos.....</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1 Objetivo geral .....  | 3         |
| 2.2 Objetivos específicos .....   | 3         |
| <b>3. Revisão Bibliográfica.....</b>                                      | <b>5</b>  |
| 3.1 Materiais recomendados para operação em água do mar .....             | 5         |
| 3.2 Meio e condições de operação.....                                     | 7         |
| 3.3 Corrosão seletiva .....   | 11        |
| 3.4 Corrosão induzida por fluxo .....                                     | 13        |
| 3.5 Corrosão localizada por pite .....                                    | 18        |
| 3.6 Corrosão devido à formação de células de aeração diferencial.....     | 20        |
| 3.7 Liga Cupro-níquel UNS C70600.....                                     | 21        |
| 3.7.1 Composição química, microestrutura e resistência à corrosão.....    | 21        |
| 3.7.2 Resistência à corrosão em água do mar.....                          | 22        |
| 3.7.3 Efeito do fluxo .....   | 43        |
| 3.8 Aços inoxidáveis UNS S31254 e UNS S31603 .....                        | 53        |
| 3.8.1 Composição química e microestrutura .....                           | 53        |
| 3.8.2 Resistência à corrosão em água do mar.....                          | 55        |
| 3.8.2.1 Aspectos termodinâmicos.....                                      | 55        |
| 3.8.2.2 Passivação, potencial de pite e potencial de circuito aberto..... | 57        |
| 3.8.2.3 Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão .....  | 60        |
| 3.8.2.4 Influência do tempo de exposição .....                            | 61        |
| <b>4. Materiais e métodos.....</b>  | <b>66</b> |
| 4.1 Materiais .....   | 66        |
| 4.2 Meio.....   | 66        |
| 4.3 Condições do meio .....   | 67        |
| 4.4 Métodos .....   | 70        |
| 4.4.1 Etapa 1 – Caracterização dos materiais .....                        | 70        |
| 4.4.2 Etapa 2 – Ensaio de avaliação de resistência à corrosão.....        | 73        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.4.2.1 Ensaio eletroquímico na condição estática.....                                 | 74        |
| 4.4.2.2 Ensaio de perda de massa na condição estática.....                             | 79        |
| 4.4.2.3 Ensaio eletroquímico na condição com fluxo .....                               | 83        |
| 4.4.3 Etapa 3 – Caracterização da superfície após a realização dos ensaios da etapa 2. | 85        |
| <b>5. Apresentação e Discussão dos Resultados.....</b>                                 | <b>89</b> |
| 5.1 Caracterização dos materiais .....   | 89        |
| 5.1.1 Análise química quantitativa .....   | 89        |
| 5.1.2 Análise metalográfica .....  | 92        |
| 5.1.3 Medida de dureza.....  | 100       |
| 5.1.4 Polarização potenciodinâmica de reativação cíclica .....                         | 101       |
| 5.2 Material UNS C70600 .....  | 103       |
| 5.2.1 Condição estática.....   | 103       |
| 5.2.1.1 Ensaio de perda de massa .....   | 103       |
| 5.2.1.2 Análise da superfície após imersão .....                                       | 107       |
| 5.2.1.3 Análise da superfície após imersão e decapagem.....                            | 121       |
| 5.2.1.4 Ensaio eletroquímico .....   | 134       |
| 5.2.1.4-I Potencial de circuito aberto.....  | 134       |
| 5.2.1.4-II Resistência à polarização linear.....                                       | 137       |
| 5.2.1.4-III Curvas de polarização .....  | 146       |
| 5.2.1.4-IV Espectroscopia de impedância eletroquímica .....                            | 155       |
| 5.2.2 Condição com fluxo .....   | 164       |
| 5.2.2.1 Análise da superfície após imersão .....                                       | 164       |
| 5.2.2.2 Análise da superfície após imersão e decapagem.....                            | 167       |
| 5.2.2.3 Ensaio eletroquímico .....   | 174       |
| 5.2.2.3-I Potencial de circuito aberto.....  | 174       |
| 5.2.2.3-II Resistência à polarização linear.....                                       | 137       |
| 5.2.2.3-III Curvas de polarização .....  | 180       |
| 5.2.2.3-IV Espectroscopia de impedância eletroquímica .....                            | 184       |
| 5.3 Materiais UNS S31254 e UNS S31603 .....  | 187       |
| 5.3.1 Caracterização da superfície após imersão e decapagem .....                      | 187       |
| 5.3.2 Ensaio eletroquímico .....   | 192       |
| 5.3.2-I Potenciais de circuito aberto .....  | 192       |

|  |            |
|--|------------|
| 5.3.2-II Resistência à polarização linear.....   | 194        |
| 5.3.2-III Curvas de polarização .....  | 194        |
| 5.3.2-IV Espectroscopia de impedância eletroquímica .....  | 200        |
| <b>6. Conclusões .....</b>   | <b>206</b> |
| <b>7. Trabalhos Futuros .....</b>  | <b>209</b> |
| <b>8. Referências Bibliográficas .....</b>   | <b>211</b> |
| Anexo A – Resultados de polarização potenciodinâmica de reativação cíclica dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 .....   | 211        |
| Anexo B – Distribuição do tamanho de inclusões da liga UNS C70600 .....  | 227        |
| Anexo C – Micrografias da liga UNS C70600 e análise química elementar após imersão durante 92 dias em água do mar sintética estática em diferentes condições de aeração, seguida de decapagem..... | 228        |
| Anexo D – Diagramas E-pH dos sistema Cu-Ni-Fe-Cl-H <sub>2</sub> O, a 25°C .....  | 233        |
| Anexo E – Curvas de polarização da liga UNS C70600 .....   | 235        |
| Anexo F – Cálculo da taxa de corrosão por meio do método de Stern-Geary.....   | 243        |
| Anexo G – Espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600.....   | 244        |
| Anexo H – Curvas de polarização das ligas UNS S31254 e UNS S31603.....   | 253        |
| Anexo I – Análise da superfície após polarização anódica dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 .....   | 257        |
| Anexo J – Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica das ligas UNS S31254 e UNS S31603 .....   | 258        |

# 1. Introdução

Materiais utilizados em equipamentos e estruturas imersas em água do mar estão expostos a ambiente com nível de corrosividade severo [1]. A agressividade do meio, associada a condições operativas específicas e tempo de vida de projeto prolongado de equipamentos na indústria naval, motiva a seleção de materiais de elevada resistência à corrosão [2].

Para sistemas que operam com água do mar não tratada em embarcações como tubos de trocadores de calor, tubulações de combate a incêndio e de transporte de água do mar para processos variados [3], as normas militares se restringem à recomendação de ligas cupro-níquel 90/10 [4], [5] e cupro-níquel 70/30 [4]. As normas ISO [2], DNV [6] e NORSOK [7] recomendam, além das ligas cupro-níquel 90/10 e titânio grau 2, a seleção de aços inoxidáveis com número equivalente de resistência à corrosão por pite (PREN) superior a 40.

As ligas cupro-níquel possuem vantagens para operação em água do mar devido a propriedades de inibição de formação de biofilmes. Entretanto, o efeito de águas poluídas atribuído principalmente à presença de  $H_2S$  [8]–[11], reduz sua resistência à corrosão. Outros fatores limitantes na utilização dessa classe de materiais estão relacionados a condições de fluxo turbulento em água do mar, o que abriu espaço para a aplicação dos aços inoxidáveis e ligas de níquel na indústria offshore [12].

A resistência à corrosão das ligas cupro-níquel é explicada devido à formação de camada superficial protetora de produto de corrosão que ocorre após a exposição à água do mar [13]–[15]. A literatura recomenda o comissionamento de equipamentos nesses materiais durante períodos que variam de 2 semanas a 3 meses em condição de fluxo especificada nas referências [2], [16], [17]. Ao longo dos anos, o aumento da resistência à corrosão em exposição em água do mar ocorre em função do desenvolvimento completo de camada estratificada de óxidos com atenuação progressiva de taxas de corrosão [18].

Por outro lado, nos aços inoxidáveis, a passivação já está presente antes da exposição da liga à água do mar [19], dispensando procedimentos especiais de início de operação [20]. Além disso, apresentam-se como uma alternativa mais resistente à liga cupro-níquel 90/10 devido a uma maior resistência ao  $H_2S$  na água do mar (proveniente da atividade microbiológica), conforme recomendados pela norma ISO 15156-1 [21].

No entanto, diante da diferença no comportamento eletroquímico da liga cupro-níquel e aços inoxidáveis, a escolha de aços inoxidáveis para aplicações com água do mar pode representar uma escolha com menor resistência à corrosão localizada [1].

Diante do contexto apresentado, este trabalho tem por objetivo avaliar a resistência à corrosão de liga cupro-níquel (CuNi) e de dois aços inoxidáveis em água do mar sintética. A liga CuNi 90/10 de especificação UNS C70600 e o aço inoxidável UNS S31254 foram selecionados para estudo pois são recomendados por normas para operação em água do mar não tratada [2], [6], [7]. O material UNS S31603 é utilizado por algumas instituições como uma alternativa mais econômica [22]–[24]. As ligas UNS S31254 e UNS S31603 também são designadas e conhecidas por aço inoxidável 254SMO e aço inoxidável 316L, respectivamente [25].

As condições selecionadas para estudo foram: condição estática do eletrólito, aeração natural e temperatura ambiente para os três materiais. Especificamente para a liga cupro-níquel, visa-se avaliar também a influência de aeração forçada e desaeração, em condição estática, e do fluxo turbulento com aeração natural, a temperatura ambiente. As formas de corrosão julgadas relevantes foram dissolução seletiva dos elementos de liga, corrosão induzida por fluxo e corrosão por células de aeração diferencial para a liga CuNi 90/10; e corrosão por pite para os aços inoxidáveis.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem por objetivo avaliar, por meio de ensaios eletroquímicos e de caracterização da superfície, a resistência à corrosão das ligas UNS C70600, UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética, a temperatura ambiente. A condição selecionada foi eletrólito estático naturalmente aerado para todos os materiais. Para a liga UNS C70600, também foram escolhidas as condições de aeração forçada e desaeração, sem fluxo, e de aeração natural com fluxo turbulento.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Comprovar a composição química das ligas UNS C70600, UNS S31254 e UNS S31603, de acordo com suas especificações de fornecimento, por meio de espectrometria de emissão óptica;
- Caracterizar a microestrutura das ligas UNS C70600, UNS S31254 e UNS S31603 por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) a fim de identificar: conformidade da microestrutura com a especificação de fornecimento e heterogeneidades de composição química e de morfologia que possam ser regiões preferenciais de corrosão;
- Caracterizar o comportamento das ligas UNS S31254 e UNS S31603 por meio de potenciometria de reativação cíclica, segundo a norma ISO 12732 [26], a fim de avaliar a presença de fases prejudiciais à resistência à corrosão dos materiais;
- Caracterizar o comportamento eletroquímico da liga UNS C70600 por meio de: monitoramento do potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica e catódica. Nas seguintes condições: água do mar sintética estática com aeração natural, aeração forçada e desaeração, a temperatura ambiente, ao longo de 92 dias de imersão;

- Caracterizar o comportamento eletroquímico das ligas UNS S31254 e UNS S31603 por meio de: monitoramento do potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica. Nas seguintes condições: água do mar sintética estática com aeração natural, a temperatura ambiente, ao longo de 160 dias de imersão;
- Realizar ensaio de perda de massa da liga UNS C70600, de acordo com a norma ASTM G1-03 [27], para: água do mar sintética estática nas condições de desaeração, aeração natural e aeração forçada, a temperatura ambiente, ao longo de 92 dias;
- Avaliar a resistência à corrosão induzida por fluxo da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada, a temperatura ambiente, utilizando Eletrodo de Cilindro Rotatório (ECR) em velocidade de rotação que representa tensão de cisalhamento utilizada em serviço e fluxo turbulento;
- Utilizar as técnicas eletroquímicas de: monitoramento do potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica, resistência à polarização linear e polarização potenciodinâmica catódica e anódica, ao longo de 15 dias, para a avaliação apresentada no item anterior;
- Caracterizar a superfície dos corpos de prova da liga UNS C70600, após a realização dos ensaios citados nos itens anteriores, por meio de MEV-EDS a fim de identificar a composição química elementar do produto de corrosão;
- Caracterizar a superfície dos corpos de prova dos três materiais em estudo após a realização dos ensaios supracitados por meio de microscopia óptica e microscopia confocal, no que se refere à morfologia e profundidade da corrosão;
- e
- Analisar o produto de corrosão da liga UNS C70600, após imersão durante 92 dias, nas condições de eletrólito estático, por meio de espectroscopia Raman.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Materiais recomendados para operação em água do mar

Dentre os principais materiais recomendados para operação em sistemas com água do mar destacam-se as ligas cupro-níquel (CuNi) e os aços inoxidáveis de alto desempenho. A Tabela 1 apresenta os materiais metálicos recomendados para utilização em sistemas diversos que operam com em água do mar não tratada na indústria naval de acordo com a Organização Internacional de Normatização (ISO), Ministério da Defesa Inglês (DEFSTAN), Departamento de Defesa dos Estados Unidos (MIL-T-15005F), Organização de Normatização Norueguesa (NORSOK) e Sociedade Classificadora Det Norske Veritas (DNV).

Tabela 1 Materiais recomendados para operação em água do mar não tratada

| Norma                                  | Materiais recomendados   | Aplicação                                  |
|--|--|--|
| MIL-T-15005F [4]                       | CuNi 90/10<br>CuNi 70/30   | Tubulações<br>Tubos de trocadores de calor |
| DEFSTAN [5]                            | CuNi 90/10   | Tubulações                                 |
| ISO 21457 [2]<br>NORSOK [7]<br>DNV [6] | Aço inoxidável austenítico<br>PREN $\geq$ 40 e Mo $\geq$ 6,0 % m/m<br>Aço inoxidável austenítico/ferrítico<br>40 < PREN < 45<br>CuNi 90/10<br>Titânio grau 2 | Tubulações                                 |

O número equivalente de resistência à corrosão por pite (PREN) é calculado a partir da fórmula  $PREN = wCr + 3,3(wMo + 0,5wW) + 16wN$ , onde w representa o percentual em massa % m/m dos elementos Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W) e Nitrogênio (N), respectivamente, presentes no aço inoxidável [2].

De acordo com a norma ISO 21457 [2], a seleção dos materiais apresentados na Tabela 1 é realizada com expectativa de durabilidade mínima de 20 anos.

Conforme documentado pelo Comitê de Corrosão do Cobre da Associação de Normatização de Materiais [1], dentre as ligas comerciais de cobre, a liga UNS C71500 (CuNi 70/30) é a que apresenta a melhor resistência à corrosão em água, no entanto, a liga UNS C70600 geralmente é selecionada pois possui boa resistência à corrosão e um menor custo.

Além dos materiais citados, alguns autores incluem ligas de níquel específicas como materiais recomendados para operação em água do mar [1], [28].

De acordo com KLASSERT e TIKANA [29], conforme apresentado na Tabela 2, a seleção de ligas CuNi apresenta vantagens no que se refere a sua ação biocida e facilidade de fabricação, ao passo que aços inoxidáveis apresentam melhor resistência à corrosão sob depósito e melhor resistência mecânica. A composição química dos aços inoxidáveis citados não é especificada.

Tabela 2. Comparação de desempenho de ligas para utilização em água do mar [29]

| Material           | Corrosão uniforme | Corrosão sob depósito | Resistência Mecânica | Propriedade biocida | Resistência ao fogo | Facilidade de fabricação |
|--------------------|-------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| CuNi 90/10         | +                 | o                     | o                    | +                   | +                   | +                        |
| CrNiMo Austenítico | +                 | +                     | +                    | -                   | +                   | o                        |
| CrMo Ferrítico     | +                 | +                     | +                    | -                   | +                   | o                        |
| CrNiMo Duplex      | +                 | +                     | +                    | -                   | +                   | o                        |
| Titânio            | +                 | +                     | +                    | -                   | +                   | o                        |

+ bom, o médio, - ruim

No que se refere ao efeito do fluxo da água do mar sobre esses materiais, o estudo realizado por DANEK [30] avaliou o efeito do fluxo em água do mar natural de 53 ligas, incluindo aços inoxidáveis, ligas de cobre, ligas de níquel e titânio. As velocidades variaram de 0 a 36,6 m/s em tubulações lineares. O autor concluiu que essas ligas apresentaram três comportamentos diferentes: 1. ligas com filmes de óxidos bastante protetores em todas as velocidades avaliadas; 2. ligas com filmes resistentes a altas velocidades, mas que a baixas velocidades apresentaram corrosão localizada por frestas e por pite; e 3. ligas que apresentaram passivação efetiva a baixas velocidades,

mas que a altas velocidades a passivação era removida da superfície. Os aços inoxidáveis se enquadraram no segundo grupo ao passo que as ligas de cobre foram classificadas no terceiro grupo.

Além de critérios relacionados aos requisitos de projeto e condições específicas do meio e de operação, EZGI [28] e ASHBY [31] salientam que preço, disponibilidade, expectativa de vida, considerações políticas, histórico de desempenho do material em situação semelhante à visada, facilidade de acesso para manutenções e impacto de períodos de paradas de manutenção também devem ser considerados para uma seleção adequada de materiais.

### **3.2 Meio e condições de operação**

Em embarcações, as principais instalações que operam com água do mar são tubulações de água de lastro, de transporte de água de refrigeração, de sistema de combate a incêndio e tubos de trocadores de calor.

No interior de cada sistema, é possível a ocorrência de períodos intermitentes de fluxo e de estagnação de água do mar. O regime de fluxo pode ser tanto laminar quanto turbulento. São sistemas abertos que possuem renovação do eletrólito quando em condição de fluxo.

A temperatura de operação pode variar significativamente de acordo com cada sistema e localização geográfica. Para as aplicações utilizadas como referência [32]–[34], a variação da temperatura de operação é considerada dentro da faixa de 4 a 30°C.

Nesse contexto, a corrosão eletroquímica é a principal responsável pelo desgaste dos materiais em serviço. Ocorre mediante a presença de áreas anódicas e catódicas eletricamente conectadas e imersas no eletrólito, com transferência de elétrons da região anódica para a região catódica através da superfície metálica e transporte de íons no líquido. Nas áreas anódicas ocorrem reações de oxidação da superfície metálica e nas áreas catódicas, ocorre a redução do oxigênio dissolvido na água do mar. O acesso do oxigênio até a interface depende do transporte de massa e é um fator de controle no processo corrosivo [35].

A corrosividade da água do mar decorre da ação conjunta de seus diferentes constituintes presentes associada a condições específicas de operação e manutenção do equipamento.

A água do mar é um eletrólito complexo constituído de uma solução de sais contendo matéria orgânica viva, sedimentos inorgânicos, matéria orgânica em decomposição e gases dissolvidos [35], que podem variar em função de sazonalidade, marés, profundidade, precipitações, localização, atividade biológica, temperatura e poluentes.

A corrosividade da água do mar relacionada à salinidade é devido a dois fatores principais: elevada condutividade (da ordem de 44 mS/cm) que contribui para uma alta mobilidade iônica e atua como facilitador da pilha eletroquímica de corrosão e influência do íon  $\text{Cl}^-$  na destruição da passivação de materiais ativo-passivo [36].

Em águas marinhas superficiais, o teor de oxigênio é geralmente próximo do nível de saturação à pressão atmosférica normal, de 8 mL/L [35], podendo apresentar variações significativas influenciados pela atividade biológica. Exerce ação corrosiva quando participa das reações catódicas e pode contribuir para ação passivante de alguns materiais com comportamento ativo-passivo [1]. O principal efeito corrosivo do oxigênio em ligas de alto desempenho para operação em água do mar é atribuído ao estabelecimento de células de aeração diferencial [22].

A presença de subprodutos de atividade biológica como ácidos orgânicos, amônia, ácido sulfídrico e dióxido de carbono, intensificada em ambientes poluídos, contribuem para o aumento da agressividade da água do mar [37], o que tem sido relatado por diversas instituições como responsáveis pela ocorrência de falhas de equipamentos em serviço em materiais adequadamente selecionados [23].

A água do mar da superfície geralmente tem valores de pH entre 7,2 a 8,6 [35], desconsiderando o efeito de flutuações locais de composição química e bioincrustações.

Os sedimentos em suspensão associados a condições hidrodinâmicas e de configuração de projeto podem causar corrosão-erosão, ao passo que em condições de velocidades insuficientes, em geral inferiores a 1 m/s, formam depósitos e favorecem o desenvolvimento de corrosão sob depósito [38].

Em laboratório, a utilização de água do mar artificial com composição química representativa padronizada (Tabela 3) e pH 8,2 [39] permite a reprodutibilidade dos ensaios de corrosão, no entanto, os resultados obtidos geralmente diferem daqueles apresentados em ambiente natural por não considerar todas as variáveis citadas anteriormente [35].

Tabela 3. Composição química % m/m da água do mar artificial segundo a ASTM D1141 [39]

| NaCl  | MgCl <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | CaCl <sub>2</sub> | KCl   | NaHCO <sub>3</sub> | KBr   | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | SrCl <sub>2</sub> | NaF   |
|-------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------|--------------------|-------|--------------------------------|-------------------|-------|
| 24,53 | 5,20              | 4,09                            | 1,16              | 0,695 | 0,201              | 0,101 | 0,027                          | 0,025             | 0,003 |

Segundo WILLIAMS e CONROY [40], as principais causas de falhas em sistemas de combate a incêndio que operam com água do mar em liga CuNi são corrosão sob depósito, corrosão induzida por microrganismos, corrosão induzida por fluxo, corrosão-erosão e dano mecânico durante a instalação. Para aços inoxidáveis tipo 6Mo, os autores citam corrosão induzida por microrganismos, corrosão sob depósito e, a depender da temperatura de operação, corrosão por frestas e por pites.

Para as ligas CuNi que operam em água do mar, EFIRD [41] e MANSFELD *et al.* [42] consideram também a corrosão seletiva dos elementos de liga uma preocupação para essa classe de materiais.

JOHNSEN [23] relata a experiência de diversas instituições com o uso de ligas CuNi em água do mar que apresentaram avarias durante períodos de estagnação atribuídos principalmente à formação de depósitos, corrosão induzida por microrganismos e ao efeito de águas poluídas.

De acordo com a Associação Internacional de Sociedades Classificadoras (IACS) [43] para assuntos marítimos, a tolerância máxima de corrosão para tubulações/tubos de CuNi 90/10 em operação em água do mar, com razão do diâmetro externo/diâmetro interno inferior a 1,7, é de 0,5 mm. Ou seja, para um tubo de diâmetro externo de 25 mm e de espessura de 2 mm, a tolerância máxima na redução de espessura é de 25% da espessura inicial. Esse critério é utilizado contanto que não sejam alcançados os valores mínimos de espessura recomendados de acordo com cada intervalo de diâmetro externo mostrado na Tabela 4. Assim, a espessura final de 1,5 mm está adequada pois é superior ao valor da espessura mínima de 1,2 mm. Por outro lado, para um tubo de 25 mm de diâmetro externo e de espessura de parede de 1,5 mm, a tolerância máxima de corrosão de 0,5 mm não se aplica. Nessa situação, a redução máxima de espessura devido à corrosão passa a ser de 1,5 mm - 1,2 mm = 0,3 mm, visto que a espessura mínima prevista e constante na Tabela 4 é de 1,2 mm.

Tabela 4. Espessura mínima de tubulações/tubos de CuNi 90/10, de acordo com a IACS [43]

| <b>Diâmetro externo<br/>D (mm)</b> | <b>Espessura mínima<br/>(mm)</b> | <b>Diâmetro externo<br/>D (mm)</b> | <b>Espessura mínima<br/>(mm)</b> |
|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| $\leq 10$                          | 0,8                              | $108 < D \leq 159$                 | 2,5                              |
| $10 < D \leq 20$                   | 1                                | $159 < D \leq 267$                 | 3                                |
| $20 < D \leq 44,5$                 | 1,2                              | $267 < D \leq 470$                 | 3,5                              |
| $44,5 < D \leq 76,1$               | 1,5                              | $470 < D \leq 508$                 | 4                                |
| $76,1 < D \leq 108$                | 2                                |                                    |                                  |

Ainda segundo a IACS [43], para tubulações de aços inoxidáveis, as espessuras mínimas toleráveis (de acordo com o diâmetro externo entre parênteses) são: 1 mm (10,2 a 17,2 mm), 1,6 mm (21,3 a 48,2 mm), 2,0 mm (60,3 a 88,9 mm), 2,3 mm (114,3 a 168,3 mm), 2,6 mm (219,1 mm), 2,9 mm (273,0 mm), 3,6 mm (323,9 a 406,4 mm) e 4,0 mm (superior a 406,4 mm). A profundidade máxima de corrosão localizada não é especificada.

Para tubulações não revestidas que passam internamente a tanques, deve-se considerar uma sobre-espessura de corrosão externa que varia de acordo com o fluido em contato com a tubulação [41].

O código ASME B31 [44] prevê espessuras limites de corrosão localizada para tubulações/tubos, que se aplicam tanto à liga CuNi 90/10 quanto aos aços inoxidáveis em estudo, de acordo com os seguintes critérios:

- Redução máxima de 80% da espessura da parede do tubo/tubulação inicial;
- Para redução de 10% da espessura da parede do tubo/tubulação inicial, não é especificado dimensionamento da abertura/diâmetro da corrosão localizada, o tubo/tubulação é mantido em operação;
- Para redução entre 10% e 80% da espessura da parede do tubo/tubulação inicial, são feitas recomendações sobre abertura/diâmetro máxima(o). Por exemplo, para um tubo de espessura de parede inicial de 2 mm que apresentou corrosão localizada com uma profundidade de 0,254 mm, o diâmetro máximo da corrosão localizada é de 50,5 mm. A Tabela 5 mostra tolerâncias de diâmetro da corrosão localizada para diferentes perdas de espessura; e
- Para redução entre 10% e 80% da espessura da parede do tubo/tubulação inicial, são especificadas tolerâncias de afastamento entre pites de

espaçamento horizontal de no máximo 3 vezes a espessura do tubo/tubulação. O coalescimento de pites ou um padrão de alinhamento define parâmetros adicionais para o cálculo da redução da resistência mecânica do tubo/tubulação, conforme pode ser consultado no referido código.

Tabela 5. Abertura da corrosão localizada em função da perda de espessura, de acordo com o código ASME B31 [44]

| <b>Espessura inicial da parede do tubo/tubulação (mm)</b> | <b>Perda de espessura aproximada (mm)</b> | <b>Abertura máxima da corrosão localizada aproximada (mm)</b> |
|---|---|---|
| 2   | 0,2                                       | 50,55   |
| 2   | 0,5                                       | 23,37   |
| 2   | 0,7                                       | 13,46   |
| 2   | 1,0                                       | 9,91  |
| 2   | 1,2                                       | 7,87  |
| 2   | 1,6                                       | 6,35  |

Dentre as principais formas de corrosão documentadas na literatura em sistemas que operam com água do mar, são detalhadas a seguir a corrosão seletiva dos elementos de liga, corrosão induzida por fluxo e a corrosão localizada por pite. Em condição estática de água do mar e de não reposição de oxigênio, a corrosão devido à formação de células de aeração diferencial pode contribuir para os danos em períodos de não operação e, desta forma, também é abordada na sequência.

### **3.3 Corrosão seletiva**

A corrosão seletiva é caracterizada pela dissolução preferencial de um dos elementos constituintes de uma liga metálica [45]–[47]. A diminuição de um elemento da liga ocorre em uma proporção superior à proporção de dissolução estequiométrica que seria esperada quando da corrosão uniforme [48].

Em geral, na corrosão seletiva, há a dissolução seletiva do elemento que possui potencial de circuito aberto mais baixo [47]. No entanto, segundo BECCARIA e CROUSIER [48] e EFIRD [41], para a liga CuNi 90/10, apesar do níquel possuir um potencial de circuito aberto mais alto que o cobre em água do mar, observa-se a dissolução preferencial do níquel. BECCARIA e CROUSIER [48] propõem que, inicialmente, há a dissolução dos dois elementos, cobre e níquel, e na sequência ocorre a redeposição do cobre. Segundo EFIRD [41], inicialmente há o enriquecimento em níquel da superfície do material e a partir de um potencial de  $-158 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  começa a ocorrer a dissolução do níquel e a redeposição do cobre. Para LIBERTO [49], além do níquel, também pode ser observada a dissolução preferencial do ferro, terceiro elemento em maior proporção no material.

Para a liga CuNi 90/10, segundo EFIRD [41], a morfologia da corrosão pode ocorrer de modo localizado denominado “plug type” em regiões de frestas, ilustrada na Figura 1. Em uma região de fresta, de menor aeração, a reação anódica de dissolução do cobre excederia a taxa de redução do oxigênio. Como no potencial de circuito aberto do material a taxa da reação anódica é equivalente à taxa da reação catódica, uma segunda reação catódica poderia estar ocorrendo: a redução dos íons de cobre. A fim de manter a eletroneutralidade, seria observada então a dissolução dos elementos de liga níquel e ferro no interior da fresta.

Para a liga CuNi 90/10, a morfologia da corrosão também pode ser denominada “layer type” [41], ilustrada na Figura 1. Nessa situação, a oxidação preferencial do elemento da liga ocorre em uma camada superficial, deixando uma estrutura porosa e tornando o material mais frágil.

A falha ocorrerá quando a penetração do ataque for suficiente para reduzir a resistência mecânica do material, abaixo dos requisitos do projeto [47].

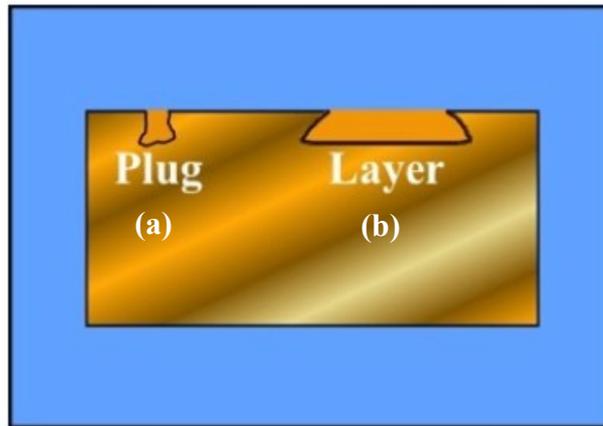


Figura 1. Morfologias da corrosão seletiva (a) “plug type” e (b) “layer type”, adaptado [50]

Segundo EFIRD [41], a liga CuNi 90/10 é imune à corrosão seletiva em um potencial de circuito aberto mais catódico que  $-158 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  em água do mar com pH inferior a 8,5.

A prevenção da corrosão seletiva pode ser realizada pela seleção de materiais que não são passíveis a essa forma de corrosão no meio de operação. Uma alternativa seria a manutenção de um potencial de circuito aberto abaixo do valor limite no qual seria observada a oxidação dos elementos de liga. No entanto, seria uma medida que apresenta limitações para tubulações de reduzido diâmetro, assim como a proteção catódica. Por essa mesma razão, a utilização de revestimentos não seria indicada. O aumento da sobre-espessura de corrosão, espessura prevista no projeto da tubulação para desgaste de modo que não cause o comprometimento estrutural, também pode prolongar a vida em serviço da instalação [3].

### 3.4 Corrosão induzida por fluxo

A corrosão induzida por fluxo é um termo utilizado para descrever o aumento na corrosão devido ao incremento da turbulência e do transporte de massa resultante do fluxo de um fluido sobre uma superfície. Na maioria das situações onde se observa um importante efeito do fluxo sobre a corrosão, trata-se de fluxo turbulento [12]. Regime de

fluxo caracterizado por flutuações rápidas e aleatórias da velocidade, pressão e concentração das espécies no fluido sobre seus valores médios [51].

Os parâmetros de fluxo número de Reynolds e tensão de cisalhamento são valores que definem as interações entre o fluido e a superfície [52].

O efeito do fluxo depende do metal e do meio no qual está exposto e pode apresentar diferentes comportamentos conforme apresentado na Figura 2. Para os processos corrosivos controlados por polarização de ativação, a agitação do eletrólito não altera a taxa de corrosão (Figura 2 (B)). Se o processo estiver sob controle por transferência de massa da espécie oxidante, o aumento da velocidade acarretará um aumento da taxa de corrosão (Figura 2 (A), trecho 1). Se o processo estiver sob controle por transferência de massa da espécie oxidante e o metal apresenta comportamento ativo-passivo, então o comportamento apresentado na Figura 2 (A), trechos 1 e 2, são representativos da taxa de corrosão [45].

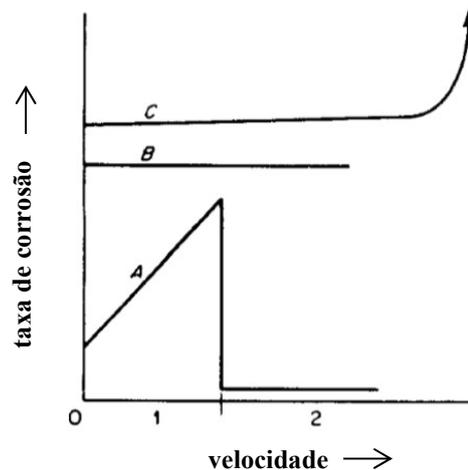


Figura 2. Influência da velocidade na taxa de corrosão, adaptado [45].

A resistência à corrosão de alguns materiais em determinados meios se deve à formação de um filme protetor na superfície que difere da passivação usual e em geral são visíveis e menos tenazes. Quando esses materiais são expostos a elevadas velocidades, o filme pode ser removido e resultar em ataque acelerado conforme Figura 2 (C). Nessa situação, ocorre o dano mecânico do filme causado devido a uma condição de fluxo, mesmo quando se trata de sistema monofásico [45].

A velocidade a partir da qual se observa o aumento abrupto da taxa de corrosão é denominada velocidade crítica. Mais importante que o efeito da velocidade, é o efeito

da tensão de cisalhamento crítica, que não depende apenas da velocidade da água do mar, mas também do diâmetro da tubulação. Diâmetros menores são mais agressivos devido ao aumento das tensões de cisalhamento na parede da tubulação em velocidades equivalentes de fluido [53].

Segundo UHLIG [12], a velocidade crítica de fluxo em tubulações é calculada para valores de 50% da tensão de cisalhamento crítica ( $T_c$ ). A tensão de cisalhamento ( $T$ ) é a medida da taxa de transferência de momento na superfície no qual o fluido está atuando e é calculada, para tubulações lineares, de acordo com a Equação 1.

$$T = 0,046 \text{ Re}^{-0,2}(0,5\rho u^2)$$

Sendo:  $\text{Re} = \rho u d / \mu$

$u$ : velocidade do fluido (m/s)

$\mu$ : viscosidade dinâmica do fluido (água do mar sintética  $\sim 1,002 \cdot 10^{-3}$  Pa.s)

$\rho$ : massa específica do fluido (água do mar sintética  $\sim 1040$  Kg/m<sup>3</sup>)

$d$ : diâmetro interno da tubulação (m)

$\text{Re}$ : número de Reynolds

Equação 1. Cálculo da tensão de cisalhamento em tubulações lineares

Para a liga CuNi 90/10 a tensão de cisalhamento crítica é de 43 N/m<sup>2</sup> em água do mar [12], o que representa uma velocidade máxima de 2,9 m/s para tubulação de diâmetro de 25 mm.

A corrosão induzida por fluxo é estudada em laboratório por meio diversos dispositivos a exemplo do eletrodo de disco rotatório, eletrodo de cilindro rotatório, *jet impingment* e teste em *loop* [53], [54].

O eletrodo de cilindro rotatório foi selecionado para o estudo da corrosão induzida por fluxo nesse trabalho pois gera um fluxo turbulento com transporte de massa uniforme com distribuição de corrente e potencial uniforme na superfície do eletrodo. Em comparação com eletrodos instalados em *loops* de corrosão, que seria o outro método dentre os supracitados, que atenderia aos requisitos de uniformidade de corrente e potencial, o eletrodo de cilindro rotatório apresenta a vantagem de requerer infraestrutura mais compacta, fácil de ser manuseada e menores quantidades de eletrólito [52].

A Figura 3 apresenta célula eletroquímica com eletrodo de cilindro rotatório (ECR), que consiste em uma superfície externa de um cilindro do material teste, com as demais áreas isoladas, que rotaciona ao redor de um eixo. Esse dispositivo possui a mesma velocidade linear em todos os pontos da superfície [52], o que permite o cálculo de uma única tensão de cisalhamento para a superfície do eletrodo.

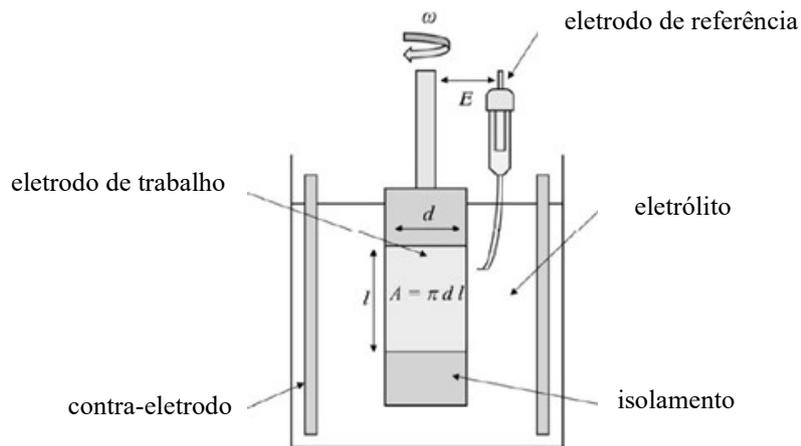


Figura 3. Eletrodo de cilindro rotatório, adaptado [55]

No ECR o número de Reynolds é definido pela Equação 2 [55]:

$$Re = Ud/v = \omega rd/v$$

d: diâmetro externo do ECR (m)

U: velocidade periférica (m/s)

v: viscosidade cinemática do fluido (m<sup>2</sup>/s)

ω: velocidade angular (rad/s)

(v água do mar sintética ~ 1.10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s)

r: raio externo do ECR (m)

Equação 2. Cálculo do número de Reynolds para o eletrodo de cilindro rotatório

A transição entre o fluxo laminar e o fluxo turbulento no ECR ocorre para valores de Re da ordem de 1.10<sup>2</sup>, em geral dentro da faixa de 100 a 200 [55], [56].

A tensão de cisalhamento T para o RCE é expressa pela Equação 3 [55]:

$$T_{RCE} = 0,079 \text{ Re}^{-0,30} (\rho \omega^2 r^2)$$

Re: número de Reynolds

r: raio externo do ECR (m)

p: massa específica do fluido

$\omega$ : velocidade angular (rad/s)

(p água do mar sintética ~ 1040 Kg/m<sup>3</sup>)

Equação 3. Cálculo da tensão de cisalhamento para o eletrodo de cilindro rotatório

A tensão de cisalhamento na superfície metálica é um fator hidrodinâmico que pode ser usado efetivamente para relacionar o fluxo de um fluido em diferentes geometrias, permitindo a equivalência da influência do fluxo na corrosão em geometrias diferentes por meio da equalização da tensão de cisalhamento nos dois sistemas [12], [53]. Desta forma, a tensão de cisalhamento observada em laboratório no ECR será correlacionada com a tensão de cisalhamento em tubulações lineares.

A prevenção da corrosão induzida por fluxo pode ser realizada por meio da seleção de materiais resistentes às condições de fluxo impostas ao sistema, controle da velocidade, projeto realizado de modo a evitar alterações de diâmetros de tubulações e ângulos de mudança de direção do fluido [45]. A utilização de revestimentos [45], apesar de poder ser uma forma de prevenção da corrosão seria de difícil implementação devido aos reduzidos diâmetros das tubulações e ao prejuízo na transferência de calor de tubos de sistemas de resfriamento. A utilização de proteção catódica também apresenta limitações em função do reduzido diâmetro das tubulações. Uma maior sobre-espessura de corrosão, medida prevista no projeto da tubulação tendo em vista seu desgaste de modo que a espessura mínima limite que traria o comprometimento estrutural não seja alcançada, também pode aumentar o tempo de vida em serviço da instalação [3]. Medidas de taxas de corrosão *on-line* podem ser utilizadas a fim de monitorar o desgaste e permitir a adoção de providências adicionais na prevenção à corrosão.

Em períodos de intervalo de operação e de manutenções, a medida de espessura das tubulações por meio de ultrassom e correntes parasitas permite avaliar eventuais danos e redução da espessura em relação ao valor inicial de modo a prever a substituição dos materiais em serviço, evitando-se avarias [57].

### 3.5 Corrosão localizada por pite

A corrosão localizada é a forma de ataque corrosivo que ocorre com mais frequência em equipamentos em serviço. Ligas passivas, particularmente os aços inoxidáveis, são mais propensas do que materiais que exibem um comportamento mais ativo como as ligas cupro-níquel [1].

A corrosão por pite é caracterizada pelo ataque em pequenas áreas do material, sob a forma de cavidades que apresentam, em geral, diâmetro inferior ou igual a sua profundidade [45].

A corrosão por pite é muito perigosa, pois as áreas protegidas, onde ocorrem reações catódicas, são maiores que as áreas onde ocorrem as reações anódicas. Assim, como as correntes totais anódica e catódica são iguais, a densidade de corrente nas áreas anódicas são elevadas, causando um desgaste localizado intenso. A corrosão por pite pode causar perfuração de tubulações metálicas e atuar como concentradores de tensões para a nucleação de trincas [47].

A corrosão por pite é um processo autocatalítico que gera condições que mantém a continuidade do ataque [35]. Um metal M em solução de NaCl aerada, no qual ocorre corrosão por pite é ilustrado na Figura 4.

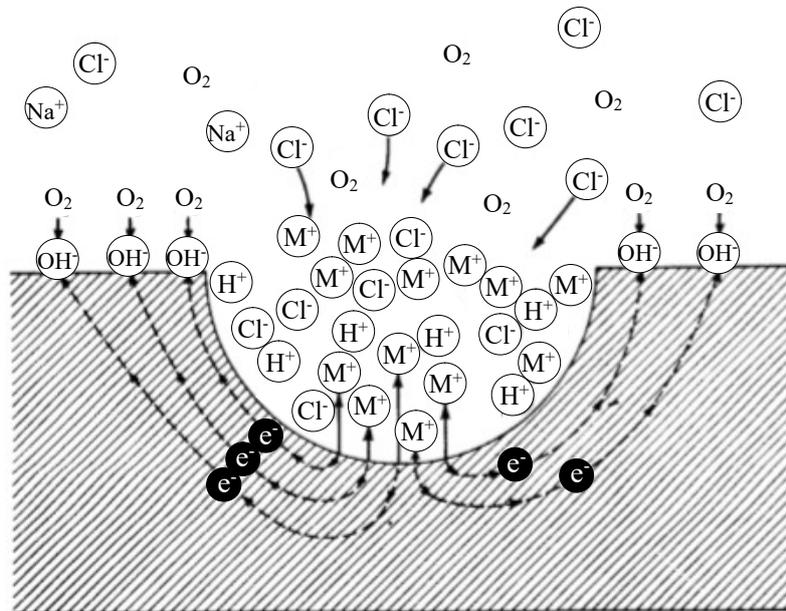


Figura 4. Esquema representativo de um pite de corrosão, adaptado [45]

Dentro do pite, ocorre a oxidação do metal, enquanto a redução do oxigênio ocorre nas áreas adjacentes. O excesso de cargas positivas no interior do pite resulta na migração de íons  $\text{Cl}^-$  para o interior da cavidade a fim de manter a eletroneutralidade, onde se observa uma elevada concentração de íons  $\text{MCl}$  que sofrem hidrólise e resultam em uma elevada concentração de  $\text{H}^+$  [45].

Como no interior do pite a solubilidade do oxigênio é próxima a zero e devido à dificuldade de difusão para o interior da célula oclusa, no interior da cavidade não ocorre redução do oxigênio [45].

A nucleação do pite ocorre em local da superfície onde há um aumento momentâneo da dissolução do metal seguido de uma migração de íons  $\text{Cl}^-$ , estabelecendo condições para a continuidade do processo autocatalítico [45].

O ataque ocorre na região onde houve quebra do filme protetor. Conforme citado por FONTANA [45], Evans explica que a ruptura do filme de passivação pode ser causada por dano mecânico, discordância ou outro defeito metalúrgico e/ou variações aleatórias da composição da solução.

Segundo UHLIG [12], são necessárias quatro condições para que ocorra a quebra de passividade: um potencial crítico deve ser excedido; espécies danosas ao filme de passivação como cloreto e outros haletos; tempo para início do processo e para o aumento da densidade de corrente; e locais específicos para a quebra da passividade.

Por meio de curvas de polarização anódica, a partir do potencial de circuito aberto é possível a obtenção do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), o qual indica que ocorre quebra localizada de película passiva [47]. O  $E_{\text{pite}}$  pode ser usado para avaliar a susceptibilidade à corrosão por pite do material. Valores mais altos representam uma maior resistência à corrosão por pite [36].

A corrosão por pite é de difícil detecção devido a suas reduzidas dimensões, caráter localizado, reduzida perda de massa e devido aos pites estarem em geral recobertos por produto de corrosão [45].

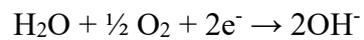
Medidas de prevenção da corrosão por pite em tubos/tubulações incluem a seleção de materiais com elevada resistência à pite, a utilização de inibidores de corrosão [45], [47], e a manutenção do fluido em constante circulação.

### 3.6 Corrosão devido à formação de células de aeração diferencial

A corrosão por aeração diferencial pode ocorrer em regiões localizadas da superfície do material onde há diferença de aeração. A região menos aerada se comporta como o anodo ao passo que a região mais aerada é o catodo [35]. No anodo ocorre a oxidação de um dado metal M, de acordo com a reação a seguir:



E na região catódica, mais aerada, ocorre a redução do oxigênio, segundo a reação:



A prevenção da corrosão por células de aeração diferencial pode ser feita evitando-se a estagnação de eletrólito, acúmulo de depósito e a presença de frestas.

### 3.7 Liga Cupro-níquel UNS C70600

#### 3.7.1 Composição química, microestrutura e resistência à corrosão

A composição química das ligas CuNi 90/10 de acordo com a norma ASTM B111 [58] é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química das ligas CuNi 90/10 de acordo com a norma ASTM B111 [58]

| Metal | Cobre    | Níquel | Ferro   | Manganês           | Chumbo              | Zinco              |
|-------|----------|--------|---------|--------------------|---------------------|--------------------|
| % m/m | restante | 9-11   | 1,0-1,8 | 1,0 <sub>máx</sub> | 0,05 <sub>máx</sub> | 1,0 <sub>máx</sub> |

As ligas CuNi são soluções sólidas substitucionais, onde ocorre a substituição dos átomos do solvente cobre por átomos do soluto níquel na rede cristalina de estrutura de cubo face centrada (CFC) [59]. A adição de níquel traz um efeito benéfico às propriedades de resistência à tração, resistência ao escoamento, fluência e resistência à corrosão, embora os valores de condutividade térmica e elétrica fiquem prejudicados [59].

Maiores teores de ferro nas ligas CuNi 90/10 provocam o aumento da resistência à corrosão-erosão e, por outro lado, o decréscimo da resistência à corrosão sob depósito e à corrosão por pite em água do mar. O teor máximo recomendado de ferro é de 2% m/m pois valores superiores dificultam a manutenção do ferro em solução sólida levando à precipitação e a um aumento da susceptibilidade à corrosão localizada [1].

DROLENGA *et al.* [60] avaliaram a resistência à corrosão da liga CuNi 90/10 com teores de ferro de 1,2 a 2,5% por meio de ensaios de perda de massa e de resistência à polarização linear em água do mar natural renovável a 25°C e concluíram que a resistência à corrosão está relacionada principalmente ao tipo de microestrutura que ao teor de ferro dentro do intervalo avaliado. As ligas homogêneas apresentaram bom comportamento anticorrosivo, independente do teor de ferro, ao passo que as ligas com presença de precipitados apresentam a menor resistência à corrosão.

O manganês é adicionado em teores inferiores a 1% devido a seu efeito desoxidante nas ligas CuNi. A adição de manganês em ligas com ferro promove uma melhora na resistência da liga em relação à corrosão-erosão [29].

Os níveis de impurezas devem ser rigidamente controlados porque elementos como zinco, chumbo, enxofre, carbono e fósforo, embora tenham um efeito mínimo na resistência à corrosão, podem influenciar a ductilidade a elevadas temperaturas e, portanto, prejudicar a soldabilidade e a trabalhabilidade a quente [59].

### 3.7.2 Resistência à corrosão em água do mar

A passivação de um material em um determinado meio está associada à presença de filmes protetores na superfície metálica formados devido à oxidação do metal. Em geral, essa película é composta de óxidos insolúveis compactos e aderentes à superfície do material, com espessura de algumas dezenas de angstroms [47]. O filme de passivação atua como uma barreira entre o material e o meio provocando a diminuição da taxa de corrosão da ordem de  $10^6$  vezes [36].

A resposta da polarização anódica, realizada a partir da variação do potencial, dos metais que apresentam passivação possui formatos característicos conforme apresentado na Figura 5. A passivação ocorre quando o potencial de circuito aberto do material no meio excede o potencial de formação dos óxidos/hidróxidos que formam o filme protetor [1]. Então, em baixos potenciais anódicos, duas situações são possíveis, conforme se pode observar na Figura 5:

..... o material já se encontra passivado e a densidade de corrente de passivação se observa desde o início do ensaio; ou

— ocorre a passivação do material no meio. No início, a densidade de corrente cresce com o aumento do potencial e, a partir de um potencial denominado de Flade ( $E_F$ ) e de uma densidade de corrente crítica  $I_{crit}$ , diminui de modo abrupto. Esse ponto indica que ocorreu a formação da película protetora.

Em potenciais anódicos mais altos, a Figura 5 mostra que o aumento da densidade de corrente pode estar associado à dissolução da película protetora e formação de corrosão localizada sob a forma de pite, a partir do potencial de pite ( $E_{pite}$ ) ou à oxidação da água (a partir do  $E_{ox}$ ), em se tratando do eletrólito água do mar sintética.

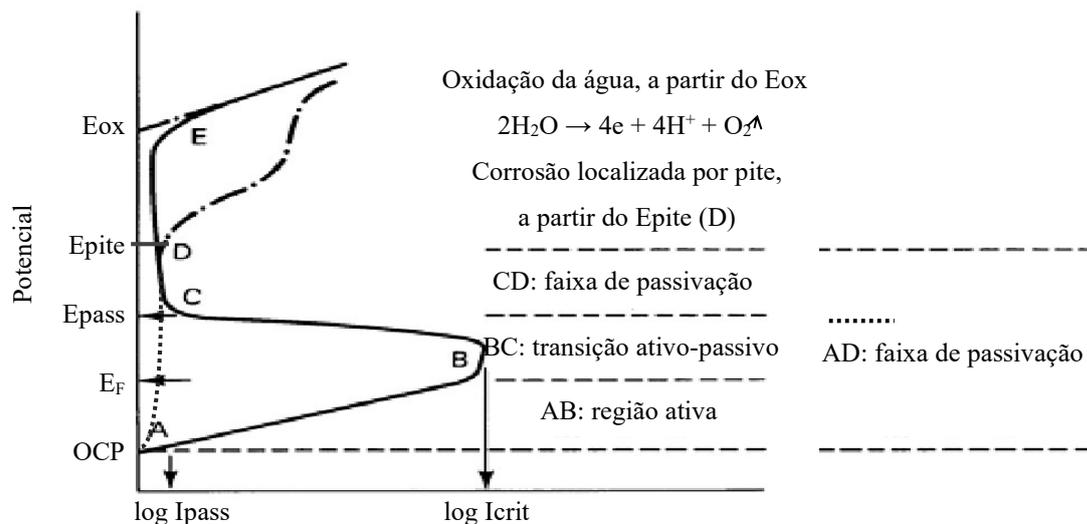


Figura 5. Resposta típica de materiais que apresentam passivação em um determinado meio, adaptado [1]

Desta forma, a passivação envolve condições termodinâmicas de formação de compostos sobre a superfície metálica que, quando protetores, influenciam a cinética da oxidação do material levando a taxas de corrosão extremamente baixas.

### I. Aspectos termodinâmicos

O diagrama potencial ( $E_{EPH}$ ) versus pH apresentado na Figura 6 elaborado por Pourbaix [61] se refere ao sistema Cu-Cl-H<sub>2</sub>O para concentração de 35.500 ppm de íons cloreto e concentrações de íons dissolvidos que variam de 10<sup>0</sup> a 10<sup>-6</sup> mol/Kg, a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Por meio da estabilidade termodinâmica das espécies em função do potencial e do pH no diagrama é possível prever:

- regiões de imunidade do metal: onde Cu é a espécie termodinâmica estável;
- regiões de corrosão: onde as espécies iônicas são estáveis (CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuCl<sup>-</sup>, CuO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>); e
- regiões de possível passivação: onde há a previsão de formação de óxidos metálicos (Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

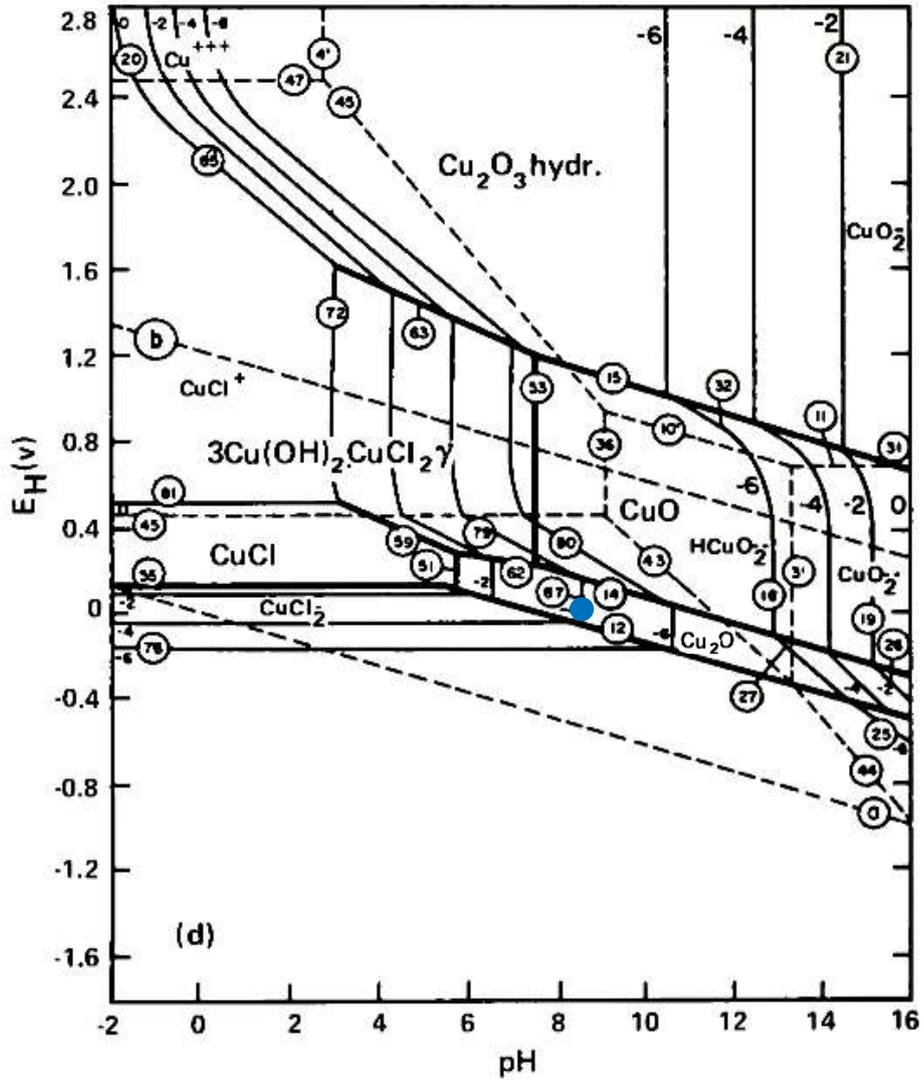


Figura 6. Sistema Cu-Cl-H<sub>2</sub>O, concentração de íons cloreto 35.500 ppm, a 25°C, adaptado [61]

Verifica-se que em valor de pH da água do mar (aproximadamente 8,2) e no potencial de circuito aberto do cobre quando de sua imersão no eletrólito, em torno de 45 mV<sub>EPH</sub> [14], o composto termodinamicamente estável é o óxido cuproso (região de possível passivação). Em potenciais mais elevados, no mesmo pH, o óxido cúprico é a espécie termodinamicamente mais estável, seguida pela espécie Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidratada que também representam regiões de possível passivação. Abaixo de 0 mV<sub>EPH</sub>, em pH 8,2, o cobre permanece imune.

Segundo JONES [36], um filme de passivação se forma devido a uma reação eletroquímica direta. Compostos insolúveis formados devido à precipitação, em geral, não são tenazes e protetores como os óxidos formados diretamente na superfície metálica, que seria o caso das espécies CuCl e Cu(OH)<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub>γ.

O diagrama E x pH representa estados de equilíbrio, e sua elaboração baseia-se em suposições que nem sempre são satisfeitas na prática. Deve-se considerar que apresentam restrições devido a diversos fatores: são obtidos em condições de equilíbrio termodinâmico; o valor de pH no diagrama não é o da solução e sim o da interface eletrólito/eletrodo; é obtido para o metal puro e não considera a composição química da liga; a composição química da solução é simplificada [36]; a proteção do metal na região da passividade depende da qualidade do filme de passivação e da disponibilidade e precisão dos dados termodinâmicos, especialmente para compostos complexos [62].

O diagrama E x pH experimental obtido por EFIRD [41] da liga CuNi 90/10 em água do mar natural com teor de cloreto de 19,1 g/L, aeração forçada - teor de oxigênio de 6,4 mg/L, a temperatura ambiente, é ilustrado na Figura 7 com adaptações. O pH da água do mar foi ajustado com a dosagem de NaOH ou HCl em intervalos de pH de 1, exceto entre os valores de pH de 8 e 9, onde o ajuste foi realizado em intervalos de 0,1.

A construção do diagrama foi realizada por meio de ensaios de polarização anódica e análise da superfície. A definição do domínio de imunidade foi realizado por

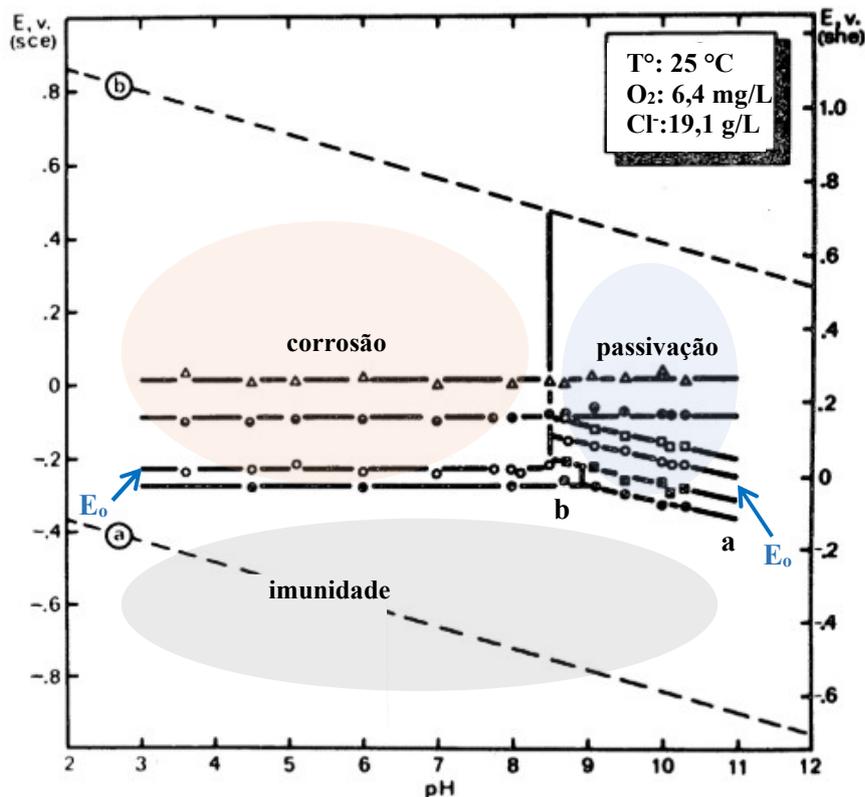


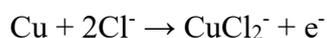
Figura 7. Diagrama E x pH da liga CuNi 90/10 em água do mar natural com aeração forçada, obtido experimentalmente por EFIRD [41], adaptado.

meio de ensaios de perda de massa, polarização catódica e análise da superfície

O autor mostrou que a liga CuNi 90/10 apresenta passivação em água do mar somente acima de valores de pH de 8,5 e potenciais mais altos que os indicados no segmento a-b, na Figura 7. Nessa região do diagrama, ocorreria a oxidação direta do cobre formando óxido cuproso segundo a reação:



Na região indicada como região de corrosão, o autor também caracterizou a presença de óxido cuproso, que seria formado por precipitação e deposição a partir das espécies oxidadas  $\text{Cu}^+$  segundo a reação:



Então o sólido  $\text{Cu}_2\text{O}$  é formado por hidrólise do complexo  $\text{CuCl}_2^-$



EFIRD [41] identificou também um potencial  $E_o$ , assinalado na Figura 7, acima do qual ocorreu corrosão seletiva com a remoção dos elementos de liga níquel e ferro do material. Quando o material apresentou comportamento de passivação, a morfologia associada à corrosão seletiva foi “plug-type”. Ao passo que em situação de dissolução ativa do material, a morfologia da corrosão foi “layer-type”.

## II. Curva de polarização

Segundo RAO e KUMAR [63], a curva de polarização anódica típica da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética (pH 8,2), sem agitação, naturalmente aerada possui 3 regiões distintas apresentadas na Figura 8. O período de imersão prévio foi de 1, 3, 6, 24 e 48 horas.

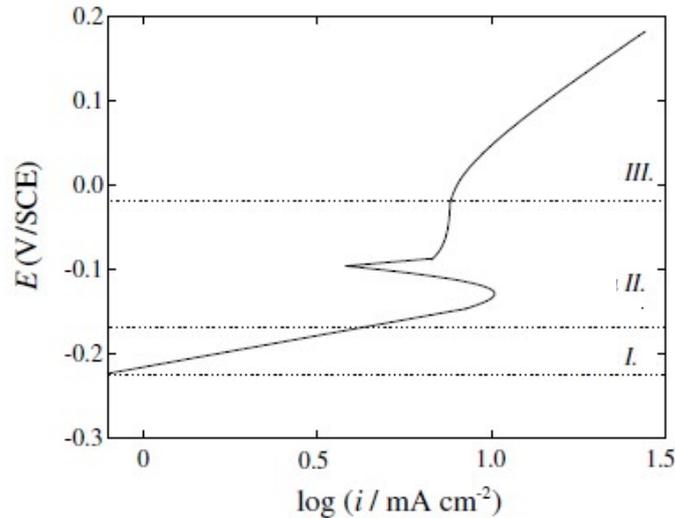


Figura 8. Esquema representativo da curva de polarização anódica da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética (pH 8,2), a temperatura ambiente, adaptado [63]

Seção 1: região com comportamento de Tafel;

Seção 2: faixa de potencial de formação de filme onde se observa um máximo local de densidade de corrente e na sequência uma densidade de corrente limitante. Esse comportamento ocorre quando a formação de CuCl se torna mais rápida que a complexação do CuCl pelo íon cloreto ou que o transporte de massa do  $\text{CuCl}_2^-$  para a solução; e

Seção 3: o aumento do potencial leva à oxidação do  $\text{Cu}^{+1}$  a  $\text{Cu}^{+2}$ , domínio de potencial no qual o aumento na densidade de corrente é devido à formação de espécies  $\text{Cu}^{2+}$ .

A partir do formato característico da curva de polarização mostrado na Figura 8, verifica-se que a liga CuNi 90/10 não é capaz de formar um filme de passivação em água do mar sintética. No entanto, diversos autores [14], [64], [65] propõem que os produtos de corrosão formados, fornecem certa proteção contra a corrosão.

KATO *et al.* [14] estudaram a liga Cu-9,4Ni-1,7Fe, tratada superficialmente com papel abrasivo grão 600, em solução de NaCl 3,5% com aeração forçada, a temperatura ambiente, por meio de curvas de polarização após diferentes períodos de exposição. O pH da solução foi ajustado para 8 com NaOH. As taxas de varredura foram 75 mV/min e 1,5 mV/min para a polarização potenciodinâmica anódica, variações de 10 mV na polarização potenciostática anódica e variações de 20 mV na polarização catódica. Foi realizada análise dos produtos de corrosão por difração de raios X.

Os resultados mostraram que a taxa de varredura da polarização potenciodinâmica de 1,5 mV/min reproduziu comportamento semelhante ao do estado estacionário obtido na polarização potenciostática.

Por meio da polarização anódica após diferentes tempos de imersão, conforme apresentado na Figura 9, verificou-se que para todos os valores de potenciais, o produto de corrosão formado na superfície restringiu a densidade de corrente anódica, com maiores reduções para maiores tempos de prévia imersão. No intervalo entre os

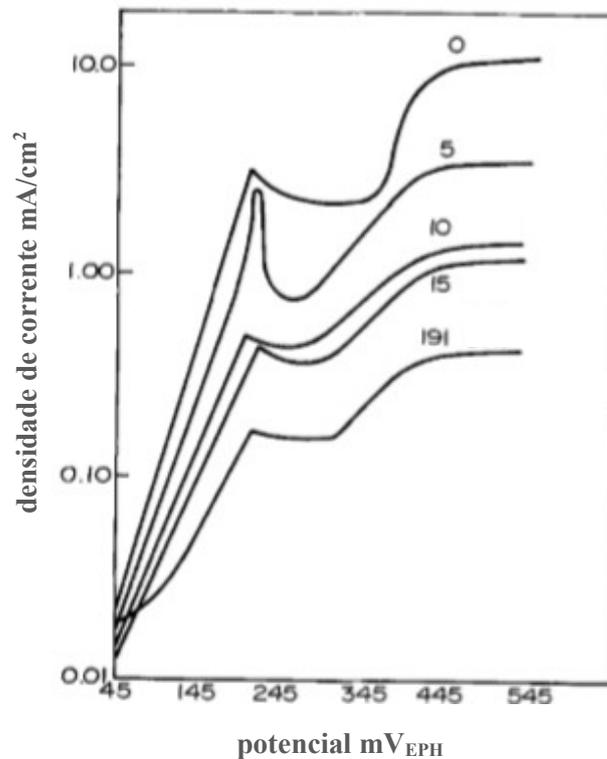


Figura 9. Curvas de polarização anódica da liga Cu-9,4Ni-1,7Fe após diferentes dias de imersão em solução de NaCl 3,5 % aerada, a temperatura ambiente, adaptado [14].

potenciais 200 e 325 mV<sub>EPH</sub> foi observado o clareamento da superfície do eletrodo de trabalho que foi atribuído à formação de CuCl ou Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl pois o mesmo aspecto da superfície foi observado na curva de polarização anódica de cobre comercialmente puro. Após o término do ensaio, CuCl e Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl foram identificados por difração de raios X.

A polarização anódica também foi realizada no mesmo estudo [14] para corpos de prova em diferentes condições: i: imediatamente após o lixamento superficial; ii: após exposição ao ar durante 10 dias; iii: após imersão durante 10 dias no eletrólito; e iv: após imersão durante 10 dias e tratamento superficial para remoção do filme superficial, identificado por difração de raio X como Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl.

Como a amostra imersa que teve o filme removido, condição iv, apresentou comportamento de Tafel semelhante à amostra sem prévio condicionamento em solução (condição i) ou ao ar (condição ii) e houve o aumento da resistência à polarização da amostra com condição iii, os autores concluíram que o transporte através do filme poroso de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl é o responsável pela redução da densidade de corrente na região de Tafel. Os resultados mostraram ainda que o filme formado no corpo de prova imerso durante 10 dias é mais protetivo, com menores densidades de corrente e persistência na superfície do metal em maior faixa de potenciais quando comparado com aquele formado durante 10 dias de exposição ao ar.

A polarização catódica foi realizada pelos autores para condições de corpos de prova distintas das citadas anteriormente e tiveram seu comportamento agrupado nos resultados apresentados na Figura 10, identificados por A, D, E, F e H.

Os autores verificaram que a densidade de corrente limitante catódica de amostras sem filme protetor (condições A e H) é uma ordem de grandeza superior àquela das amostras previamente imersas e que tiveram a camada superficial de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl removida (condições D e). Então concluíram que, além do transporte de oxigênio pela camada porosa de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, a existência de outro filme é responsável pela redução da densidade de corrente.

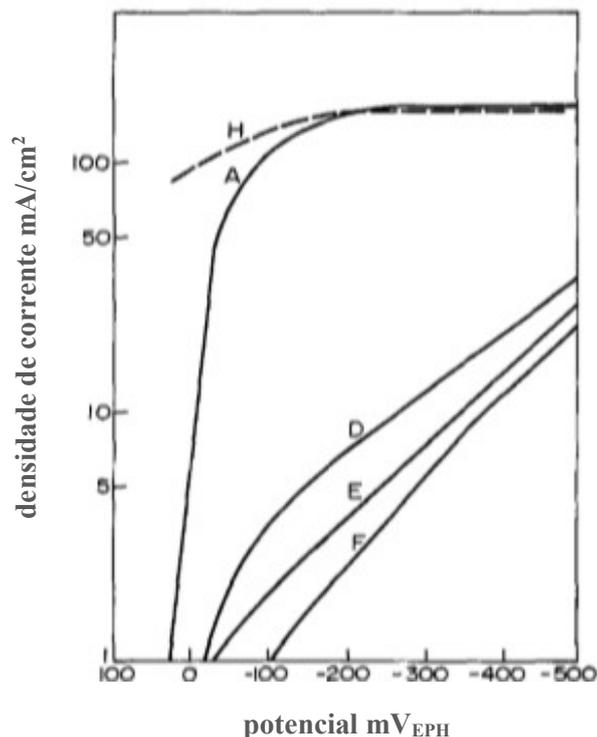


Figura 10. Curvas de polarização anódica da liga Cu-9,4Ni-1,7Fe em solução de NaCl 3,5 % aerada, a temperatura ambiente, nas condições: A: imediatamente após o lixamento superficial; D: após 10 dias de imersão, com ou sem remoção do filme de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ; E: após 30 dias de imersão e remoção do filme de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ; F: após 30 dias de imersão; H: após 30 dias de imersão, remoção do filme de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  e deposição de paládio, adaptado [14].

O decréscimo na densidade de corrente de redução de  $\text{O}_2$  foi atribuída pelos autores à dificuldade na transferência de elétrons na interface devido a uma alta resistividade eletrônica da camada aderente.

Por meio da polarização anódica e catódica, apresentada na Figura 11, os autores verificaram que a redução de oxigênio é a reação mais importante na determinação da taxa de corrosão na presença da camada de produto de corrosão. A camada externa apresenta algum impedimento para a reação anódica (região de Tafel da Figura 9) e, assim, fornece uma pequena contribuição do controle anódico (em comparação com a contribuição muito maior da camada interna para o controle catódico) no processo de corrosão. Ao longo do tempo, a redução na taxa de corrosão foi devido à formação de filme protetor de  $\text{Cu}_2\text{O}$  denso na camada mais interna e de filme poroso composto de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  na camada externa.

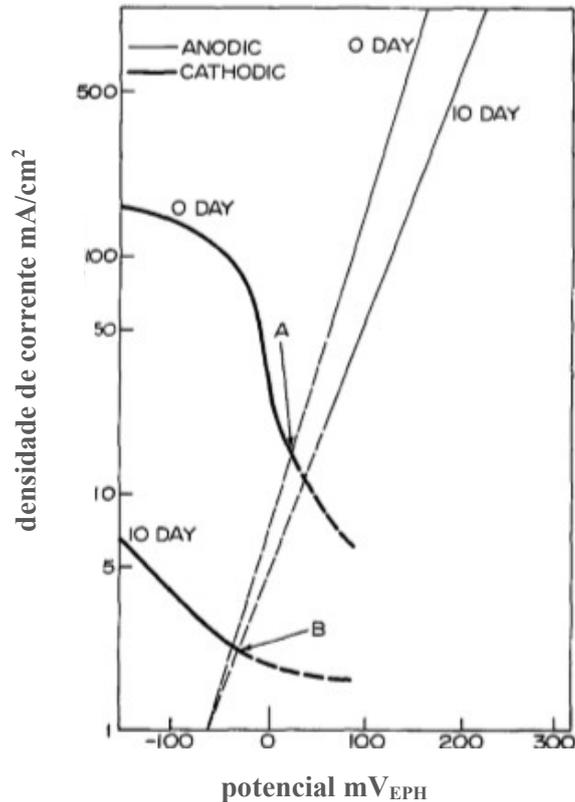


Figura 11. Polarização anódica e polarização catódica da liga Cu-9,4Ni-1,7Fe em solução de NaCl 3,5 % aerada, a temperatura ambiente, após diferentes períodos de imersão, adaptado [14].

EFIRD [41] obteve curvas de polarização do material CuNi 90/10 em água do mar natural aerada com ajuste de pH com NaOH ou HCl entre 0 e 14. A variação do pH foi de 0,1 entre pH de 8 e 9 e variação no pH foi de 1 nos demais valores de pH. A taxa de varredura utilizada foi de 0,3 V/h. O acabamento superficial dos corpos de prova foi obtido com lixa SiC número 600 e na sequência foram armazenados durante 24 horas em dessecador. Os autores obtiveram dois formatos de curvas de polarização, conforme podem ser visualizados na Figura 12. Para valores de pH abaixo de 8,5 o material apresentou comportamento de dissolução ativa e acima desse valor, comportamento de passivação. A faixa de passivação identificada foi de -200 a -100 mV<sub>SCE</sub> e a densidade de corrente de aproximadamente  $5 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

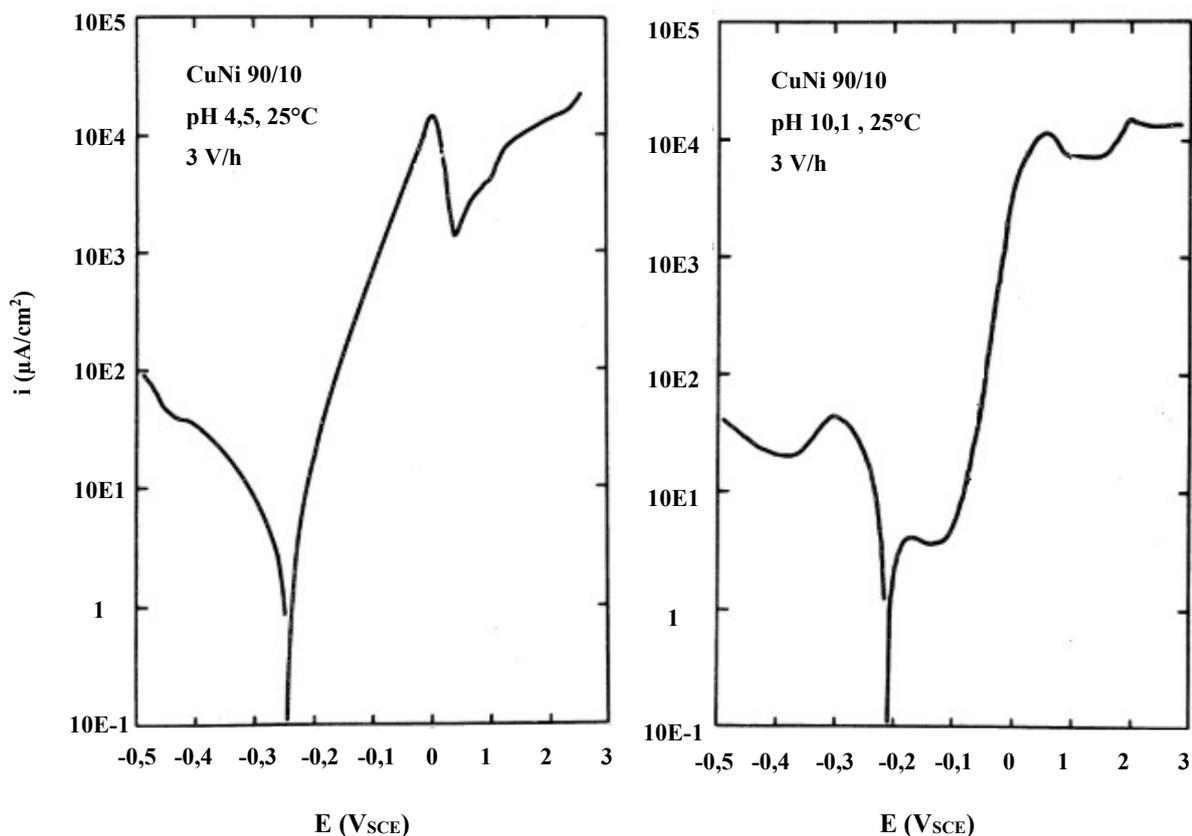


Figura 12. Comportamentos da curva de polarização do material CuNi 90/10 em água do mar natural aerada, obtidos por EFIRD [41], adaptado

### III. Composição química do produto de corrosão

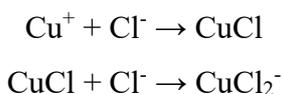
Os resultados obtidos por KATO *et al.* [14] de que em água do mar não poluída, forma-se produto de corrosão de hidroxiclreto cúprico poroso ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) sobre uma fina camada aderente de óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) que aumenta a resistência à corrosão com o aumento do tempo de exposição foram confirmados por outros autores [66]. SUN *et al.* [66] utilizaram ensaios de perda de massa, análise química por espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) realizadas ao longo de quatro semanas de exposição da liga CuNi 90/10 em água do mar natural.

Segundo TUTHILL *et al.* [67], o filme é mais estratificado, sua estrutura apresenta óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) na parte interna, óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) na parte externa e contém íons metálicos (ferro, níquel) juntamente com cloretos, hidróxidos e carbonatos.

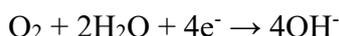
Dentre os possíveis mecanismos de formação do filme protetor da liga CuNi 90/10 em água do mar ao longo dos anos, o mecanismo proposto por MA *et al.* [13] compreende a reação anódica:



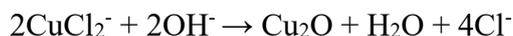
Seguida das reações químicas para a formação de cloreto cuproso e do íon dicloro cuproso:



A reação catódica compreende a redução do oxigênio dissolvido na água do mar:

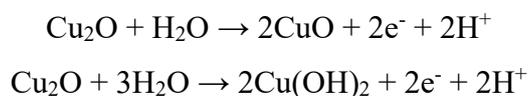


Sendo a reação global:

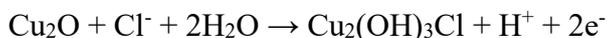


Quando a concentração do íon  $\text{CuCl}_2^-$  aumenta, de acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Por outro lado, a espécie  $\text{CuCl}_2^-$  solúvel em água do mar pode ser removida devido à condição hidrodinâmica.

À medida que o tempo avança, a difusão através do  $\text{Cu}_2\text{O}$  fica dificultada, o que resulta em um aumento do potencial de corrosão. Desta forma, torna-se possível a reação de oxidação do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , na superfície do filme, a  $\text{CuO}$  ou a  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , conforme as reações a seguir:



e também a reação do  $\text{Cu}_2\text{O}$  com cloreto adsorvido na superfície do filme formando hidroxicloreto cúprico que constitui produto de corrosão de coloração esverdeada.



No entanto, a acidificação local através dos poros do hidroxicloreto cúprico pode resultar na dissolução do óxido cúprico, conforme a reação:



Com tempos mais prolongados de exposição, o potencial aumenta devido ao espessamento do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A taxa de corrosão é limitada devido à difusão das espécies através do filme [13].

O efeito benéfico do níquel na resistência à corrosão da liga CuNi 90/10 em solução 0,5M NaCl a 25°C, conforme proposto por BLUNDY e PRYOR [68] é que o Ni ocupa lacunas da rede de  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduzindo a condutividade iônica e eletrônica do filme  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Foram identificados íons  $\text{Ni}^{2+}$  na solução por absorção atômica e os constituintes  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  no produto de corrosão formado por meio da técnica de difração de elétrons na superfície de amostra após 17 horas de polarização potencioestática nos potenciais de 0  $V_{\text{EPH}}$  e 0,24  $V_{\text{EPH}}$ .

GIULIANI *et al.* [69] também concluíram que no produto de corrosão da liga CuNi 90/10 em solução de 3% m/m NaCl a 22°C (após 24 horas de polarização potencioestática nos potenciais de 0,01  $V_{\text{SCE}}$  e 0,15  $V_{\text{SCE}}$ ), não houve a formação de fases separadas de óxidos ou hidróxidos de níquel ou de ferro. Segundo os autores, é mais provável, que os elementos de liga entrem na rede de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A análise química foi realizada por difração de raios X e por fluorescência de raios X.

Por outro lado, MA *et al.* [13] propuseram que além do efeito de preenchimento das lacunas da rede de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O NiO aparece na camada mais interna do produto de corrosão e contribui para o aumento da resistência à corrosão da liga CuNi 90/10. Por meio de análises de difração de raios X, foram identificados os constituintes  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  e Cu. Por meio de espectroscopia Raman, além desses compostos, foram identificados NiO e  $\gamma\text{-FeOOH}$ , o que mostra que os compostos de níquel e ferro estão

sob a forma amorfa do filme. O produto de corrosão foi analisado após um mês de imersão da liga CuNi 90/10 em água do mar natural, a temperatura ambiente.

#### IV. Evolução do comportamento eletroquímico ao longo do tempo

Diversos autores [42], [65], [70] observaram a redução da taxa de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar que foi atribuída à formação de um produto de corrosão na superfície do material.

MANSFELD *et al.* [42] avaliaram a taxa de corrosão da liga CuNi 90/10 por meio de ensaio de perda de massa em água do mar natural *in situ*. Ao longo do tempo, observou-se a diminuição da taxa de corrosão média de 35  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , após 7 dias, para 10  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (após 29 dias), 7  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (após 59 dias) e 6  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (após 90 dias). A redução da taxa de corrosão ao longo do tempo foi explicada devido à dificuldade da difusão do oxigênio através do camada superficial de produto de corrosão.

A diminuição da taxa de corrosão ao longo do tempo obtida por MANSFELD *et al.* [42] também foi documentada por DRACH *et al.* [70] para a liga CuNi 90/10 em água do mar natural *in situ*. No entanto, os resultados de taxa de corrosão obtidos por meio de ensaio de perda de massa pelos autores foram superiores: 29,7  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (após 3 meses de imersão) e de 13,8  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (após 12 meses de imersão).

SCHLEICH e FESER [65], em água do mar sintética naturalmente aerada, mediram por meio de ensaio de perda de massa taxas de corrosão de: 37,12  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , 20,88  $\mu\text{m}/\text{ano}$  e 15,08  $\mu\text{m}/\text{ano}$  após, 3, 6 e 9 semanas de imersão, respectivamente.

Verifica-se que as taxas de corrosão são maiores nos estágios iniciais de exposição da liga CuNi em água do mar, e desta forma, a projeção de tempo de vida do material com base em taxas de corrosão em ensaios de curta duração pode ser equivocada [71].

MA *et al.* [13] verificaram um aumento de 3 vezes na resistência à polarização linear, de 6667 a 17857  $\Omega.\text{cm}^2$ , após um mês de imersão da liga CuNi 90/10 em água do mar natural *in situ* quando comparado com a medida obtida após poucas horas de exposição (não informado). O ensaio foi realizado com polarização de  $\pm 10$  mV em torno do potencial de circuito aberto e taxa de varredura de 0,167 mV/s. As condições do ensaio foram: velocidade de 0,1 m/s, temperatura de 13,6 °C, teor de oxigênio dissolvido de 5,6 mL/L, pH 8,16 e salinidade de 3,22 % m/m.

A resistência à corrosão da liga CuNi em água do mar também foi estudada por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica no mesmo trabalho supracitado realizado por MA *et al.* [13]. A faixa de frequências de 100 KHz a 10 mHz foi investigada pelos autores com perturbação sinusoidal de 10 mV em torno do potencial de circuito aberto após estabilização do potencial de circuito aberto (poucas horas de imersão - não informado) e após 1 mês.

Conforme apresentado na Figura 13 (a), na representação de Nyquist é notável que o diâmetro do semicírculo aumentou drasticamente após um mês de imersão na água do mar natural comparado com a amostra analisada após poucas horas de imersão, o que foi sugerido pelos autores devido ao aumento da resistência à transferência de carga devido ao filme de óxido formado após exposição à água do mar.

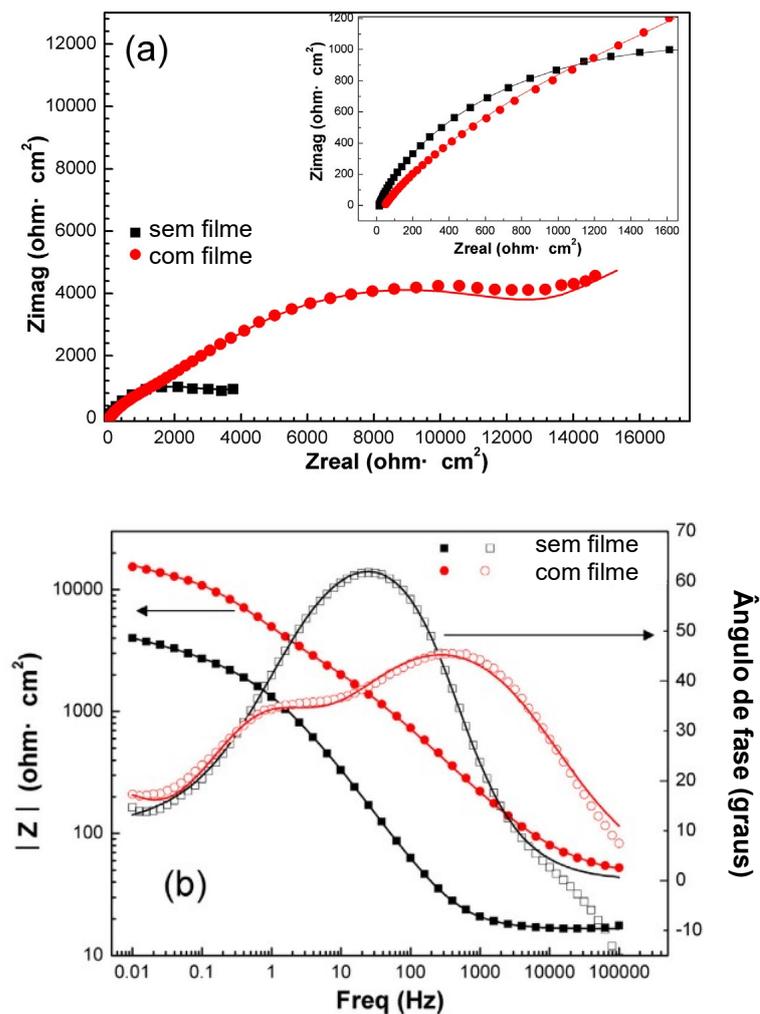


Figura 13. Impedância eletroquímica liga CuNi 90/10 em água do mar natural (0,1 m/s, 13,6 °C, DO 5,6 mL/L, pH 8,16): após 1 mês e após algumas horas (não informado), adaptado [13]

A representação de Bode na Figura 13 (b) mostrou que o módulo da impedância total da amostra imersa é superior em torno de 2 a 3 vezes em relação à impedância da amostra imersa durante poucas horas, indicando o efeito da película do produto de corrosão na inibição da corrosão. Além disso, as mudanças no número de máximos de ângulos de fase indicam as diferenças nas constantes de tempo de relaxação, segundo os autores, duas constantes de tempo para a amostra sem a formação de filme superficial e três constantes de tempo para a amostra com um mês de exposição em água do mar natural.

MACDONALD *et al.* [15] avaliaram as frequências de 4KHz a 1 mHz e perturbação sinusoidal de 11 mV em torno do potencial de circuito aberto em água do mar natural filtrada, a temperatura ambiente. Amostras de diâmetro interno de 1,384 cm foram expostas a uma velocidade linear constante de 1,2 m/s. A tensão de cisalhamento medida foi de 10,6 N/m<sup>2</sup>. A partir dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, os autores sugeriram a ocorrência de 2 etapas principais: a elevados valores de frequência a oxidação de Cu a Cu(II) e a valores de frequência baixos o transporte através de um filme superficial.

Além do tempo de imersão, a formação do filme é influenciada por fatores como temperatura, teor de oxigênio, pH, fluxo e poluentes [67].

## V. Influência do oxigênio

A influência do oxigênio no comportamento da liga UNS C70600 em água do mar natural filtrada, a temperatura de 25°C, foi estudada por MACDONALD *et al.* [15]. Amostras de tubo de diâmetro interno de 1,384 cm foram expostas a uma velocidade linear constante de 1,2 m/s, com tensão de cisalhamento de 10,6 N/m<sup>2</sup>. Foi realizada dosagem de mistura de oxigênio e nitrogênio para obtenção dos teores de oxigênio 0,0451 mg/L, 0,85 mg/L, 6,6 mg/L e 26,3 mg/L. Previamente à realização dos ensaios, os eletrodos foram decapados conforme prática recomendada na ASTM G1-03 [27] para ligas de cobre. O teor de oxigênio foi medido por meio de titulação Winkler.

O potencial de circuito aberto foi monitorado durante aproximadamente 200 horas. A resistência à polarização foi obtida por meio da técnica eletroquímica de resistência à polarização linear de  $\pm 20$  mV em torno do potencial de circuito aberto com taxas de varredura de 0,1 e 0,5 mV/s. Também foram realizadas medidas de

espectroscopia de impedância eletroquímica na faixa de frequências de  $4 \times 10^3$  a  $1 \times 10^3$  Hz com perturbação sinusoidal de amplitude de 11 mV em torno no potencial de circuito aberto. A avaliação foi realizada ao longo de 200 horas, após diferentes períodos de imersão.

Os resultados do monitoramento do potencial de circuito aberto para os teores de oxigênio de 0,85 mg/L, 0,0451 mg/L e 6,6 mg/L ao longo do tempo apresentaram oscilação inferior a 25 mV e estabilizaram após aproximadamente 100 horas sendo que os valores obtidos foram de aproximadamente  $-290 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ,  $-275 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-250 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , respectivamente. Para teor de oxigênio de 26,3 mg/L o potencial de circuito aberto apresentou valor inicial de  $-150 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , tendência crescente e estabilização após 100 horas em valor mais nobre (aproximadamente  $-50 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ).

As medidas de resistência à polarização obtidas pelas técnicas de espectroscopia de impedância e resistência à polarização linear apresentaram valores equivalentes. A resistência à polarização apresentou valores crescentes em função do tempo de exposição e do aumento do teor de oxigênio. A variação da resistência à polarização linear para as concentrações de oxigênio de 0,0451 mg/L, 0,85 mg/L, 6,6 mg/L e 26,3 mg/L após 20, 50, 100 e 200 horas de imersão em água do mar obtidas por MACDONALD *et al.*[15] são apresentadas na Figura 14.

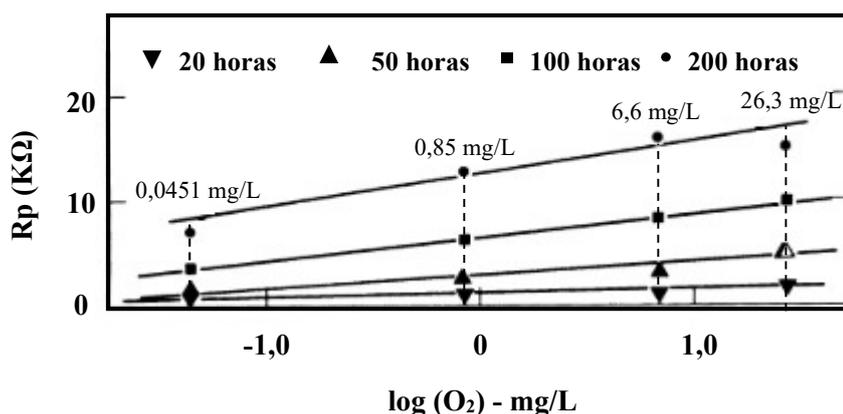


Figura 14. Resistência à polarização linear da liga UNS C70600 em água do mar natural filtrada, a temperatura de 25°C, em função da concentração de oxigênio, após diferentes tempos de imersão, adaptado [15].

Apesar de aumento significativo de 0,0451 a 26,3 mg/L de O<sub>2</sub>, os valores de resistência à polarização apresentaram um aumento de aproximadamente 2 vezes para a condição de maior aeração, em relação à condição de menor aeração, após 200 horas de imersão. A partir da análise da superfície por meio de microscopia eletrônica de varredura, os autores concluíram que o filme formado em meio com maior teor de oxigênio é mais espesso que aquele formado em água do mar com menor teor de oxigênio.

Os autores concluíram que devido ao aumento do potencial de circuito aberto e aumento à resistência à polarização do material em condição de aeração de 26,3 mg/L, quando comparada à concentração de 6,6 mg/L, o processo está sob controle anódico. Por outro lado, devido à diminuição do valor de potencial de circuito aberto no teor de 0,85 mg/L e aumento da resistência à polarização linear, em comparação com os resultados obtidos para teor de 6,6 mg/L de oxigênio, concluiu-se que o processo estaria predominantemente sob controle catódico para concentrações de oxigênio inferiores a 6,6 mg/L.

REINHART *et al.* [72], após um ano de imersão da liga CuNi 90/10 em água do mar natural em diferentes profundidades e acompanhamento dos teores de oxigênio dissolvido, obtiveram os resultados apresentados na Figura 15. A taxa de corrosão obtida por ensaio de perda de massa para teores de 0,4 mg/L e 6 mg/L foi inferior à taxa de corrosão encontrada para teor 1,4 mg/L. Em virtude do teste ter sido realizado em

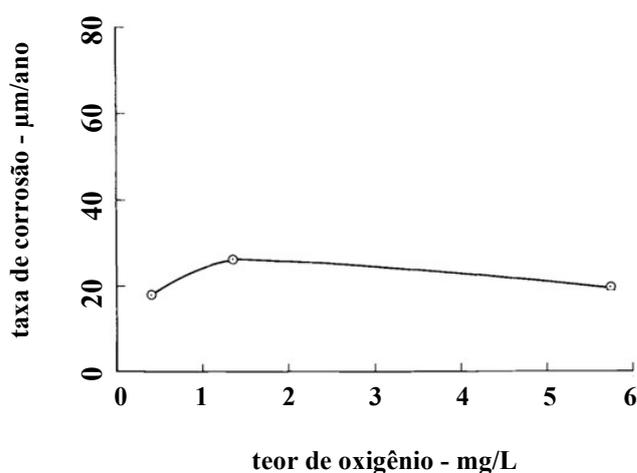


Figura 15. Taxa de corrosão do cobre e de ligas de cobre em função do teor de oxigênio após um ano de exposição em água do mar natural, adaptado [72]

água do mar natural, os autores concluíram que não foi possível avaliar separadamente o efeito da concentração do teor de oxigênio devido à influência de outras variáveis como pH, temperatura, salinidade e profundidade. No entanto, verificou-se que o efeito da concentração de oxigênio é maior que o efeito de outras variáveis citadas.

## VI. Influência do pH e da temperatura

Estudo realizado por FRIEDRICH e LANGER [73] sobre formas de acelerar a formação de camada protetora sobre liga CuNi 90/10, conforme resultado apresentado na Figura 16, concluiu que a redução na taxa de corrosão da liga CuNi em água do mar sintética é acelerada com o aumento do pH de 8,2 a 8,6 e da temperatura de 25 a 40 °C. A redução da taxa de corrosão para a condição de pH 8,2 a 25°C ocorreu somente após 30 dias. Com o aumento da temperatura para 40°C esse intervalo foi reduzido para 10 dias. Em pH 8,6, a redução na taxa de corrosão foi mais rápida e ocorreu após 2 a 3 dias. Os ensaios foram realizados em *loop de teste*, com velocidade constante do fluido na faixa de 1,54 a 1,58 m/s e aeração natural (o teor de oxigênio variou de 3,6 a 6,1 mg/L). A taxa de corrosão foi medida por meio de instrumento de medição de taxa de corrosão *on-line*.

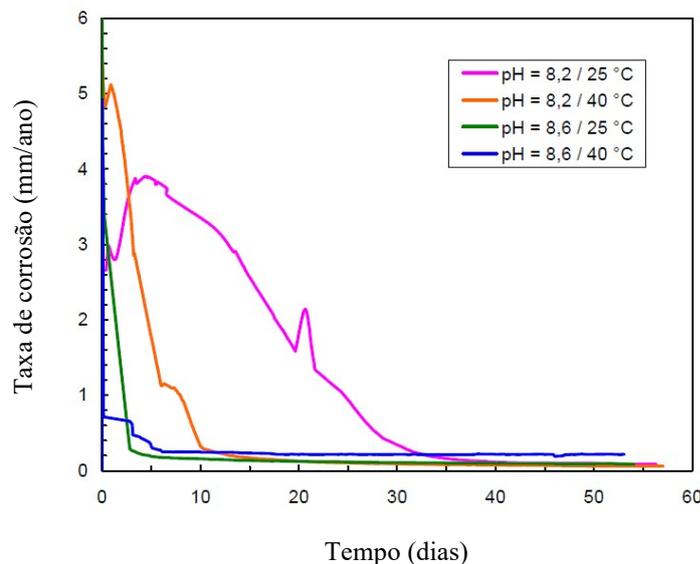


Figura 16. Taxa de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética, em diferentes temperaturas e valores de pH, adaptado [73]

A análise da superfície após o período de imersão na condição de pH 8,2 a 25°C no mesmo trabalho, conforme se pode verificar na Figura 17, mostrou uma camada compacta com uma espessura de cerca de 8 µm, aderente à superfície da liga, com o aspecto de fendas. As fendas foram justificadas pelos autores devido à secagem da camada superficial.

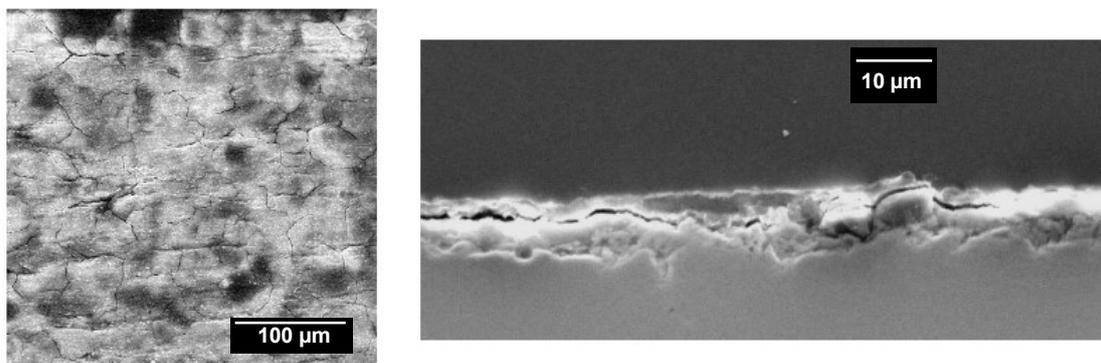
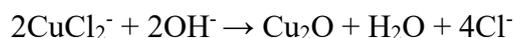


Figura 17. Produto de corrosão formado na liga CuNi 90/10 em água do mar sintética, após 55 dias de imersão. Condições do ensaio: pH de 8,2, temperatura de 25°C, velocidade linear entre 1,54 e 1,58 m/s. Micrografia superficial (esquerda) e da seção transversal (direita) obtida em MEV, adaptado [73]

A redução da taxa de corrosão com o aumento do pH de 8,2 a 8,6 pode ser justificada com o deslocamento do equilíbrio da reação abaixo que favorece a formação de Cu<sub>2</sub>O [13].



Apesar do aumento da temperatura reduzir a solubilidade do oxigênio, pode acelerar a cinética das reações eletroquímicas [1], o que parece ser o efeito predominante conforme os resultados obtidos por FRIEDRICH e LANGER [73] e outros autores.

TUTHILL *et al.* [67] verificaram que em água do mar natural *in situ*, a 16°C, o período de 3 meses foi necessário para a formação de uma camada protetora na liga UNS C70600. A redução na taxa de corrosão foi identificada por dosagem de íons cobre no fluido da descarga de tubulação até ser observado um teor próximo ao encontrado na

admissão do sistema, de 0,01 ppm. Em temperatura de água do mar de 27°C foi verificado que a formação do filme protetor ocorreu entre 1 e 2 dias.

Conforme citado por TUTHILL *et al.* [67], em estudos realizados por ROSS [74] e ROSS e ANDERSON [75] verificou-se que em água do mar com pH inferior a 6 não houve a formação de camada protetora, mesmo com teor de oxigênio entre 5,5 e 7,5 mg/L. As taxas de corrosão foram extremamente elevadas, de aproximadamente 0,89 mm/ano ao passo que em pH superiores a 6 as taxas de corrosão foram baixas e dentro do normal (de 0,01 a 0,002 mm/ano).

Para a liga CuNi 90/10, nem corrosão uniforme, nem corrosão por pite representam um problema em água do mar natural limpa. No entanto, a corrosão localizada pode ocorrer em água do mar poluída e estagnada sob condições de formação de depósitos e na presença de sulfeto [9], [11], principalmente proveniente da atividade de bactérias redutoras de sulfato. Outra razão de falha reportada na literatura é a corrosão-erosão. No entanto, é provável que a corrosão-erosão ocorra apenas acima de intensidades de fluxo locais críticas, altas o suficiente para danificar ou remover películas protetoras na superfície do material [54].

### 3.7.3 Efeito do fluxo

Segundo SYRETT [54], a taxa de corrosão da liga CuNi 90/10 pode ser controlada por qualquer uma das etapas:

- transporte do  $O_2$  ou de agentes complexantes para a interface do metal;
- transporte de espécies  $Cu^+$  e  $Cu^{2+}$  ou complexos de cobre da interface do metal;
- migração de íons através do produto de corrosão e migração de elétrons na superfície metálica;
- transferência de carga na interface metal/eletrólito; e
- remoção do produto de corrosão que pode estar associada à dissolução química, eletroquímica e/ou ao efeito mecânico.

O mesmo autor propôs um modelo descrevendo a influência do fluxo na corrosão por meio de esquema representativo apresentado na Figura 18, onde cada região corresponde a um processo diferente:

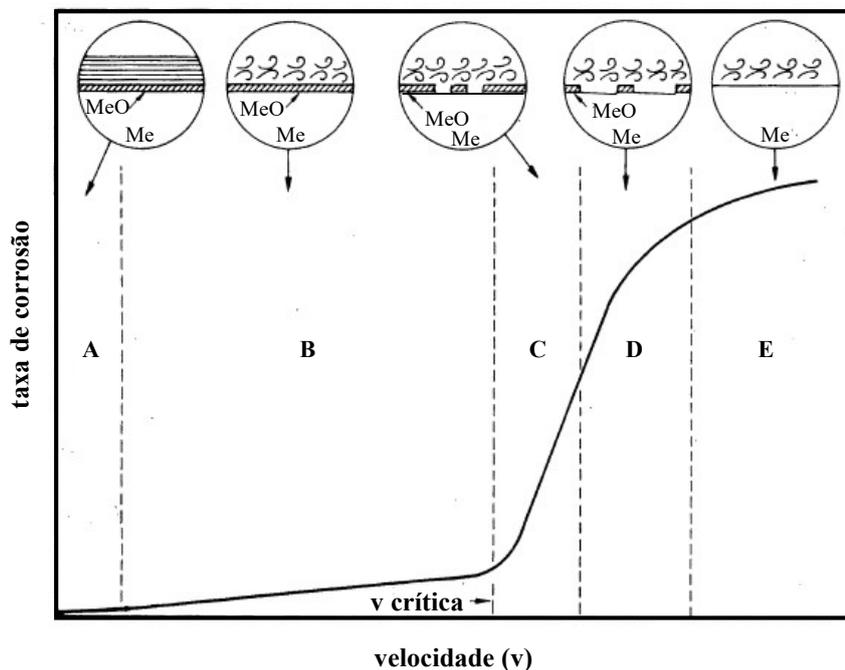


Figura 18. Esquema representativo do comportamento da camada protetora formada em liga cupro-níquel em água do mar, em função da velocidade do fluido,

A: fluxo laminar, B, C, D e E: fluxo turbulento, adaptado [54]

Região A: o suprimento de oxigênio é baixo e o filme superficial é protetor. A reação catódica de redução do oxigênio é o fator determinante no processo. A reação de oxidação quase não ocorre. O regime de fluxo é laminar e a tensão de cisalhamento é muito baixa para causar a remoção de filme superficial.

Região B: o regime de fluxo é turbulento e o filme é ainda protetor. A reação de redução do oxigênio ocorre em maior intensidade devido a um maior suprimento de oxigênio e reduzida polarização de concentração. Como a reação de oxidação somente ocorre se a reação catódica ocorrer de forma concomitante, um aumento na concentração de oxigênio resultará em uma aceleração de ambas as reações anódica e catódica.

Região C: a turbulência no fluido e a tensão de cisalhamento são elevadas a ponto de remover a camada superficial em algumas regiões, a partir de uma velocidade definida como crítica.

Região D: a remoção do filme protetor é generalizada.

Região E: ocorre a remoção completa do filme superficial, as reações de oxidação e redução ocorrem mais rapidamente à medida que a velocidade aumenta devido a uma reduzida polarização de concentração e atinge um máximo até não ser mais influenciada pela taxa de suprimento de oxigênio. A reação passa a ser controlada pela resistência à transferência de carga.

Outros autores consideram que a etapa determinante no processo de corrosão do cobre e da liga CuNi em água do mar é o transporte de massa do  $\text{CuCl}_2^-$  da interface para o meio [76] e do  $\text{Cl}^-$  do meio para a interface [42]. A existência de uma velocidade crítica acima da qual ocorre a remoção do produto de corrosão foi confirmada por outros estudos [12], [77], [78] conforme será visto mais adiante.

#### I. Avaliações realizadas na liga CuNi 90/10 em água do mar com fluxo

A influência do fluxo na corrosão da liga UNS C70600 foi estudada por KEAR [79] por meio de um eletrodo de cilindro rotatório com velocidades periféricas que variaram de 2 cm/s a 150 cm/s. Foram realizadas medidas do potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear e taxa de corrosão obtida por meio de resistência à polarização linear. Os coeficientes de Tafel foram obtidos para as diferentes

velocidades de rotação no mesmo trabalho. As medidas foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto.

Conforme os resultados obtidos nesse estudo [79], que podem ser visualizados na Figura 19, houve a diminuição do potencial de circuito aberto e aumento da densidade de corrente de corrosão com o aumento da velocidade do eletrodo de trabalho.

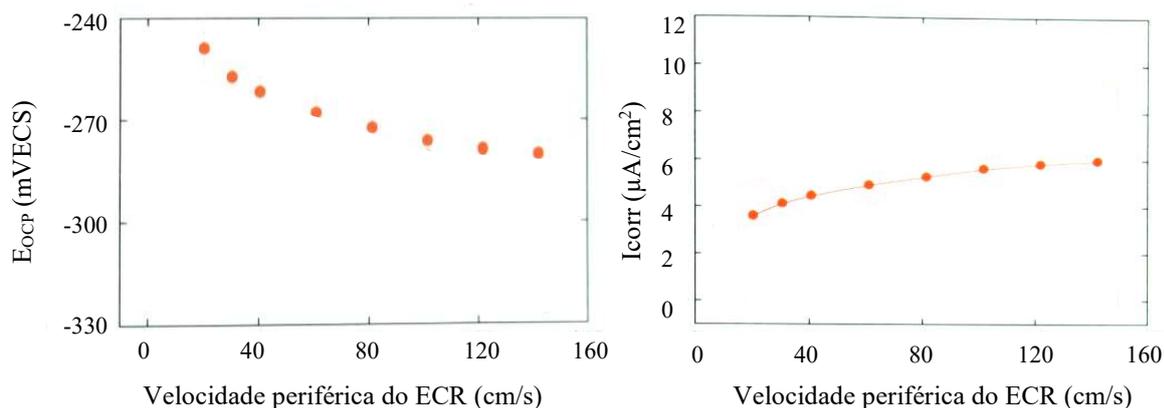


Figura 19. Potencial de circuito aberto e densidade de corrente de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética com aeração forçada, resultados obtidos por KEAR [79], adaptado.

As medidas de resistência à polarização linear foram utilizadas para correlacionar a taxa de corrosão com a velocidade periférica, segundo a equação:

$$I/R_p = BU^n$$

Onde I representa a densidade de corrente de corrosão,  $R_p$  a resistência à polarização linear, U a velocidade periférica, B e n os coeficientes de correlação.

A fim de distinguir as reações cuja taxa é controlada por uma etapa de transporte de massa (isto é, pela velocidade na qual os reagentes são transportados para a superfície e ou produtos para o eletrólito), e aquelas reações cuja taxa é controlada por alguma etapa eletroquímica (transferência de carga), é possível obter conclusões a partir da influência da concentração de agente oxidante e da velocidade de rotação do eletrodo nos valores de potencial e de densidade de corrente [80].

Desta forma, com base em resultados prévios da influência do aumento da concentração de oxigênio no aumento do potencial de circuito aberto, o autor concluiu

que o mecanismo de corrosão está sob controle de transferência de carga da reação catódica e sob transferência de massa da reação anódica. Segundo o autor, em concentração constante de oxigênio, temperatura e concentração de cloreto no eletrólito é a taxa de transporte do  $\text{CuCl}_2^-$  que é o fator determinante na taxa de corrosão. FAITA et al. [81], em estudo de cobre comercialmente puro em solução de 0,5M NaCl, também chegaram a essa mesma conclusão.

WALSH *et al.* [55] também verificaram a redução do potencial de circuito aberto da liga CuNi 90/10 com o aumento da velocidade de rotação de eletrodo de cilindro rotatório. Os autores mediram o potencial de circuito aberto de amostras polidas de cobre, CuNi 90/10 em água do mar natural filtrada. Após a imersão inicial, foi observado que para dada velocidade angular, conforme ilustrado na Figura 20, o potencial de circuito aberto se tornou mais baixo ao longo do tempo até que um potencial estável foi alcançado, o que foi atribuído à dissolução do ânion diclorocuproso e à conversão parcial da película de óxido cuproso. A espessura de produto de corrosão foi reduzida ao ponto em que nenhuma espécie pôde ser detectada na superfície, quando foi atingido o estado estacionário. Para maiores velocidades de rotação foi verificado um pequeno aumento dos potenciais, segundo os autores, provavelmente devido à oxidação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que foi substituído, possivelmente por  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ou  $\text{CuO}$ .

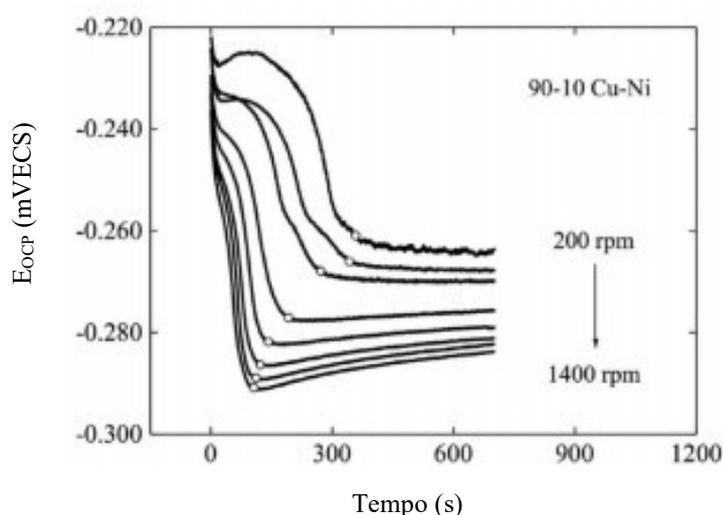
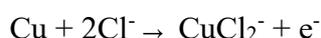


Figura 20. Potencial de circuito aberto da liga CuNi 90/10 em água do mar natural filtrada em função do tempo de imersão com ECR em diferentes velocidades de rotação, adaptado [55]

KEAR *et al.* [56] avaliaram o material UNS C70600 (polido superficialmente com alumina 0,3  $\mu\text{m}$ ) em eletrodo de cilindro rotatório. Utilizou-se fluxo turbulento no intervalo do número de Reynolds (Re) entre 1.920 e 26.100 em água do mar natural filtrada (coletada e transferida para laboratório) em condição de aeração forçada ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol/L de  $\text{O}_2$ ), a temperatura ambiente. O diâmetro do ECR foi de 10 mm e comprimento exposto de 16 mm em velocidade de rotação de 100 rpm a 1.400 rpm. As medidas foram iniciadas após 100 segundos de rotação do eletrodo, quando observada a estabilização do potencial de circuito aberto com flutuação inferior a 3 mV.

A metodologia utilizada pelos autores incorporou polarização anódica de aproximadamente 100 mV a 200 mV, no modo potenciostático, a partir do potencial de circuito aberto nas diferentes velocidades de rotação do eletrodo de cilindro rotatório. As medidas, feitas em superfícies polidas, reduziram significativamente a influência de produtos insolúveis que são produzidos durante longos períodos de exposição [56].

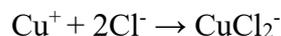
Um possível mecanismo de oxidação da liga e complexação de íons cloreto foi proposto pelos autores com o complexo aniônico dicloreto cuproso ( $\text{CuCl}_2^-$ ) como produto de reação e uma possível espécie  $\text{Cl}^-$  limitante de difusão:



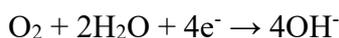
Observou-se que a corrente anódica possuía componentes de transferência de carga e de controle de transporte de massa, ou seja, controle misto. Para maiores tensões de cisalhamento, obtiveram-se menores potenciais de circuito aberto e maiores densidade de corrente para todos os potenciais avaliados na polarização anódica. A densidade de corrente de corrosão, obtida por método de Tafel, foi maior para maiores número de Reynolds, sendo que o logaritmo do número de Reynolds apresentou comportamento linear com o logaritmo da densidade de corrente.

Por outro lado, MANSFELD *et al.* [42] verificaram que para a liga CuNi 90/10 o potencial de circuito aberto não variou significativamente com o aumento da velocidade de rotação ( $\omega$ ) do eletrodo de cilindro rotatório em água do mar sintética, no entanto, a resistência à polarização linear aumentou linearmente com  $\omega^{0,7}$ . Os autores concluíram que a corrosão da liga é controlada por processos de transferência de massa envolvendo  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{CuCl}_2^-$  e foi explicada com base na teoria do potencial misto: tanto a reação anódica quanto a catódica estão sob controle de transporte de

massa, o aumento do transporte de  $\text{Cl}^-$  para a superfície ou o transporte de  $\text{CuCl}_2^-$  da superfície acelera a reação anódica ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ ) pois o cloreto reagem com o íons cuproso formando o ânion dicloreto cuproso.



Enquanto o aumento do transporte de oxigênio acelera a reação catódica:



Como resultado, o potencial de circuito aberto pode permanecer independente da taxa de rotação, enquanto a taxa de corrosão aumenta.

## II. Avaliações da tensão de cisalhamento crítica da liga CuNi 90/10

EFIRD [82] utilizou um dispositivo de tubulações lineares para avaliar a tensão de cisalhamento crítica durante 30 dias em água do mar natural *in situ* em velocidades que variaram entre 1,5 e 15 m/s. Verificou-se por medidas de perda de massa que a derivada da perda de massa em função da velocidade aumentou para velocidades superiores a 9 m/s. Acima desse valor, foi observado também por meio de análise da superfície a remoção de filme superficial formado.

Um modelo descrevendo os limites observados da resistência à corrosão induzida pelo fluxo da liga CuNi 90/10 em água do mar foi produzido pelo autor [82]. O mecanismo de remoção do filme protetor e subsequente corrosão acelerada foi atribuído à suscetibilidade a uma tensão de cisalhamento crítica. Foi proposto que as camadas de proteção sejam fisicamente removidas quando a tensão de cisalhamento na interface produto de corrosão/água do mar for maior que a força de ligação do filme de produto de corrosão à superfície de metal. A existência desta tensão de cisalhamento crítica na superfície do eletrodo está relacionada à velocidade crítica do fluido. EFIRD [82] identificou o valor de tensão de cisalhamento crítica de  $38,4 \text{ N/m}^2$ . Mais baixa que a proposta por UHLIG [12] de  $43,1 \text{ N/m}^2$ , para a liga CuNi 90/10 em água do mar.

HANNES [78] verificou para valores de velocidades na periferia de dispositivo semelhante a cilindro rotatório de 2 m/s, 4 m/s e 6 m/s em água do mar sintética, assim

como em condição estática, um aumento na taxa de corrosão em condição de fluxo e com o aumento da velocidade. As taxas de corrosão foram medidas por ensaio de perda de massa e de resistência à polarização linear e representaram variação nos valores na ordem de 10% para as mesmas condições de fluxo. Os coeficientes de Tafel foram obtidos para as diferentes velocidades de rotação. [78]. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Em relação à condição estática, para velocidade linear de 2 m/s os autores verificaram um aumento de 100% na taxa de corrosão após 24 horas de imersão (143  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ). Após 24 horas de imersão, para velocidades de 4 m/s e 6 m/s, as taxas de corrosão foram de 188  $\mu\text{m}/\text{ano}$  e 221  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , respectivamente. Por meio de análise microscópica da superfície foi verificada a remoção de produto de corrosão e marcas estriadas no sentido do fluxo, o que levou os autores a concluir que a velocidade de 2 m/s e tensão de cisalhamento de 68  $\text{N}/\text{m}^2$  estavam acima dos limites que poderiam ser utilizados para a liga CuNi 90/10.

CHEUNG e THOMAS [77] verificaram a mudança de inclinação da taxa de corrosão em função da velocidade linear de água do mar sintética em tubulação linear, a temperatura ambiente, após 20 horas de avaliação, conforme dados apresentados na Figura 21. A velocidade crítica obtida foi de 8 m/s em tubulação de diâmetro interno de 32 mm. O que representa um tensão de cisalhamento crítica de 31,6  $\text{N}/\text{m}^2$ .

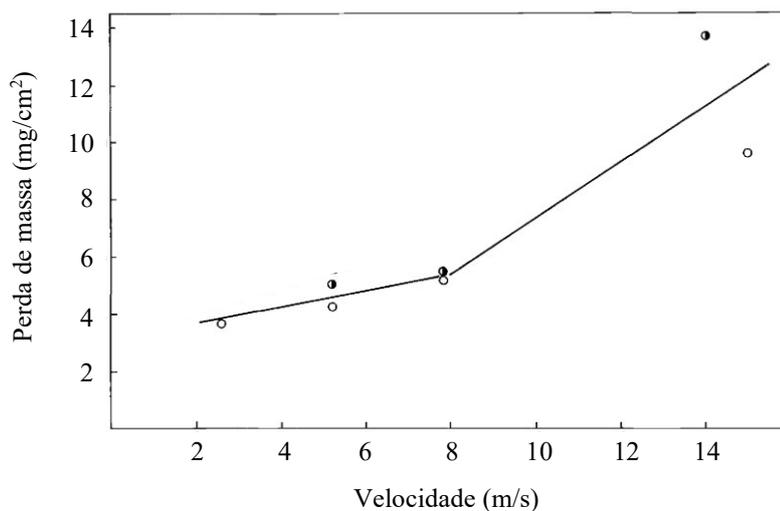


Figura 21. Perda de massa em função da velocidade linear de água do mar em tubulação de diâmetro interno de 32 mm da liga CuNi 90/10, adaptado [77].

SCHLEICH *et al.* [83] em experimentos com rotating cage da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética a temperatura ambiente, identificaram tensões de cisalhamento críticas muito superiores às documentadas anteriormente, de 200 N/m<sup>2</sup>. Somente as regiões centrais dos corpos de prova foram consideradas para a avaliação, visto que o efeito do fluxo na borda de ataque é mais agressivo. As análises da superfície foram realizadas após 4 dias de ensaio.

A velocidade máxima de operação da liga UNS C70600 atualmente aceita, de acordo com diferentes referências, é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Velocidade máxima recomendada para a liga UNS C70600

| Velocidade máxima (m/s)  | Referência                     |
|--|--------------------------------|
| 2,5  | ISO 21457 <sup>1</sup> [2]     |
| 2,4  | DNVGL-CG-0288 <sup>2</sup> [6] |
| 0,7 a 3,5 (a depender do $d_i$ da tubulação, $d_i < 100$ mm)<br>3,5 ( $d_i \geq 100$ mm) | BS MA 18 <sup>2</sup> [17]     |

$d_i$ : diâmetro interno

Velocidades superiores a 1 m/s são recomendadas a fim de evitar a formação de depósitos [38].

---

<sup>1</sup> Norma em vigor

### III. Redução da taxa de corrosão da liga CuNi 90/10 ao longo do tempo em baixas velocidades

SANCHEZ e SCHIFFRIN [84] documentaram a redução da densidade de corrente de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética, com aeração forçada, avaliada por método eletroquímico. Os autores obtiveram a curva de polarização anódica após 1 e 22 horas, em regime laminar, com velocidade de rotação em eletrodo de disco rotatório de 530 revoluções/min. Após 22 horas, os autores observaram redução da densidade de corrente de corrosão, inicialmente de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $5,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que foi medida por método Tafel, conforme apresentado na Figura 22.

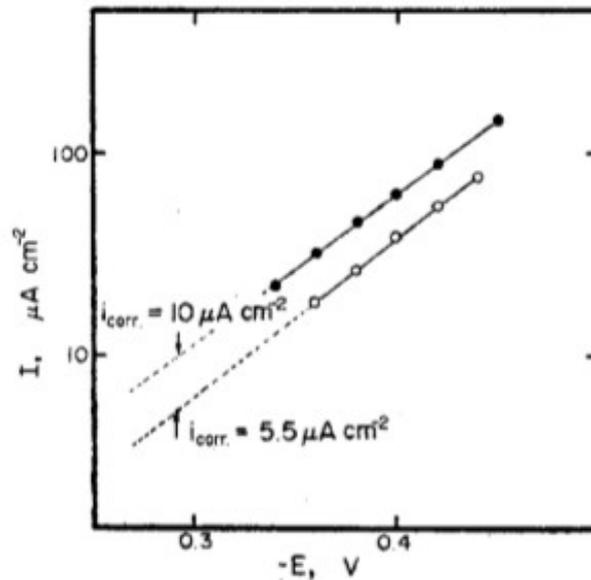


Figura 22. Polarização anódica da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética em eletrodo de disco rotatório a 530 revoluções/min, após instante inicial de imersão e após 22 h, adaptado [84]

EFIRD e ANDERSON [85] realizaram medidas de perda de massa de amostras expostas em água do mar natural, ao longo de 14 anos em três condições: A: águas calmas, C: águas sujeitas a marés e B: fluxo em tubulação linear de 0,6 m/s. Conforme mostrado na Figura 23, verificou-se que as taxas iniciais de corrosão foram até 3 vezes maiores sob condições de fluxo (0,6 m/s) do que aquelas medidas em águas do calmas. Desde o primeiro período de imersão, em águas sujeitas a marés, as taxas de corrosão

foram mais baixas. Para todas as condições, a taxa de corrosão diminui durante um período de 5 a 6 anos, tornando-se estável em cerca de 1,3  $\mu\text{m}/\text{ano}$ .

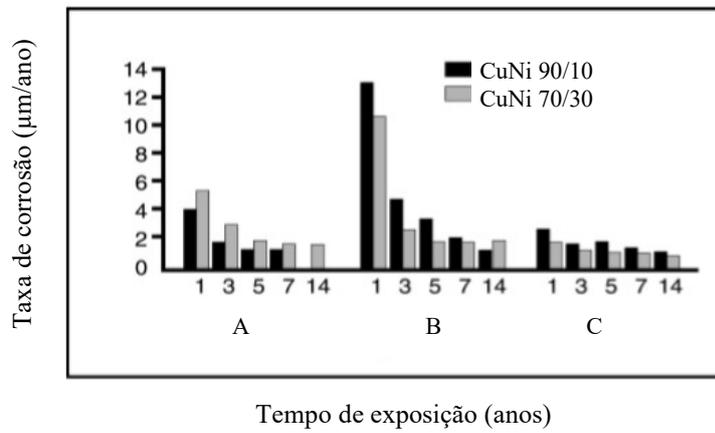


Figura 23. Taxa de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar natural, A: águas calmas, B: fluxo em tubulação linear de 0,6 m/s, e C: águas sujeitas a marés, adaptado [85]

### 3.8 Aços inoxidáveis UNS S31254 e UNS S31603

#### 3.8.1 Composição química e microestrutura

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro com teores de cromo em solução superiores a 10,5% [1]. A classe de aços inoxidáveis austeníticos apresenta altos teores de níquel, elemento que estabiliza a austenita. Em geral, os teores de cromo variam entre 16 e 25,5 % m/m, e os teores de níquel entre 6 e 23 % m/m [86]. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam alta resistência à corrosão, ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade [19].

A composição dos aços inoxidáveis utilizados no presente estudo é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Composição química dos aços inoxidáveis utilizados no presente estudo, segundo a ASTM A269 [86].

| UNS nº | Composição química (%m/m) |                  |           |           |       |           |
|--------|---------------------------|------------------|-----------|-----------|-------|-----------|
|        | Fe                        | C <sub>máx</sub> | Cr        | Ni        | Mo    | N         |
| S31603 | restante                  | 0,03             | 16-18     | 10-15     | 2-3   | -         |
| S31254 | restante                  | 0,02             | 19,5-20,5 | 17,5-18,5 | 6-6,5 | 0,18-0,25 |

| UNS nº | Composição química (%m/m) |                   |                   |                  |                  | PREN  |
|--------|---------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------|
|        | Cu                        | Mn <sub>máx</sub> | Si <sub>máx</sub> | P <sub>máx</sub> | S <sub>máx</sub> |       |
| S31603 | -                         | 2                 | 1                 | 0,045            | 0,03             | 23-28 |
| S31254 | 0,5-1                     | 1                 | 0,8               | 0,03             | 0,010            | 42-46 |

Como os aços inoxidáveis convencionais da geração do UNS S31603 apresentavam uma resistência bastante limitada à corrosão localizada, os novos desenvolvimentos tiveram como objetivo principal a melhoria dessa propriedade. Exemplos típicos são os aços inoxidáveis do tipo 6Mo, no qual se enquadra o UNS S31254 [87].

O número de resistência à corrosão por pite provê uma estimativa teórica da resistência à corrosão localizada por pite e pode ser obtido de acordo com a equação a seguir [2].

$$\text{PREN} = w\text{Cr} + 3,3(w\text{Mo} + 0,5w\text{W}) + 16w\text{N}$$

Sendo W os percentuais % m/m dos elementos: Cr (cromo), Mo (molibdênio), W (tungstênio) e N (nitrogênio).

A utilização do PREN para comparar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis apresenta restrições pois não leva em consideração os efeitos sinérgicos entre os elementos de liga e a presença de outros elementos não incluídos no cálculo do PREN, que aumentam a resistência à corrosão localizada e uniforme [19]. Outra limitação da sua utilização é que desconsidera o meio de aplicação.

Outros parâmetros limitantes quando da utilização dos aços inoxidáveis UNS S31603 e UNS S31254 em água do mar são: a temperatura crítica de pite (CPT) e a temperatura crítica de *crevice* (CCT). A literatura apresenta para o UNS S31254 valores de CPT da faixa de 88 a 90°C e de CCT de 45 a 47°C em água do mar [24], [25], que atendem às aplicações em questão. O material UNS S31603 foi selecionado como material de controle e apresenta CPT e CCT nas faixas de 15 a 25°C e -2 a 10°C em água do mar [24], [25], respectivamente.

A contribuição dos elementos de liga às propriedades dos aços inoxidáveis em estudo é apresentada a seguir [19]:

- Cromo: é o principal responsável pela resistência à corrosão eletroquímica. Um teor mínimo de aproximadamente 10,5% em massa em solução é necessário para que ocorra a formação de um filme de passivação estável. É um estabilizador da ferrita e a adição desse elemento deve ser compensada com outros elementos estabilizadores de austenita, pois o objetivo é a obtenção de um aço inoxidável austenítico;
- Níquel: sua principal função é estabilizar o campo austenítico. Aumenta a resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão. Sua adição é ajustada com a do nitrogênio para contrabalancear o efeito ferritizante do cromo e do molibdênio, a fim de se obter um aço inoxidável austenítico;
- Molibdênio: aumenta a dureza do aço e a resistência à corrosão, principalmente localizada. É um estabilizador de ferrita e seu teor é limitado pois aumenta a tendência à formação de fases intermetálicas, com o prejuízo da tenacidade e ductilidade do aço;

- Nitrogênio: melhora a resistência à corrosão por pites e em frestas e a resistência mecânica pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida intersticial. É estabilizador da austenita e aumenta o tempo de precipitação de intermetálicos indesejáveis, o que melhora a soldabilidade;
- Cobre: aumenta a resistência à corrosão em certos ambientes ácidos; e
- Manganês: aumenta a resistência à abrasão, anula o efeito de impurezas (em especial, oxigênio e enxofre) e é estabilizador da austenita.

Apesar da melhoria da resistência à corrosão com a adição de elementos de liga, são necessários cuidados adicionais durante a soldagem para não ocorrer o prejuízo dessa propriedade, além da ductilidade e tenacidade. Procedimentos adequados de soldagem são recomendados na literatura a fim de evitar a formação de fases deletérias, como por exemplo a fase sigma [88].

### 3.8.2 Resistência à corrosão em água do mar

Nos aços inoxidáveis, a ação oxidante do oxigênio do ar é suficiente para formar uma camada de passivação [89]. Os elementos de liga são capazes de formar uma camada de passivação de oxi-hidróxidos, sendo que o principal elemento responsável pela passivação nos aços inoxidáveis é o cromo. Outros elementos como níquel, nitrogênio, molibdênio, titânio, tungstênio, cobre e nióbio, também contribuem para a formação desse filme protetor [1].

#### 3.8.2.1 Aspectos termodinâmicos

Desde a sua primeira utilização, os diagramas E x pH tiveram diversas modificações com a inclusão de novos equilíbrios termodinâmicos. BEVERSKOG e PUIGDOMENECH [90], a partir da sobreposição dos diagramas E x pH dos sistemas Fe-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O e Ni-H<sub>2</sub>O com as concentrações de íons dissolvidos em água destilada a 25°C iguais a 10<sup>-6</sup> mol/Kg, propuseram as regiões de estabilidade para os constituintes encontrados conforme Figura 24 e Figura 25. Os constituintes propostos e regiões de estabilidade estão de acordo com os obtidos por CUBICCIOTTI [91].

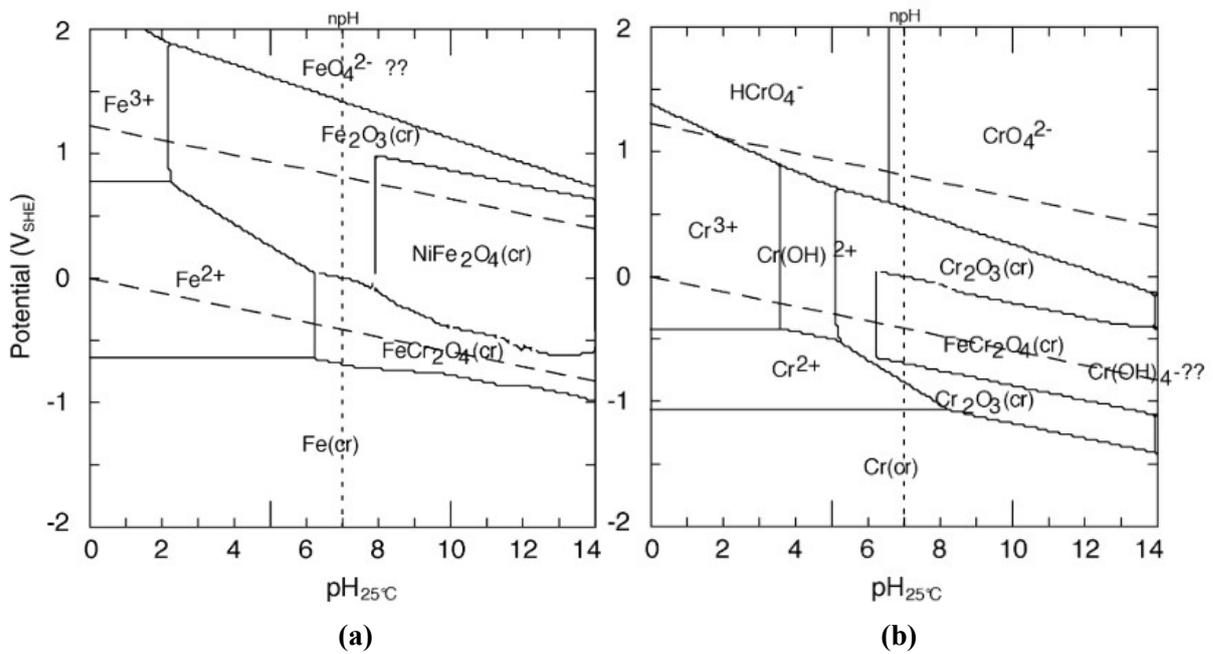


Figura 24. Diagrama E x pH obtido da sobreposição dos diagramas dos sistemas Fe-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O e Ni-H<sub>2</sub>O, a 25°C, concentrações de íons de 10<sup>-6</sup> mol/Kg. (a) regiões de estabilidade das espécies de Fe, (b) regiões de estabilidade das espécies de Cr, adaptado [90].

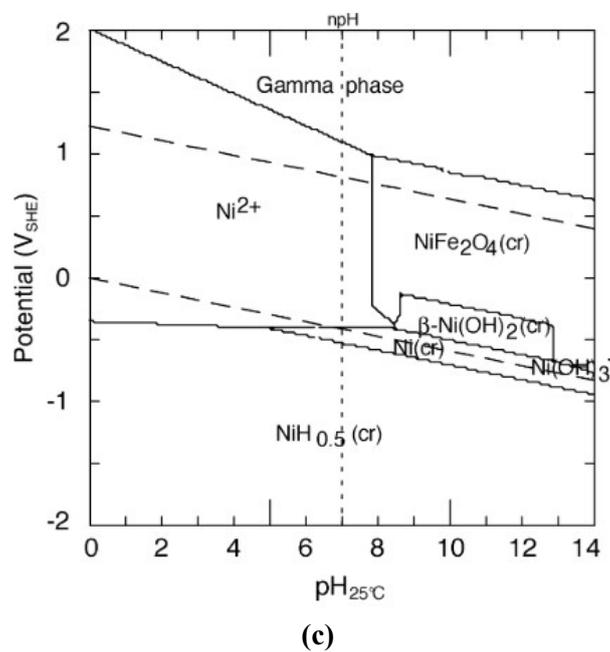


Figura 25. Diagrama E x pH obtido da sobreposição dos diagramas dos sistemas Fe-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O e Ni-H<sub>2</sub>O, a 25°C, concentrações de íons de 10<sup>-6</sup> mol/Kg. (c) regiões de estabilidade das espécies de Ni, adaptado [90].

Deve-se considerar que os diagramas E x pH propostos apresentam algumas limitações na utilização nesse estudo devido a diversos fatores: são obtidos em condições de equilíbrio termodinâmico; o valor de pH no diagrama não é o da solução e sim o da interface eletrodo/eletrólito; é obtido para o metal puro e não considera a composição química da liga; a composição química da solução é água destilada com concentração de íons dissolvidos de  $10^{-6}$  mol/Kg [36]; a proteção do metal na região da passividade depende da qualidade do filme passivo; dependem da disponibilidade e precisão dos dados termodinâmicos [62].

### 3.8.2.2 Passivação, potencial de pite e potencial de circuito aberto

Em água do mar natural, com pH 8,2, a temperatura de 25°C, a voltametria cíclica obtida por AHMAD e MALIK [92] dos materiais UNS S31603 e UNS S31254 é apresentada na Figura 26. O período de imersão prévio não foi informado, sendo que a varredura inversa ocorreu quando a densidade de corrente alcançou valor de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A velocidade de varredura não foi documentada. O potencial de circuito aberto apresentou os valores de  $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  e de  $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  para os materiais UNS S31603 e UNS S31254, respectivamente. Os autores verificaram que a utilização do material UNS S31603 em água do mar não é segura em virtude do baixo potencial de pite obtido ( $228 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ), e do aumento da densidade de corrente no início da varredura inversa, o que indicou a possibilidade de corrosão por pite e generalizada nas condições do ensaio. Adicionalmente, a elevada diferença entre o potencial de pite ( $228 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ) e de proteção ( $-209 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ) e a proximidade deste em relação ao potencial de circuito aberto mostrou a ocorrência de uma passivação instável. Entretanto, para o material UNS S31254, o elevado potencial de pite ( $918 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ) e a pequena diferença identificada entre o potencial de pite e o potencial de proteção ( $909 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ) apresentou um comportamento pouco suscetível à corrosão por pite nas condições do ensaio, e desta forma é recomendado pelos autores para a aplicação em água do mar.

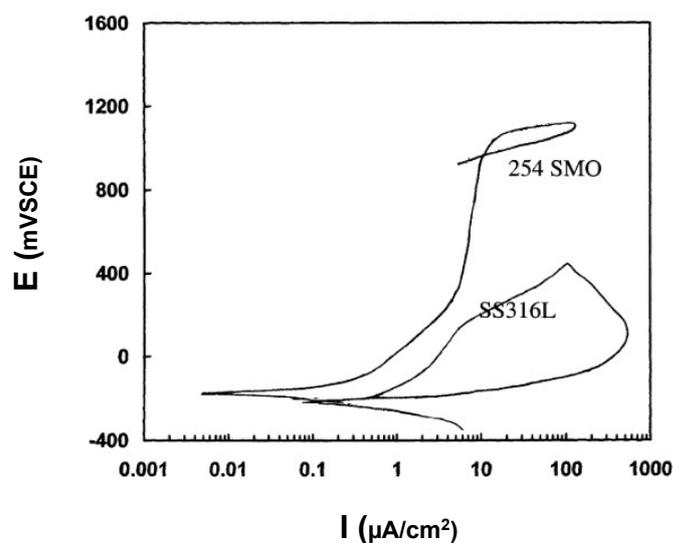


Figura 26. Curva de polarização dos materiais UNS S31603 e UNS S31254 em água do mar natural, pH 8,2, a temperatura de 25°C, adaptado [92].

Os resultados de curvas de polarização ou voltametrias cíclicas documentados na literatura para os aços inoxidáveis em estudo, assim como as condições de ensaio são resumidos na Tabela 9. Valores de potencial de pite da liga UNS S31254 na faixa de 900 a 1200 mV<sub>SCE</sub>, coerentes com o apresentado acima, também foram obtidos por outros pesquisadores, em diferentes condições de ensaio, conforme mostrado na Tabela 9. Nas mesmas avaliações, a densidade corrente de passivação variou entre 1 e 60 μA/cm<sup>2</sup>.

Potenciais de pite da liga UNS S31603 em água do mar obtidos por AHMAD e MALIK [92], KHALID *et al.* [93] e NEVILLE [94], conforme condições detalhadas na Tabela 9, ficaram da faixa de de 50 a 228 mV<sub>SCE</sub>. Por outro lado, COMPERE *et al.* [95], utilizando uma velocidade de varredura de 1,67 mV/s, em água do mar natural esterilizada, obtiveram valor de potencial de pite superior (600 mV<sub>SCE</sub>).

Tabela 9. Resultados obtidos para os materiais UNS S31603 e UNS S31254

| Meio                             | Condições do ensaio   | OCP  | Epíte                 | Ipass                   | Referência                  |
|----------------------------------|---|--|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| <b>UNS S31603</b>                |   |  |                       |                         |                             |
| Água do mar natural esterilizada | Polarização anódica, varredura de 1,67 mV/s<br>T <sub>ambiente</sub>                                    | Após 21 dias de imersão<br>0,05 V <sub>SCE</sub> | 0,6 V <sub>SCE</sub>  | ~ 10 µA/cm <sup>2</sup> | COMPERE <i>et al.</i> [95]  |
| Água do mar artificial           | Polarização anódica, varredura de 0,25 mV/s<br>T: 25°C<br>Acabamento do eletrodo: lixa grão 600         | Após 10 min<br>~ -0,3 V <sub>SCE</sub>           | 0,05 V <sub>SCE</sub> | ~ 5 µA/cm <sup>2</sup>  | KHALID <i>et al.</i> [93]   |
|                                  |   | Após 70 dias<br>-                                | 0,16 V <sub>SCE</sub> | -                       |                             |
| Água do mar artificial           | Polarização anódica, varredura de 0,25 mV/s<br>T: 25°C<br>Acabamento do eletrodo: lixa grão 600         | Após 4 horas<br>-0,6 V <sub>SCE</sub>            | 0,1 V <sub>SCE</sub>  | -                       | NEVILLE [94]                |
| <b>UNS S31254</b>                |   |  |                       |                         |                             |
| Água do mar artificial           | Polarização anódica, varredura de 0,25 mV/s<br>T: 25°C<br>Acabamento do eletrodo: lixa grão 600         | Após 10 min<br>~ -0,3 V <sub>SCE</sub>           | 0,9 V <sub>SCE</sub>  | ~ 5 µA/cm <sup>2</sup>  | KHALID <i>et al.</i> [93]   |
|                                  |   | Após 70 dias<br>-                                | 1 V <sub>SCE</sub>    | -                       |                             |
| Água do mar natural esterilizada | Voltametria cíclica, varredura de 1 mV/s, faixa de potenciais de -0,2 a 1,2 V <sub>SCE</sub><br>T: 25°C | Após 22 dias de imersão<br>-0,2 V <sub>SCE</sub> | 1,2 V <sub>SCE</sub>  | ~ 1 µA/cm <sup>2</sup>  | NTIENOUE <i>et al.</i> [96] |
| Água do mar artificial           | Polarização anódica, varredura de 0,25 mV/s<br>T: 25°C<br>Acabamento do eletrodo: lixa grão 600         | Após 4 horas<br>-0,125 V <sub>SCE</sub>          | 1 V <sub>SCE</sub>    | ~ 60 µA/cm <sup>2</sup> | NEVILLE [94]                |

OCP: Potencial de circuito aberto. Epíte: potencial de pite. Ipass: Densidade de corrente de passivação.

### 3.8.2.3 Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão

Diversos autores estudaram a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

Conforme ilustrado na Figura 27, o aumento do potencial de pite nos aços inoxidáveis é atribuído principalmente a maiores teores de molibdênio e cromo. Este último elemento seria responsável também pela redução da densidade de corrente de passivação e da densidade de corrente crítica [97].

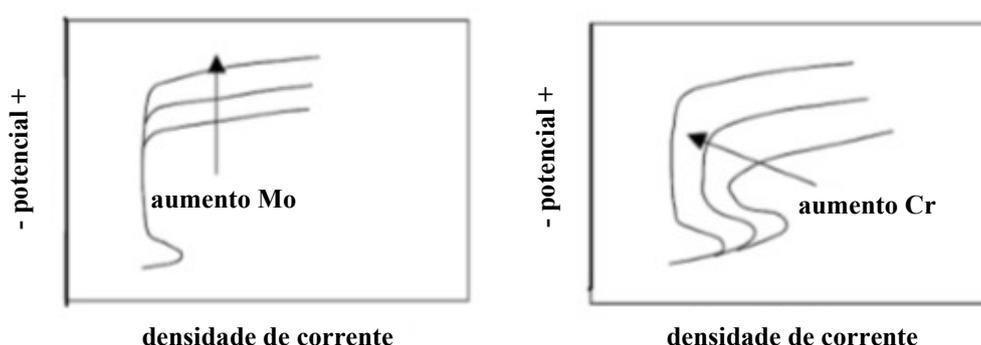


Figura 27. Efeito da adição de cromo e molibdênio na polarização anódica dos aços inoxidáveis, adaptado [97].

DONIK e KOCIJAN [98] identificaram por meio de XPS a composição química superficial de amostras de UNS S31603 após 100 horas de imersão em água do mar natural e em solução 3,5% NaCl (pH 7,2), a temperatura ambiente. Os mesmos constituintes foram identificados em ambas as condições como Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, FeOOH, Cr, Cr(OH)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ni, NiOH<sub>2</sub>, NiO e C.

AHMAD e MALIK [92] avaliaram o efeito da adição de cromo, níquel e molibdênio na resistência à corrosão por pite em água do mar natural. Os aços inoxidáveis utilizados apresentaram teores de cromo entre 16 e 27 % m/m, teores de níquel entre 6 e 32 % m/m, e de molibdênio entre 3 e 7 % m/m. Foram realizados ensaios de névoa salina, medidas eletroquímicas de resistência à polarização linear e curvas de polarização. Os aços com maiores teores dos elementos citados apresentaram menores densidades de corrente de passivação e maiores valores de potencial de pite.

QVARFORT [99] verificou a influência do molibdênio na corrosão por pite do aço UNS S31654 em meio de NaCl 1,0 M. O potencial de pite obtido foi superior a

1050 mV<sub>ECS</sub>. A análise da superfície por MEV-EDS mostrou que as paredes do pite ficaram cobertas por produto de corrosão, com maiores teores de molibdênio e menores de níquel, em relação à superfície do material. Imediatamente abaixo dessa camada, foi verificada a diminuição dos teores de ferro, níquel e molibdênio; o teor de cromo é maior tanto na superfície do metal no interior do pite quanto no produto de corrosão. O autor propôs que nos primeiros estágios de propagação do pite, forma-se uma camada porosa fina, rica em óxido de Mo (IV) que precipita nas paredes do pite. Em valores mais altos de potencial, o Mo (IV) pode ser oxidado a Mo (VI) que se deposita sobre o pite e leva a uma diminuição da taxa de corrosão, favorecendo a repassivação da superfície.

#### 3.8.2.4 Influência do tempo de exposição

COMPERE *et al.* [95] avaliaram a liga UNS S31603 em água do mar natural renovável em condição de fluxo linear com velocidade de 1 m/s, durante 21 dias de exposição. O tratamento superficial do eletrodo foi obtido por meio de lixa SiC grão 1200, decapagem com solução de 20% v/v HNO<sub>3</sub> (65 % m/m) + 2% v/v HF (50% m/m) e exposição ao ar durante 24 horas. Um mínimo de 50 amostras foi avaliada para cada período de imersão: 2, 5, 9, 14 e 21 dias.

Os autores verificaram que maiores potenciais de pite foram observados em duas situações distintas: para os corpos de prova após 14 dias de imersão ou para aqueles que apresentaram valores de potencial de circuito aberto mais altos que 65 mV<sub>ECS</sub> (em diferentes períodos de imersão). Nessas condições, os valores de potenciais de pite foram superiores a 800 mV<sub>SCE</sub>.

Para períodos de imersão de 14 e 21 dias, os autores observaram o início de um fenômeno de formação de pite e de repassivação, conforme polarização anódica apresentada na Figura 28. A imagem compara a polarização anódica após 2 e 21 dias de imersão. Após 2 dias de imersão, o potencial de pite foi de 500 mV<sub>SCE</sub>. Após 21 dias, o aumento da densidade de corrente ocorreu para valores de potenciais próximos a valores de oxidação do eletrólito. Os autores propuseram que provavelmente, esse comportamento ocorreu devido a uma modificação do filme passivo com um enriquecimento em cromo na camada interna.

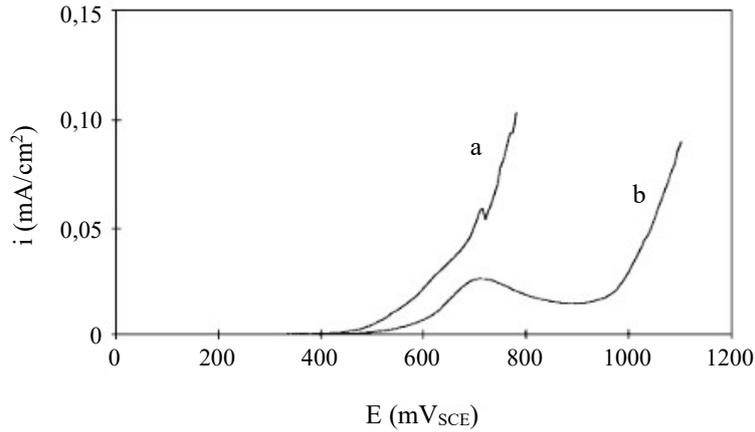


Figura 28. Curvas de polarização anódica obtidas para o aço inoxidável 316L após (a) 2 dias e (b) 21 dias de imersão em água do mar natural ( $v = 1,67 \text{ mV / s}$ ), adaptado [95].

Para a liga UNS S31603, ao longo de 100 horas (4,16 dias) de imersão em água do mar sintética com aeração forçada, BELO *et al.* [100] observaram valores crescentes de impedância que também foram atribuídos a uma melhor qualidade do filme de passivação ao longo do tempo.

Para período mais prolongado de imersão, ao longo de 4 meses, MALIK e FOZAN [101] avaliaram amostras de diferentes áreas da liga UNS S31603 em água do mar natural. Mesmo após um mês de imersão, foram observados pites. Foi verificada uma taxa de corrosão relacionada de forma linear com a área de exposição.

Para o material UNS S31254, tratado superficialmente com lixa grão 600, CALLE e KOLADY [102] observaram potenciais de circuito aberto mais nobres ao longo de 400 horas de imersão em solução de 3,55 % m/m NaCl. Ocorreu o deslocamento de valores de  $-85 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ , no início do ensaio, para valores de  $+25 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ . A impedância foi avaliada após variações do potencial de circuito aberto inferiores a  $5 \text{ mV}$ , o que ocorreu após 10 minutos, nas frequências de  $100 \text{ KHz}$  a  $0,01 \text{ Hz}$  com perturbação sinusoidal de  $10 \text{ mV}$  em torno do potencial de circuito aberto. Nas primeiras 48 horas, foi observado aumento mais significativo de impedância conforme é visualizado na Figura 29. Ao longo de 384 horas de imersão, os resultados de impedância apresentaram valores crescentes ao longo do ensaio, o que mostrou um aumento na resistência à corrosão do material. Para a faixa de frequências avaliadas não houve o fechamento do arco. A resistência à polarização foi obtida a partir do ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica por meio de um modelo matemático. A partir desses resultados, verificou-se que a resistência à polarização

aumentou de valores de  $1.10^6$  ohms.cm<sup>2</sup> para  $1.10^8$  ohms.cm<sup>2</sup> nas primeiras 360 horas de imersão, e diminui até aproximadamente  $1.10^7$  ohms.cm<sup>2</sup> nas 40 horas seguintes.

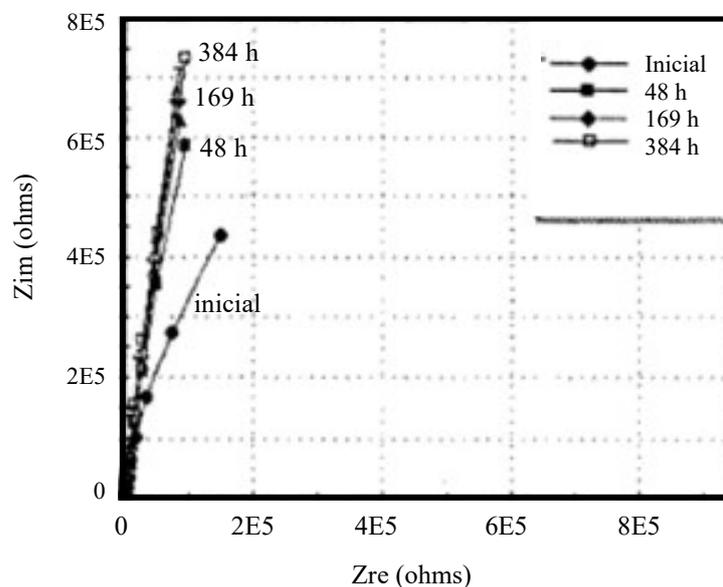


Figura 29. Representação de Nyquist da impedância eletroquímica do material UNS S31254 em solução de 3,55 % m/m NaCl, ao longo de 384 horas de imersão, adaptado [102].

Nos aços inoxidáveis, as situações mais críticas encontradas em serviço são relacionadas a velocidades insuficientes de operação permitindo a ocorrência de depósitos e estagnação de água do mar. A camada passiva é muito estável em fluxos monofásicos líquidos e mesmo quando da presença de partículas sólidas [1]. Desta forma, o efeito do fluxo sobre os aços inoxidáveis não faz parte escopo do presente estudo.

As formas de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas que operam em água do mar mais recorrentes são a corrosão por pites e a corrosão por frestas [1]. Conforme resumido na Tabela 10, o acompanhamento realizado por alguns autores constatou corrosão localizada após período de 3 a 12 meses de imersão do material UNS S31254. Ao passo que o referido material se mostrou resistente em outros estudos, durante 3 meses. Casos de sucesso da utilização da liga UNS S31254 em sistemas de transporte de água do mar, incluindo a indústria de petróleo e gás offshore, indústria de energia e de dessalinização são documentados na literatura desde a década de 80 [24], [103].

Tabela 10. Desempenho dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar natural

| <b>Material</b> | <b>Duração</b> | <b>Temperatura</b> | <b>Corrosão</b> | <b>Referência</b> |
|-----------------|----------------|--------------------|-----------------|-------------------|
| UNS S31254      | 3 meses        | ambiente           | -               | [104]             |
| UNS S31254      | 3 meses        | 35°C               | -               | [105]             |
| UNS S31254      | 12 meses       | 35°C               | crevice         | [106]             |
| UNS S31254      | 3 meses        | 40°C               | pite/crevice    | [107]             |
| UNS S31603      | 1 mês          | ambiente           | pite            | [101]             |

O material UNS S31603, conforme mostrado na Tabela 10, apresentou corrosão localizada por pite após um período de 1 mês. A utilização desse material em sistema de transporte de água do mar na literatura é documentada como insatisfatória devido à ocorrência de corrosão severa sob a forma de pites além de corrosão sob tensão [24], [103]. Algumas instituições ainda selecionam o material UNS S31603 para aplicações em água do mar, tendo em vista menores tempos de vida em serviço [22].

Com base na revisão da literatura apresentada, verificou-se a necessidade de esclarecer algumas lacunas que motivaram a realização do presente trabalho.

Diversas instituições relatam problemas de corrosão em condição estática de água do mar natural no interior de equipamentos com a liga CuNi UNS C70600 [23]. No entanto, não é esclarecido se em água do mar sintética estática, sem a contribuição de corrosão microbiológica e sob depósito, também ocorreria corrosão localizada e se esta seria uma condição maléfica à liga.

Apesar da condição dinâmica de água do mar natural ou sintética, a uma tensão de cisalhamento abaixo da crítica, se mostrar benéfica para a formação de um produto de corrosão protetor sobre a liga UNS C70600, a literatura carece de estudos que mostram que esta condição é imprescindível para a formação de uma camada de característica protetora. Verificou-se que é necessário elucidar se mesmo em condição estática, um maior aporte de oxigênio seria suficiente para se obter um produto de corrosão protetor na liga UNS C70600 em água do mar sintética.

No que se refere aos materiais UNS S31254 e UNS S31603, mesmo se tratando de ligas atualmente utilizadas para as aplicações visadas [22], o desempenho de resistência à corrosão desses aços inoxidáveis em água do mar é controverso:

- na literatura consultada, todas as avaliações do material UNS S31254 para períodos mais prolongados que 70 dias de imersão envolvem fluxo, ao passo que a condição estática de água do mar representa uma condição crítica para os aços inoxidáveis [94]; e
- é documentado que a temperatura crítica de pite do material UNS S31603 em água do mar está na faixa de 15 a 25°C [24], [25], fato que desclassificaria a seleção do material UNS S31603.

Assim, apesar de os aços inoxidáveis UNS S31254 e UNS S31603 serem materiais selecionados para aplicações em água do mar a temperatura ambiente e o material UNS S31254 constar como adequado em normas de seleção de materiais, cabe um estudo comparativo entre os materiais por um tempo de imersão mais prolongado em água do mar sintética que o disponibilizado na literatura.

Tendo em vista o objetivo do presente trabalho de avaliar a resistência à corrosão dos materiais UNS C70600, UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética, na sequência, é apresentada a metodologia experimental desenvolvida.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Liga cupro-níquel 90/10 (UNS C70600) – Liga recomendada pelas normas ISO 21457 [2], DNV GL-CG-0288 [6], Norsok M-001 [7], MIL-T-15005 [4] e DEFSTAN 02-719 [5] para operação em água do mar não tratada. O material foi fabricado por Multimetals Ltda sob a forma de tubo de diâmetro externo de 25,4 mm e espessura de 2 mm, lote de fabricação ET321404O. Atende à norma ASTM B466 [108], com tratamento térmico de recozimento;
- Aço inoxidável 6Mo (UNS S31254) – Liga recomendada pelas normas ISO 21457 [2] e Norsok M-001 [7] para operação em água do mar não tratada. O material foi fabricado por Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda sob a forma de tubo de diâmetro externo de 25,4 mm e espessura de 3 mm, lote de fabricação 0192084-001. Segue a norma ASTM A269 [86], com tratamento térmico de solubilização; e
- Aço inoxidável austenítico 316L (UNS S31603) – Material de controle para comparação. O material foi fabricado por Stellar Pipe Industry sob a forma de tubo de diâmetro externo de 25,4 mm e espessura de 2 mm, lote de fabricação 160327S01. Obedece à norma ASTM A269 [86], com tratamento térmico de solubilização.

### 4.2 Meio

Utilizou-se água do mar sintética de acordo com a norma ASTM D1141 [39] como eletrólito. A composição química padronizada da solução permite a obtenção de um comportamento representativo e maior reprodutibilidade dos ensaios de corrosão. Visou-se a evitar alterações do meio em virtude de atividade microbiológica e especificidades de amostragem decorrentes da utilização de água do mar natural.

Em estudos de corrosão, a obtenção de um comportamento padrão em laboratório fornece subsídios sobre a resistência do material em água do mar para uma posterior avaliação em campo, em condições de operação reais.

### 4.3 Condições do meio

As condições do meio foram escolhidas com base em simplificações a partir das condições operacionais a que os materiais em estudo podem estar expostos em campo. Também foram pautadas no interesse que apresentam no estudo da influência do oxigênio e do fluxo da água do mar na resistência à corrosão da liga UNS C70600 e da corrosão localizada por pite das ligas UNS S31254 e UNS S31603. A Figura 30 e a Figura 31 apresentam esquemas representativos com as condições dos ensaios selecionadas para o material UNS C70600 e para os materiais UNS S31254 e UNS S31603, respectivamente.

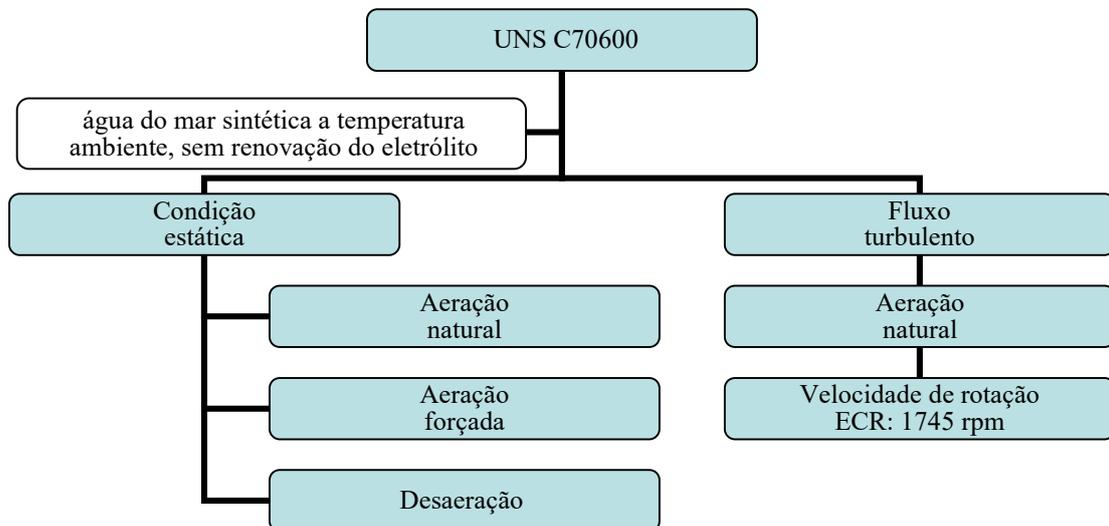


Figura 30. Condições dos ensaios para a liga UNS C70600

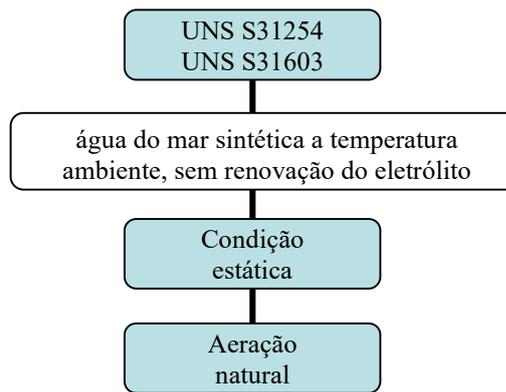


Figura 31. Condições dos ensaios para as ligas UNS S31254 e UNS S31603

Para todos os materiais, a condição estática com aeração natural do eletrólito representa períodos de não operação do sistema com a permanência de água do mar em seu interior. Por se tratar de sistema aberto, parte da tubulação pode ficar preenchida com ar.

Para a liga UNS C70600, a condição de fluxo representa período de operação. Nessa situação há renovação da água do mar, no entanto, esta condição foi simplificada.

A escolha da velocidade de rotação do ECR foi feita tendo em vista dois aspectos: velocidade representativa de uma condição de operação, em situação de fluxo turbulento no ECR utilizado; e limitação de rotação do eletrodo de cilindro rotatório que, em virtude da elevada massa do corpo de prova, cessava a rotação para velocidades mais altas que 1800 rpm.

O valor de tensão de cisalhamento de  $15 \text{ N/m}^2$  foi selecionado. Então, por meio da Equação 3 que consta no item 3.4, chegou-se a uma rotação de 1745 rpm em ECR de diâmetro externo de 25,4 cm.

A tensão de cisalhamento de  $15 \text{ N/m}^2$  equivale a 35% da tensão de cisalhamento crítica do material documentada por UHLIG [12], de  $43 \text{ N/m}^2$ . O mesmo autor recomenda que a tensão de cisalhamento em operação não ultrapasse a metade do valor crítico. Assim, utilizando-se esse critério, o valor de  $15 \text{ N/m}^2$  representa 70% da tensão de cisalhamento máxima indicada para operação. O resultado de  $15 \text{ N/m}^2$  também está abaixo dos valores de tensão de cisalhamento crítica reportados por outros autores [77], [82].

Ao correlacionar a tensão de cisalhamento escolhida para utilização no eletrodo de cilindro rotatório para a utilização em tubulações lineares, obtém-se as velocidades

de operação associadas ao diâmetro interno da tubulação, conforme pode ser visualizado na Figura 32. Também são mostradas, as velocidades máximas estabelecidas por algumas normas. Verifica-se então, que o critério selecionado está de acordo com as velocidades máximas recomendadas na norma ISO 21457 [2] para diâmetros de até 4,5 cm. Também atende ao requisito apresentado na norma DNVGL-CG-0288 [6] para diâmetro interno de tubulação linear de até 3 cm e ao requisito constante na norma BS MA 18 [17] para tubulação com diâmetro interno superior a 8,5 cm.

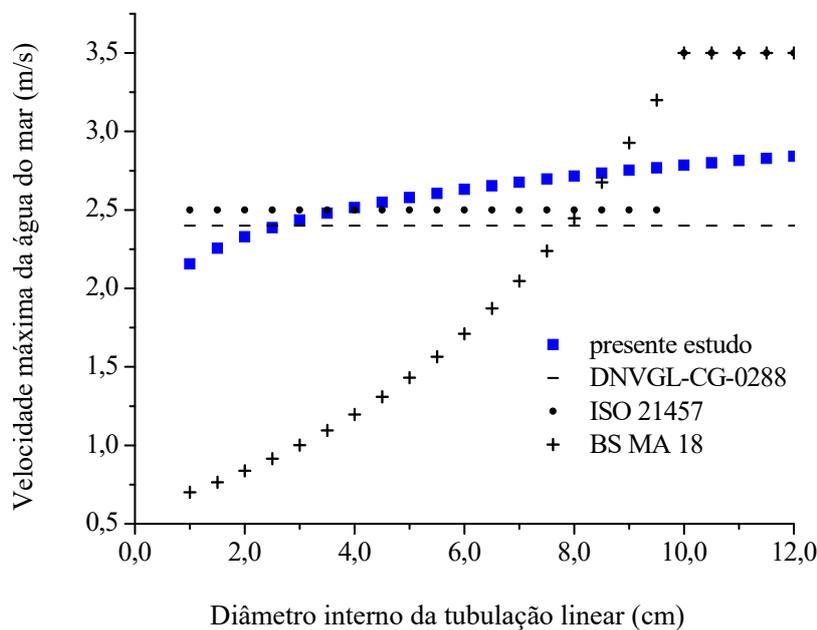


Figura 32. Velocidade da água do mar equivalente à uma tensão de cisalhamento de  $15 \text{ N/m}^2$ , em função do diâmetro interno da tubulação, avaliada no presente estudo, e velocidades recomendadas por outras normas.

No ECR utilizado, a velocidade de 1745 rpm representa um número de Reynolds de  $5,22 \cdot 10^4$ , que está associado a um fluxo turbulento. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 2, apresentada no item 3.4.

A temperatura ambiente de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  foi escolhida para a realização dos ensaios. São desconsiderados os efeitos de variação de temperatura assim como de sedimentos, atividade microbiológica e variações da composição química da água do mar de curto alcance.

## 4.4 Métodos

Diante do objetivo de avaliar a resistência à corrosão das ligas UNS C70600, UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética nas condições apresentadas acima, o procedimento experimental foi realizado em três etapas: Etapa 1 - Caracterização dos materiais; Etapa 2 - Realização de testes de corrosão em condição de imersão; e Etapa 3 - Caracterização da superfície após imersão.

Quando não mencionado o nome do laboratório onde foi realizado o ensaio, considerar que a análise foi feita no Laboratório de Corrosão da UFRJ (LabCorr).

### 4.4.1 Etapa 1 – Caracterização dos materiais

Os materiais recebidos sob a forma de tubos, conforme especificado no item 4.1, foram caracterizados a fim de comprovar as especificações constantes no certificado de qualidade de cada material: composição química, microestrutura e dureza. Além disso, visou-se a identificar heterogeneidades microestruturais e de composição química, que são regiões preferenciais de corrosão [35], assim como a presença de corrosão. Especificamente para o material UNS C70600, efetuou-se análise química qualitativa da superfície para permitir comparações com a composição química após imersão.

A análise da composição química foi realizada no laboratório contratado LabMetal – Indústria, Comércio e Serviços de Metalografia Ltda por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica. Utilizou-se o equipamento Espectromaxx. O ensaio foi efetuado na superfície obtida a partir de seção no sentido longitudinal do tubo de cada material, após limpeza com álcool etílico 99,8% P.A.

A medida de dureza Rockwell B foi efetuada na superfície obtida de corte transversal dos tubos de cada material. Utilizou-se a máquina de medir dureza Indentec, no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC-UFRJ).

Nos ensaios de análise da composição química e de dureza, três regiões distintas de cada material foram analisadas.

A caracterização metalográfica foi realizada a partir de microscopia óptica utilizando o Microscópio óptico ZEISS Smartzoom5 com aumento de 200X. Também foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) MEV-EDS VEGA3 TESCAN, com aumento de

500X. As análises em MEV-EDS foram efetuadas no Núcleo Multiusuário de Microscopia da UFRJ.

Os corpos de prova utilizados na caracterização metalográfica foram obtidos de seções dos tubos recebidos. Inicialmente, procedeu-se ao embutimento em resina acrílica de modo que área de 2 cm<sup>2</sup> da superfície externa e toda a superfície da seção transversal dos tubos de cada material ficassem expostas. Então, efetuou-se lixamento a úmido com a sequência de lixas de carbeto de silício grãos n° 100, 220, 320, 400 e 600 e polimento a úmido com pasta de diamante na sequência de granulometrias 6, 3 e 1 µm dos corpos de prova. Na sequência, houve limpeza com álcool etílico 99,8% P.A. e secagem com ar seco. Por fim, foi realizado ataque químico para revelar a microestrutura de cada liga pelo laboratório PROPMEC-UFRJ. Três corpos de prova de cada configuração (superfície externa e superfície obtida de corte transversal dos tubos) de cada material foram preparados e analisados.

No material UNS C70600, procedeu-se ao ataque químico em 10 mL de ácido acético P.A. + 10 mL de ácido nítrico P.A + 20 mL de acetona P.A., a temperatura ambiente de 21°C, durante 1 minuto. Nas ligas UNS S31254 e UNS S31603, foi realizado o ataque eletrolítico previsto na norma ASTM A262-prática A [109]: solução de ácido oxálico 10% m/m, durante 5 minutos, com densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup>, a temperatura ambiente.

A partir das micrografias obtidas, com o auxílio do software de processamento de imagens ImageJ, realizou-se: análise do tamanho de grão de acordo com a norma ASTM E112 [110]; e quantificação e dimensionamento das inclusões conforme a norma ASTM E1245 [111].

Também foi realizada a caracterização da superfície dos corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos e nos ensaios de perda de massa, apresentados mais adiante, antes da imersão. Para a análise dos corpos de prova do material UNS C70600, utilizou-se: microscopia óptica com aumento de 20X; microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X com aumentos de 500X e 10.000X; e microscopia confocal com aumento de 800X. Para a avaliação dos corpos de prova dos materiais UNS S31254 e UNS S31603, utilizou-se: microscopia óptica com aumento de 20X; e microscopia confocal com aumento de 800X. Todas as avaliações foram realizadas em triplicata. O mesmos equipamentos citados anteriormente para as análise por microscopia óptica e microscopia eletrônica de

varredura foram utilizados. Também foi utilizado o microscópico confocal ZEISS modelo ImagerZ2m, para análise por microscopia confocal.

A fim de permitir comparações após o período de imersão, realizou-se análise química por meio de espectroscopia Raman do material UNS C70600. O corpo de prova avaliado foi o de ensaio de perda, antes da imersão. Utilizou-se o Espectrômetro Shamrock com laser de fonte coerente Raman Coherent Sapphire de comprimento de onda de 488 nm e Software AndorSolis. Os parâmetros da análise foram: grade de difração de 1800 linhas/mm, fenda do espectrômetro de 100 mm, potência de 8mW e tempo de aquisição de 5 minutos. A análise foi realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. A análise Raman foi selecionada pois apresentou resultados satisfatórios no trabalho desenvolvido por outros autores [13], [112].

Para as ligas UNS S31254 e UNS S31603, foi efetuada polarização potenciodinâmica de reativação cíclica, prevista na norma ISO 12732 [26]. A utilização dessa técnica permite avaliar, além da susceptibilidade à corrosão intergranular ocasionada pela precipitação de carbeto de cromo, a susceptibilidade à corrosão de fases intermetálicas sigma e chi [113], que representam uma preocupação para aços inoxidáveis acima de 2,5% de molibdênio [19].

Duas soluções foram avaliadas a fim de identificar uma solução que permitisse a passivação dos dois materiais durante a varredura anódica. Conforme pode ser observado na Tabela 11, não foi possível o atendimento a esse critério com uma única solução, dentre as previstas na norma ISO 12732 [26]. Optou-se pela solução 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,001 M KSCN por ser a menos rigorosa e pela solução 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 M KSCN por ser a mais agressiva. A razão volume da solução/área do eletrodo foi de 250 mL/cm<sup>2</sup>.

Tabela 11. Soluções utilizadas para o ensaio de polarização potenciodinâmica de reativação cíclica dos aços inoxidáveis, indicando a adequação para os materiais avaliados

| <b>Solução</b>                                      | <b>UNS S31603</b> | <b>UNS S31254</b> |
|---|-------------------|-------------------|
| 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,001 M KSCN | ✓                 | ✗                 |
| 2,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,05 M KSCN  | ✗                 | ✓                 |

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no potenciostato Metrohm Autolab, modelo Autolab 302-N, e software NOVA 2.1, em célula eletroquímica com eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl e contra eletrodo de

platina. Os corpos de prova consistiram em seções dos tubos recebidos soldados a fios de cobre e embutidos em resina acrílica isolante. O acabamento superficial da superfície externa dos tubos embutidos foi obtido por meio de lixamento a úmido com a sequência de lixas de carvão de silício grãos nº 100, 220, 320, 400 e 600 seguido de limpeza com álcool etílico 99,8% P.A. e secagem com ar seco. As extremidades dos materiais metálicos embutidos foram isoladas com tinta epóxi, deixando-se uma área exposta ao eletrólito de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Os corpos de prova foram acondicionados em dissecador durante 24 horas, previamente à realização dos ensaios. A velocidade de varredura do ensaio foi de 1,67 mV/s. O material foi mantido durante 1 minuto na solução e iniciada a varredura anódica, uma vez alcançada a passivação, iniciou-se a varredura catódica de retorno até o potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados em triplicata e, para cada corpo de prova, foram conduzidos dois ciclos de varredura anódica + catódica.

#### 4.4.2 Etapa 2 - Ensaio de avaliação de resistência à corrosão

A etapa 2 consistiu nas seguintes avaliações:

- Resistência à corrosão localizada por pite para os materiais UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética naturalmente aerada;
- Resistência à corrosão do material UNS C70600 em condição estática de água do mar sintética desaerada, naturalmente aerada e com aeração forçada; e
- Resistência à corrosão induzida por fluxo para o material UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada.

Foram utilizados para todos os materiais, ensaios eletroquímicos de monitoramento do potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, impedância eletroquímica e polarização anódica e catódica. Especificamente para a liga UNS C70600 em condição estática, também foram realizados ensaios de perda de massa.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos no potenciostato Metrohm Autolab, modelo Autolab 302-N, e software NOVA 2.1, em células eletroquímicas com eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl e contra eletrodo de platina.

Antes da imersão dos corpos de prova e após o último período de avaliação dos ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, impedância eletroquímica e ensaio de perda de massa, foram realizadas medidas do pH e do teor de oxigênio no eletrólito. Nos ensaios de polarização catódica e anódica, foram realizadas medidas do pH e do teor de oxigênio no eletrólito somente antes do ensaio. Os seguintes equipamentos foram utilizados: medidor de pH HANNA modelo HI8424 e medidor de oxigênio HANNA modelo HI 9146.

A metodologia experimental é detalhada nas seções a seguir: 4.4.2.1 Ensaios eletroquímicos na condição estática; 4.4.2.2 Ensaios de perda de massa na condição estática; e 4.4.2.3 Ensaios eletroquímicos na condição com fluxo.

#### 4.4.2.1 Ensaios eletroquímicos na condição estática

Os corpos de prova foram obtidos a partir de cortes nas dimensões de 12 mm x 12 mm de tubos de cada material: tubo de diâmetro externo de 25,4 mm e espessura de 2 mm dos materiais UNS C70600 e UNS S31603 e de espessura de 3 mm do material UNS S31254. Posteriormente, os corpos de prova foram embutidos em resina acrílica isolante. O acabamento superficial da superfície externa do tubo embutido foi obtido por meio de lixamento a úmido com a sequência de lixas de carbetto de silício grãos nº 100, 220, 320, 400 e 600 seguido de limpeza com álcool etílico 99,8% P.A. e secagem com ar seco. As extremidades dos materiais metálicos embutidos foram isoladas com tinta epóxi, deixando-se uma área exposta ao eletrólito de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Os corpos de prova foram acondicionados em dissecador durante 24 horas, previamente à realização dos ensaios. A razão de volume de eletrólito/área exposta de eletrodo foi de 50 mL/cm<sup>2</sup>. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos na condição estática são apresentados na Figura 33.



Figura 33. Configuração do corpo de prova dos ensaios eletroquímicos na condição estática

As técnicas eletroquímicas de utilizadas foram selecionadas em função dos aspectos apresentados a seguir. São ressaltados também alguns cuidados quando da realização das medidas.

O monitoramento do potencial de circuito aberto (*open circuit potential* - OCP) permite acompanhar alterações na superfície dos metais relacionadas à formação e dissolução da passivação, o deslocamento do potencial para valores mais altos representa a tendência à formação de passivação [35]. Esse ensaio deve vir acompanhado da observação da superfície visto que alterações em sua medida também podem indicar o aparecimento de corrosão, deposição de produto de corrosão e adsorção de bolhas de gases.

A resistência à polarização linear (RPL) é uma medida inversamente proporcional à taxa de corrosão [114]. Medidas em diferentes tempos de imersão nos permitem acompanhar a redução da taxa de corrosão quando da passivação ou de formação de camada protetora na superfície do material, em ausência de corrosão localizada no corpo de prova.

A espectroscopia de impedância eletroquímica apresenta interesse no presente estudo na avaliação de forma qualitativa da estabilidade da passivação ao longo do tempo. O aumento do semicírculo na representação de Nyquist em medidas realizadas em diferentes tempos de imersão do corpo de prova pode estar relacionada a uma maior resistência à transferência de carga, associada a uma camada protetora na superfície da liga mais estável ao longo do tempo. Nas situações onde a resistência à transferência de carga e a resistência à polarização são iguais, a extrapolação de um arco capacitivo até o eixo real na representação de Nyquist pode ser correlacionada com a taxa de corrosão do material no meio. Também podem ser observados processos de difusão por meio

dessa técnica, relacionados a frequências mais baixas do diagrama [115]. A medida deve ser acompanhada da observação da superfície.

A técnica de polarização anódica foi selecionada pois permite distinguir entre comportamento de passivação e de dissolução ativa do material no meio avaliado. Além disso, para um material passivo, possibilita identificar o potencial de pite, faixa de passivação e a densidade de corrente de passivação. Valores de potenciais de pite mais altos e menores densidades de corrente de passivação indicam uma passivação mais efetiva e maior resistência à corrosão por pite em meio oxidante. Quando ocorre a passivação do material, observa-se uma redução de  $10^6$  vezes da densidade de corrente anódica [36].

A polarização catódica apresenta interesse neste estudo para se obter informações sobre alterações na taxa de redução do oxigênio e existência de um controle por difusão em diferentes períodos de imersão.

Na Tabela 12, são apresentados os parâmetros de medição utilizados nos ensaios eletroquímicos realizados. A razão volume eletrólito/área da superfície exposta foi de 50 mL/cm<sup>2</sup>. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata. O tempo de imersão prévio na avaliação de cada material é especificado mais adiante.

Tabela 12. Parâmetros utilizados nos ensaios eletroquímicos na condição estática

| <b>Ensaio</b>                              | <b>Parâmetro</b>  |
|--|---|
| Potenciometria                             | -   |
| Resistência à polarização linear           | Faixa de potenciais: $\pm 15$ mV [114]<br>em torno do OCP<br>Velocidade de varredura: 0,333 mV/s  |
| Espectroscopia de impedância eletroquímica | Perturbação sinusoidal de amplitude de 10 mV no OCP<br>Faixa de frequências: 100 KHz a 10 mHz, até uma semana de imersão; e 100 KHz a 1 mHz [15], a partir de uma semana de imersão |
| Polarização potenciodinâmica anódica       | Velocidade de varredura: 0,333 mV/s<br>Varredura: do OCP até OCP + 1200 mV, com limitação de corrente de 100 mA   |
| Polarização potenciodinâmica catódica      | Velocidade de varredura: 0,333 mV/s<br>Varredura: do OCP até OCP - 1200 mV, com limitação de corrente de 100 mA   |

Para a realização dos ensaios eletroquímicos na liga UNS C70600 em água do mar sintética, nas condições de desaeração, aeração forçada e aeração natural, foram utilizadas células eletroquímicas conforme as apresentadas na Figura 34, Figura 35 e Figura 36, respectivamente. A aeração forçada foi realizada de modo contínuo. A desaeração foi efetuada por meio de borbulhamento de nitrogênio na solução, ao longo de todo o período de avaliação. Para as ligas UNS S31254 e UNS S31603, a configuração das células eletroquímicas é a apresentada na Figura 36, com água do mar sintética naturalmente aerada.



Figura 34. Configuração das células eletroquímicas utilizadas para a realização dos ensaios eletroquímicos na condição de desaeração

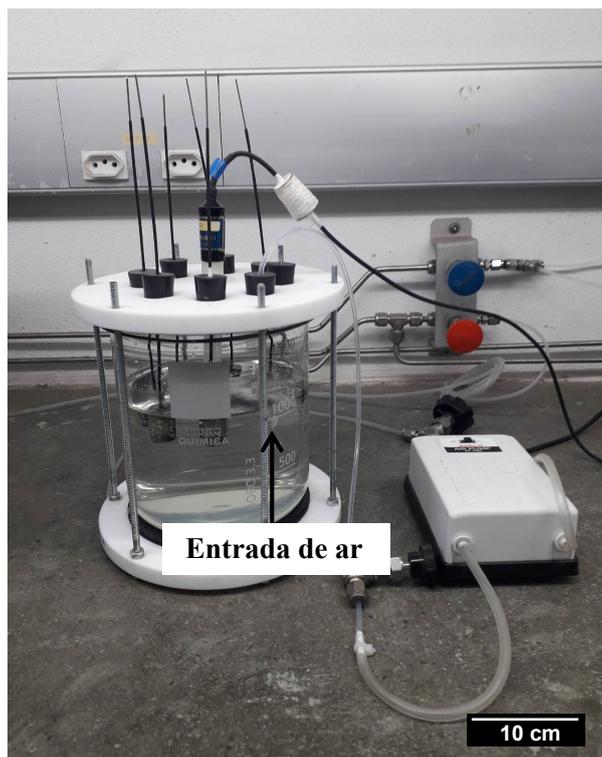


Figura 35. Configuração das células eletroquímicas utilizadas para a realização dos ensaios eletroquímicos na condição de aeração forçada

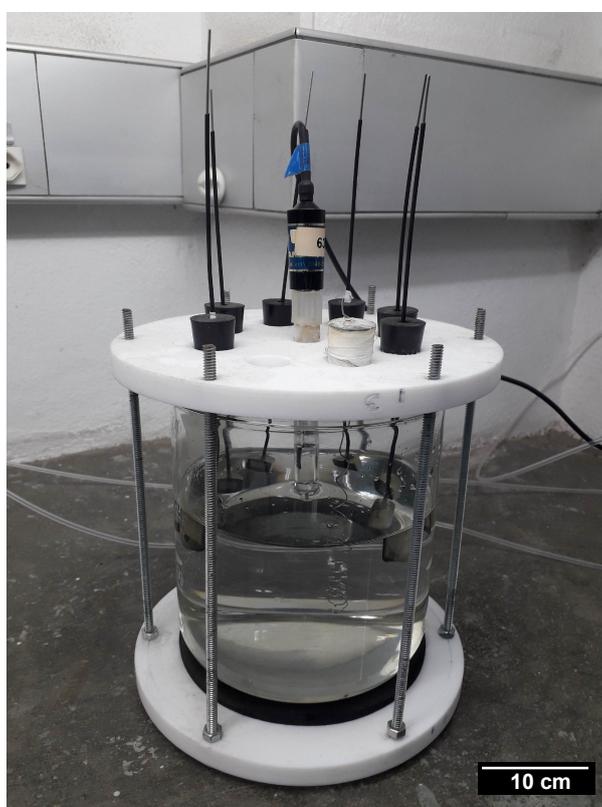


Figura 36. Configuração das células eletroquímicas utilizadas para a realização dos ensaios eletroquímicos na condição de aeração natural

As medidas eletroquímicas foram efetuadas ao longo de 92 dias para o material UNS C70600 e por 160 dias para os materiais UNS S31603 e UNS S31254.

O potencial de circuito aberto foi monitorado imediatamente após imersão dos corpos de prova ao longo de 10 minutos. Durante a primeira semana, após os períodos de imersão de 1, 4 e 7 dias, o seguinte ciclo de ensaios foi realizado: monitoramento do OCP por 10 min + espectroscopia de impedância eletroquímica + monitoramento do OCP por 1 min + resistência à polarização linear. Posteriormente, a periodicidade dos ensaios foi semanal para a liga UNS C70600 e quinzenal para as ligas UNS S31603 e UNS S31254. O ciclo de medidas foi repetido em série, em três eletrodos de uma célula eletroquímica, contendo seis eletrodos ao total. Os ensaios nas células eletroquímicas de diferentes condições e/ou materiais foram realizados em paralelo.

A polarização catódica e a polarização anódica também foram realizadas em células eletroquímicas com seis eletrodos. Os ensaios foram realizados em série nos seis eletrodos de modo que três eletrodos foram polarizados catodicamente e na sequência três eletrodos foram polarizados anodicamente. Antes das medidas, o potencial de circuito aberto foi monitorado durante 10 minutos. Para a liga UNS C70600, o período de imersão prévio foi de 1, 7, 15, 30 e 92 dias e para as ligas UNS S31254 e UNS S32603 foi de 1, 15, 30 e 160 dias.

#### 4.4.2.2 Ensaio de perda de massa na condição estática

O ensaio de perda de massa foi realizado para a liga UNS C70600. Os corpos de prova utilizados no ensaio de perda de massa e de caracterização da superfície são apresentados na Figura 37. Consistiram em cortes de tubo de diâmetro externo de 25,4 mm e espessura de parede de 2 mm. As dimensões aproximadas dos corpos de prova foram de 10 x 35 mm para os corpos de prova para o ensaio de perda de massa e de 10 x 10 mm para o ensaio de caracterização da superfície. A furação para suspensão no meio de ensaio foi de 2 mm. O acabamento superficial foi obtido por meio de lixamento a úmido com a sequência de lixas de carvão de silício de grão nº 100, 220, 320, 400 e limpeza com álcool etílico 99,8% P.A.

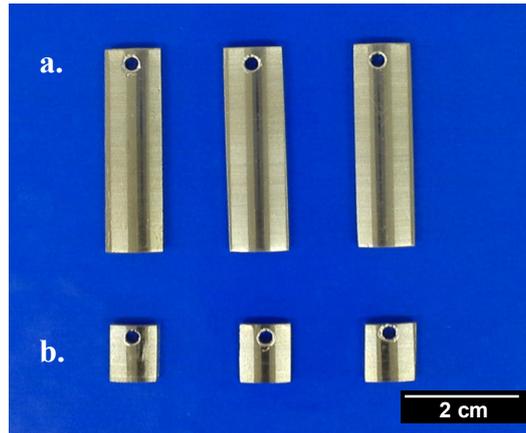


Figura 37. Corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa (a) e de caracterização da superfície (b).

A área superficial dos corpos de prova foi medida por meio de paquímetro digital com precisão de 4 casas decimais. A área do corpo de prova foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$A_{total} = A_i + A_e + 2 \cdot A_s + 2 \cdot A_l + (A_{lf} - 2 \cdot A_f)$$

|  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| Área interna ( $A_i$ ) = $c \cdot \Theta \cdot r_i$                      | $r_e$ : raio externo do tubo        |
| Área externa ( $A_e$ ) = $c \cdot \Theta \cdot r_e$                      | $r_i$ : raio interno do tubo        |
| Área superior ( $A_s$ ) = $\Theta \cdot (r_e^2 - r_i^2)$                 | $\Theta$ : ângulo do corte          |
| Área lateral ( $A_l$ ) = $e \cdot c$                                     | $e$ : espessura                     |
| Área lateral da furação ( $A_{lf}$ ) = $e \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_f$   | $c$ : comprimento                   |
| Área da furação ( $A_f$ ) = $\pi \cdot r_f^2$                            | $b$ : largura da superfície externa |
| Ângulo do corte ( $\Theta$ ) = $\text{sen}^{-1} \cdot (r_e \cdot (b/2))$ | $r_f$ : raio da furação             |

Equação 4. Cálculo da área exposta ao meio dos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa

A massa foi obtida por meio de uma balança analítica com precisão de 4 casas decimais.

A Figura 38 apresenta a montagem experimental da imersão dos corpos de prova para o ensaio de perda de massa e de caracterização da superfície nas condições de

aeração forçada e aeração natural. Os corpos de prova foram retirados em triplicata para o ensaio de perda de massa e de caracterização da superfície após 1, 3, 7, 21, 30, 49, 59 e 92 dias.

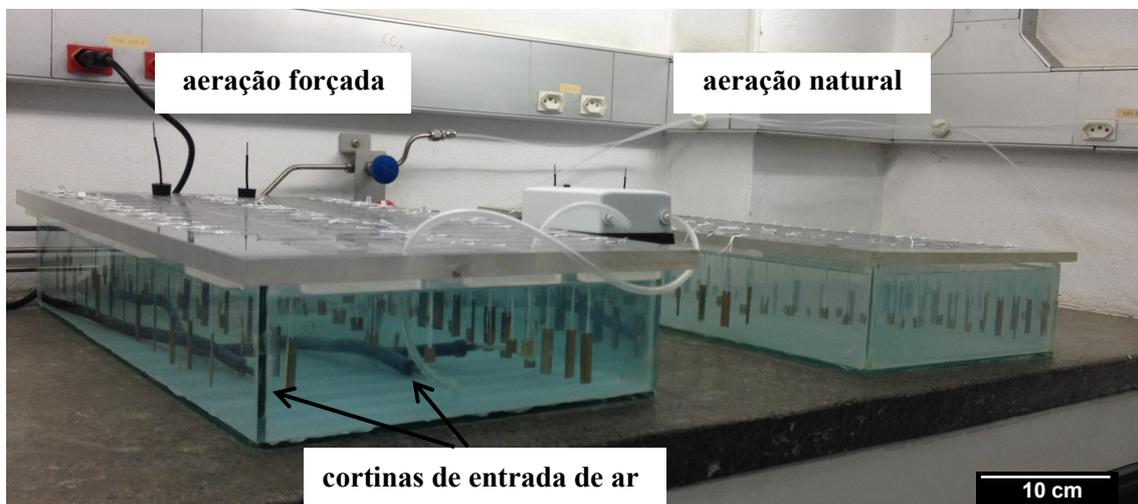


Figura 38. Imersão de corpos de prova para ensaios de perda de massa e de caracterização da superfície nas condições de aeração forçada e de aeração natural

Duas cortinas de aeração foram dispostas no interior do banho eletroquímico, na condição de aeração forçada, conforme pode ser observado na Figura 38. A aeração forçada foi realizada de modo contínuo.

A Figura 39 apresenta a imersão de corpos de prova em condição de desaeração. A desaeração foi efetuada por meio de borbulhamento de nitrogênio na solução, ao longo de todo o período de avaliação. Os corpos de prova foram retirados em triplicata para o ensaio de perda de massa após 1, 30 e 92 dias.

Também foram imersos em cada ensaio de perda de massa dois corpos de prova para a realização de medidas eletroquímicas. A cada retirada de corpos de prova no ensaio de perda de massa, foi realizada a medida do potencial de circuito aberto.

O procedimento do ensaio de perda de massa seguido foi o constante na norma ASTM G1-03 [27], utilizando-se a mesma razão volume eletrólito/área da superfície exposta de 50 mL/cm<sup>2</sup> dos ensaios anteriores. Após o período de imersão, a remoção do produto de corrosão foi realizada por meio de imersão em água destilada seguida de decapagem em solução de ácido sulfúrico em água destilada (10% v/v), por 1 minuto.

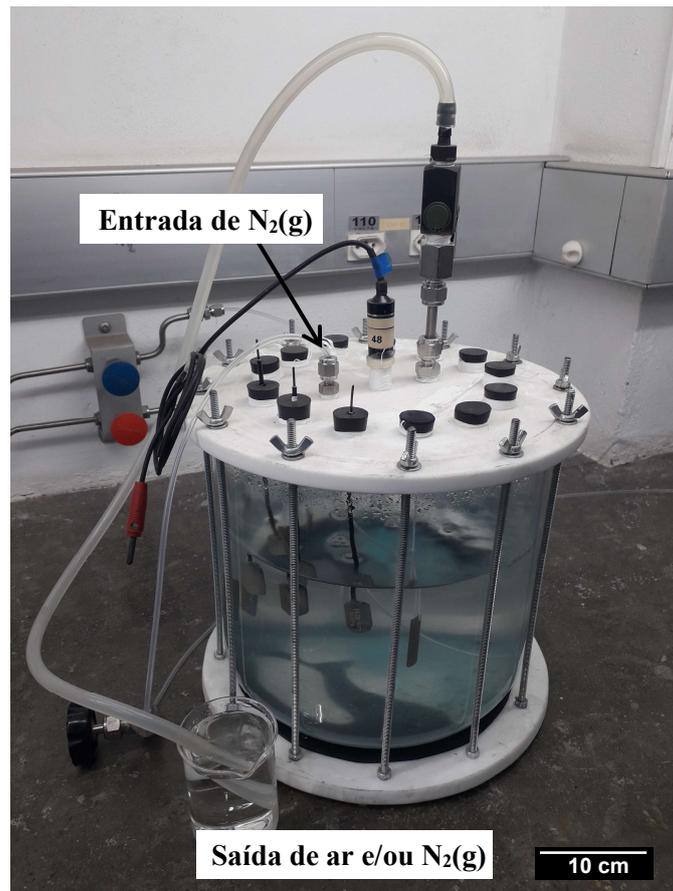


Figura 39. Imersão de corpos de prova do ensaio de perda de massa na condição de desaeração

Na sequência, efetuou-se limpeza em acetona em ultrassom por dez minutos, a temperatura ambiente, e secagem com ar seco. O mesmo procedimento de decapagem foi realizado em corpo de prova não imerso, que posteriormente foi pesado para avaliar a necessidade de correção da massa obtida dos corpos de prova submetidos ao ensaio. Após o procedimento de decapagem, os corpos de prova foram armazenados em dissecador a vácuo durante aproximadamente uma hora e posteriormente pesados.

O ensaio de perda de massa apresenta interesse neste estudo para a comparação do resultado da taxa de corrosão média com os resultados obtidos por método de Tafel e por resistência à polarização linear, da taxa de corrosão instantânea.

#### 4.4.2.3 Ensaio eletroquímico na condição com fluxo

Por meio da utilização do eletrodo de cilindro rotatório (ECR) e de ensaios eletroquímicos, foi avaliada a influência do fluxo na formação do produto de corrosão na superfície da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética naturalmente aerada. As medidas eletroquímicas especificadas na Tabela 12, no item 4.4.2.1, com os mesmos parâmetros, foram obtidas em condição de fluxo turbulento com o ECR.

A configuração dos corpos de prova utilizados é mostrada na Figura 40. Os corpos de prova consistiram em seções de tubo de diâmetro externo de 25,4 mm, espessura de 2 mm e 80 mm de comprimento. O comprimento exposto foi de 10 mm, totalizando uma área exposta de 6,28 cm<sup>2</sup>. O restante da área externa foi isolada com fita teflon e tinta epóxi. A área interna foi isolada por meio de tampa polimérica.



Figura 40. Corpo de prova utilizado como eletrodo de cilindro rotatório

As condições dos ensaios realizados foram:

- acabamento superficial do eletrodo obtido por lixamento a úmido com a sequência de lixas de carbetto de silício grãos n° 100, 220, 320, 400 e 600 seguido de limpeza com álcool etílico 99,8% P.A. e secagem com ar seco;
- razão volume de eletrólito/área exposta do eletrodo: 30 mL/cm<sup>2</sup>; e
- velocidade angular de rotação do ECR de 1745 rpm.

Imediatamente após exposição do corpo de prova ao meio, o potencial de circuito aberto foi monitorado durante 10 minutos. Após 1 dia de imersão, foi realizado

o ciclo de ensaios: monitoramento do OCP por 10 min + espectroscopia de impedância eletroquímica + monitoramento do OCP por 1 min + resistência à polarização linear. Essa sequência de ensaios foi repetida diariamente ao longo de 15 dias de imersão para cinco corpos de prova. Ao término, foi realizada polarização anódica ou polarização catódica do corpo de prova, de modo dois corpos de prova foram polarizados anodicamente e dois catodicamente. Um corpo de prova não polarizado foi submetido aos ensaios de caracterização da superfície.

Adicionalmente, em função dos resultados obtidos para a condição estática, verificou-se a necessidade de prolongar o período de medidas de monitoramento de potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Esses ensaios foram realizados segundo o mesmo ciclo já apresentado, ao longo de 21 dias com periodicidade diária. Três corpos de prova foram avaliados.

Também foram realizados ensaios de polarização anódica e polarização catódica após 1 dia de imersão na condição com fluxo. Antes das medidas, o potencial de circuito aberto foi monitorado por 10 minutos. Os ensaios foram efetuados em duplicata.

Todos os corpos de prova na condição com fluxo foram avaliados em série.

O eletrodo de cilindro rotatório foi selecionado para o estudo da corrosão induzida por fluxo neste trabalho pois gera um fluxo turbulento com transporte de massa uniforme. Nesse dispositivo, a distribuição de corrente e de potencial também são uniformes na superfície do eletrodo [52].

A configuração da célula eletroquímica utilizada na condição de fluxo é mostrada na Figura 41. Conforme se pode visualizar na Figura 41, foram utilizados dois contra eletrodos de platina em virtude da elevada área exposta do eletrodo de trabalho.

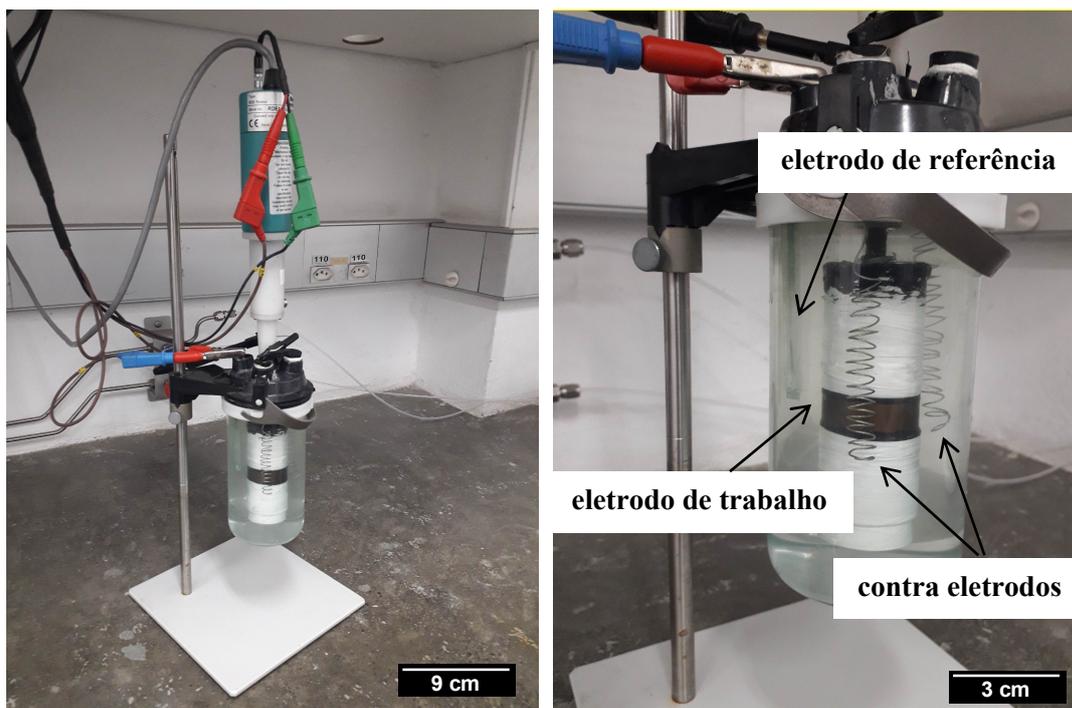


Figura 41. Célula eletroquímica do eletrodo de cilindro rotatório

#### 4.4.3 Etapa 3 - Caracterização da superfície após a realização dos ensaios da etapa 2

Para o material UNS C70600, procedeu-se à caracterização da superfície de corpos de prova após imersão e após imersão e decapagem. Os procedimentos realizados antes da análise da superfície são detalhados abaixo:

Procedimento A: após imersão, a preparação dos corpos de prova para a análise da superfície sem remoção do produto de corrosão consistiu em enxágue com água destilada e condicionamento em dissecador a vácuo durante aproximadamente uma hora.

Procedimento B: a remoção do produto de corrosão dos corpos de prova foi realizada por meio de decapagem de acordo com as práticas recomendadas na norma ASTM G1-03 [27]: imersão em água destilada seguida de imersão em solução de ácido sulfúrico em água destilada (10% v/v) a temperatura ambiente, durante um minuto. Então, efetuou-se limpeza em acetona em ultrassom por dez minutos e secagem com ar seco. Após o procedimento de decapagem, os corpos de prova foram armazenados em dissecador a vácuo durante aproximadamente uma hora.

Na sequência, as análises listadas nos itens de 1 a 4 foram realizadas. Os corpos de prova utilizados em cada análise, assim como o procedimento de preparação da superfície (A e/ou B) são correlacionados na Tabela 13.

1. Análise microscópica da morfologia da superfície/corrosão

Técnicas: (a) Microscopia óptica com aumento de 20X e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 500X; e (b) MEV com aumento de 10.000X.

Equipamentos: Microscópio óptico ZEISS modelo Smartzoom5, MEV VEGA3 TESCAN, MEV VERSA

2. Análise da composição química elementar

Técnicas: MEV-EDS

Equipamento: MEV-EDS VEGA3 TESCAN, MEV-EDS VERSA

3. Análise microscópica da topografia da superfície, profundidade de corrosão

Técnica: Microscopia confocal com aumento de 800X

Equipamento: Microscópio confocal ZEISS modelo ImagerZ2m

4. Análise química qualitativa da superfície

Técnica: Espectroscopia Raman

Equipamento e parâmetros: Espectrômetro Shamrock com laser de fonte coerente Raman Coherent Sapphire com comprimento de onda de 488 nm e Software AndorSolis. Parâmetros da análise: grade de difração de 1800 linhas/mm, fenda do espectrômetro de 100 mm, intensidade de 8mW e tempo de aquisição de 5 minutos.

Tabela 13. Corpos de prova da liga UNS C70600 utilizados nas análises de superfície

| <b>Condição</b> | <b>Corpo de prova</b>                    | <b>Análise</b> | <b>Período de imersão</b>         | <b>Preparação para análise</b>   |
|-----------------|--|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Estática        | Destinado à caracterização da superfície | 4              | 92 dias                           | Procedimento A                   |
| Estática        | Utilizados no ensaio de perda de massa   | 1a, 1b, 2, 3   | 15, 92 dias                       | Procedimento A                   |
| Estática        | Utilizados no ensaio de perda de massa   | 1a, 2, 3       | 1, 3, 7, 21, 30, 49, 59 e 92 dias | Procedimento B                   |
| Estática        | Eletrodo de cilindro rotatório           | 1, 2, 3        | 15 dias                           | Procedimento A<br>Procedimento B |
| Com fluxo       | Eletrodo de cilindro rotatório           | 1, 2, 3        | 15 dias                           | Procedimento A<br>Procedimento B |

Conforme consta na Tabela 13, apesar de previstos corpos de prova para a caracterização da superfície durante períodos intermediários, somente foram utilizados aqueles expostos durante 92 dias de imersão.

Para os materiais UNS S31254 e UNS S31603, foram realizadas análises após imersão e decapagem dos corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos de monitoramento do potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Após o período de imersão de 160 dias, a decapagem dos corpos de prova foi realizada conforme recomendações da norma ASTM G1-03 [27]: imersão em água destilada seguida de imersão em solução de ácido nítrico em água destilada (10% v/v), a 60°C, durante vinte minutos. Na sequência, efetuou-se limpeza em acetona em ultrassom por dez minutos e secagem com ar seco. Após o procedimento de decapagem, os corpos de prova foram armazenados em dissecador a vácuo durante aproximadamente uma hora. Procedeu-se à realização da caracterização da superfície por meio de:

1. Análise microscópica da morfologia da superfície/corrosão

Técnicas: Microscopia óptica com aumento de 20X

Equipamentos: Microscópio óptico ZEISS modelo Smartzoom5

2. Análise microscópica da topografia da superfície, profundidade de corrosão

Técnica: Microscopia confocal com aumento de 800X

Equipamento: Microscópio confocal ZEISS modelo ImagerZ2m

A Tabela 14 resume a metodologia experimental realizada de caracterização da superfície e ensaios de avaliação da resistência à corrosão. Cabe ressaltar que a etapa 1 também compreendeu a caracterização dos materiais por meio de metalografia, análise química quantitativa, ensaio de dureza e para os aços inoxidáveis, também a polarização potenciodinâmica de reativação cíclica.

Na sequência, no capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do desenvolvimento da metodologia experimental que foi apresentada.

Tabela 14. Resumo da metodologia experimental realizada de caracterização da superfície e ensaios de avaliação da resistência à corrosão

| Etapa 1   |                             | Etapa 2                 |   |                        |   |                         |   | Etapa 3  |   |
|---|-----------------------------|-------------------------|---|------------------------|---|-------------------------|---|--|---|
| Caracterização da superfície  | Ensaio                      | Tempo de imersão prévio | Corpo de prova  | Acabamento superficial | Eletrólito  | Condições do eletrólito | Ensaio no eletrólito  | Caracterização da superfície                             |   |
| Materiais: UNS C70600, UNS S31254, UNS S31603                           |                             |                         |   |                        |   |                         |   |  |   |
| Morfologia da superfície<br><br>Composição química (somente UNS C70600) | Comportamento eletroquímico | OCP<br>LPR<br>Z         | 1, 4 e 7 dias e periodicidade semanal ao longo de 92 dias (UNS C70600) e periodicidade quinzenal ao longo de 160 dias (UNS S31254 e UNS S31603) | Figura 33              | Lixamento úmido com a sequência de lixas de carbetto de silício grãos n° 100, 220, 320, 400 e 600 | Água do mar sintética   | Aeração natural, 25°C, sem agitação, sem renovação do eletrólito,<br>$V_{\text{eletrólito}}/A_{\text{eletrodo}}:$<br>50 mL/cm <sup>2</sup>                                | pH e teor de O <sub>2</sub> , início e término do ensaio | Morfologia da superfície<br><br>Composição química (somente UNS C70600) |
|   |                             | CP                      | UNS C70600: 1, 7, 15, 30 e 92 dias. UNS S31254 e UNS S31603: 1, 15, 30 e 160 dias   |                        |   |                         | Aeração forçada e desaeração (somente UNS C70600)   | pH e teor de O <sub>2</sub> , início do ensaio           |   |
| Material: UNS C70600  |                             |                         |   |                        |   |                         |   |  |   |
| Morfologia da superfície<br><br>Composição química                      | Efeito do fluxo             | OCP<br>LPR<br>Z         | 1 a 21 dias   | Figura 40              | Lixamento úmido com a sequência de lixas de carbetto de silício grãos n° 100, 220, 320, 400 e 600 | Água do mar sintética   | Aeração natural, 25°C, sem renovação do eletrólito,<br>$V_{\text{eletrólito}}/A_{\text{eletrodo}}:$<br>30 mL/cm <sup>2</sup> . Fluxo turbulento em ECR                    | pH e teor de O <sub>2</sub> , início e término do ensaio | Morfologia da superfície<br><br>Composição química                      |
|   |                             | CP                      | 1, 15 dias  |                        |   |                         | pH e teor de O <sub>2</sub> , início do ensaio  |  |   |
| Morfologia da superfície<br><br>Composição química                      | Taxa de corrosão            | ASTM G-1                | 1, 3, 7, 21, 30, 49, 59 e 92 dias   | Figura 37              | Lixamento úmido com a sequência de lixas de carbetto de silício grãos n° 100, 220, 320, 400 e 600 | Água do mar sintética   | Aeração natural, aeração forçada, desaeração, 25°C, sem agitação, sem renovação do eletrólito,<br>$V_{\text{eletrólito}}/A_{\text{eletrodo}}:$<br>50 mL/cm <sup>2</sup> . | pH e teor de O <sub>2</sub> , início e término do ensaio | Morfologia da superfície<br><br>Composição química                      |

OCP: Potencial de circuito aberto; LRP: Resistência à polarização linear; Z: Impedância; CP: Curva de polarização; ECR: Eletrodo de cilindro rotatório; V: Volume; A: Área

## 5. Apresentação e Discussão dos Resultados

### 5.1 Caracterização dos materiais

#### 5.1.1 Análise química quantitativa

A composição química obtida por meio de espectroscopia de emissão óptica assim como a especificada no certificado de qualidade dos materiais em estudo é apresentada a seguir. A Tabela 15 compara o resultado encontrado para a liga UNS C70600 e o previsto na norma ASTM B466 [108]. A Tabela 16 se refere à composição química obtida para as ligas UNS S31254 e UNS S31603 e a constante na norma ASTM A269 [86]. As análises foram realizadas em três corpos de prova distintos de cada material. Os valores mostrados se referem à média e ao desvio padrão relativo dos resultados. Todos os teores encontrados são superiores aos limites de detecção do equipamento utilizado, que variam de acordo com o elemento analisado.

Tabela 15. Composição química obtida por espectroscopia de emissão óptica da liga UNS C70600 em comparação com a constante na norma ASTM B466 [108]

| Elemento                 | Cu       | Ni    | Fe    | Zn <sub>máx</sub> | Mn <sub>máx</sub> | Pb <sub>máx</sub> | Sn    |
|--------------------------|----------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| UNS C70600               | restante | 9-11  | 1-1,8 | 1                 | 1                 | 0,05              | -     |
| Valor médio % m/m        | 88,61    | 9,33  | 1,39  | 0,03              | 0,6               | 0,05              | 0,007 |
| Desvio padrão relativo % | 0,003    | 0,182 | 0,087 | 0,038             | 0,106             | 0,186             | 0,061 |

| Elemento                 | S     | P     | Cr    | Sb    | Ti     | Si    | C      |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| UNS C70600               | -     | -     | -     | -     | -      | -     | -      |
| Valor médio % m/m        | 0,007 | 0,003 | 0,005 | 0,012 | 0,0015 | 0,006 | 0,0019 |
| Desvio padrão relativo % | 0,076 | 0,096 | 0,055 | 0,022 | 0,168  | 0,144 | 0,258  |

| Elemento                 | Al    | Mg     | Ag     | Au    | As     | B      | Cd     |
|--------------------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| UNS C70600               | -     | -      | -      | -     | -      | -      | -      |
| Valor médio % m/m        | 0,001 | 0,0013 | 0,0016 | 0,024 | 0,0013 | 0,0003 | 0,0006 |
| Desvio padrão relativo % | 0,017 | 0,026  | 0,041  | 0,039 | 0,009  | 0,010  | 0,074  |

Tabela 16. Composição química obtida por espectroscopia de emissão óptica das ligas UNS S31254 e UNS S31603 em comparação com a constante na norma ASTM A269 [86]

| Elemento                 | Fe       | C <sub>máx</sub> | Cr        | Ni        | Mo    | N         | Cu    |
|--------------------------|----------|------------------|-----------|-----------|-------|-----------|-------|
| UNS S31254               | restante | 0,02             | 19,5-20,5 | 17,5-18,5 | 6-6,5 | 0,18-0,25 | 0,5-1 |
| Valor médio % m/m        | 54,32    | 0,016            | 19,97     | 17,63     | 6,07  | 0,208     | 0,64  |
| Desvio padrão relativo % | 0,031    | 0,281            | 0,032     | 0,053     | 0,195 | 0,665     | 1,463 |

| Elemento                 | Mn <sub>máx</sub> | Si <sub>máx</sub> | P <sub>máx</sub> | S <sub>máx</sub> | Co    | V     | W     |
|--------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|
| UNS S31254               | 1                 | 0,8               | 0,03             | 0,010            | -     | -     | -     |
| Valor médio % m/m        | 0,73              | 0,25              | 0,024            | 0,003            | 0,05  | 0,04  | 0,015 |
| Desvio padrão relativo % | 0,377             | 1,219             | 0,500            | 0,792            | 0,531 | 0,723 | 1,375 |

| Elemento                 | Al    | Sn    | Nb    | Pb    | Ca     | Ti    | B     | PREN        |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------------|
| UNS S31254               | -     | -     | -     | -     | -      | -     | -     | 42,18-45,95 |
| Valor médio % m/m        | 0,004 | 0,004 | 0,002 | 0,002 | 0,0014 | 0,001 | 0,001 | 43,35       |
| Desvio padrão relativo % | 0,224 | 1,278 | 0,175 | 0,893 | 0,608  | 0,090 | 2,022 | -           |

| Elemento                 | Fe       | C <sub>máx</sub> | Cr    | Ni    | Mo    | N     | Cu    |
|--------------------------|----------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| UNS S31603               | restante | 0,03             | 16-18 | 10-15 | 2-3   | -     | -     |
| Valor médio % m/m        | 68,92    | 0,02             | 16,2  | 10,43 | 2,17  | 0,061 | 0,59  |
| Desvio padrão relativo % | 0,048    | 0,021            | 0,115 | 0,413 | 0,708 | 0,057 | 1,093 |

| Elemento                 | Mn <sub>máx</sub> | Si <sub>máx</sub> | P <sub>máx</sub> | S <sub>máx</sub> | Co    | V     | W     |
|--------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|
| UNS S31603               | 2                 | 1                 | 0,045            | 0,03             | -     | -     | -     |
| Valor médio % m/m        | 0,96              | 0,32              | 0,033            | 0,003            | 0,18  | 0,08  | 0,015 |
| Desvio padrão relativo % | 1,165             | 1,612             | 0,202            | 0,869            | 1,469 | 2,669 | 3,125 |

| Elemento                 | Al    | Sn    | Nb    | Pb    | Ca    | Ti    | B      | PREN      |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-----------|
| UNS S31603               | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -      | 22,6-27,9 |
| Valor médio % m/m        | 0,005 | 0,004 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0016 | 24,36     |
| Desvio padrão relativo % | 1,314 | 3,228 | 2,800 | 1,450 | 1,088 | 1,334 | 2,878  | -         |

Conforme se pode verificar na Tabela 15, a liga UNS C70600 apresenta composição química de acordo com a constante na especificação ASTM B466 [108]. A citada norma prevê um teor máximo de 0,5 % m/m do somatório de elementos não previstos, ou seja, aqueles que diferem de Cu, Ni, Fe, Zn, Mn e Pb. O valor encontrado no material analisado foi de 0,0725 % m/m, que é inferior ao permitido.

A norma ASTM B466 [108] não estabelece limites para os elementos enxofre, fósforo, estanho e carbono. No entanto, é usual ligas CuNi 90/10 apresentarem os referidos constituintes. Os teores obtidos como resultado desses elementos estão dentro do permitido nas seguintes especificações: DIN EN 12451<sup>2</sup> [116] que prevê valores máximos de 0,03 para estanho, 0,05 para carbono, 0,02 para fósforo e 0,02 para enxofre; e especificação militar MIL-T-16420K C70600<sup>2</sup> [117] que limita os teores de fósforo e enxofre em 0,02, para cada elemento, e 0,05 para carbono.

O somatório dos teores dos elementos identificados na análise, exceto Cu, Ni, Fe, Zn, Mn, Pb, C, S, P e Sn é de 0,0546 % m/m, inferior ao limite de 0,3 tolerado pelas normas EEMUA 234 UNS 7060X<sup>2</sup> [118] e BS EN 12449<sup>2</sup> [119] e ao limite de 0,5 permitido pela norma MIL-T-16420K C70600<sup>2</sup> [117].

Na Tabela 16, verifica-se que a composição química de cada aço inoxidável, UNS S31254 e UNS SS31603, se enquadra na especificação ASTM A269 [86] para os elementos previstos.

Como esperado, o PREN apresenta valores compatíveis com a especificação ASTM A269 [86]. É esperada uma maior resistência à corrosão em água do mar do material UNS S31254 em relação ao UNS S31603, devido principalmente aos maiores teores de cromo, molibdênio e nitrogênio [19].

Para o material UNS S31603, a presença de 0,59% m/m de cobre, elemento não previsto na especificação ASTM A269 [19], pode representar uma maior resistência à corrosão em meios ácidos em relação à uma liga UNS S31603 que não apresenta esse elemento. Para o material UNS S31254, teor de cobre entre 0,5 e 1% m/m já é previsto na norma citada e o valor encontrado obedece ao especificado.

Diante do acima exposto, verificou-se conformidade da composição química para os materiais em estudo. Fatores metalúrgicos e a distribuição das impurezas também influenciam na resistência à corrosão e devem ser considerados [35].

---

<sup>2</sup> Norma em vigor

### 5.1.2 Análise metalográfica

Na análise metalográfica realizada por meio de microscopia óptica e MEV-EDS foram avaliados três corpos de prova da superfície externa e três corpos de prova da superfície transversal dos tubos de cada material. Verificou-se que a microestrutura e composição química elementar das duas regiões, para cada material, foi compatível. Assim, somente os resultados da superfície externa dos tubos constam neste trabalho.

A Figura 42 mostra micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 200X de corpo de prova retirado da superfície externa de tubo da liga UNS C70600. Conforme se pode observar na Figura 42, a metalografia revelou matriz monofásica de grãos equiaxiais alfa ( $\alpha$ ) e inclusões distribuídas uniformemente na matriz. A microestrutura se apresenta totalmente recristalizada, com um tamanho médio de grão de 47,50  $\mu\text{m}$ , que equivale ao número de grão ASTM G-5,5. O teor de inclusões representa  $0,3 \pm 0,15\%$  em área da microestrutura. A distribuição do diâmetro médio das inclusões é apresentada na Figura 43.

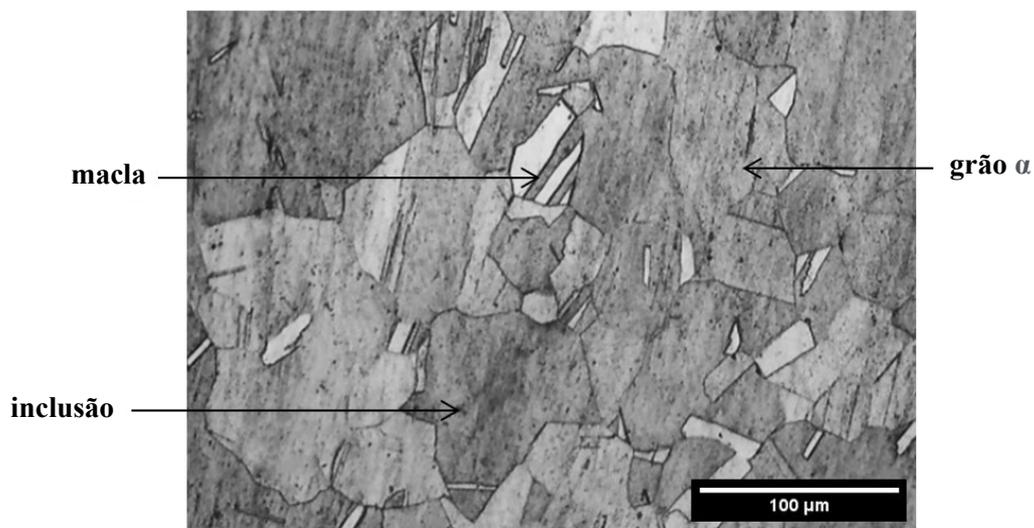


Figura 42. Micrografia óptica com aumento nominal de 200X do material UNS C70600, ataque realizado com 10 mL de ácido acético P.A., 10 mL de ácido nítrico P.A e 20 mL de acetona P.A., durante 1 minuto, a temperatura ambiente de 21°C

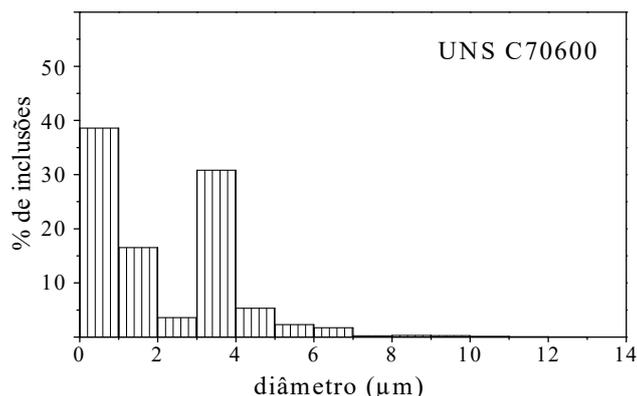


Figura 43. Distribuição do diâmetro de inclusões do material UNS C70600

A microestrutura do material UNS C70600 atende à norma ASTM B466 [108], para tratamento térmico de recozimento O60, que apresenta o requisito de microestrutura totalmente recristalizada. O tamanho médio de grão e o tamanho e teor de inclusões não são requisitos constantes na norma citada. O valor de 47,50 µm para o tamanho médio de grão apresentou resultado compatível com o observado por TAN *et al.* [120], na faixa de 23 a 61 µm para tubulações do material recozido, e próximo ao tamanho de grão máximo de 45 µm, previsto na norma ASTM B111 [58], para tubos de trocadores de calor.

A quantificação e análise da distribuição de diâmetros das inclusões não são parâmetros típicos analisados na literatura para esse material. Observou-se a presença de inclusões com diâmetros inferiores a 11 µm e predominância de tamanhos entre 0 e 1 µm e entre 3 e 4 µm.

A análise química elementar representativa dos grãos e das inclusões do material UNS C70600, obtida por MEV-EDS, é apresentada na Figura 44 e na Tabela 17. A partir dos resultados, verificou-se que a composição química elementar dos grãos é homogênea e contém os elementos principais Cu-Ni-Fe-C-Mn. Algumas inclusões apresentaram maiores teores de manganês que a matriz granular e a presença de enxofre.

A adição de manganês, no material UNS C70600, tem por objetivo a desoxigenação e a remoção de enxofre [59], o que justifica a composição química de algumas inclusões.

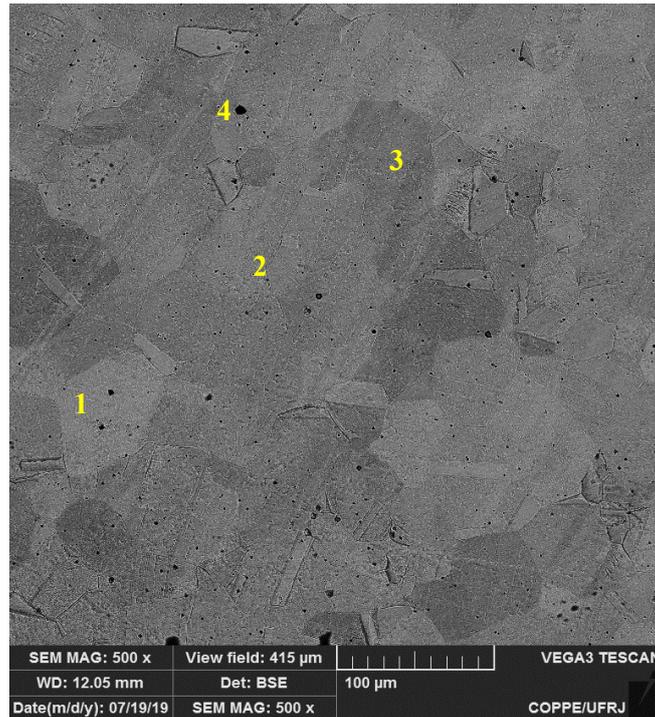


Figura 44. Micrografia da liga UNS C70600 obtida por MEV com aumento nominal de 500X – ataque químico realizado em solução de 10 mL de ácido acético P.A. + 10 mL de ácido nítrico P.A + 20 mL de acetona P.A., durante 1 minuto, a temperatura ambiente de 21°C

Tabela 17. Composição química elementar das regiões indicadas na Figura 44

| Microestrutura | elemento | Cu    | Ni   | Fe   | Mn   | C     | S    |
|----------------|----------|-------|------|------|------|-------|------|
| Grão 1         | % m/m    | 85,59 | 8,88 | 1,68 | 0,60 | 3,24  | -    |
|                | % erro   | 2,74  | 3,22 | 4,95 | 8,43 | 27,07 | -    |
| Grão 2         | % m/m    | 83,24 | 8,02 | 1,63 | 1,04 | 5,00  |      |
|                | % erro   | 2,74  | 3,20 | 5,04 | 0,98 | 23,69 |      |
| Grão 3         | % m/m    | 84,44 | 9,37 | 1,57 | 0,51 | 4,04  |      |
|                | % erro   | 2,74  | 3,20 | 5,11 | 9,63 | 25,67 |      |
| Inclusão 4     | % m/m    | 76,43 | 8,30 | 1,58 | 5,10 | 4,34  | 3,24 |
|                | % erro   | 2,75  | 3,25 | 5,15 | 3,45 | 23,45 | 4,65 |

Precipitados de ferro e carbono poderiam representar uma diminuição da resistência à corrosão do material UNS C70600 em água do mar [60], no entanto, não foram observados.

As micrografias obtidas por microscopia óptica dos aços UNS S31254 e UNS S31603 de corpos de prova retirados da superfície externa de tubo de cada material são apresentadas na Figura 45 e na Figura 46, respectivamente.

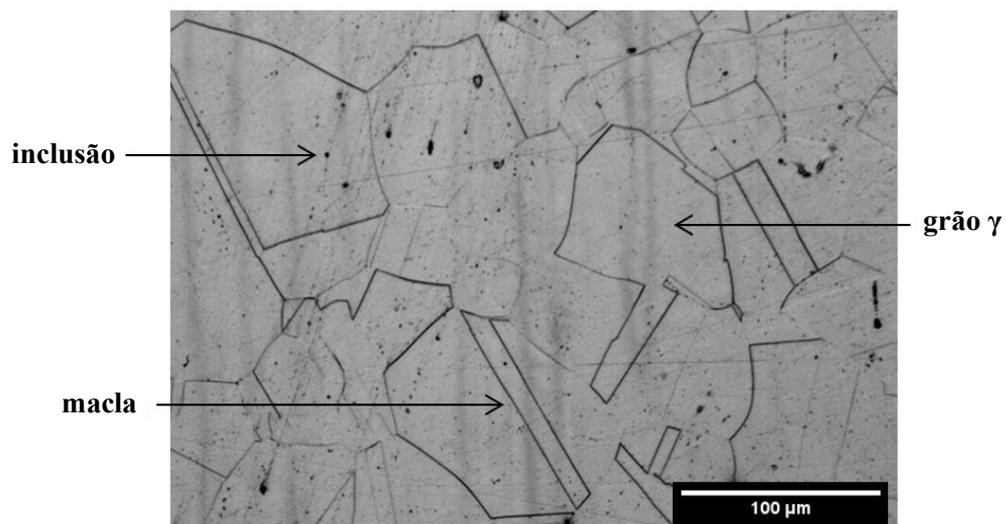


Figura 45. Micrografia óptica com aumento nominal de 200X do material UNS S31254, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico 10% m/m, a temperatura ambiente, durante 5 minutos, com densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup>, conforme norma ASTM A262 – método A [109]

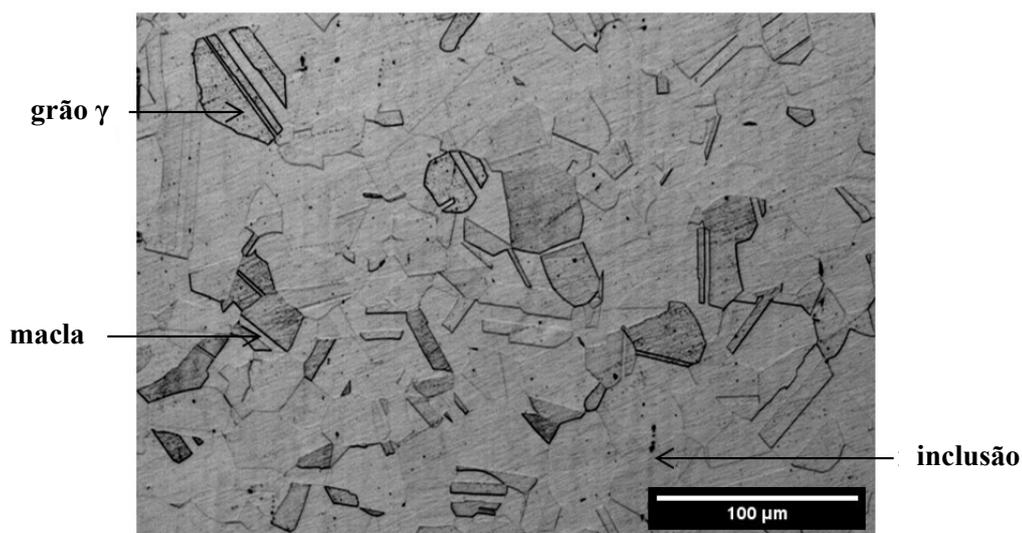


Figura 46. Micrografia óptica com aumento nominal de 200X do material UNS S31603, ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico 10% m/m, a temperatura ambiente, durante 5 minutos, com densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup>, conforme norma ASTM A262 – método A [109]

A microestrutura da matriz dos aços inoxidáveis em estudo é constituída de grãos equiaxiais de austenita, que se apresentam com algumas maclas. O tamanho médio dos grãos austeníticos obtido foi: para a liga UNS S3160 de 59,76  $\mu\text{m}$ , que equivalente ao número de grão ASTM G-5,3; e para a liga UNS S31254 de 94,92  $\mu\text{m}$ ,

equivalente ao número de grão ASTM G-3,5. Os resultados são compatíveis com os valores de tamanho médio de grão típicos desses materiais [19].

A análise metalográfica realizada de acordo a norma ASTM A262 – método A [109], permite verificar ausência de precipitados nos contornos de grão dos aços inoxidáveis, sendo enquadrados na condição de não sensibilizados. Cada material se apresenta na condição solubilizado, conforme certificado de fornecimento. Também é possível observar a presença de inclusões distribuídas uniformemente na matriz, em um percentual em área de  $0,22 \pm 0,035\%$  para a liga UNS S31254 e  $0,25 \pm 0,14 \%$  para a liga UNS S31603. Segundo SILVA [122], a fração em área de inclusões em aços pode variar de 1% em regiões de solda a 0,001% para aços de elevada qualidade. Desta forma, o teor encontrado, próximo de 0,2% poderia representar um valor elevado. No entanto, valores de 0,152% [123] e 0,314% [124] foram documentados na literatura para os aços inoxidáveis UNS S31603 e UNS S31254, respectivamente. A distribuição de tamanhos de inclusões é apresentada na Figura 47.

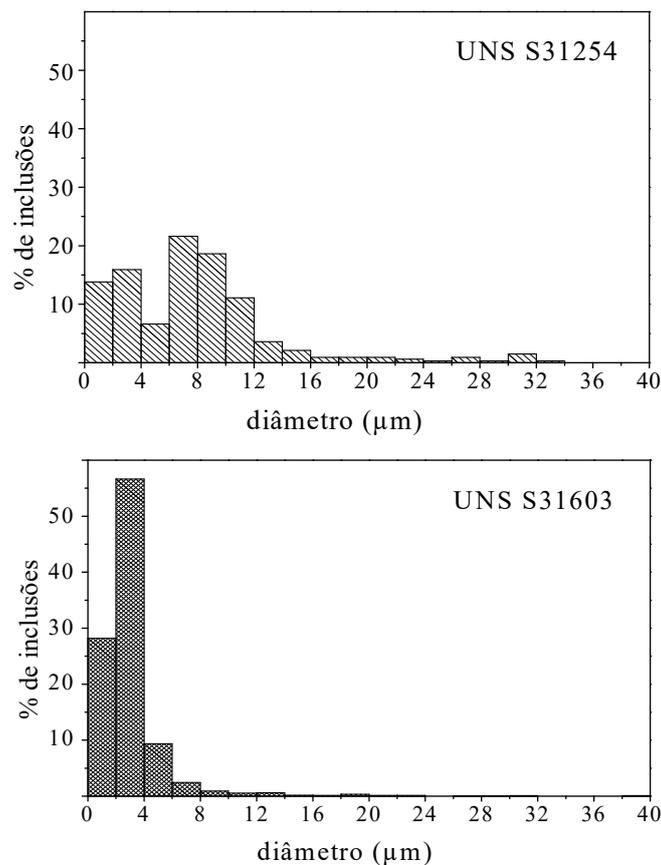


Figura 47. Distribuição do diâmetro de inclusões dos materiais UNS S31254 e UNS S31603

Conforme se pode visualizar na Figura 47, para a liga UNS S31254, mais de 80% das inclusões possuem diâmetro inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Para valores superiores a 12  $\mu\text{m}$ , ocorre a diminuição do percentual de inclusões, sendo que o diâmetro máximo identificado foi de 34  $\mu\text{m}$ . Quando comparado com o histograma do tamanho de inclusões do material UNS S31603, observa-se que a distribuição referente ao material UNS S31254 está deslocada para valores maiores de diâmetros de inclusões. Verificou-se que o tamanho máximo de inclusões da liga UNS S31254 avaliada neste estudo é superior ao documentado na literatura consultada: AFONSO [125] identificou diâmetros de inclusões na faixa de 2 a 15  $\mu\text{m}$ ; e TERRA [126] caracterizou inclusões de diâmetro de 27  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 47, observa-se que para o material UNS S31603, há a predominância de inclusões com diâmetro inferior a 4  $\mu\text{m}$ . Para diâmetros de inclusões superiores a esse valor, até 20  $\mu\text{m}$ , ocorre a diminuição do percentual de inclusões. Valores próximos foram encontrados por YIN *et al.* [127], os autores reportaram um teor superior a 80% de inclusões de diâmetro inferior a 5  $\mu\text{m}$  e um diâmetro máximo de inclusões de 20  $\mu\text{m}$ . DU *et al.* [123] observaram uma faixa de distribuição de diâmetros de inclusões mais ampla que os resultados obtidos no presente estudo, com diâmetro variando de 2 a 49  $\mu\text{m}$ .

Micrografia das ligas UNS S31254 e UNS S31603 obtidas em MEV com aumento de 500X são apresentadas na Figura 48 e na Figura 49, respectivamente. A análise química elementar, obtida por MEV-EDS, representativa das regiões indicadas nas figuras citadas de cada material é apresentada na Tabela 18 e na Tabela 19.

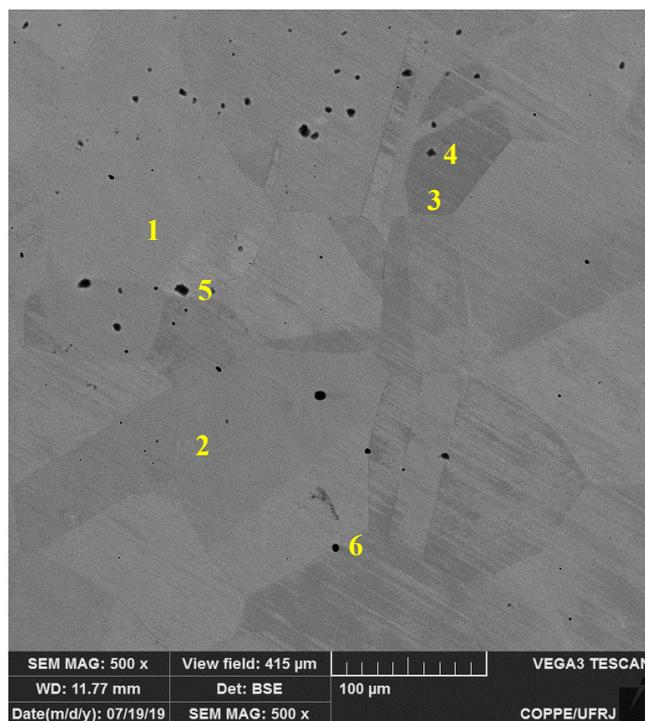


Figura 48. Micrografia da liga UNS S31254 obtida por MEV com aumento nominal de 500X, ataque eletrolítico com ácido oxálico conforme ASTM A262 – método A [109]

Tabela 18. Composição química elementar das regiões indicadas na Figura 48

| Microestrutura | elemento | C     | Si    | Cr    | Fe    | Ni    | Mo   | O     | Ca   | K    | Mg   | Al   |
|----------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| Grão 1         | % m/m    | 3,61  | 0,22  | 19,67 | 53,63 | 16,85 | 6,02 | -     | -    | -    | -    | -    |
|                | % erro   | 25,09 | 18,83 | 2,88  | 2,73  | 2,98  | 4,21 | -     | -    | -    | -    | -    |
| Grão 2         | % m/m    | 3,77  | 0,20  | 19,22 | 47,33 | 14,01 | 3,41 | -     | -    | -    | -    | -    |
|                | % erro   | 24,69 | 20,05 | 2,88  | 2,73  | 2,99  | 4,15 | -     | -    | -    | -    | -    |
| Grão 3         | % m/m    | 3,56  | 0,24  | 20,34 | 53,62 | 15,82 | 6,43 | -     | -    | -    | -    | -    |
|                | % erro   | 25,20 | 18,51 | 2,88  | 2,73  | 3,00  | 4,20 | -     | -    | -    | -    | -    |
| Inclusão 4     | % m/m    | 11,12 | 2,23  | 8,25  | 21,35 | 6,94  | 2,90 | 32,60 | 5,71 | 0,38 | 6,97 | 1,55 |
|                | % erro   | 2,5   | 0,14  | 0,29  | 0,69  | 0,26  | 0,15 | 4,69  | 3,43 | 0,04 | 0,48 |      |
| Inclusão 5     | % m/m    | 6,13  | 6,49  | 10,44 | 28,01 | 8,73  | 3,34 | 23,57 | -    | 1,82 | 7,90 | 3,56 |
|                | % erro   | 21,01 | 4,75  | 3,03  | 2,80  | 3,21  | 4,62 | 12,95 | -    | 4,80 | 5,94 | 5,74 |
| Inclusão 6     | % m/m    | 4,10  | 6,45  | 11,77 | 30,95 | 9,33  | 3,39 | 19,93 | -    | 1,96 | 8,67 | 3,13 |
|                | % erro   | 23,89 | 4,76  | 3,00  | 2,78  | 3,18  | 4,54 | 13,26 | -    | 4,69 | 5,91 | 5,91 |



Figura 49. Micrografia da liga UNS S31603 obtida por MEV-EDS com aumento nominal de 500X - ataque eletrolítico com ácido oxálico conforme ASTM A262 – método A [109]

Tabela 19. Composição química elementar das regiões indicadas na Figura 49

| Microestrutura | elemento | C     | Si    | Cr    | Fe    | Ni   | Mo   | O     | S    | Mn   |
|----------------|----------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| Grão 1         | % m/m    | 3,36  | 0,20  | 16,01 | 69,30 | 9,24 | 1,88 | -     | -    | -    |
|                | % erro   | 25,54 | 19,93 | 2,92  | 2,71  | 3,25 | 5,61 | -     | -    | -    |
| Grão 2         | % m/m    | 3,44  | 0,34  | 15,59 | 69,72 | 8,96 | 1,87 | -     | -    | -    |
|                | % erro   | 25,33 | 13,72 | 2,93  | 2,71  | 3,27 | 5,61 | -     | -    | -    |
| Grão 3         | % m/m    | 3,17  | 0,22  | 16,25 | 69,71 | 8,77 | 1,88 |       |      |      |
|                | % erro   | 26,04 | 19,15 | 2,92  | 2,71  | 3,28 | 5,64 |       |      |      |
| Inclusão 4     | % m/m    | 3,18  | 0,37  | 17,54 | 62,07 | 7,28 | -    | 0,92  | 2,17 | 6,14 |
|                | % erro   | 25,36 | 12,54 | 2,88  | 2,71  | 3,33 | -    | 26,5  | 5,09 | 3,29 |
| Inclusão 5     | % m/m    | 6,66  | 1,55  | 13,47 | 59,30 | 7,73 | -    | 7,98  | 1,58 | -    |
|                | % erro   | 20,19 | 6,43  | 2,96  | 2,72  | 3,32 | -    | 15,14 | 5,89 | -    |

Conforme se pode observar na Figura 48 e Tabela 18 e na Figura 49 e Tabela 19, a composição química elementar dos aços inoxidáveis UNS S31254 e UNS S31603 apresenta os elementos Fe-Cr-Ni-Mo-C-Si uniformemente distribuídos na matriz austenítica.

Nas inclusões do material UNS S31254, observou-se além de Fe-Cr-Ni-Mo-C-Si, elementos não presentes na matriz como O-Ca-K-Mg-Al. Segundo AFONSO [125] inclusões de óxidos de cálcio e alumínio foram responsáveis pela diminuição da resistência à corrosão do material UNS S31254 em solução de 0,11 M NaCl a

temperatura ambiente, naturalmente aerada. Foram observados valores mais baixos do potencial de pite em corpos de prova com esse tipo de inclusões e corrosão localizada nas adjacências das inclusões, verificadas em análise microscópica da superfície.

A composição química elementar das inclusões do material UNS S31603 apresentam os elementos constantes na matriz Fe-Cr-Ni-C-Si, além da presença de O-S-Mn. É usual a formação de inclusões de composição química típica  $\text{SiO}_2$ , MnO e MnS [127] nesse material. É consenso entre os autores [128], [129] que as regiões de inclusões de sulfeto de manganês são pontos de maior susceptibilidade à corrosão localizada em aços inoxidáveis. PARK e KANG [129] relatam que essas inclusões dissolvem em meios contendo cloreto gerando frestas, onde ocorre o início da corrosão localizada.

Outros aspectos referentes à metalografia dos aços inoxidáveis que representam a redução da resistência à corrosão são: presença de sensitização, precipitação de fases como fase chi e fase sigma, estrutura granular apresentando composição heterogênea onde menores teores dos elementos de liga cromo, molibdênio e nitrogênio acarretariam regiões mais susceptíveis a corrosão, o que não foi verificado na análise realizada.

### 5.1.3 Medida de dureza

O valor de dureza medido da liga UNS C70600 foi de  $27,9 \pm 1,30$  HRB. Convertendo-se conforme o previsto na norma ASTM E140 – 12b, obtém-se valor de 44 HR30-T. O resultado atende ao especificado na norma ASTM B466, que permite valor máximo de 45 HR30-T.

A dureza obtida para as ligas UNS S31254 e UNS S31603 foi de  $72 \pm 2,72$  HRB e  $53,7 \pm 2,43$  HRB, respectivamente. Os resultados obedecem à norma ASTM-A269, que especifica valores máximos de 96 e 90 HRB para cada material, respectivamente.

#### 5.1.4 Polarização potenciodinâmica de reativação cíclica

Os resultados obtidos nesse ensaio, em triplicata, são apresentados no anexo A.

De acordo com o anexo A, observou-se que as amostras dos aços inoxidáveis solubilizados não apresentaram reativação anódica pois não ocorreu o aumento da densidade de corrente durante a polarização catódica de retorno ao potencial de circuito aberto.

Quando da polarização catódica de retorno ao potencial de circuito aberto, na ausência de regiões sensibilizadas, o filme passivo pode se tornar instável. Nessa situação, pode iniciar a dissolver, no entanto, a uma taxa de dissolução muito baixa. Por outro lado, na presença de regiões pobres em cromo devido à sensibilização, o filme passivo é menos protetor e seria mais facilmente reduzido, mostrando taxas de dissolução mais altas [26].

Os valores da densidade de corrente de reativação ( $I_r$ ) e da densidade de corrente de ativação ( $I_a$ ) são identificados nos resultados constantes no anexo A. Os resultados da razão ( $I_r/I_a$ ) obtidos foram:

- $8,57 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,08 \cdot 10^{-3}$  e  $7,41 \cdot 10^{-3}$  para a liga UNS S31254 em solução de 2,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M KSCN; e
- $7,76 \cdot 10^{-3} A/cm^2$ ,  $6,53 \cdot 10^{-3}$  e  $7,11 \cdot 10^{-3}$  para a liga UNS S31603 em solução de 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,001 M KSCN.

Como o valor da razão da densidade de corrente de reativação e da densidade de corrente de ativação ( $I_r/I_a$ ) foi inferior a 0,01 para todos os corpos de prova avaliados, é possível classificar os materiais, de acordo com a norma ISO 12732 [26], como não sensibilizados.

O resultado do ensaio de polarização potenciodinâmica de reativação cíclica permitiu classificar os materiais como não sensibilizados, de acordo com o análise metalográfica realizada segundo a ASTM A262 [109]. Ainda, permitiu verificar ausência de outras fases secundárias prejudiciais à resistência à corrosão [124], [125] como fase sigma e fase chi. Fases que são uma preocupação para aços inoxidáveis com teor de molibdênio superior a 2,5% [19].

Com base no exposto acima, ao longo do item 5.1, referente à caracterização dos materiais, pode-se concluir que:

- o material UNS C70600 está em conformidade com sua norma de fornecimento no que se refere à composição química, tratamento térmico e dureza. O tamanho de grão encontrado é compatível com o documentado por outros autores e norma de tubos de trocadores de calor. Faltam subsídios na literatura para avaliar se a distribuição de tamanhos das inclusões do material é uma preocupação no que se refere à resistência à corrosão;
- os materiais UNS S31603 e UNS S31254 estão em conformidade com suas normas de fornecimento quanto à composição química, tratamento térmico e dureza. O tamanho de grão de cada aço inoxidável está de acordo com valores típicos;
- espera-se uma maior resistência à corrosão do material UNS S31254 em relação ao material UNS S31603 em virtude de ter apresentado um PREN mais elevado;
- o teor de inclusões dos materiais UNS S31603 e UNS S31254 e o diâmetro de inclusões do material UNS S31603 apresentaram valores comparáveis ao obtido por outros autores;
- o tamanho de inclusões do material UNS S31254 é superior ao identificado na literatura consultada; e
- as inclusões identificadas contendo manganês e enxofre para o aço inoxidável de menor teor de elementos de liga e as inclusões encontradas contendo alumínio e cálcio para o aço inoxidável com maior teor de elementos de liga, apesar de típicas nesses materiais, reduzem a resistência à corrosão localizada dessas ligas, segundo o documentado por outros autores.

## 5.2 Material UNS C70600

A seguir, no item 5.2.1, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos dos ensaios da liga UNS C70600 em água do mar sintética na condição estática para as situações de: aeração natural, aeração forçada e desaeração. Em um segundo momento, no item 5.2.2, os resultados obtidos em água do mar sintética naturalmente aerada nas condições estática e com fluxo serão comparados e discutidos.

### 5.2.1 Condição estática

#### 5.2.1.1 Ensaio de perda de massa

Na Figura 50 são apresentadas as taxas de corrosão da liga UNS C70600, obtidas no ensaio de perda de massa, após diferentes períodos de imersão em água do mar sintética, nas condições: desaerada, naturalmente aerada e com aeração forçada.

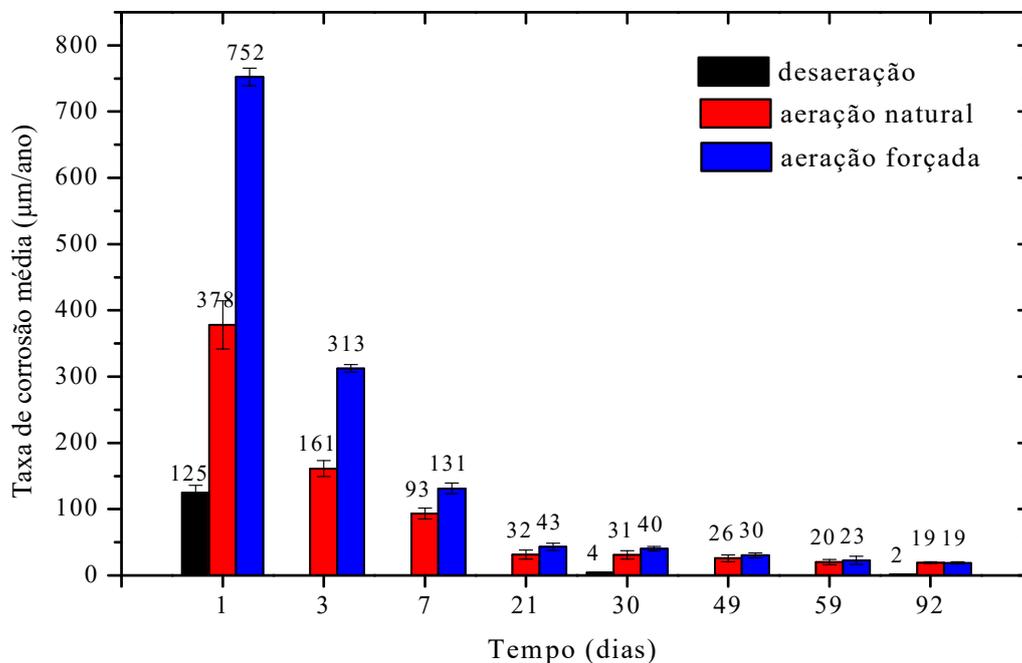


Figura 50. Taxa de corrosão média, obtida em ensaio de perda de massa, da liga UNS C70600 em água do mar sintética ao longo do tempo, a temperatura ambiente, nas diferentes condições de aeração avaliadas.

Cabe ressaltar que, apesar de distintas situações de aeração, o teor de oxigênio dissolvido na água do mar sintética medido para ambas condições de aeração foi de 6,80 mg/L, sendo que a aeração forçada permite uma maior renovação de oxigênio na superfície do material, em relação à aeração natural. O teor de oxigênio medido na condição de desaeração foi de 0,1 mg/L. Os valores apresentados de concentração de oxigênio são representativos do início e término do ensaio.

O pH da água do mar sintética medido antes da imersão dos corpos de prova nos ensaios foi de 8,2. Ao término do ensaio na condição de aeração, a alteração do pH na solução foi de 0,2 em relação ao valor inicial. Para as demais condições foi medida alteração na segunda casa decimal do valor do pH inicial.

Os resultados dos potenciais de circuito aberto medidos nos corpos de prova eletroquímicos, imersos no ensaio de perda de massa, serão apresentados na seção de resultados dos ensaios eletroquímicos para cada condição de aeração.

O critério de classificação para descrição das taxas de corrosão uniforme será o citado por JONES [36], onde taxas de corrosão no intervalo de 500 a 1000  $\mu\text{m}/\text{ano}$  são consideradas altas, de 100 a 500  $\mu\text{m}/\text{ano}$  médias, de 25 a 100  $\mu\text{m}/\text{ano}$  baixas e abaixo de 25  $\mu\text{m}/\text{ano}$  excelentes.

Na condição de desaeração, inicialmente se observa uma taxa de corrosão de 125  $\mu\text{m}/\text{ano}$  que diminui para valores negligenciáveis de 4  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , após 30 dias de imersão e de 2  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , após 92 dias.

Nas condições de aeração natural e forçada, inicialmente as taxas de corrosão são 752  $\mu\text{m}/\text{ano}$  e 378  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , respectivamente, o que representa uma taxa quase duas vezes superior para a situação de maior aporte de oxigênio. Apesar disso, ao longo do tempo, as taxas de corrosão se tornam cada vez mais próximas. Após 21 dias, apresentam valores de 43  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (aeração forçada) e 32  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (aeração natural) e convergem para um mesmo valor de 19  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , após 92 dias de imersão.

A reação catódica envolvida na oxidação do material UNS C70600 em água do mar é a redução do oxigênio dissolvido. Desta forma, maiores taxas de corrosão para a situação de maior aeração são esperadas, conforme ocorre no início do ensaio. Nesse momento, as taxas de corrosão são médias para as situações de desaeração e aeração natural e alta para a situação de aeração forçada.

Para a condição de aeração natural, a redução da taxa de corrosão poderia estar associada ao consumo do oxigênio, no entanto, efetuando a reposição do agente oxidante também é observada diminuição da taxa de corrosão. Sendo que, ao término do

período de avaliação as taxas de corrosão da situação de aeração são consideradas excelentes e estão no mesmo critério de classificação da condição de desaeração. Ainda, observa-se que a atenuação da taxa de corrosão é mais importante para a situação de maior aporte de oxigênio à interface do material. Desta forma, sugere-se que ocorre a formação de um filme protetor na superfície do material em estudo que depende da presença do oxigênio.

O decréscimo da taxa de corrosão da liga UNS C70600 em água do mar também foi atribuída por outros autores devido à formação de um filme superficial de produto de corrosão de natureza protetora [65], [70]. DRACH *et al.* [70] e SCHLEICH e FESER [65] documentaram taxas de corrosão classificadas como baixas, apesar das distintas condições de realização dos ensaios:

- SCHLEICH e FESER [65] em ensaio de perda de massa em água do mar sintética naturalmente aerada durante 3, 6 e 9 semanas de imersão obtiveram taxas de corrosão de 37,12  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , 20,88  $\mu\text{m}/\text{ano}$  e 15,08  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , respectivamente. O acabamento de superfície não foi informado; e
- DRACH *et al.* [70], em ensaio de perda de massa em água do mar natural *in situ*, observaram a redução da taxa de corrosão ao longo do tempo, decrescendo de 29,7  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (após 3 meses de imersão) até valores de 13,8  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (após 12 meses de imersão). O acabamento de superfície não foi informado.

No que se refere à rugosidade da superfície do material UNS C70600, o acabamento final escolhido no presente trabalho de 600 SiC foi realizado com base nos resultados obtidos por DOBB *et al.* [132]. Dentre as condições de acabamento de superfície avaliadas: lixamento superficial com lixa de carbetto de silício de grão n° 80 ou com lixa de cada número 180, 240, 320, 400, 600, 1200, seguido de limpeza em ultrassom com acetona durante 1 minuto; ou decapagem com as distintas soluções  $\text{HNO}_3$  (diluições de 5%, 10%, 15%, 25%, 50%, 100% m/m);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% m/m;  $\text{HCl}$  50% m/m ou desengraxe utilizando separadamente acetona ou metanol ou  $\text{CCl}_4$ , o autor concluiu que o tratamento superficial obtido com SiC 600 levou a uma taxa de corrosão média mais alta em água do mar sintética. Os ensaios de perda de massa foram realizados durante período de um dia.

Conforme constatado por EFIRD [41] através da construção de um diagrama E-pH experimental da liga CuNi 90/10 em água do mar, em ausência de oxigênio, a liga CuNi não oxida. O autor verificou que o domínio de imunidade do material está

sobreposto à região de estabilidade da água. Desta forma, além de o material não oxidar sem a presença de oxigênio, a evolução do hidrogênio como reação catódica não seria possível. Assim, as reduzidas taxas de corrosão observadas na condição de desaeração ocorrem provavelmente devido a um teor residual de oxigênio que é consumido ao longo do ensaio.

Apesar de ao término do ensaio de perda de massa neste trabalho terem sido observadas taxas de corrosão excelentes para as três condições, segundo o critério citado por JONES [36] e descrito anteriormente, constatou-se diferenças na morfologia da corrosão assim como na composição química e morfologia do filme de produto de corrosão, conforme será apresentado na sequência.

### 5.2.1.2 Análise da superfície após imersão

A análise da superfície realizada em microscópio óptico com aumento de 20X após 92 dias de imersão e enxágue com água destilada e condicionamento em dissecador a vácuo durante aproximadamente uma hora é apresentada na Figura 51. Também é apresentada micrografia da superfície de corpo de prova em seu estado de superfície antes de imersão, com acabamento final obtido por meio de lixamento com lixa de SiC número 600. Utilizou-se o critério recomendado pela norma ASTM G46 [133] que prevê aumento de 20X na avaliação de corrosão localizada, aplicado a aços inoxidáveis.

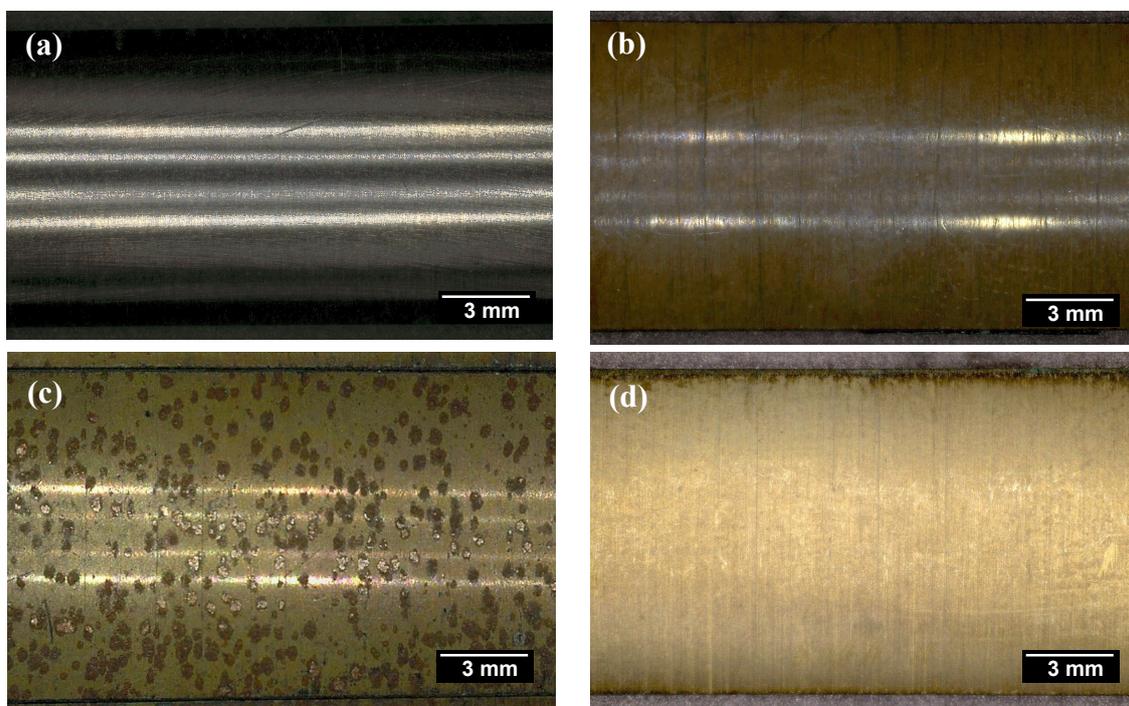


Figura 51. Micrografias obtidas por microscopia óptica, com aumento de 20X, da liga UNS C70600 (a) após lixamento superficial até SiC 600; e após imersão em água do mar sintética por 92 dias nas seguintes condições: (b) desaeração; (c) aeração natural e (d) aeração forçada

Na Figura 51, é possível observar a alteração da coloração superficial em relação à condição inicial dos corpos de prova imersos nas três situações. Verifica-se uma condição de superfície homogênea com a formação de um produto de coloração uniforme recobrendo toda a superfície do material para as situações de desaeração (de

cor marrom) e aeração forçada (de cor amarela). Para a situação de aeração natural, o produto formado na superfície do material também recobriu 100% do substrato, no entanto, observa-se uma condição de superfície heterogênea, apresentando coloração marrom-esverdeada e em alvéolos coloração marrom.

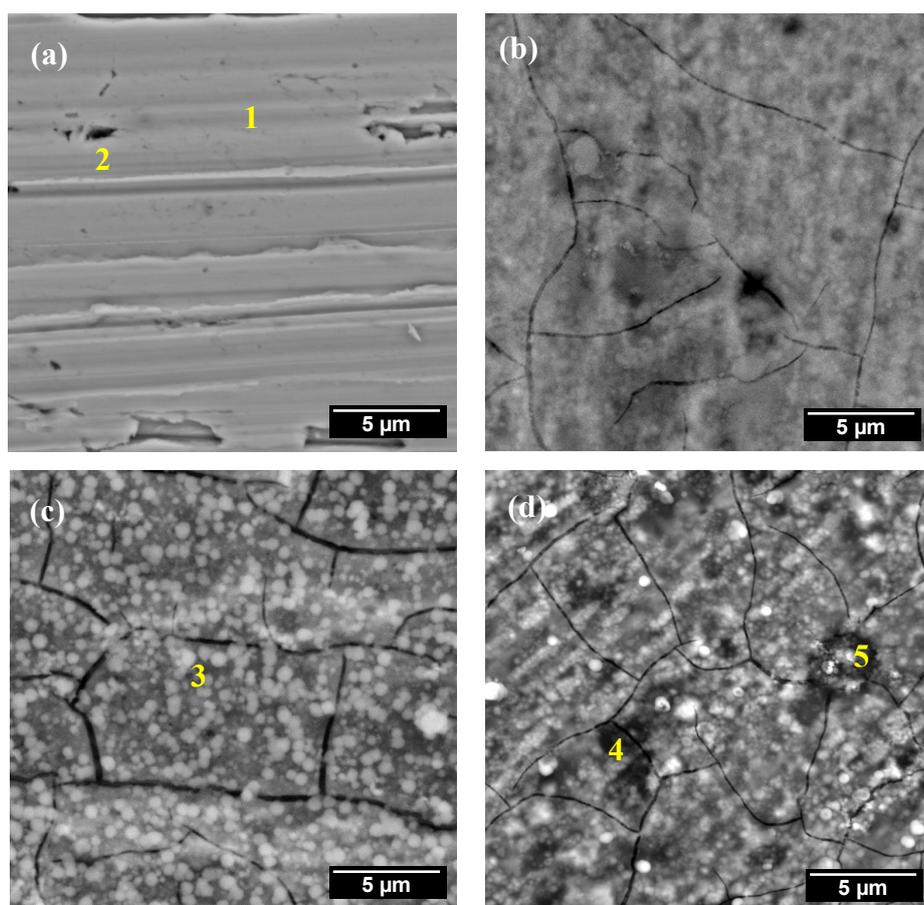
A seguir, são mostrados resultados que permitem avaliar a morfologia e a composição química do produto de corrosão para as diferentes condições de aeração.

### Aeração natural

A Figura 52 apresenta micrografias da superfície após 15 e 92 dias de imersão na condição de aeração natural e da superfície em seu estado inicial. Também são mostradas na Figura 52, os resultados da análise química elementar. Na Figura 53, visualiza-se micrografia da superfície após 92 dias de imersão e mapeamento químico elementar. As imagens foram obtidas em MEV no modo de elétrons retroespalhados e a análise química elementar foi obtida por meio de MEV-EDS. Na Figura 52 foi utilizado aumento de 10.000X e na Figura 53 aumento de 1.000X.

A partir da Figura 52 (a) e (b), é possível observar que após 15 dias de imersão, a superfície já se apresentou recoberta com um produto de corrosão compacto. Após 92 dias, conforme se visualiza na Figura 52 (c) e (d) e na Figura 53, três regiões distintas são identificadas:

- a. Figura 52 (c): regiões com a formação de um filme compacto de produto de corrosão apresentado rachaduras e composição química elementar uniforme. Além dos constituintes do metal de base, há a presença dos elementos O-Ca-Cl;
- b. Figura 52 (d): regiões com a formação de um filme compacto com rachaduras e composição química elementar heterogênea. Os elementos identificados nessas regiões foram O-Ca-Cl-Al-Mg, além dos presentes no metal de base; e
- c. Figura 53: regiões corroídas preferencialmente, sob a forma de alvéolos. O produto de corrosão nessas regiões apresenta aspecto poroso e predominância de níquel, cobre, oxigênio e ferro, conforme mostrado no mapa de distribuição elementar. A análise pontual de elementos químicos é mostrada na Tabela 20.



| (e) | elemento | O     | Cu    | Ni    | Fe   | Mn    | C     | S     | Ca    | Mg    | Cl   | Al    |
|-----|----------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 1   | % m/m    | -     | 83,24 | 9,08  | 1,63 | 1,04  | 5,00  | -     | -     | -     | -    | -     |
|     | % erro   | -     | 2,64  | 3,32  | 5,12 | 5,01  | 21,67 | -     | -     | -     | -    | -     |
| 2   | % m/m    | -     | 74,02 | 9,5   | 1,48 | 6,3   | 4,6   | 4,1   | -     | -     | -    | -     |
|     | % erro   | -     | 2,60  | 3,15  | 4,25 | 3,35  | 21,47 | 5,61  | -     | -     | -    | -     |
| 3   | % m/m    | 17,81 | 72,67 | 8,32  | 1,60 | 0,37  | 3,08  | 0,40  | 0,31  | -     | 0,77 | -     |
|     | % erro   | 13,36 | 2,75  | 3,22  | 4,99 | 11,67 | 25,32 | 11,52 | 12,95 | -     | 7,54 | -     |
| 4   | % m/m    | 20,27 | 61,71 | 10,36 | 2,24 | 0,44  | 3,31  | 0,49  | 0,31  | 0,75  | 0,61 | 0,5   |
|     | % erro   | 13,01 | 2,76  | 3,10  | 4,33 | 10,29 | 24,13 | 10,07 | 13,12 | 10,64 | 8,55 | 11,70 |
| 5   | % m/m    | 21,95 | 59,67 | 12,51 | 2,40 | 0,42  | 3,07  | 0,64  | 0,33  | 0,64  | 1,18 | -     |
|     | % erro   | 12,85 | 2,76  | 3,02  | 4,20 | 10,56 | 24,58 | 11,62 | 12,25 | 11,62 | 6,07 | -     |

Figura 52. Micrografia da superfície, obtidas em MEV antes (a) e após imersão em água do mar sintética naturalmente aerada: (b) após 15 dias, (c,d) após 92 dias (e) composição química elementar pontual MEV-EDS. Parâmetros de aquisição das imagens: aumento de 10.000X, distância de trabalho de aproximadamente 10 mm, campo de visão de aproximadamente 21  $\mu\text{m}$ , modo de elétrons retroespalhados

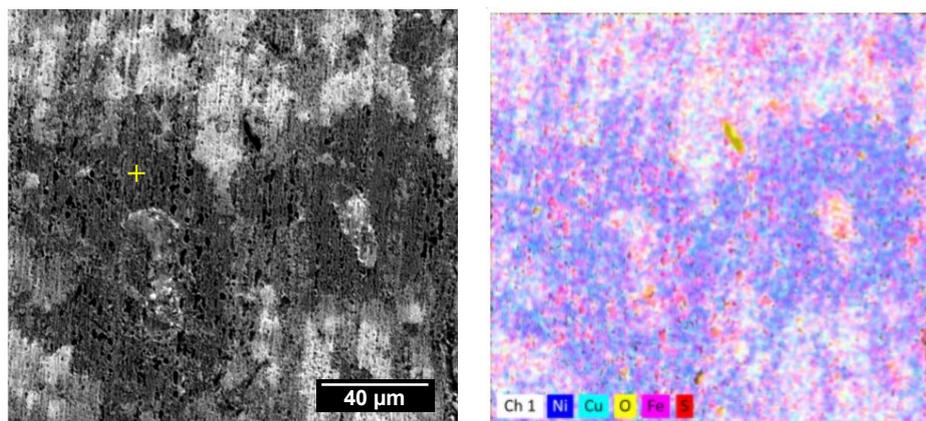


Figura 53. Mapeamento da composição química elementar obtida por meio de MEV-EDS do produto de corrosão formado após imersão em água do mar sintética por 92 dias, na condição de aeração natural. Aumento de 1.000X, distância de trabalho de 15 mm, voltagem 20 kV

Tabela 20. Análise química pontual elementar obtida em MEV-EDS da região indicada na Figura 53

| elemento | O     | Cu    | Ni    | Fe   | Mn   | C    | S    | Ca   | Mg   | Cl   |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| % m/m    | 15,20 | 60,44 | 10,23 | 3,13 | 0,56 | 4,91 | 1,10 | 0,34 | 1,47 | 2,61 |

O resultado da espectroscopia Raman do filme compacto de produto de corrosão e do produto de corrosão poroso no interior dos alvéolos, após 92 dias de imersão, é apresentado na Figura 54.

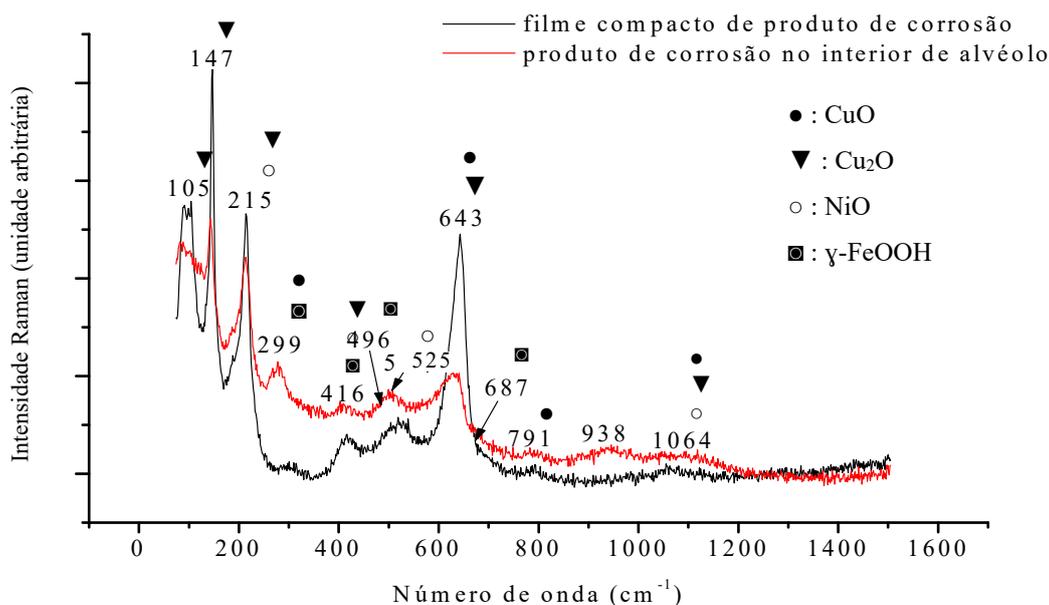


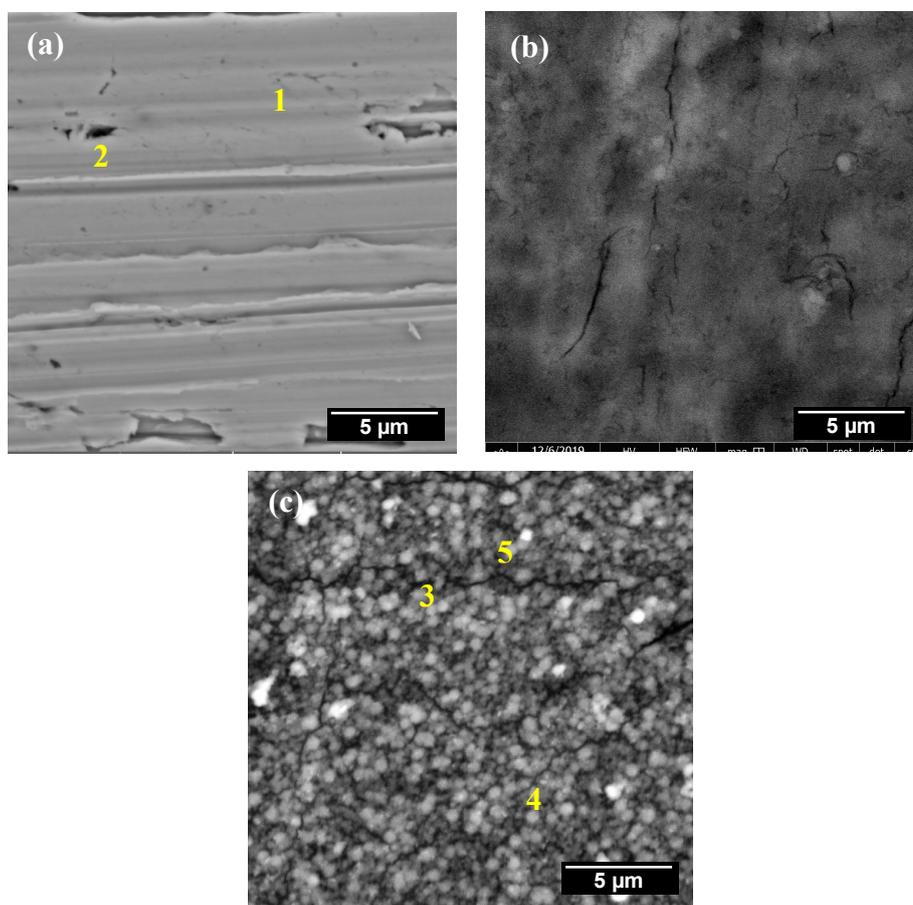
Figura 54. Espectro Raman após 92 dias de imersão da liga UNS C70600 em água do mar sintética na condição de aeração natural

Na Figura 54, pode-se identificar os constituintes CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO e γ-FeOOH tanto nas regiões com filme compacto quanto nas regiões onde houve corrosão localizada sob a forma de alvéolos. A caracterização foi feita a partir dos subsídios documentados nas referências [13] e [134]. Os compostos identificados por meio de espectroscopia Raman são compatíveis com os elementos encontrados em maior proporção por meio de MEV-EDS.

#### Aeração forçada

A Figura 55 apresenta o aspecto da superfície após 15 e 92 dias de imersão na condição de aeração forçada e o aspecto da superfície em seu estado inicial, antes da imersão. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura no modo de elétrons retroespalhados, com aumento de 10.000X, e a análise química por meio de MEV-EDS. É possível observar na Figura 55 que houve o recobrimento da superfície por um produto de corrosão compacto com rachaduras já após 15 dias de imersão, a semelhança do observado na condição de aeração natural. Após 92 dias, observa-se um produto de corrosão de aspecto poroso também apresentando rachaduras em sua morfologia. Constatou-se a presença dos elementos O-Si-Mg-Cl-Al, além dos

constantes no metal de base, e maiores teores de cloreto na análise por MEV-EDS, em relação ao filme compacto formado na situação de aeração natural.



| (d) | elemento | O     | Cu    | Ni    | Fe   | Mn   | C     | S    | Si    | Mg    | Cl   | Al    |
|-----|----------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| 1   | % m/m    | -     | 83,24 | 9,08  | 1,63 | 1,04 | 5,00  | -    | -     | -     | -    | -     |
|     | % erro   | -     | 2,64  | 3,32  | 5,12 | 5,01 | 21,67 | -    | -     | -     | -    | -     |
| 2   | % m/m    | -     | 74,02 | 9,5   | 1,48 | 6,3  | 4,6   | 4,1  | -     | -     | -    | -     |
|     | % erro   | -     | 2,60  | 3,15  | 4,25 | 3,35 | 21,47 | 5,61 | -     | -     | -    | -     |
| 3   | % m/m    | 21,21 | 43,59 | 18,87 | 3,86 | 0,92 | 4,67  | 0,83 | 0,12  | 1,26  | 4,15 | 0,20  |
|     | % erro   | 13,01 | 2,79  | 2,90  | 3,63 | 6,47 | 22,13 | 7,39 | 27,98 | 8,67  | 4,12 | 20,69 |
| 4   | % m/m    | 24,95 | 36,45 | 14,57 | 3,46 | 0,84 | 7,50  | 0,72 | 0,12  | 1,37  | 6,02 | 0,11  |
|     | % erro   | 12,85 | 2,82  | 2,97  | 3,77 | 6,90 | 19,52 | 7,90 | 29,35 | 8,38  | 3,89 | 33,47 |
| 5   | % m/m    | 14,15 | 46,61 | 19,60 | 4,00 | 1,01 | 1,82  | 0,61 | 0,14  | 0,79  | 3,18 | 0,48  |
|     | % erro   | 13,49 | 2,78  | 2,88  | 3,57 | 6,06 | 29,11 | 8,70 | 25,66 | 10,60 | 4,36 | 12,20 |

Figura 55. Micrografia da superfície antes (a) e após imersão em água do mar sintética com aeração forçada: (b) após 15 dias, (c) após 92 dias (d) composição química elemental pontual MEV-EDS. Parâmetros de aquisição das imagens: aumento de 10.000X, distância de trabalho de aproximadamente 10 mm, campo de visão de aproximadamente 21 µm, modo de elétrons retroespalhados

O resultado da espectroscopia Raman do produto de corrosão após 92 dias de imersão é apresentado na Figura 56. De acordo com o espectro Raman, verifica-se que além dos compostos CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO e  $\gamma$ -FeOOH, identificados para a situação de aeração natural, também é possível observar a presença de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl. A identificação dos compostos foi feita segundo as referências [13] e [134]. Os compostos analisados por meio dessa técnica se referem aos elementos encontrados em maior proporção por meio de MEV-EDS.

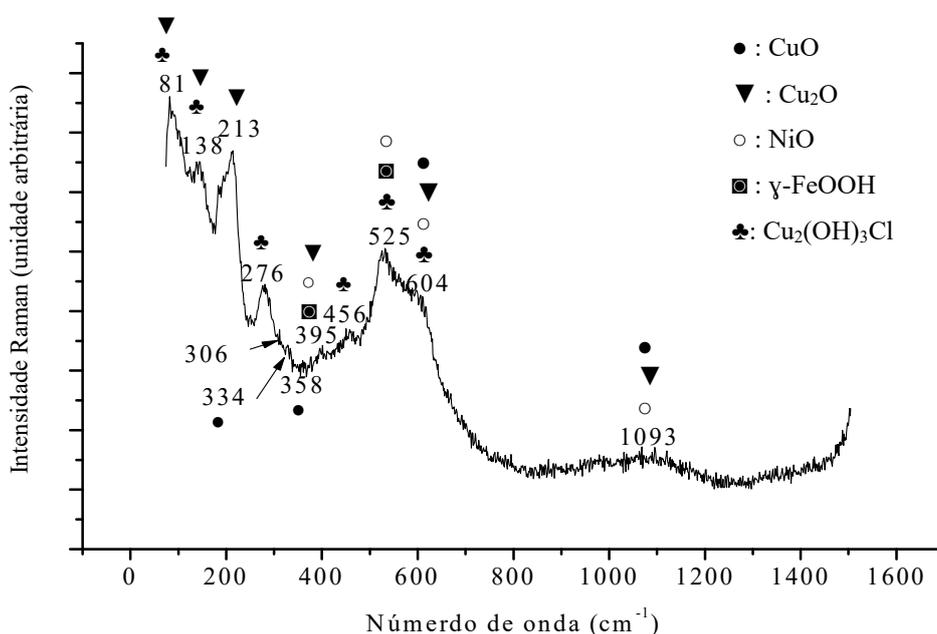
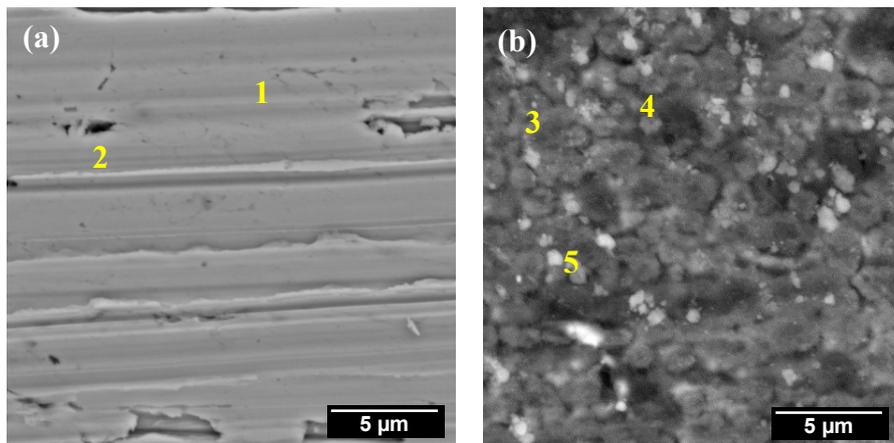


Figura 56. Espectro Raman após 92 dias de imersão da liga UNS C70600 em água do mar sintética na condição de aeração forçada

### Desaeração

A Figura 57 apresenta o aspecto da superfície após imersão durante 92 dias na condição de desaeração e o aspecto da superfície em seu estado inicial, antes da imersão. Também são apresentados os resultados da análise química em MEV-EDS. As imagens foram obtidas com aumento de 10.000X em MEV. É possível observar a formação de um produto de corrosão compacto na superfície do material contendo os elementos Si-Mg-Cl-Al-O, além dos já constantes no metal base, antes da imersão.



| (c) | elemento | O     | Cu    | Ni    | Fe   | Mn   | C     | S     | Si    | Mg   | Cl   | Al    |
|-----|----------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| 1   | % m/m    | -     | 85,59 | 8,88  | 1,68 | 0,60 | 3,24  | -     | -     | -    | -    | -     |
|     | % erro   | -     | 2,74  | 3,22  | 4,95 | 8,43 | 27,07 | -     | -     | -    | -    | -     |
| 2   | % m/m    | -     | 74,02 | 9,5   | 1,48 | 6,3  | 4,6   | 4,1   | -     | -    | -    | -     |
|     | % erro   | -     | 2,60  | 3,15  | 4,25 | 3,35 | 21,47 | 5,61  | -     | -    | -    | -     |
| 3   | % m/m    | 17,65 | 57,00 | 11,68 | 2,49 | 0,97 | 4,63  | 0,32  | -     | 4,20 | 0,94 | 0,12  |
|     | % erro   | 13,13 | 2,76  | 3,04  | 4,15 | 6,24 | 22,49 | 12,87 | -     | 6,47 | 6,65 | 30,53 |
| 4   | % m/m    | 17,14 | 59,72 | 11,27 | 2,49 | 0,91 | 5,40  | 0,39  | 0,06  | 4,71 | 0,95 | 0,02  |
|     | % erro   | 13,23 | 2,76  | 3,04  | 4,10 | 6,39 | 21,25 | 11,14 | 49,93 | 6,34 | 6,53 | 20,01 |
| 5   | % m/m    | 17,34 | 56,19 | 12,97 | 2,84 | 1,03 | 3,98  | 0,33  | -     | 4,11 | 1,11 | 0,11  |
|     | % erro   | 13,19 | 2,76  | 3,01  | 3,99 | 6,13 | 23,28 | 13,16 | -     | 6,54 | 6,29 | 33,58 |

Figura 57. Micrografia da superfície antes (a) e após (b) imersão em água do mar sintética desaerada (c) composição química elementar pontual MEV-EDS. Parâmetros de aquisição das imagens: aumento de 10.000X, distância de trabalho de aproximadamente 10 mm, campo de visão de aproximadamente 21 µm, modo de elétrons retroespalhados

Os resultados da espectroscopia Raman do produto de corrosão da Figura 47 (b) e do material não imerso, Figura 47 (a), são mostrados na Figura 58. Na análise química obtida por espectroscopia Raman, a composição química obtida do corpo de prova imerso na condição de desaeração durante 92 dias foi muito semelhante daquela do material antes da imersão, apesar de terem sido identificados elementos químicos distintos nas duas superfícies, por meio de MEV-EDS.

Em virtude da reduzida taxa de corrosão do material na condição de desaeração, desde o início do período de imersão, é possível que a pequena quantidade de produto de corrosão formado não tenha sido identificado por meio da técnica de espectroscopia Raman. Ainda, pode ser que os elementos identificados por meio de EDS estejam

adsorvidos na superfície do material e/ou que não tenha ocorrido a formação dos demais constituintes identificados nas situações anteriores.

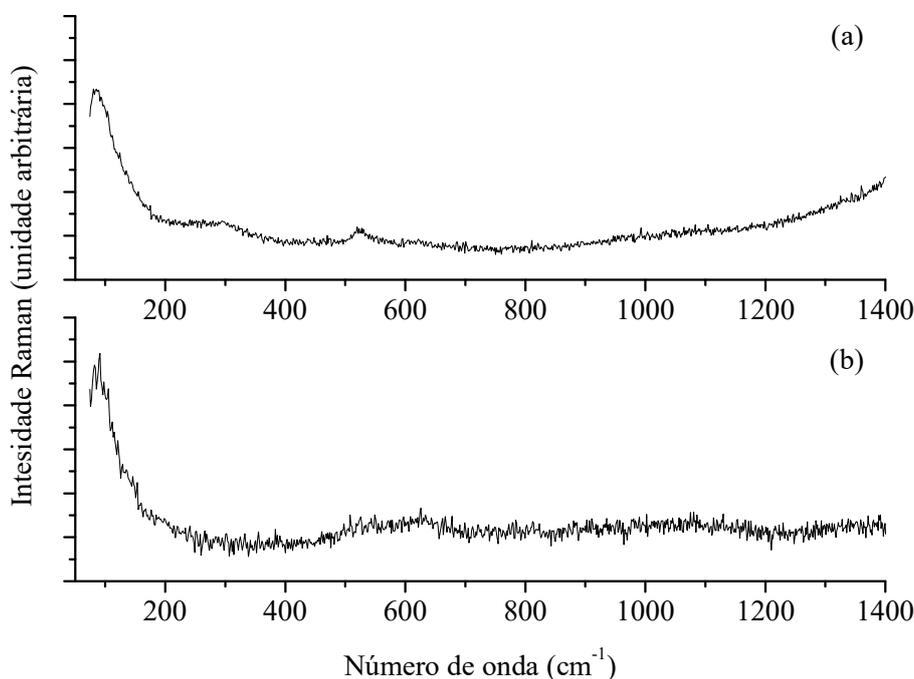


Figura 58. Espectro Raman da liga UNS C70600 (a) após 92 dias de imersão em água do mar sintética na condição de desaeração, seguida de decapagem; (b) de superfície não imersa, cujo acabamento final obtido por lixamento com lixa SiC 600 e decapagem.

A formação de um filme de produto de corrosão na superfície da liga CuNi 90/10 após imersão em água do mar também foi identificada na literatura tanto para uma situação de aeração natural quanto de aeração forçada.

Para uma condição de água do mar sintética com aeração natural, RAO e KUMAR [63] e SCHLEICH e FESER [65] analisaram o filme formado após períodos de imersão de 30 e 63 dias, respectivamente. Os autores descreveram a morfologia do filme como compacta com a presença de rachaduras, a semelhança do observado na Figura 52 (b,c,d).

Para uma condição de aeração forçada, SUN *et al.* [66] e KATO *et al.* [14] apresentaram contribuições que explicam que o filme de produto de corrosão possui uma camada interna compacta e uma camada externa porosa de fácil remoção. Tal morfologia pode ser associada às micrografias visualizadas na Figura 55 (b,c), obtidas no

presente trabalho após 15 e 92 dias de imersão em água do mar sintética com aeração forçada. As condições de ensaio utilizadas pelos autores foram:

- SUN *et al.* [66] caracterizaram o filme formado em água do mar natural (coletada e transferida para laboratório) com aeração forçada ao longo de 56 dias. Segundo o autor, o filme apresentou rachaduras que podem estar associadas a diferentes tensões internas do filme formado ou defeitos do substrato; e

- KATO *et al.* [14] analisaram o filme de produto de corrosão formado após 10 dias de imersão em solução de NaCl 3,4% m/m (pH ajustado com NaOH para 8) com aeração forçada.

A partir da análise da composição química elementar de diferentes pontos da superfície, pode-se verificar que ocorreu o aumento da razão Ni/Cu e Fe/Cu do produto de corrosão em relação ao substrato. Tal fato poderia sugerir que ocorreu a dissolução preferencial dos elementos Ni e Fe em uma proporção superior à estequiometria da liga. No entanto, a fim de se comprovar essa hipótese, seria necessária a análise do teor de íons na solução, conforme realizado por BECCARIA e CROUSIER [48]. Os autores identificaram o teor de íons tanto no produto de corrosão quanto na solução por meio da técnica de espectroscopia de adsorção atômica. Houve a alteração da razão Ni/Cu (razão do somatório de íons de cada elemento na solução e no produto de corrosão) inicialmente de 0,11 até 0,17, ao longo de 30 dias.

No presente trabalho, as razões Ni/Cu, Fe/Cu e o teor de cloreto é maior para o produto de corrosão formado na condição de aeração forçada em comparação com as demais situações. A espessura do produto de corrosão não é conhecida e é difícil de avaliar a profundidade da amostra analisada por meio de MEV-EDS. Como é provável que a espessura dos filmes seja distinta, não é possível precisar, se as duas análises se referem unicamente ao produto de corrosão ou se houve também análise do substrato. Adicionalmente, a análise química elementar realizada é uma técnica semiquantitativa e os valores devem ser analisados com cautela.

Devido à presença de oxigênio, é provável que tenha ocorrido a formação de óxidos. Por outro lado, não é possível descartar a possibilidade de enriquecimento da superfície em níquel e ferro.

Conforme apresentado nas análises de MEV-EDS na Figura 52 e na Figura 55, foi constatada a presença dos elementos O-Ca-Mg-Si-Al-Cu-Ni-Fe-C-Mn-S. Segundo TUHTILL *et al.* [135], apesar dos principais componentes do filme de produto de corrosão formado sobre a liga CuNi 90/10 em água do mar serem o óxido cuproso e o

óxido cúprico, no retículo cristalino geralmente estão presentes íons dos elementos Fe-Ni-Ca-Al-Si. Segundo o autor, o filme também pode apresentar carbonatos, hidróxidos e cloretos. Os íons Ca-Si-Mg identificados são oriundos da água do mar, os íons Al-Cu-Ni-F-C-Mn provem do metal base ao passo que a presença dos íons C-S pode estar associada tanto à contribuição de íons da água do mar quanto à dissolução do metal base.

Na análise Raman, verificou-se que as principais diferenças de composição química do produto de corrosão entre as condições de aeração foram na faixa de número de onda que se referem ao NiO e ao  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . A composição química identificada foi:

- condição de aeração natural: CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , NiO e  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; e
- condição de aeração forçada: CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , NiO,  $\gamma\text{-FeOOH}$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .

Os constituintes CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , NiO,  $\gamma\text{-FeOOH}$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  fazem parte da composição química típica do filme de produto de corrosão de natureza protetora formado sobre o material UNS C70600 em água do mar [13].

Na condição de aeração natural, o composto  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  não foi identificado, o que pode estar relacionado a uma pequena quantidade formada na superfície tanto quanto ao fato de não ter sido alcançado o limite de solubilidade para a sua formação em água do mar. Segundo KATO *et al.* [14], o  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  apresenta aspecto poroso. Desta forma, sugere-se que o  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  pode estar associado à morfologia da superfície observada após 92 dias de imersão da Figura 55 (c). BIANCHI *et al.* [136] explicam que para que ocorra a formação do constituinte  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  em água do mar, é necessário que seu limite de solubilidade seja alcançado. Ou seja, a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  deve ser superior ao limite indicado na Figura 59, para o pH da interface. O que pode não ter sido satisfeito no presente estudo na situação de aeração natural.

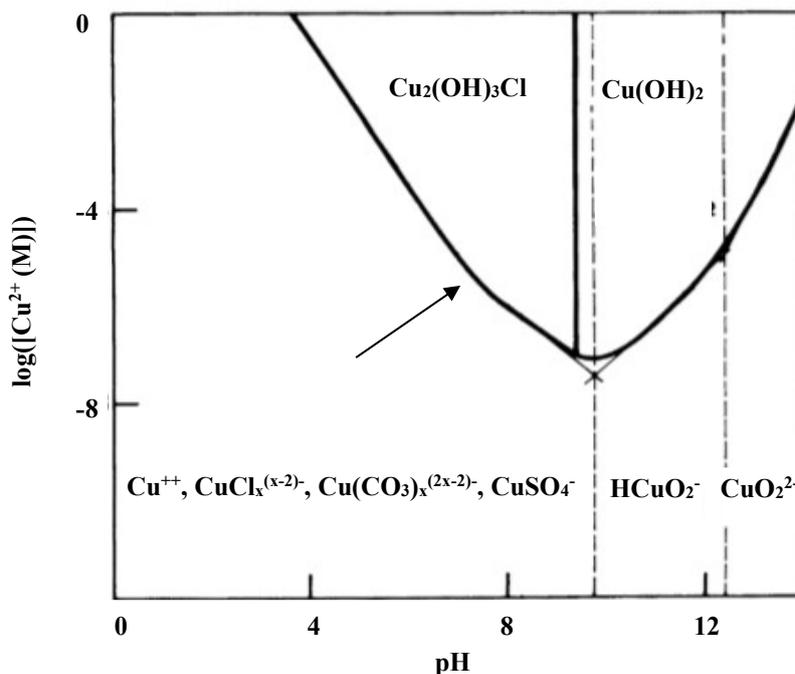


Figura 59. Domínio de estabilidade da  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  em água do mar a  $25^\circ\text{C}$  em função do pH e da concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , adaptado [136].

Por outro lado, em condição de maior aeração, ocorre o aumento do pH local na interface do cobre em água do mar sintética devido à geração de íons  $\text{OH}^-$  da redução da água. Nessa situação, a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  para a estabilidade do  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  é menor, o que favoreceria a sua formação na condição de aeração forçada.

Os compostos constantes na Tabela 21 foram identificados por outros autores no produto de corrosão formado no material UNS CuNi 90/10 após imersão em água do mar. Apesar de apresentarem condições de imersão e composição química distinta da observada no presente trabalho, os autores também verificaram a redução da taxa de corrosão ao longo do tempo que foi atribuída a uma característica protetora ao produto de corrosão.

Tabela 21. Compostos identificados na liga CuNi 90/10 após imersão em água do mar em diferentes condições e períodos de imersão.

| <b>Autor</b>                | <b>Condição do ensaio</b>   | <b>Composto identificado</b>  | <b>Técnica de análise</b> |
|-----------------------------|---|---|---------------------------|
| Sun <i>et al.</i><br>[66]   | Água do mar natural com aeração natural e com aeração forçada, 56 dias de imersão | Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl   | Espectroscopia Raman, XPS |
| KATO <i>et al.</i><br>[14]  | NaCl 3,4% (pH 8) com aeração forçada, 191 dias de imersão                         | Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl   | Difração de raios X       |
| CHAUHAN <i>et al.</i> [137] | Água do mar sintética com aeração natural, 15 dias de imersão                     | Cu <sub>2</sub> O, íons Ni <sup>2+</sup> e Ni <sup>3+</sup> . A presença de Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e NiO não foi descartada | XPS                       |

Na condição de desaeração não foram identificados compostos por meio de espectroscopia Raman, no entanto, a análise química elementar realizada em MEV-EDS mostrou a presença de oxigênio, indicando que houve ingresso de ar na célula eletroquímica. Os elementos Ca, Mg, Cl, e/ou compostos com esses elementos, podem estar presentes no produto de corrosão e/ou adsorvidos na superfície do material, por não terem sido removidos com o enxágue com água destilada. Os elementos são encontrados na composição química da água do mar sintética.

Para a condição de desaeração, não foram identificados os compostos presentes no produto de corrosão caracterizados nas condições aeradas, o que é coerente pois, a formação dos compostos CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO e  $\gamma$ -FeOOH ocorre mediante a presença de oxigênio como agente oxidante. O composto Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl também não foi identificado, provavelmente em função de não ter sido alcançada a concentração mínima de Cu<sup>2+</sup> para que ocorresse a sua precipitação.

Com base na análise da superfície após imersão da liga UNS C70600 em água do mar sintética desaerada, naturalmente aerada e com aeração forçada, na condição estática, e o apresentado na literatura, pode-se concluir que:

- a redução da taxa de corrosão observada no ensaio de perda de massa pode ser atribuída ao produto de corrosão caracterizado para as condições de

aeração com a seguinte composição química: condição de aeração natural - CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO e  $\gamma$ -FeOOH; e condição de aeração forçada - CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO,  $\gamma$ -FeOOH e Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl;

- para a condição de desaeração, houve ingresso de oxigênio no interior da célula eletroquímica. No entanto, não foi suficiente para a formação de um produto de corrosão passível de ser identificado por espectroscopia Raman; e
- a influência do cloreto é diferente na formação do produto de corrosão na condição de aeração forçada, em relação às demais situações. Contribui para a formação de uma camada adicional, de natureza porosa, na superfície do material.

### 5.2.1.3 Análise da superfície após imersão e decapagem

A análise da superfície realizada em microscópio óptico com aumento de 20X após 92 dias de imersão e decapagem conforme procedimento B, descrito anteriormente no item 4.4.3, é apresentada na Figura 60. Também é mostrada micrografia da superfície de corpo de prova não imerso e decapado, utilizado para controle no ensaio de perda de massa. Seguiu-se o critério recomendado pela norma ASTM G46 [133] para avaliação de corrosão localizada com aumento de 20X, usado para aços inoxidáveis.

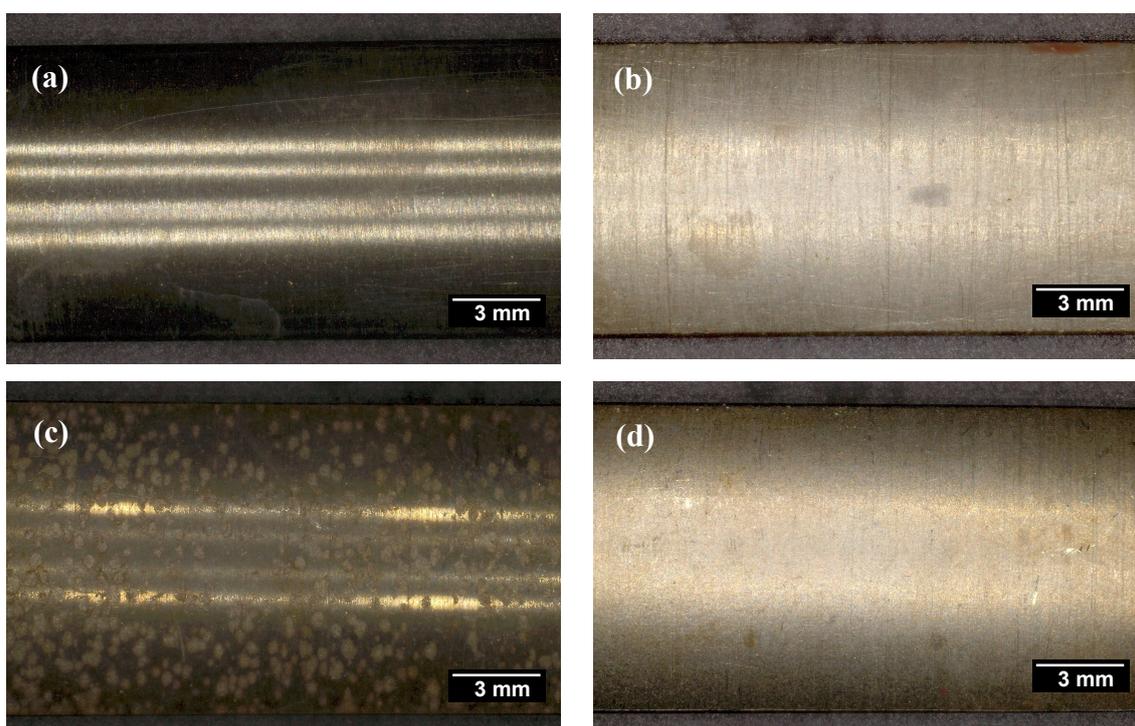


Figura 60. Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga UNS C70600 (a) após lixamento superficial até SiC 600 e decapagem; e após imersão nas seguintes condições: (b) desaeração; (c) aeração natural e (d) aeração forçada, seguida de decapagem

Após a decapagem, é possível diferenciar a morfologia da corrosão, conforme apresentado na Figura 60: corrosão uniforme para as condições de desaeração e aeração forçada e corrosão localizada para a condição de aeração natural, sob a forma de alvéolos. A densidade de alvéolos/mm<sup>2</sup> obtida a partir da média de três corpos de prova é de  $2 \pm 0,35$  alvéolos/mm<sup>2</sup>. Constata-se a redução do brilho metálico para as situações onde ocorreu corrosão uniforme e no interior dos alvéolos para o caso de corrosão localizada. Na Figura 61, são apresentadas micrografias obtidas no MEV com aumento

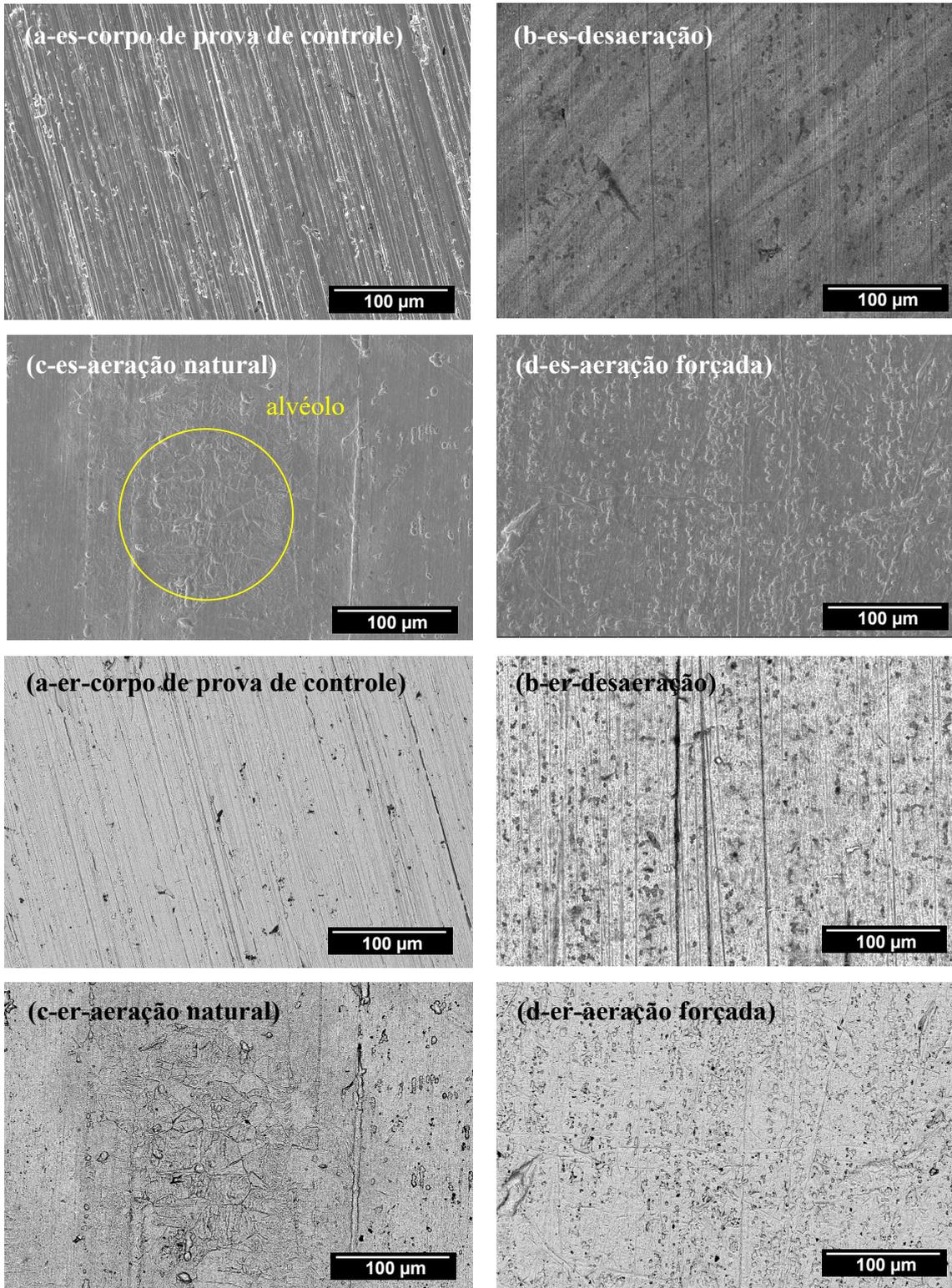


Figura 61. Micrografias obtidas por MEV da liga UNS C70600 após 92 dias de imersão em diferentes condições e decapagem. Aumento de 500X, (es) modo de elétrons secundários e (er) elétrons retroespalhados. Distância de trabalho de aproximadamente 13 mm, campo de visão em torno de 415 μm

de 500X, nos modos de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, das superfícies vistas na Figura 60.

A Figura 109, constante no anexo B, apresenta a quantificação e a distribuição do tamanho de inclusões em cada situação de imersão durante 92 dias, em comparação com a condição inicial da superfície.

Com base nos resultados da Figura 109 e as micrografias apresentadas na Figura 61, observa-se que não houve uma diminuição do teor de inclusões ou alteração significativa da distribuição do tamanho de inclusões após imersão, em relação à condição inicial. Essa observação sugere que não ocorreu a dissolução das inclusões, onde haveria a formação de uma fresta, que seria um local de possível iniciação de corrosão localizada. Outro comportamento possível das inclusões em meio corrosivo seria o início de corrosão nas proximidades da inclusão quando esta é catódica em relação à matriz. No entanto, verifica-se na Figura 61 que a corrosão não ocorreu preferencialmente em regiões de maior concentração de inclusões. Além disso, é documentado na literatura que as inclusões na liga UNS C70600 não são uma preocupação para a resistência à corrosão desse material em água do mar [59]. Assim, sugere-se que as inclusões não se apresentaram como regiões de corrosão preferencial da liga UNS C70600 em água do mar, nas condições de aeração avaliadas, ao longo de 92 dias de imersão.

Após 92 dias de imersão, não é mais possível observar as marcas de lixamento superficial do material nas condições de aeração natural e aeração forçada. Na condição de desaeração, as taxas de corrosão são mais baixas e leves marcas de lixamento ainda são visíveis.

Na Figura 61, na condição de aeração natural, verifica-se o aumento da rugosidade na região central, no interior de um alvéolo de diâmetro de aproximadamente 120  $\mu\text{m}$ , ao passo que as regiões adjacentes apresentam aspecto menos rugoso. A superfície que não está compreendida no interior do alvéolo apresenta aspecto mais liso em comparação com as demais condições de imersão.

Ainda na Figura 61, na condição de desaeração e de aeração forçada é possível observar sulcos uniformemente distribuídos na superfície, em maior número na situação aerada. O aspecto é coerente com maiores taxas de corrosão para a situação de aeração forçada.

Diante do acima exposto, para o período de imersão de 92 dias, pode-se concluir que as diferentes morfologias de corrosão estão associadas às distintas condições de

aeração, visto que esta foi a única variável no teste. Conclui-se que na condição de aeração natural, a corrosão localizada não ocorreu em regiões de maior concentração de inclusões.

A morfologia da superfície obtida por meio de microscopia confocal com aumento de 800X das superfícies mostradas na Figura 60 é apresentada a seguir, na Figura 62 até a Figura 65.

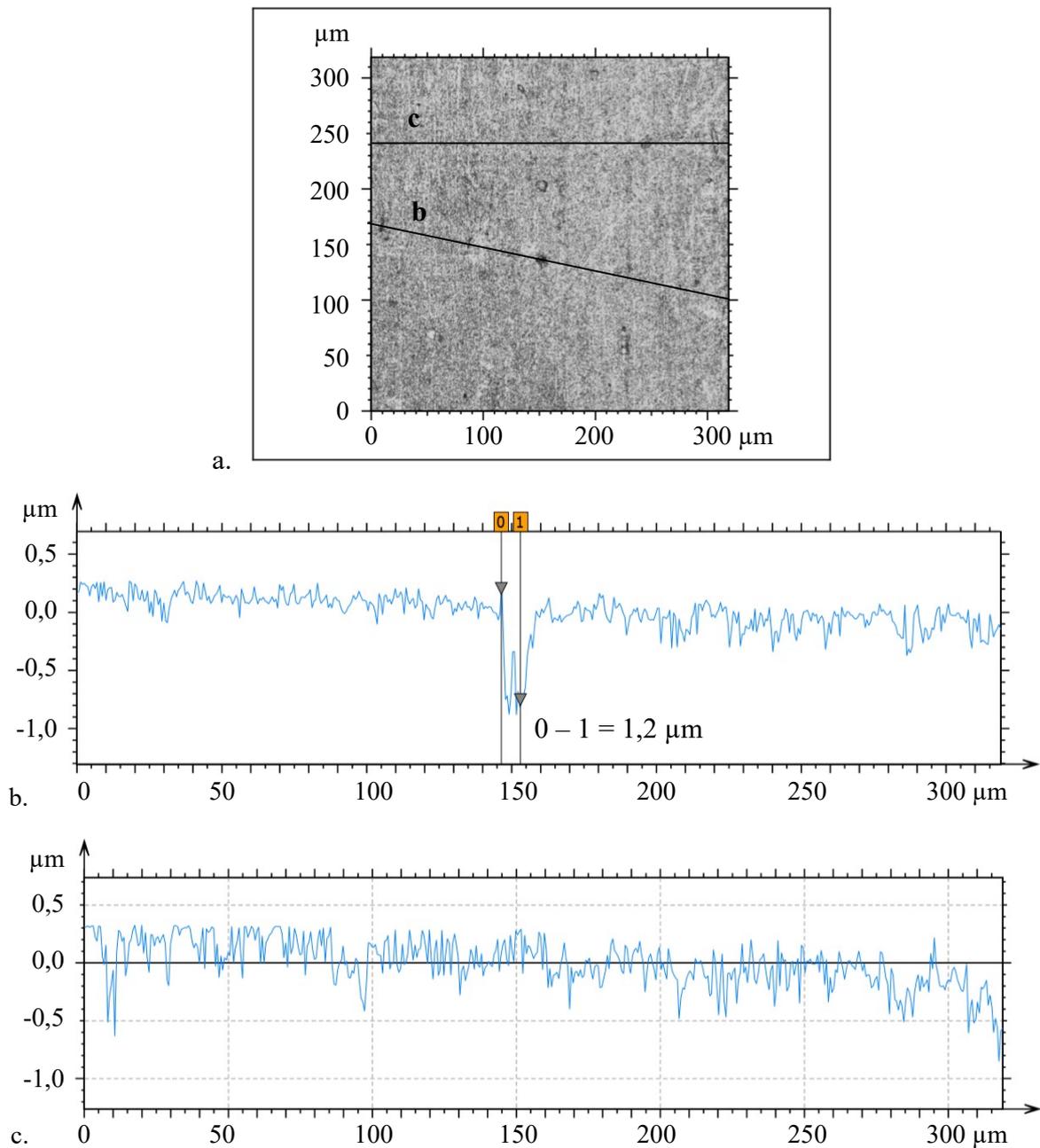


Figura 62. Morfologia da superfície de corpo de prova com acabamento final obtido por lixamento com lixa SiC n° 600 e decapado (a) microscopia confocal com aumento de 800X; (b) profundidade do dano no material; e (c) perfil de rugosidade médio Ra: 110 μm.

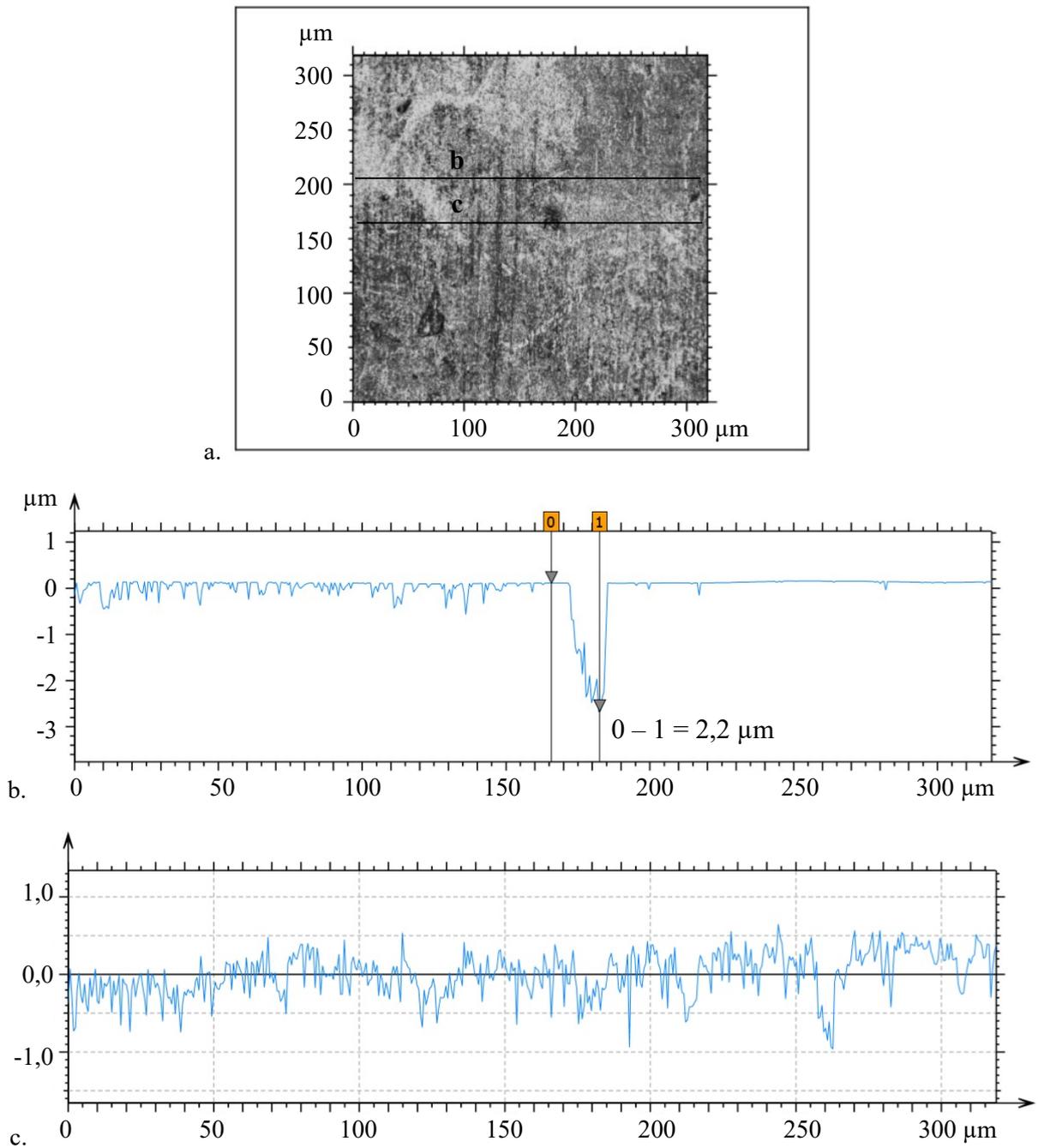


Figura 63. Morfologia da superfície de corpo de prova imerso durante 92 dias na condição de desaeração, após decapagem (a) microscopia confocal com aumento de 800X; (b) profundidade do dano o material; e (c) perfil de rugosidade médio Ra: 152  $\mu\text{m}$ .

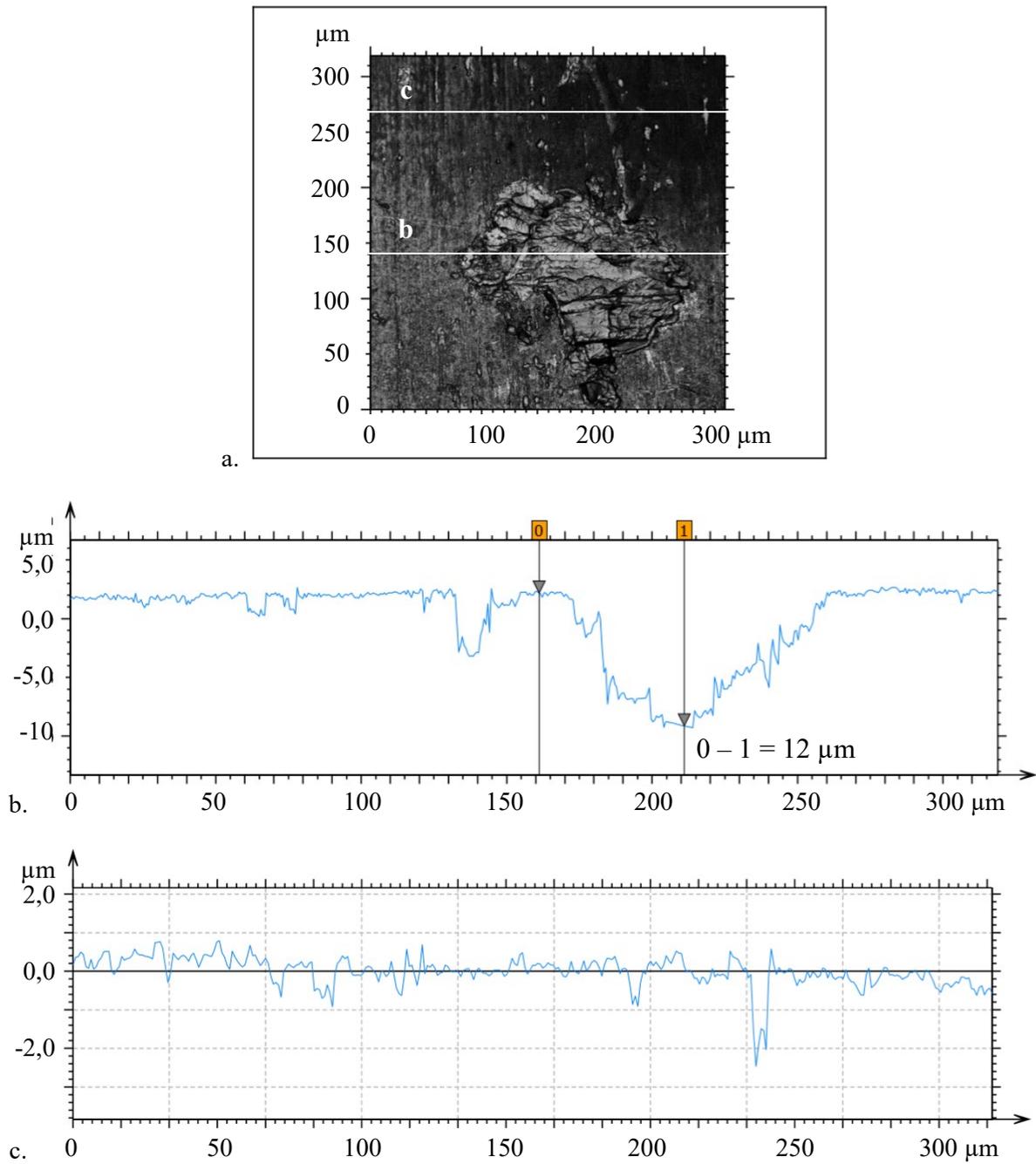
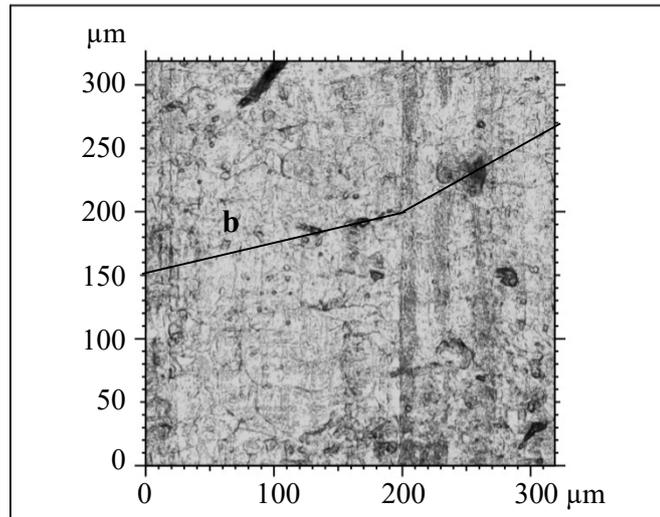
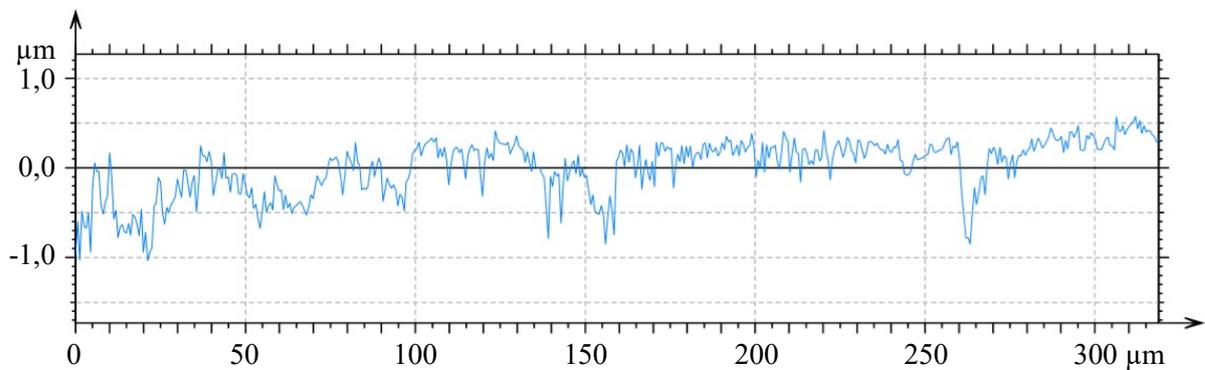


Figura 64. Morfologia da superfície de corpo de prova imerso durante 92 dias na condição de aeração natural, após decapagem (a) microscopia confocal com aumento de 800X; (b) profundidade da corrosão localizada; e (c) perfil de rugosidade médio Ra: 178  $\mu\text{m}$ .



(a)



(b)

Figura 65. Morfologia da superfície de corpo de prova imerso durante 92 dias na condição de aeração forçada, após decapagem (a) microscopia confocal com aumento de 800X; (b) perfil de rugosidade médio Ra: 153  $\mu\text{m}$ .

Conforme se pode observar na Figura 62, a morfologia da superfície de corpo de prova de controle utilizado nos ensaios de perda de massa apresenta defeitos de poucos micrômetros de profundidade e largura e rugosidade média Ra de 110  $\mu\text{m}$ .

Para as condições de desaeração (Figura 63) e aeração forçada (Figura 65), após 92 dias de imersão e decapagem é possível observar ainda defeitos com profundidade comparável ao corpo de prova de referência (Figura 62).

Para a condição de aeração natural (Figura 64), após 92 dias de imersão, visualiza-se alvéolos de pequena profundidade e de razão largura/profundidade de aproximadamente 12 vezes.

Verifica-se maiores perfis de rugosidade médio (Ra) para todas as condições, em relação ao corpo de prova de referência.

A evolução da profundidade e da largura da corrosão localizada identificada na condição de aeração natural, ao longo do tempo, é apresentada na Figura 66. É possível observar que, apesar da baixa profundidade de corrosão, a extensão da corrosão aumenta rapidamente ao longo do tempo atingindo valor de até 120  $\mu\text{m}$ , após 92 dias de imersão.

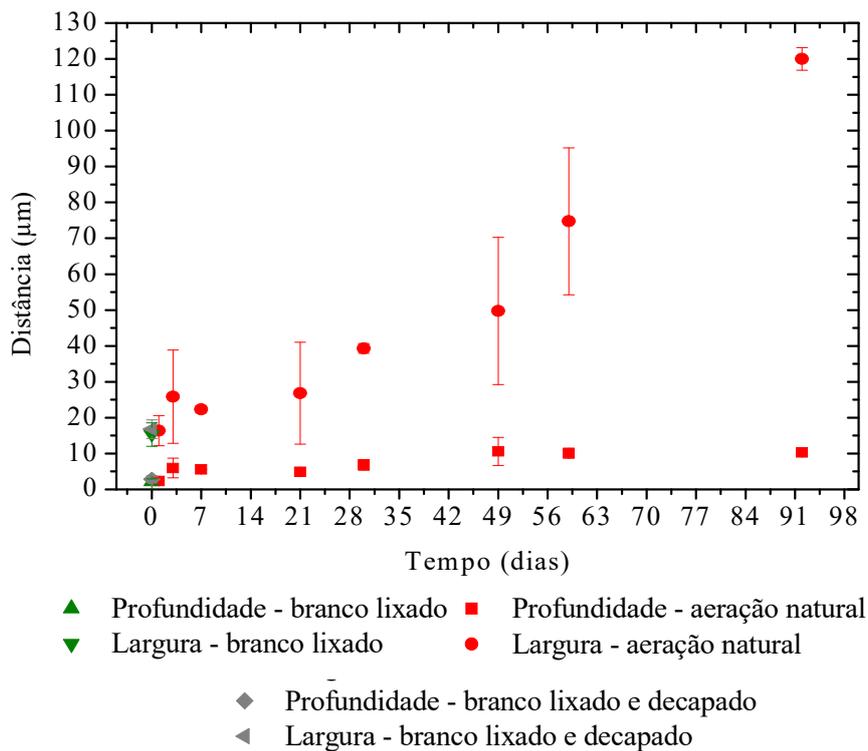


Figura 66. Evolução da profundidade e da largura da corrosão localizada da liga UNS C70600 submetida ao ensaio de perda de massa na condição de aeração natural após decapagem, de corpo de prova branco lixado e de corpo de prova branco lixado e decapado.

Na condição de aeração natural, após a nucleação da corrosão, esta avança até atingir uma profundidade máxima em torno de 10  $\mu\text{m}$ . A partir desse momento, ocorre o alargamento dos alvéolos e o coalescimento de alvéolos nucleados em diferentes pontos da superfície. A evolução ao longo do tempo é apresentada na Figura 67 e na Figura 68.

Como ocorreu corrosão mais severa em áreas localizadas da superfície do material, as taxas de corrosão obtidas por meio do ensaio de perda de massa para a condição de aeração natural não são representativas. A taxa de penetração da corrosão

localizada obtida a partir de microscopia confocal após 92 dias de imersão foi de  $40 \mu\text{m}/\text{ano}$ , que é 2,1 vezes superior ao medido por ensaio de perda de massa.

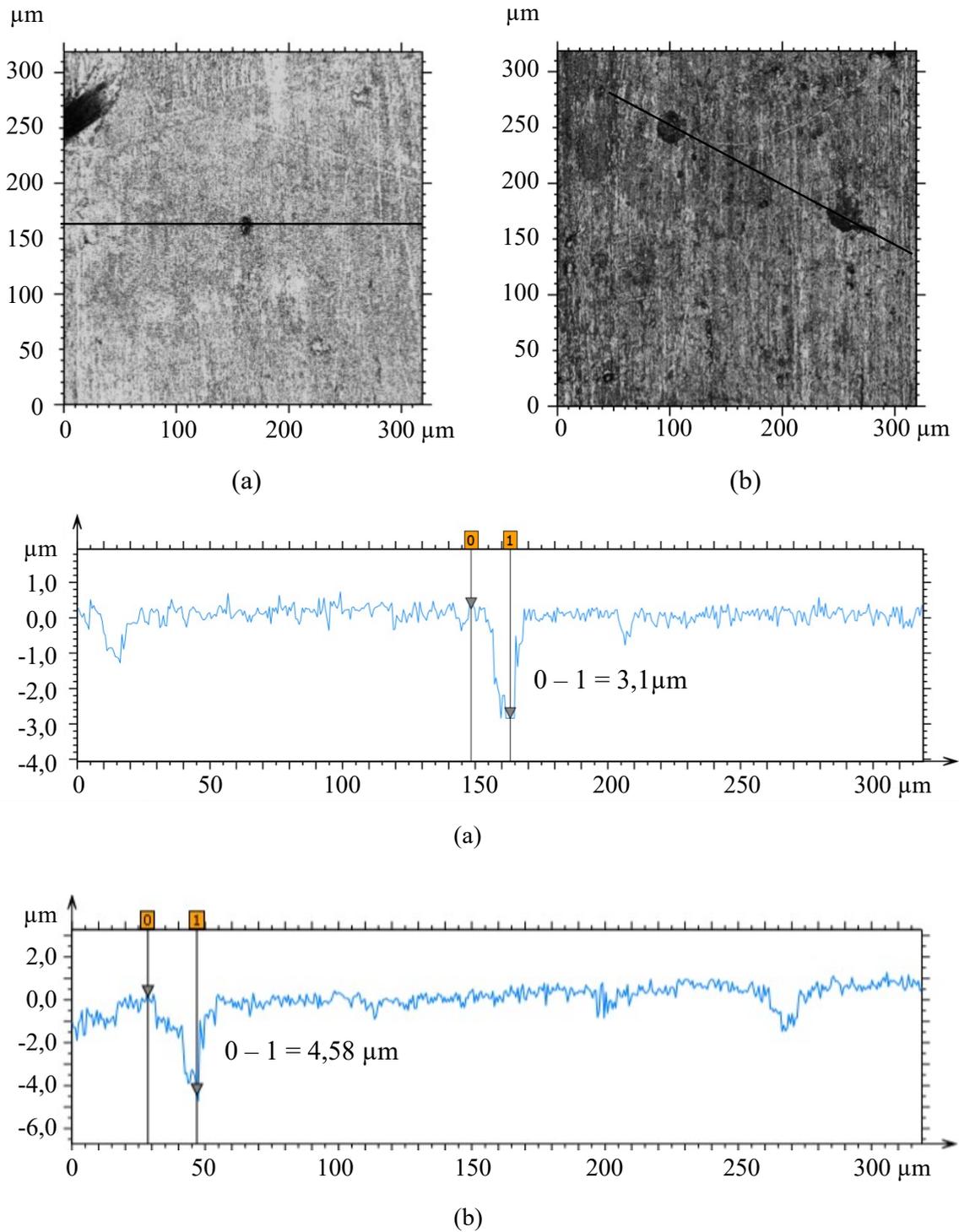


Figura 67. Evolução da corrosão localizada da liga UNS C706000, submetida ao ensaio de perda de massa na condição de aeração natural, após decapagem: (a) após 1 dias; (b) após 7 dias

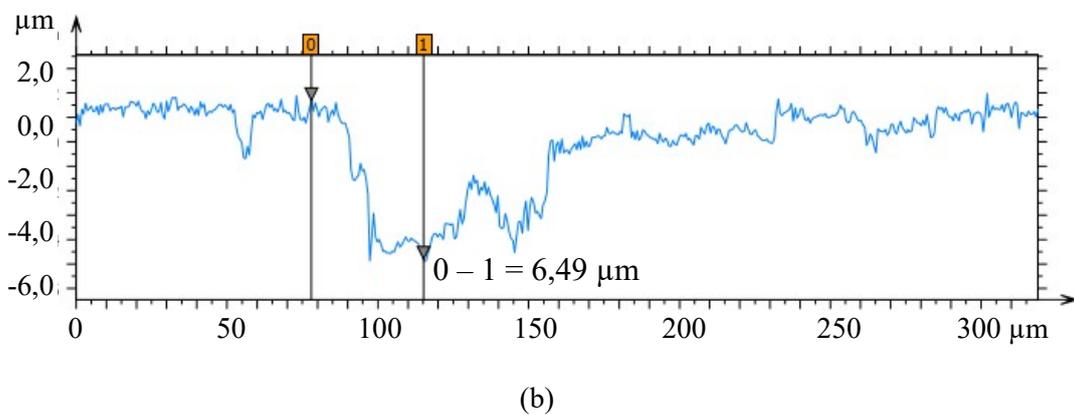
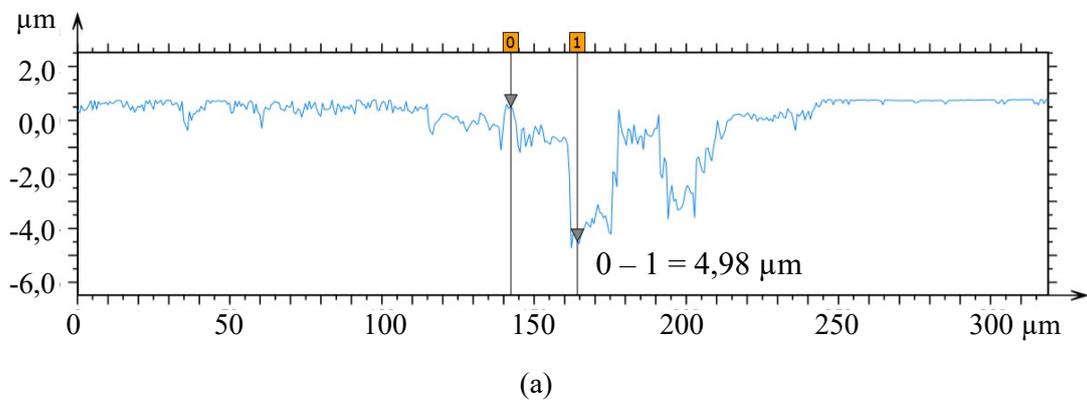
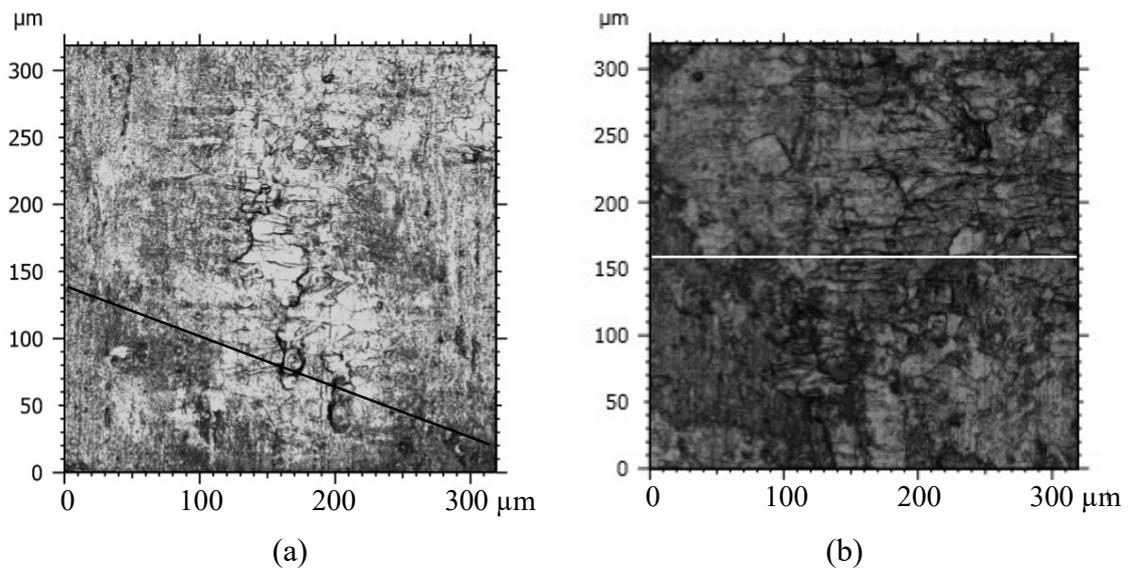


Figura 68. Evolução da corrosão localizada da liga UNS C706000, submetida ao ensaio de perda de massa na condição de aeração natural, após decapagem.

(a) após 30 dias; e (b) após 49 dias

Assim, a partir da análise da morfologia da corrosão, conclui-se que o ensaio de perda de massa não pode ser empregado para avaliar a criticidade da corrosão para a condição de aeração natural. Nessa situação, recomenda-se utilizar o resultado obtido

por microscopia confocal. Por outro lado, o ensaio de perda de massa é aplicável para as condições de aeração forçada e desaeração pois a morfologia da corrosão foi uniforme.

As taxas de corrosão apresentaram comportamento assintótico em relação ao resultado encontrado após 92 dias de imersão, desta forma, podem ser utilizadas para prever o comportamento para tempos mais prolongados de imersão, com um pequeno erro associado.

Empregando-se o critério de redução da espessura máxima de 25% e espessura mínima de parede de 1 mm para tubo de espessura inicial de 2 mm, conforme proposto pela Associação Internacional de Sociedades Classificadoras (IACS) para corrosão uniforme, obtém-se um tempo de vida de aproximadamente 26 anos sob o regime de aeração forçada. Ou seja, não há redução na expectativa de durabilidade mínima da tubulação de 20 anos, prevista pela ISO 21457 [2].

Sob o regime de aeração natural, utilizando-se o critério para corrosão localizada recomendado pelo código ASME B31 [44], após 5 anos de operação é alcançada uma redução de 10% da espessura da tubulação inicial. Então, se aplicaria o critério de limite máximo de afastamento entre os alvéolos de corrosão localizada, que já não é satisfeito após 92 dias de imersão. Ou seja, após 5 anos de operação, seria recomendada a substituição da tubulação, ocorrendo a manutenção da morfologia de corrosão localizada sob a forma de alvéolos.

Cabe ressaltar que o eletrólito utilizado foi água do mar sintética e que não são considerados efeitos de microorganismos e outras alterações de composição e presença de depósito decorrentes do emprego de água do mar natural.

Assim, conclui-se que água do mar sintética em condição estática no interior de tubulações de 2 mm de espessura da liga UNS C70600 reduz aproximadamente a  $\frac{1}{4}$  do tempo de vida útil mínimo previsto pela norma ISO 21457 [2]. Por outro lado, se for realizada aeração, não há a redução do tempo em serviço abaixo da expectativa de 20 anos.

Após decapagem, o anexo C permite comparar micrografias obtidas em MEV para as diferentes condições de aeração e o mapa de distribuição elementar obtido por meio do MEV-EDS após 92 dias de imersão da condição de aeração natural. Também são mostradas imagens da superfície com acabamento superficial final obtido por lixamento com lixa SiC 600 seguida de decapagem.

Para a condição de aeração natural, a análise química da superfície apresentou menores teores de cobre, níquel e ferro nas regiões onde ocorreu corrosão localizada na

liga. As regiões mais escuras mostradas na Figura 111, no anexo C, representam vazios onde houve a remoção dos elementos citados.

Nas condições de aeração forçada e desaeração, não foi possível observar áreas preferencialmente corroídas, conforme visualizado no anexo C.

A técnica de MEV-EDS é uma análise semiquantitativa, não sendo a técnica mais indicada para avaliar a ocorrência de uma eventual dissolução preferencial dos elementos de liga. Essa verificação poderia ser feita por difração de raios X, conforme realizado por BECCARIA e CROUSIER [48]. Quando ocorre a dissolução preferencial dos elementos de liga, há a diminuição do parâmetro de rede da célula unitária do material. Existem outras evidências que podem ser obtidas por meio das medidas de potencial de circuito aberto, conforme reportado por alguns autores [41].

Em água do mar sintética com aeração natural, a corrosão localizada sob a forma de alvéolos, conforme apresentada anteriormente, não foi documentada na literatura consultada. Em geral, tanto para água do mar sintética com aeração natural quanto forçada, é consenso entre os autores a morfologia de corrosão uniforme para a liga CuNi 90/10. Segundo EFIRD [41], a corrosão preferencial dos elementos de liga é uma preocupação para a liga CuNi 90/10 em água do mar e pode apresentar diferentes morfologias. Quando o material apresenta passivação, a redução dos elementos de liga está associada à morfologia de corrosão “plug-type”. Quando o material apresenta comportamento de dissolução ativa, está associada à corrosão “layer-type”. Conforme apresentado na Figura 66, como ocorre preferencialmente o alargamento dos alvéolos em detrimento do aumento da profundidade, é possível que para períodos mais prolongados de imersão seja observada a alteração da morfologia da corrosão identificada no presente estudo para “layer-type”.

MANSFELD *et al.* [42] em água do mar natural *in situ* também identificou corrosão localizada descrita sob a forma de elipses, a semelhança do mostrado na Figura 60 (c). A morfologia da corrosão pode ser influenciada pela composição química, presença de poluentes, sedimentos, atividade microbiológica e teor de oxigênio dissolvido na água do mar, aspectos que estão fora do escopo deste estudo. No entanto, o trabalho realizado por MANSFELD *et al.* [42] apresenta interesse neste contexto na medida que o autor verificou a dissolução preferencial dos elementos de liga níquel e ferro, também sugerida no presente trabalho.

MANSFELD *et al.* [42] compararam o efeito da água do mar sintética e de água do mar natural *in situ* na condição de fluxo em um eletrodo de cilindro rotatório a uma

tensão de cisalhamento abaixo da crítica. A redução dos elementos de liga foi identificada somente para a situação de imersão em água do mar natural após a remoção de biofilme. Além das alterações da composição química da interface devido à atividade microbológica, a formação de células de aeração diferencial pode ter influenciado o resultado encontrado.

No presente estudo, é possível que a condição de não reposição de oxigênio ao longo do ensaio possa ter criado condições para a formação de células de aeração diferencial. Ao passo que, em situação de maior aporte de oxigênio à interface do material, com aeração forçada, não foi identificada corrosão localizada. Conforme explicado por EFIRD [41], às regiões de menor aeração estaria associada a ocorrência de dissolução seletiva dos elementos de liga devido a uma falta de suprimento de oxigênio para a reação catódica. Então, a fim de manter a eletroneutralidade, nessas áreas ocorreria a redução de íons cobre e a dissolução preferencial dos elementos de liga.

#### 5.2.1.4 Ensaios eletroquímicos

O teor de oxigênio dissolvido na água do mar sintética medido nas condições de aeração natural e aeração forçada no início dos ensaios foi em torno de 6,8 mg/L, ao passo que o teor medido para a condição de desaeração foi de 0,09 mg/L. Essas concentrações de oxigênio dissolvido também foram representativas do término do ensaio, após período de 92 dias. O pH da água do mar sintética medido antes da imersão dos corpos de prova nas células eletroquímicas foi de 8,2. Ao término dos ensaios, a alteração do pH na solução para as diferentes condições de aeração foi na segunda casa decimal do valor do pH inicial.

##### 5.2.1.4-I Potencial de circuito aberto

Os resultados do potencial de circuito aberto da liga UNS C70600 em água do mar sintética ao longo do tempo para as diferentes condições avaliadas: desaeração, aeração natural e aeração forçada são apresentados na Figura 69. Os valores se referem à média e ao desvio padrão das medidas realizadas nos corpos de prova imersos nas células eletroquímicas, em triplicata, e nos ensaios de perda de massa, em duplita.

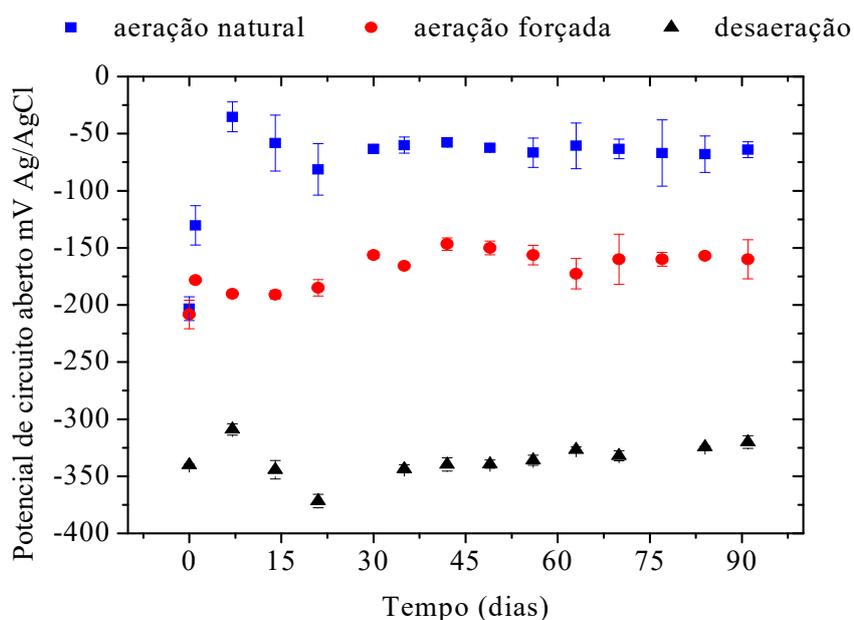


Figura 69. Potencial de circuito aberto do material UNS C70600 nas condições de desaeração, aeração natural e aeração forçada ao longo de 92 dias de imersão em água do mar sintética

Para a condição de desaeração, é possível observar na Figura 69 potenciais de circuito aberto mais baixos que para as condições de aeração. O potencial de circuito aberto após 1 dia de imersão é próximo de  $-340 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , na sequência oscila entre valores de  $-300$  a  $-371 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e atinge valor estacionário a partir de 35 dias próximo a  $-320 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .

Em água do mar aerada, verifica-se na Figura 69 um potencial de circuito aberto do material após 1 dia de imersão em torno de  $-210 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  que evolui de modos diferentes ao longo do tempo:

- para a condição de aeração natural, o potencial de circuito aberto atinge um valor máximo de  $-30 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  após uma semana. No entanto, esse valor não se mantém e decresce até valores em torno de  $-60 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  ao longo do restante do tempo de avaliação; e

- para a condição de aeração forçada, há um comportamento crescente até 30 dias de imersão até atingir valor próximo a  $-150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e manutenção em valores em torno de  $-160 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  até o término do ensaio.

A faixa de potenciais de circuito aberto medidos ao longo do tempo foram posicionados no diagrama E-pH, obtido experimentalmente por EFIRD [41] da liga CuNi 90/10 em água do mar, a temperatura ambiente. Em pH 8,2, os valores medidos estão localizados: para a condição de desaeração na região de imunidade; e para as condições aeradas na região de corrosão. Segundo o autor, para o pH da água do mar acima de 8,5, os potenciais de circuito aberto obtidos nas condições de aeração estariam localizados na região de passivação do material CuNi 90/10.

O Anexo D mostra os potenciais posicionados nos diagramas E-pH do sistema Cu-Ni-Fe-Cl-H<sub>2</sub>O obtido nos softwares HSC 7 e HSC 9. Ao correlacionar os valores de potenciais com os óxidos identificados por meio de espectroscopia Raman é possível observar que:

- Na condição de desaeração, o potencial de circuito aberto se encontra na região de imunidade do cobre, no entanto, na região de formação de NiO e do FeO(OH);
- Na condição de aeração natural, o potencial de circuito aberto passa no domínio de formação de Cu<sub>2</sub>O, CuO, NiO e FeO(OH); e
- Na condição de aeração forçada, o potencial de circuito aberto se encontra na região de formação de Cu<sub>2</sub>O, NiO e FeO(OH).

Na condição de aeração natural, foi possível identificar os compostos termodinamicamente estáveis previstos nos diagramas. Para as demais condições, houve desvios:

- Na condição de desaeração não foi possível identificar a presença de NiO e FeO(OH). Compostos não formados ou não identificados por espectroscopia Raman devido à baixa taxa de corrosão e pequena quantidade de produto de corrosão formado; e
- Na condição de aeração forçada foi possível observar, além do previsto, a presença dos compostos CuO e Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>. No entanto, o diagrama E-pH se trata de uma condição de equilíbrio, que difere da condição estudada. Conforme já apresentado, segundo BIANCHI [136], a formação de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl ocorre por precipitação.

Maiores concentrações de oxigênio representam uma condição mais oxidante para o material UNS C70600, desta forma seriam esperados potenciais mais altos para a condição com aeração forçada, ao contrário do observado na Figura 69. No entanto, conforme documentado na literatura [60], os elevados teores de oxigênio despolarizam a reação anódica oxidando os íons Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>2+</sup>, o que poderia explicar o fato de o potencial de circuito aberto para a condição de aeração forçada ter apresentado valores mais baixos quando comparados com a condição de aeração natural.

Após 21 dias de imersão do material em água do mar naturalmente aerada, observou-se corrosão localizada para os corpos de prova da liga UNS C70600, o que sugere que o potencial de circuito aberto pode ter ultrapassado um valor que seria benéfico, aumentando a susceptibilidade do material à corrosão localizada. Por outro lado, nas demais condições os valores de potenciais de circuito aberto foram mais baixos e a morfologia da corrosão foi uniforme.

#### 5.2.1.4-II Resistência à polarização linear

Os resultados dos ensaios de resistência à polarização linear são apresentados na Figura 70 para as condições de aeração, ao longo do tempo. Os valores de resistência à polarização linear não puderam ser obtidos para a condição de desaeração visto que a corrente medida foi inferior ao limite de detecção do aparelho, que é de 10 nA.

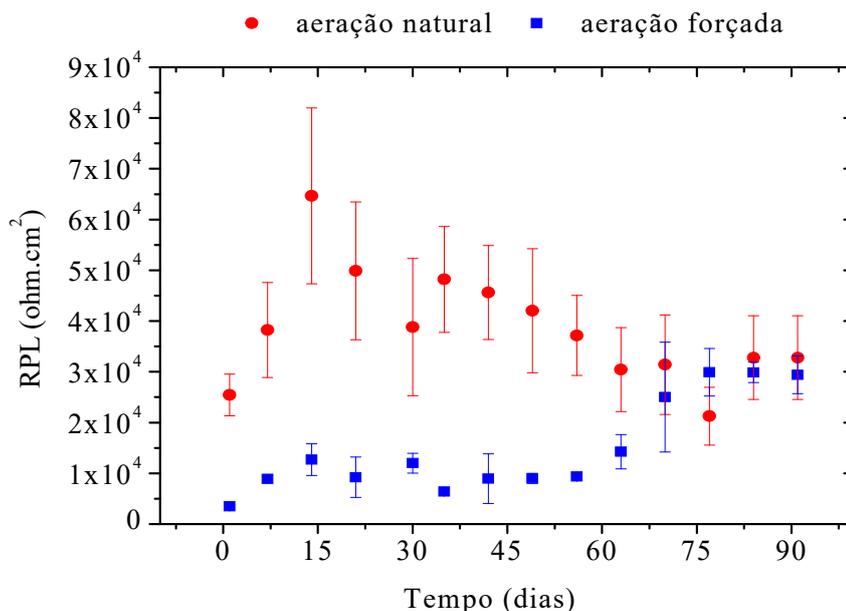


Figura 70. Resistência à polarização linear da liga UNS C70600 em água do mar sintética, nas condições de aeração natural e aeração forçada ao longo de 92 dias

Após 1 dia de imersão, os resultados de resistência à polarização linear iniciais diferem em uma ordem de grandeza para as duas condições de aeração. Assumem os valores médios de  $3 \cdot 10^3$  ohm.cm<sup>2</sup> para aeração forçada e  $2,5 \cdot 10^4$  ohm.cm<sup>2</sup> para aeração natural.

Apesar do aumento inicial da resistência à polarização linear na condição de aeração natural até um valor máximo em torno de  $6,5 \cdot 10^4$  ohm.cm<sup>2</sup>, após 15 dias de imersão, observa-se a sua diminuição para períodos mais prolongados de exposição até alcançar um valor médio de  $3,5 \cdot 10^4$  ohm.cm<sup>2</sup>.

Para a condição de aeração forçada, existe uma tendência crescente ao longo do período avaliado e ao término de 92 dias, o valor converge para o obtido para a condição de aeração natural, para o mesmo intervalo de imersão.

Para as duas condições, os valores de resistência à polarização são considerados muito baixos para materiais que apresentam passivação em água do mar [12].

A Figura 71 e a Figura 72 correlacionam os resultados de ensaio de potencial de circuito aberto e resistência à polarização para as condições de aeração natural e forçada, respectivamente. Para a condição de aeração natural, o dimensionamento da corrosão localizada, obtido por microscopia confocal, é apresentado na Figura 71. Para a condição de aeração forçada, o resultado do ensaio de perda de massa é apresentado na Figura 72. Os valores se referem à média e ao desvio padrão dos resultados obtidos em triplicata.

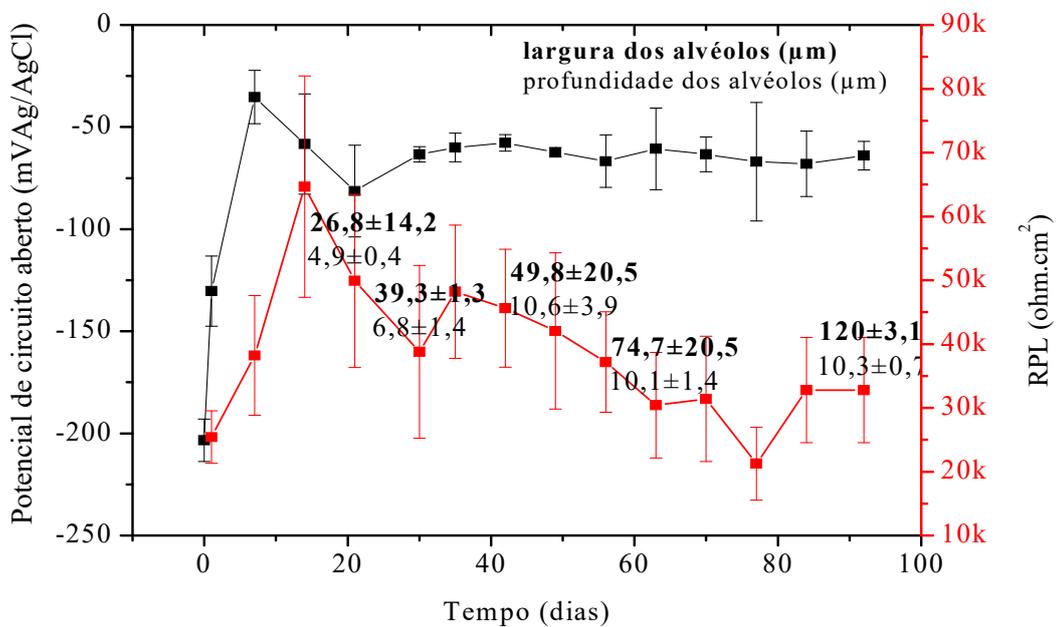


Figura 71. Potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, largura e profundidade de corrosão localizada da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada, após diferentes períodos de imersão

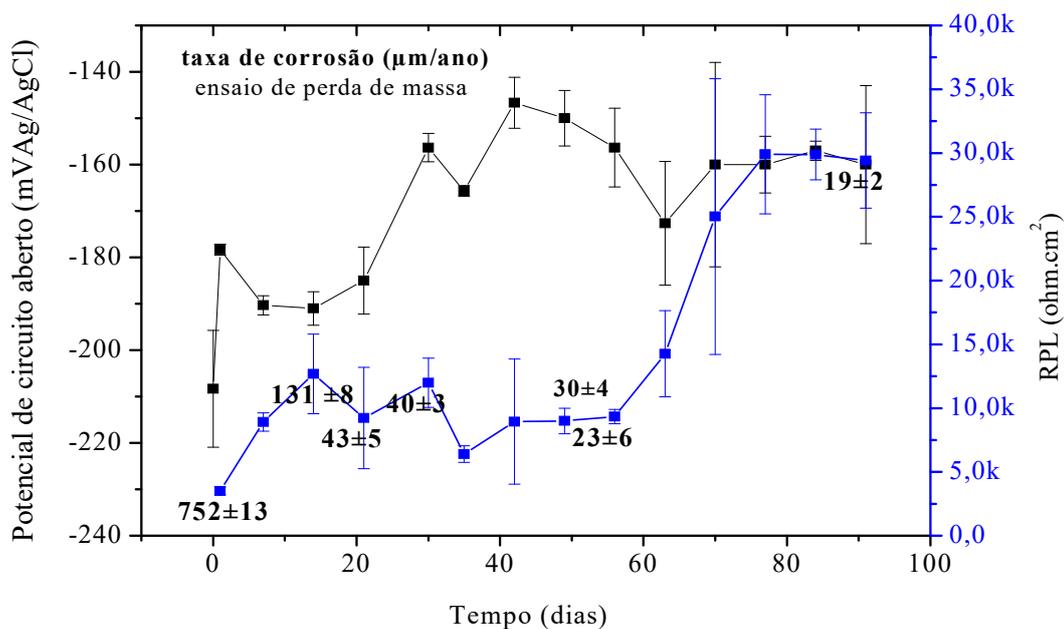


Figura 72. Potencial de circuito aberto, resistência à polarização linear, taxa de corrosão obtida por meio de ensaio de perda de massa da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada, após diferentes períodos de imersão

A corrosão localizada somente foi observada para a situação de aeração natural. Conforme apresentado na Figura 71, nessa condição, o potencial de circuito aberto alcançou um valor mais positivo que  $-30 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , aumento de 150 mV do potencial de circuito aberto em relação ao inicial e reversão da resistência à polarização linear. O aumento do potencial de circuito aberto e da resistência à polarização linear acompanhou a redução da taxa de corrosão no ensaio de perda. Por outro lado, isso não ocorreu para tempos mais prolongados de ensaio. A tendência decrescente observada tanto no potencial de circuito aberto como na resistência à polarização linear após 15 dias pode estar relacionada ao início da corrosão localizada. Para períodos mais prolongados, a partir de 49 dias, o decréscimo da resistência à polarização linear foi associada principalmente ao alargamento dos alvéolos de corrosão que ao aumento de sua profundidade.

Conforme visualizado na Figura 72, o aumento do potencial de circuito aberto para a situação de aeração forçada ao longo do período avaliado foi de 50 mV. A morfologia da corrosão foi uniforme e o aumento da resistência à polarização linear, que estaria associada à redução da taxa de corrosão, foi mais significativo após 70 dias.

Ao passo que, no ensaio de perda de massa, a principal redução na taxa de corrosão ocorreu nos primeiros 7 dias de imersão.

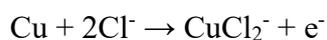
A falta de correlação entre a resistência à polarização linear e o resultado do ensaio de perda de massa para a condição de aeração forçada mostra que o monitoramento da taxa de corrosão por meio do método de resistência à polarização linear não seria adequado. Para a condição de aeração natural, o referido método também não seria apropriado pois, quando da ocorrência da corrosão localizada, existem áreas nas quais a corrosão é mais severa e desta forma a utilização da área total do corpo de prova para o cálculo não é correta.

Conforme documentado na literatura [60], o aumento da resistência à polarização da liga CuNi 90/10 está relacionada à formação de um filme protetor sobre a superfície do material. Essa reação depende da disponibilidade do oxigênio dissolvido na água do mar que participaria da reação catódica, sendo a reação anódica a oxidação Cu/Cu<sup>+</sup>. Por outro lado, elevados teores de oxigênio despolarizaram a reação anódica oxidando os íons Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>2+</sup>. Apesar do controle catódico devido à redução do oxigênio para a formação do filme de produto de corrosão sugerir uma forte dependência da resistência à polarização linear em relação ao teor de oxigênio, o crescimento desse filme na superfície da liga CuNi 90/10 minimiza a influência do oxigênio dentro da faixa de oxigênio de 1 a 6 mL/L, o que explicaria a convergência para valores semelhantes de resistência à polarização linear nas duas condições de aeração ao término do período avaliado.

Segundo alguns autores [14], o Cu<sub>2</sub>O seria o principal responsável pelo aumento do potencial de circuito aberto e da resistência à polarização linear e devido à redução da densidade de corrente com a contribuição de dois efeitos:

- barreira para o acesso do oxigênio e da difusão dos íons Cl<sup>-</sup> e CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>; e
- baixa disponibilidade de elétrons na superfície pois o produto de corrosão possui uma resistividade eletrônica alta.

O Cu<sub>2</sub>O seria formado por precipitação e deposição a partir das espécies oxidadas Cu<sup>+</sup> segundo a reação:



Então o sólido Cu<sub>2</sub>O seria formado por hidrólise do complexo CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>



Outro autor [41] relaciona o aumento da resistência à polarização linear e do potencial de circuito aberto da liga CuNi 90/10 ao enriquecimento em níquel da superfície até um valor suficiente alto para alterar o comportamento do material para uma região de passivação do diagrama da liga CuNi 90/10 em água do mar. Para um teor de níquel de 30% na superfície do material, a liga CuNi 90/10 apresentaria comportamento de passivação em água do mar com pH superior a 7,8, então a formação do Cu<sub>2</sub>O ocorreria segundo a reação abaixo, e não por precipitação e deposição.



O aumento do potencial de circuito aberto representa um critério de proteção do material, no entanto, acima de um valor limite E<sub>o</sub>, EFIRD [41] observou que ocorre a redução dos elementos de liga do material CuNi 90/10 em água do mar aerada, o que poderia ser utilizado para explicar o observado no presente estudo, para a situação de aeração natural.

Segundo o autor, no potencial de circuito aberto da liga CuNi 90/10, tanto o níquel quanto o cobre estão na região de dissolução ativa, no entanto, a cinética de dissolução do cobre é mais rápida que a do níquel [41]. Assim, ocorreria o enriquecimento em níquel da superfície o que levaria a um aumento do potencial de circuito aberto pois o potencial de circuito aberto do níquel em água do mar é superior ao do cobre. Acima de um potencial E<sub>o</sub>, a reação anódica excede a taxa de redução do oxigênio então, como no potencial de circuito aberto do material a taxa da reação anódica é equivalente à taxa da reação catódica, uma segunda reação catódica poderia estar ocorrendo (a redução dos íons de cobre). A fim de manter a eletroneutralidade, outras espécies teriam que se oxidar, que seriam os elementos de liga níquel e ferro. Um potencial de circuito aberto mais alto que -158 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para a liga CuNi em água do mar aerada indicaria que ocorre a oxidação preferencial dos elementos de liga e a redeposição do cobre. A morfologia da corrosão quando o material está imerso em água do mar com pH inferior a 8,5 foi caracterizada pelo autor [41] como corrosão por placas.

A redução de CuO a Cu<sub>2</sub>O, em pH 8,2, conforme apresentado no diagrama E-pH no anexo D, para uma situação de equilíbrio, ocorre em valor de potencial de

aproximadamente  $-50 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ . Assim, a explicação de redução dos íons cobre proposta por EFIRD [41] é coerente.

Apesar das distintas condições dos ensaios realizados no presente trabalho em relação àquele desenvolvido por EFIRD [41], observou-se um potencial de circuito aberto mais positivo que  $-158 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  durante 89 dias e foram feitas constatações na análise da superfície, conforme apresentado na Figura 111, que corroboram a remoção dos elementos de liga Ni e Fe no interior dos alvéolos. Além disso, como ocorre preferencialmente o alargamento dos alvéolos em detrimento do aumento da profundidade, é possível que para períodos mais prolongados de imersão seja observada a morfologia da corrosão documentada por EFIRD [41].

Por outro lado, para uma situação onde há um suprimento de oxigênio para a reação catódica, não ocorreria a oxidação seletiva dos elementos de liga do material [41]. O que também explicaria os resultados obtidos no presente estudo para a condição de aeração forçada.

Para a situação de aeração natural, conforme documentado por SCHLEICH e FESER [65], JAKAB *et al.* [138] e RAO e KUMAR [63], os autores também mediram o aumento do potencial de circuito aberto da liga CuNi 90/10, no entanto, registraram valores mais baixos que os constatados no presente estudo.

SCHLEICH e FESER [65] verificaram após 10 dias de imersão, o aumento do potencial de circuito aberto de  $140 \text{ mV}$  (de  $-190 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  a  $-50 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ), acompanhado do aumento da resistência à polarização linear inicialmente de  $0,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  até  $4,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Após esse período, tanto o potencial de circuito aberto quanto a resistência à polarização linear apresentaram um decréscimo e oscilações significativas até o término do ensaio. O OCP decresceu até  $-75 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ , e as oscilações foram na faixa de  $-60$  a  $-150 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  até 75 dias de imersão. Tal decréscimo não ocorreu no presente trabalho, onde houve a manutenção do potencial de circuito aberto em torno de valores de  $-60 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ , entre 21 e 92 dias.

A resistência à polarização linear medida por SCHLEICH e FESER [65] decresceu até  $1,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , após 10 dias, e apresentou oscilações entre  $2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , de 20 e 58 dias. Na sequência, teve comportamento crescente até o término do ensaio (75 dias) alcançando um valor de  $9 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Ao passo que no presente estudo foi observada a redução da resistência à polarização linear após 10 dias até o término do ensaio.

De acordo com SCHLEICH e FESER [65], o aumento do potencial de circuito aberto (observado ao término do ensaio em relação ao início de 40 mV) e da resistência à polarização foi atribuído à formação de um filme compacto protetor contendo principalmente os elementos Cu e O. Os autores também observaram a redução da taxa de corrosão após 21, 42 e 63 dias de imersão por meio de ensaio de perda de massa e caracterizaram a presença do filme por MEV-EDS.

JAKAB *et al.* [138] mediram potencial de circuito aberto inicial de  $-155 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  que alcançou valores que oscilaram em torno de  $-55 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ , após 5 dias.

Verificou-se que tanto SCHLEICH e FESER [65] quanto JAKAB *et al.* [138] documentaram morfologia de corrosão uniforme com base em análises realizadas da superfície após imersão. No entanto, não apresentaram análise microscópica após a remoção do produto de corrosão, procedimento recomendado para a caracterização da morfologia da corrosão.

RAO e KUMAR [63] mediram um potencial de circuito aberto da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética naturalmente aerada que apresentou valores na faixa de  $-219$  a  $-251 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  ao longo das 48 horas. Mesmo em valores de potencial de circuito aberto mais baixos que os encontrados no presente trabalho, os autores identificaram a presença de um filme compacto de produto de corrosão constituído de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ , caracterizado por voltametria cíclica e por MEV-EDS. No ensaio de perda de massa, a taxa de corrosão após 30 dias foi inferior a  $20 \mu\text{m/ano}$ , no entanto, não houve o registro de medidas eletroquímicas para tempo mais prolongado de exposição.

Conforme se pode visualizar nos diagramas E-pH do sistema Cu-Ni-Fe-Cl- $\text{H}_2\text{O}$ , apresentados no Anexo D, na faixa de potências de  $-219$  a  $-251 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  identificada por RAO e KUMAR [63], é prevista a presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ao passo que o composto  $\text{CuO}$  seria esperado em potenciais mais elevados. No entanto, cabe ressaltar que se trata de um diagrama de equilíbrio.

Para a condição de aeração forçada, KEAR [79] mediu um potencial de circuito aberto próximo de  $-205 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e a resistência à polarização linear aumentou de  $1,4 \cdot 10^3$  para  $5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , durante 5 dias em água do mar sintética aerada, o que representa valor de potencial de circuito aberto semelhante ao monitorado no presente estudo e mesma ordem de resistência à polarização linear.

Alguns autores [8], [14] utilizando eletrólitos distintos daquele usado neste estudo, em condição de aeração forçada, também atribuíram o aumento da resistência à

polarização linear à formação de um produto de corrosão na superfície do material. A utilização de eletrólitos distintos pode acarretar diferenças nas características do produto de corrosão e comportamento eletroquímico. Os resultados de potencial de circuito aberto e de resistência à polarização linear são apresentados a seguir, a título de informação.

GUYADER *et al.* [8] registraram em água do mar natural aerada, um potencial próximo a  $-220 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  ao longo de 82 dias de imersão. A resistência à polarização linear foi monitorada ao longo de 7 dias, houve o aumento da resistência à polarização linear de  $6,5 \cdot 10^2$  a  $1,25 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

KATO *et al.* [14] mediram um potencial de circuito aberto que variou de  $-134$  a  $-209 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  ao longo de 48 horas, em solução de NaCl 3,4% m/m com pH ajustado com NaOH para 8. Também foi observado o aumento da resistência à polarização linear e redução da taxa de corrosão por ensaio de perda de massa. A composição química do produto de corrosão foi confirmada por difração de raios X contendo  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .

Conforme se verifica na Figura 72, para uma situação com aeração forçada, a principal redução na taxa de corrosão é observada no início do período de imersão. Segundo KEAR [79], as discrepâncias na literatura entre as taxas de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar calculadas por meio de métodos eletroquímicos e tradicionais foram atribuídas às taxas muito altas de dissolução inicial, imediatamente após a imersão.

O aumento da resistência à polarização linear no presente trabalho ocorreu somente para tempos mais prolongados, o que ainda não pode ser explicado com base nos subsídios consultados na literatura. A resistência à polarização linear é uma grandeza inversamente proporcional à taxa de corrosão instantânea e leva em consideração somente a componente resistiva do filme de produto de corrosão formado. É possível que a redução da taxa de corrosão esteja associada ao aumento da componente capacitiva do filme [115].

Assim, com base nos resultados eletroquímicos do material UNS C70600 em água do mar sintética na condição estática que foram apresentados e discutidos nos itens 5.2.1.4 (I e II), e as constatações documentadas anteriormente na análise da superfície, pode-se concluir que:

- o aumento do potencial de circuito aberto de 150 mV foi maléfico ao material na condição de aeração natural pois aumentou a susceptibilidade à corrosão localizada;
- o aumento do potencial de circuito aberto de 40 mV foi benéfico ao material na condição de aeração forçada uma vez que veio acompanhado do aumento da resistência à polarização linear;
- o aumento do potencial de circuito aberto está associado à formação dos óxidos identificados nas condições aeradas, no entanto, não se pode descartar um possível enriquecimento em níquel da superfície do material;
- a reposição de oxigênio é benéfica pois evita que o potencial de circuito aberto ultrapasse um valor crítico, a partir do qual ocorre a dissolução seletiva dos elementos de liga Ni e Fe;
- o método de resistência à polarização linear não se mostrou adequado para medidas da taxa de corrosão; e
- medidas de potencial de circuito aberto da liga UNS C70600 em água do mar sintética, associadas à análise química do produto de corrosão e da superfície da liga, podem ser utilizadas para avaliar a susceptibilidade à dissolução seletiva dos elementos de liga do material.

#### 5.2.1.4-III Curvas de polarização

As curvas de polarização em triplicata são apresentadas no anexo E. As curvas de polarização obtidas na condição de desaeração após 1 e 92 de dias de imersão em água do mar sintética desaerada são apresentadas na Figura 73.

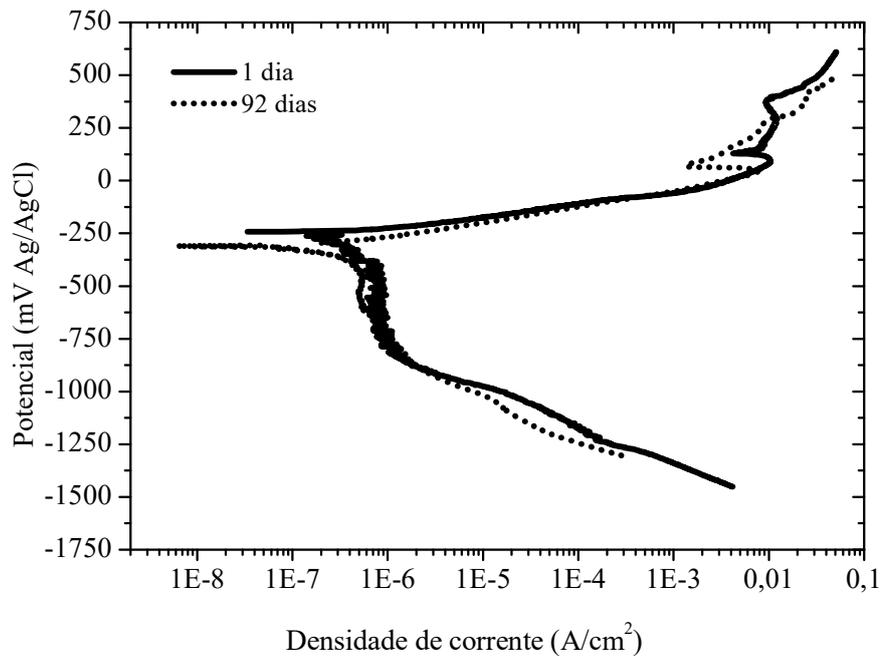
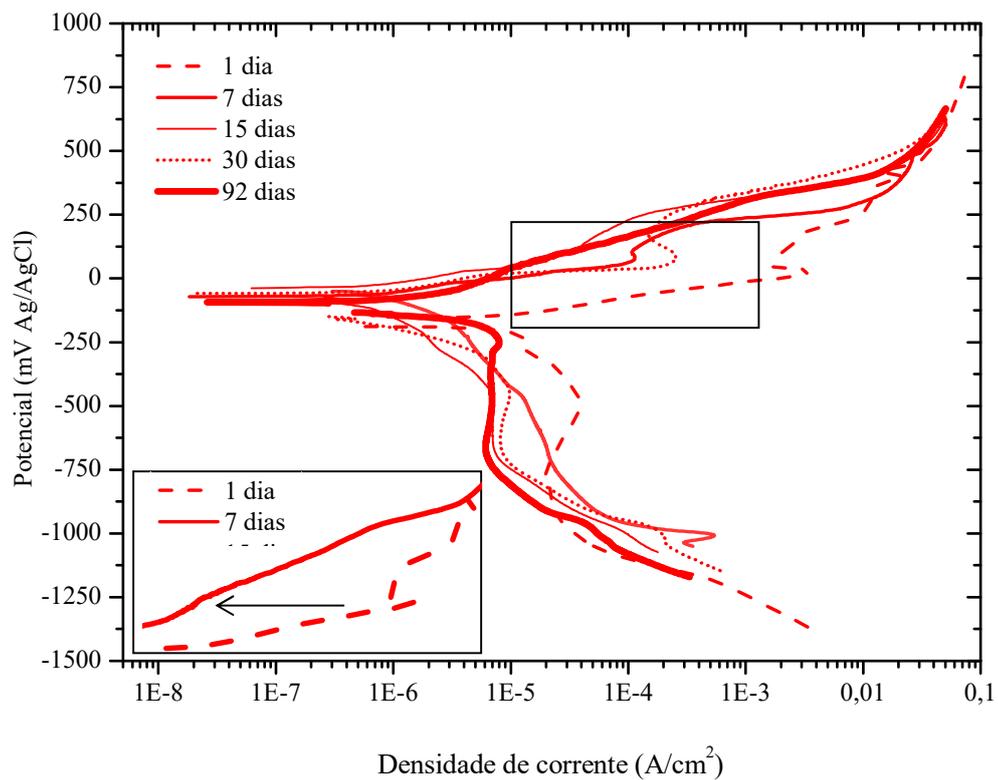
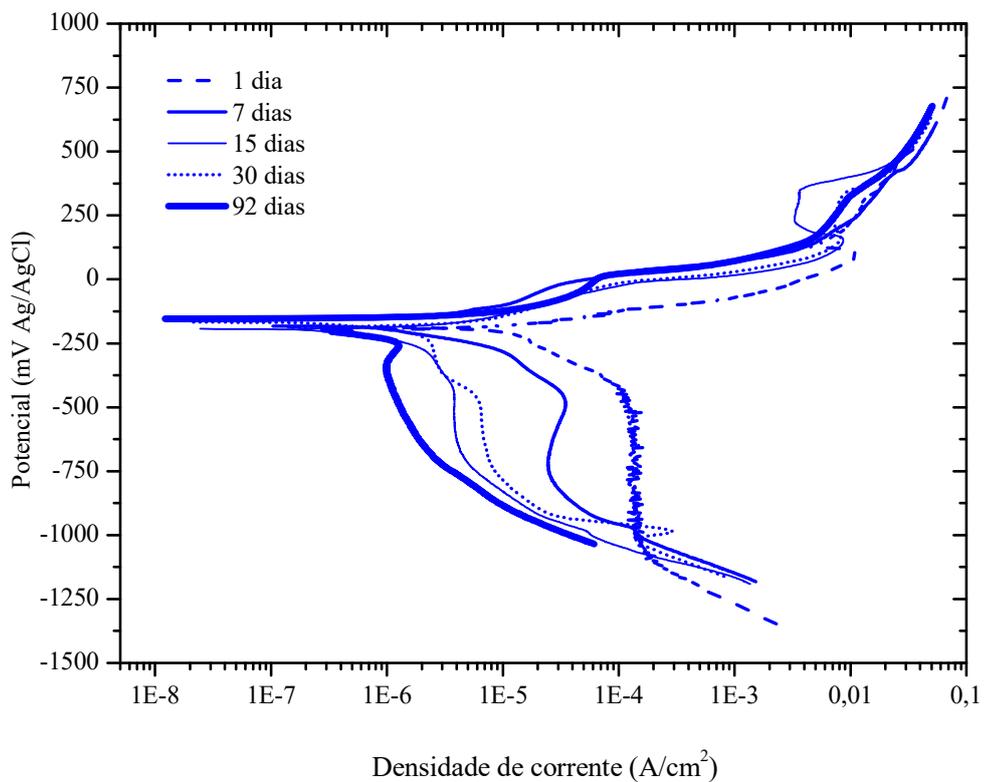


Figura 73. Curvas de polarização da liga UNS C70600 após diferentes períodos de imersão em água do mar sintética desaerada

As curvas de polarização obtidas na condição de aeração natural e aeração forçada após 1, 7, 15, 30 e 92 dias são apresentadas na Figura 74.



(a)



(b)

Figura 74. Curva de polarização após diferentes períodos de imersão da liga UNS C70600, em água do mar sintética com aeração natural (a) e aeração forçada (b)

Conforme apresentado na Figura 73 e na Figura 74, nos ramos anódicos das curvas de polarização é possível observar que:

a. Para as condições de aeração natural, aeração forçada e desaeração e para todos os períodos de avaliação, há um comportamento de dissolução ativa do material. O formato característico apresenta três regiões distintas [63]:

Região I: inicialmente um trecho linear com comportamento de Tafel, que se estende até um máximo de densidade de corrente, em um potencial de aproximadamente  $150 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , devido à dissolução do Cu a  $\text{Cu}^+$ . Segundo EFIRD [41], a mudança de inclinação em potencial de aproximadamente  $70 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  se refere à oxidação  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ;

Região II: região com redução da densidade de corrente até ser atingido um mínimo de densidade de corrente devido à formação de  $\text{CuCl}$ , até um potencial de aproximadamente  $450 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Esse comportamento ocorre somente quando a formação de  $\text{CuCl}$  se torna mais rápida que a complexação do  $\text{CuCl}$  pelo íon cloreto ou que o transporte de massa do  $\text{CuCl}_2^-$  para a solução. Essa região não é observada após período de imersão de 92 dias para as condições de aeração natural e forçada; e

Região III: a partir de aproximadamente  $450 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , o aumento do potencial permite a oxidação do  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , domínio de potencial para o qual o aumento na densidade de corrente é devido à formação de espécies  $\text{Cu}^{2+}$ .

b. para a condição de desaeração há a sobreposição dos ramos anódicos após 1 e 92 dias;

c. para as condições de aeração natural e aeração forçada, após 7 dias de imersão, houve a redução da densidade de corrente de aproximadamente uma ordem de grandeza, para todos os potenciais. Para os períodos de imersão subsequentes, a redução na densidade de corrente apresentou variações menos significativas;

Na Figura 73 e na Figura 74, nos ramos catódicos das curvas de polarização é possível observar que:

d. para a condição de desaeração: para 1 e 92 dias de avaliação, existe uma densidade de corrente limitante, a reação catódica é controlada por difusão do oxigênio. Foi realizada desaeração da célula eletroquímica, no entanto, oxigênio estava presente;

e. para as condições de aeração natural e aeração forçada:

e-1. para períodos de imersão de 1 a 15 dias, a reação anódica é controlada por energia de ativação; ocorre o aumento do  $B_c$  devido à redução da densidade de corrente da reação catódica;

e-2. a partir de 30 dias, existe a transição de um processo controlado por energia de ativação para um processo controlado por difusão;

e-3. a partir de um potencial de  $-750 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , conforme esperado [65], [133], ocorre a redução da água; e

e-4. a redução na densidade de corrente anódica é mais importante para a situação de aeração forçada.

RAO e KUMAR [63] verificaram que as reações de reduções  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  e  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$  da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética ocorreram em potenciais de  $-400$  e  $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . No entanto, os ramos catódicos das curvas de polarização da Figura 74 não permitem identificar com clareza essas reações.

Conforme apresentado na Figura 74, verificou-se que o filme compacto formado na superfície do material não foi suficiente para alterar o comportamento do material para uma passivação. Ao término do ensaio, a análise da superfície após remoção do produto de corrosão, por meio de microscopia óptica com aumento de 20X, permitiu comprovar a corrosão uniforme da superfície.

Em condição de aeração natural os seguintes autores também observaram comportamento de dissolução ativa, após diferentes períodos de imersão:

i. RAO e KUMAR [63] em água do mar sintética após 1, 12, 24 e 48 horas; e

ii. SCHLEICH e FESER [65] em água do mar sintética, no instante inicial da imersão e após 42 e 63 dias.

Para uma situação de aeração natural em água do mar sintética, SCHLEICH e FESER [65] identificaram um comportamento de passivação para o material após 21 dias de imersão. Ao passo que para os demais tempos de imersão, conforme item ii, foi verificado comportamento de dissolução ativa. A densidade de corrente de passivação foi da ordem de  $1.10^{-5} \text{ A/cm}^2$  e atribuída à formação de um óxido de aspecto denso caracterizado por MEV constituído principalmente de Cu e O. A região de passivação se estendeu do potencial de circuito aberto até  $200 \pm 20 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ .

Em condição de aeração forçada os seguintes autores também observaram comportamento de dissolução ativa após diferentes períodos de imersão:

i. EFIRD [41] em água do mar natural, após estabilização do potencial de circuito aberto; e

ii. KATO *et al.* [14] em solução de NaCl 3,4% (pH=8), após 5, 10, 15 e 191 dias.

A Tabela 22 compara os valores de  $\beta_a$  e  $\beta_c$  e as taxas de corrosão instantâneas obtidas por meio do método de Tafel, pelo método de Stern-Geary e por ensaio de perda de massa ao longo do tempo. O cálculo para a taxa de corrosão por método de Stern-Geary é apresentado no anexo F. Para os ramos catódicos das curvas de polarização mostradas anteriormente que possuem controle por difusão, não foram obtidos os coeficientes de Tafel  $\beta_c$  nem calculadas as taxas de corrosão pela equação de Stern-Geary, pois o método não é aplicável a essa condição específica [36]. Quando existe o controle por difusão, as taxas de corrosão por meio do método de Tafel foram obtidas a partir da extrapolação das retas de Tafel do ramo anódico sobre o eixo do potencial de circuito aberto.

As superfícies dos corpos de prova eletroquímicos utilizados para a obtenção das curvas de polarização na condição de aeração natural apresentaram alvéolos entre 15 e 21 dias. Desta forma, as taxas de corrosão a partir de 15 dias não são mostradas na Tabela 22 pois não são representativas em função da morfologia da corrosão, conforme já citado anteriormente.

Tabela 22. Coeficientes de Tafel, taxa de corrosão instantânea obtida por meio do método de Tafel e Stern-Geary, taxa de corrosão média obtida por ensaio de perda de massa

| Condição   | Tempo   | RPL<br>K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> | $\beta_a$<br>V/década | $\beta_c$<br>V/década | $i_{corr}$ (Tafel)<br>$t_{corr}$<br>instantânea<br>$\mu\text{m}/\text{ano}$ | $i_{corr}$ (Stern-Geary)<br>$t_{corr}$<br>instantânea<br>$\mu\text{m}/\text{ano}$ | $t_{corr}$<br>média<br>$\mu\text{m}/\text{ano}$ |
|------------|---------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---|---|---|
| Desaeração | 1 dia   | -                                  | 0,066                 | -                     | 114 $\pm$ 9,1   | -   | 125 $\pm$ 11,3                                  |
|            | 92 dias | -                                  | 0,070                 | -                     | 3 $\pm$ 0,9   | -   | 2 $\pm$ 0,3                                     |
| Natural    | 1 dia   | 25,43 $\pm$ 4,1                    | 0,079                 | 0,376                 | 211,08 $\pm$ 12   | 23,64 $\pm$ 3,8   | 378 $\pm$ 36,4                                  |
|            | 7 dias  | 38,21 $\pm$ 9,3                    | 0,079                 | 0,510                 | 53,67 $\pm$ 7   | 16,40 $\pm$ 4,4   | 93 $\pm$ 8,1                                    |
|            | 15 dias | 64,65 $\pm$ 17,3                   | 0,113                 | 0,602                 | -   | -   | -   |
|            | 30 dias | 38,78 $\pm$ 13,5                   | 0,061                 | -                     | -   | -   | -   |
|            | 92 dias | 32,79 $\pm$ 8,2                    | 0,120                 | -                     | -   | -   | -   |
| Forçada    | 1 dia   | 3,50 $\pm$ 0,3                     | 0,079                 | 0,203                 | 517,94 $\pm$ 35   | 149,65 $\pm$ 12,8   | 752 $\pm$ 13,1                                  |
|            | 7 dias  | 8,91 $\pm$ 0,7                     | 0,119                 | 0,260                 | 105,54 $\pm$ 19   | 84,01 $\pm$ 6,6   | 131 $\pm$ 8,1                                   |
|            | 15 dias | 12,68 $\pm$ 3,1                    | 0,110                 | -                     | 53,73 $\pm$ 11  | -   | -   |
|            | 30 dias | 11,99 $\pm$ 1,9                    | 0,118                 | -                     | 36,85 $\pm$ 6   | -   | 40 $\pm$ 3,6                                    |
|            | 92 dias | 22,41 $\pm$ 3,7                    | 0,120                 | -                     | 13,97 $\pm$ 8   | -   | 19 $\pm$ 1,9                                    |

- : controle por difusão

De acordo com o apresentado na Tabela 22, para a condição de desaeração, os coeficientes de Tafel  $\beta_a$  após 1 e 92 dias são muito parecidos. No ramo catódico das curvas de polarização apresentadas na Figura 72, verifica-se que ocorreu a redução da densidade de corrente limitante para o período mais prolongado de exposição. Sugere-se que a redução da taxa de corrosão ao longo do tempo seja atribuída ao consumo de oxigênio residual. Por outro lado, a redução das taxas de corrosão associadas à formação de produto de corrosão na superfície do material em água do mar aerada seria acompanhada das seguintes evidências, que não foram observadas nessa situação específica:

- deslocamento do ramo anódico da curva de polarização no sentido de menores densidades de correntes; e
- composição química típica do produto de corrosão  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  [13].

O monitoramento das taxas de corrosão por meio de métodos eletroquímicos para a condição de desaeração (0,01 mg/L) mostrou-se aplicável, os erros associados foram baixos em relação às taxas de corrosão médias: de 11  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , após 1 dia, e de 1  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , após 92 dias.

Para as condições de aeração, verificou-se que os resultados das taxas de corrosão obtidas por método de Tafel foram mais próximas que aquelas obtidas por método de Stern-Geary, em relação às taxas de corrosão médias do ensaio de perda de massa:

- calculando-se por método de Stern-Geary, para a situação de aeração natural e aeração forçada, respectivamente, os valores representaram aproximadamente 6% e 19% (após 1 dia de imersão) e 18% e 64% (após 7 dias de imersão) das taxas de corrosão médias. Desta forma, esse método não seria recomendado para monitoramento eletroquímico da liga UNS C70600 nas condições avaliadas; e
- calculando-se por método de Tafel, para as situações de aeração, as taxas apresentaram valores dentro de um mesmo intervalo de classificação citado por Jones [36]: altas taxas de corrosão (acima de 500  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ), médias (100 a 500  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ), baixas (25 a 100  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) e excelentes (abaixo de 25  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ); em relação às taxas de corrosão obtidas por ensaio de perda de massa. Assim, sugere-se a utilização de uma curva de calibração, conforme a apresentada na Figura 75 para a realização do monitoramento das taxas de

corrosão por método de Tafel, a fim de reduzir os erros associados ao cálculo. Cabe ressaltar que o ajuste é válido para o período de imersão de 92 dias para a condição de aeração forçada e de até 15 dias para a condição de aeração natural, sendo que nessa última situação foi observada corrosão localizada para tempos mais prolongados de imersão. Como a derivada da taxa de corrosão ao longo do tempo para a condição de aeração forçada é muito pequena, sugere-se que existe um comportamento assintótico próximo de um valor de 19  $\mu\text{m}/\text{ano}$  e as taxas de corrosão poderiam ser extrapoladas para períodos mais prolongados com um pequeno erro associado.

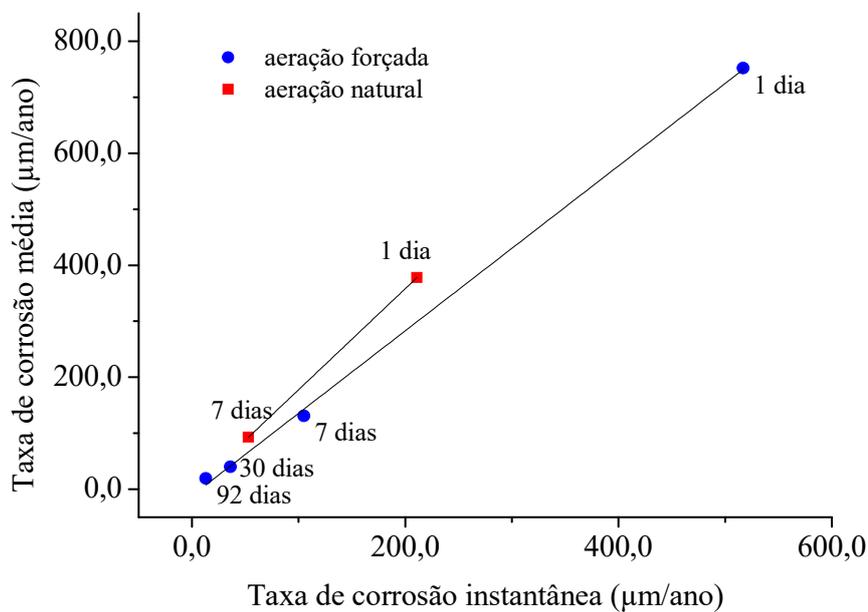


Figura 75. Curvas de calibração para correlação entre taxa de corrosão instantânea obtida por método de Tafel e taxa de corrosão média

$$t_m \text{ aeração forçada} = 1,4723 \cdot t_i \text{ aeração forçada} - 11,487 \quad R^2 = 99,88$$

$$t_m \text{ aeração natural} = 1,8038 \cdot t_i \text{ aeração natural} - 2,601$$

Sendo  $t_i$  a taxa de corrosão instantânea ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) obtida por método de Tafel e  $t_m$  a taxa de corrosão média ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) obtida por ensaio de perda de massa.

Para as duas situações de aeração, de acordo com as curvas de polarização apresentadas na Figura 74, verificou-se que pode existir a contribuição tanto de processo anódico quanto catódico para a redução da taxa de corrosão.

Para a situação de aeração natural, conforme mostrado na Tabela 22, até o período de imersão de 15 dias, que se refere ao tempo de imersão anterior a ser observada corrosão localizada, ocorre o aumento do  $\beta_a$  e do  $\beta_c$ . Para a situação de aeração forçada, também ocorre o aumento do  $\beta_a$  e do  $\beta_c$  ao longo dos 92 dias de imersão. Desta forma, existe um controle misto anódico e catódico para as duas situações de aeração. A partir da Figura 74, visualiza-se que a alteração dos ramos catódicos é mais significativa ao longo do tempo que os ramos anódicos. No entanto, como ocorreu o aumento do potencial de circuito aberto, o que sugere uma maior influência de um mecanismo anódico, esse aumento no potencial de circuito aberto poderia estar associado ao enriquecimento em níquel da superfície.

Para a condição de imersão da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética naturalmente aerada, a contribuição anódica, aumento do  $\beta_a$  acompanhado do aumento do potencial de circuito aberto devido à formação do filme de produto de corrosão, também foi documentado por SCHLEICH e FESER [65]. Inclusive, os autores observaram a passivação do material em água do mar sintética naturalmente aerada após 21 dias. Nesse trabalho, para tempos mais prolongados de exposição ocorreu o aumento do  $\beta_c$  e alteração de um processo controlado por difusão para um processo controlado por energia de ativação, coerente com a alteração do formato da curva de passivação para dissolução ativa.

Por outro lado, segundo RAO e KUMAR [63] em água do mar sintética naturalmente aerada para um intervalo de tempo mais curto (após 48 horas em comparação com 1 hora de imersão), a contribuição catódica, aumento do  $\beta_c$  devido à diminuição da taxa de redução do oxigênio, é o principal responsável pela redução das taxas de corrosão no estudo realizado.

Para a situação de aeração forçada, os autores também documentaram a influência de mecanismos distintos: Conforme KATO *et al.* [14], em solução 3,4% com aeração forçada, ao longo de 181 dias de imersão ocorre predominância do mecanismo anódico. Para EFIRD [41], o mecanismo anódico é o principal responsável na redução da taxa de corrosão do material em água do mar natural com aeração forçada.

Assim, a partir dos resultados obtidos das curvas de polarização e do cálculo das taxas de corrosão instantâneas, pode-se concluir para a liga UNS C70600, em água do mar sintética estática, nas condições de acabamento de superfície avaliadas no presente estudo, que:

- apresenta comportamento de dissolução ativa nas condições de aeração natural, aeração forçada e desaeração, ao longo de 92 dias;
- a redução da taxa de corrosão para as condições de aeração é controlada por um mecanismo misto: anódico e catódico;
- pode ser utilizado o método de Tafel para obtenção da taxa de corrosão instantânea e uma curva de calibração para correlacionar com a taxa de corrosão instantânea com as seguintes ressalvas: ao longo de 15 dias para a condição de aeração natural, ao longo de 92 dias para a condição de aeração forçada e especificamente para a condição de aeração forçada para períodos mais prolongados, com um pequeno erro associado; e
- o método de Stern-Geary não é aplicável para monitoramento de taxas de corrosão instantâneas em nenhuma condição avaliada: aeração natural, aeração forçada e desaeração.

#### 5.2.1.4-IV Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados em triplicada no anexo G.

A Figura 76 mostra os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica na representação de Nyquist após 1, 30 e 92 dias de imersão em água do mar sintética desaerada, a temperatura ambiente.

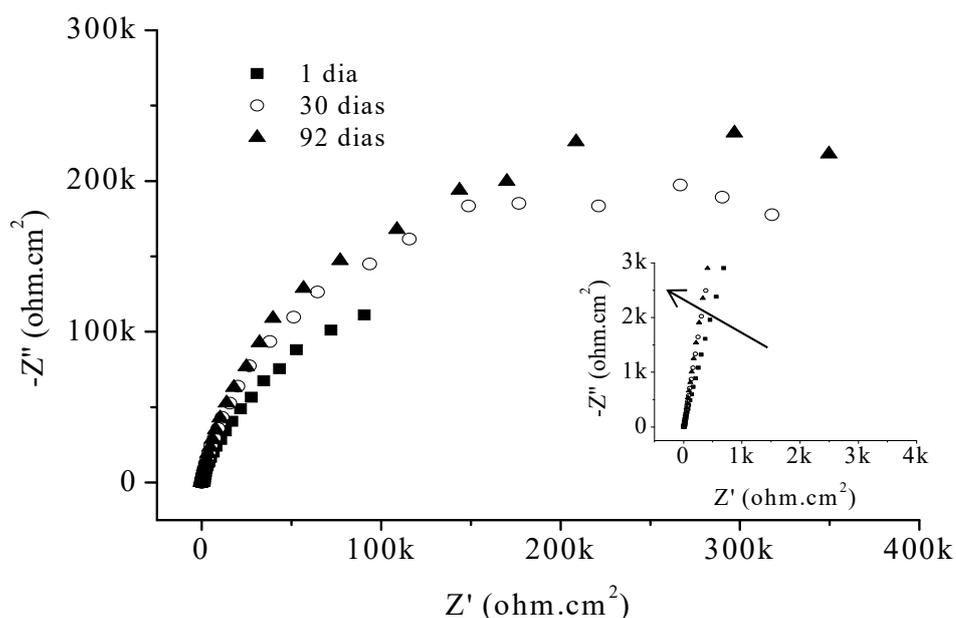


Figura 76. Espectroscopia de impedância eletroquímica após 1, 30 e 92 dias de imersão em água do mar sintética desaerada, a temperatura ambiente

Conforme se pode observar na Figura 76, para cada período de imersão de 1, 30 e 92 dias, no diagrama de Nyquist é possível visualizar um único arco capacitivo. Cada arco mostrado pode estar associado a uma ou mais constantes de tempo, em função das distorções dos diagramas.

No limite superior de frequência, de  $10^5$  Hz, próximo à origem do gráfico, é possível identificar valores da ordem de  $10$  ohm.cm<sup>2</sup>, medidos em função da resistência do eletrólito.

Em baixas frequências nos arcos capacitivos, observa-se módulo de impedância crescente de um valor de  $1,11 \cdot 10^5$  ohm.cm<sup>2</sup>, após 1 dia (na frequência de 10 mHz), para  $1,78 \cdot 10^5$  ohm.cm<sup>2</sup> após 30 dias (na frequência de 1 mHz), e  $2,17 \cdot 10^5$  ohm.cm<sup>2</sup> após 92 dias (na frequência de 1 mHz). Na região a baixas frequências, o aumento do

semicírculo de impedância indica que a corrosão do material se torna mais lenta com o passar do tempo, o que também foi verificado no ensaio de perda de massa. Ainda nessa região do gráfico a baixas frequências, a partir da associação dos resultados obtidos na caracterização da superfície e da polarização catódica, supõe-se que o comportamento esteja associado a um processo de difusão através dos poros do filme formado.

A partir dos gráficos mostrados na Figura 76, não é possível precisar os valores de resistência à transferência de carga, que é uma medida inversamente proporcional à taxa de corrosão [139].

Para a condição de aeração natural, a representação de Nyquist do resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica após 1, 7 e 15 dias de imersão é apresentado na Figura 77.

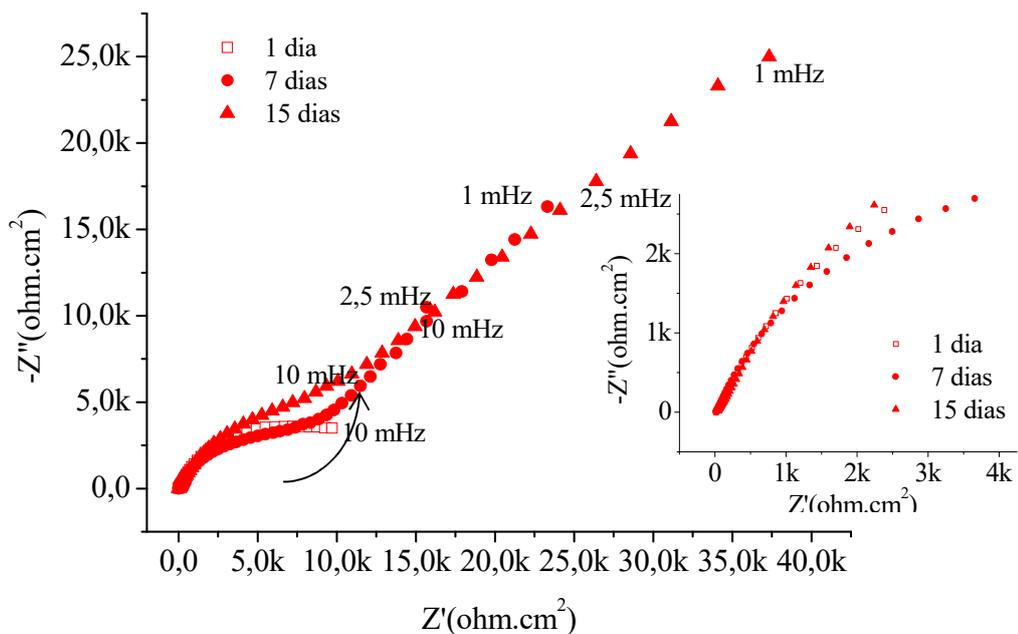


Figura 77. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600 imersa em água do mar sintética naturalmente aerada, após 1, 7 e 15 dias

Para a condição de aeração natural, conforme apresentado na Figura 77, pode-se verificar que:

- para todos os períodos de imersão, no limite superior de frequência ( $10^5$  Hz), próximo à origem do gráfico, foram medidos valores em função da resistência do eletrólito de  $50 \text{ ohm.cm}^2$ ;

- após 1 dia de imersão, há a formação de um único arco capacitivo associado a uma constante de tempo, na faixa de frequências de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz;

- após 7 e 15 dias foram realizadas medidas até uma frequência mais baixa. Verifica-se que ocorre a mudança na composição do diagrama, em relação ao período inicial de imersão. É possível distinguir com clareza duas constantes de tempo. Além da formação de um arco de  $10^5$  Hz até 25 mHz, a partir de 25 mHz até 1 mHz há um comportamento linear/ou sobreposição de um segundo arco capacitivo. Nesta última região do diagrama, ocorre o aumento do módulo da impedância com o decréscimo da frequência e o ângulo de fase varia de  $30^\circ$  a  $35^\circ$ ;

- o módulo da impedância a baixa frequência aumentou de  $3,5 \cdot 10^3 \text{ ohm.cm}^2$ , após 1 dia de imersão (na frequência de 10 mHz), para  $1,73 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ , após 7 dias (na frequência de 1mHz), e para  $2,25 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ , após 15 dias (na frequência de 1mHz);

- a baixas frequências, o aumento do semicírculo de impedância para os tempos mais prolongados de imersão indica que a taxa de corrosão se torna mais lenta com o passar do tempo, o que também foi medido no ensaio de perda de massa;

- devido à sobreposição de processos distintos, a partir de cada gráfico mostrado na Figura 77, não é possível indicar o valor de resistência à transferência de carga; e

- a baixas frequências são observados processos mais lentos. As contribuições apresentadas por RAO e KUMAR [63] serão utilizadas para explicar que processos são esses.

O comportamento da impedância eletroquímica da liga UNS C70600 em água do mar naturalmente aerada em condição estática ainda é pouco estudado, por isso, a seguir também é apresentada a contribuição de trabalho realizado em solução NaCl 3,4% m/m com pH ajustado para 8. Apesar da solução NaCl 3,4% m/m apresentar composição química distinta da água do mar, a salinidade dos dois eletrólitos é semelhante.

Segundo HACK e PICKERING [140], para a liga CuNi 90/10 em solução de NaCl 3,4% m/m (pH 8) naturalmente aerada ocorre inicialmente um mecanismo controlado por transferência de carga com  $R_{ct}=0,7 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ , após 1 hora de imersão, para um período mais baixo que o avaliado no presente estudo. Após 10 dias, os

autores observaram a formação de um filme de produto de corrosão que acarretou um aumento significativo da impedância. O surgimento de uma segunda constante de tempo foi associado a dois aspectos principais:

- i. redução da taxa de redução do oxigênio sobre a superfície da liga devido à baixa condutividade elétrica do filme; e
- ii. processo de difusão do oxigênio através dos poros do filme.

Outros aspectos utilizados para justificar o aumento da impedância à baixa frequência da liga CuNi 90/10 em água do mar sintética naturalmente aerada, durante 48 horas de imersão, foram utilizados por RAO e KUMAR [63]. Tais aspectos poderiam ser utilizados para explicar o aumento da impedância a baixa frequência observada no presente estudo:

- iii. difusão do oxigênio e do cloreto da solução até a interface do material;
- iv. difusão do  $\text{CuCl}_2^-$  da interface para a solução; e
- v. formação de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ .

A partir de 21 dias de imersão, como a forma de corrosão observada foi localizada, os resultados de impedância são representativos de uma interface complexa. Os resultados entre 21 e 92 dias de imersão são apresentados no anexo G. Como ocorre a corrosão mais intensa em áreas localizadas, a área total do corpo de prova não é adequado para o cálculo de  $Z'$  e  $Z''$  [115]. Ainda, após 21 dias de imersão, verificou-se que o módulo de impedância aumentou continuamente ao longo do tempo de valores de  $4,4 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$  a  $9,9 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$  (após 92 dias de imersão), o que poderia sugerir um aumento da resistência à corrosão e uma característica mais protetora do filme de produto de corrosão formado a superfície do material, de modo equivocado.

Para a condição de aeração forçada, o resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica após 1, 7 e 15 dias de imersão é apresentado na Figura 78 e comparado com o resultado sob aeração natural na Figura 79.

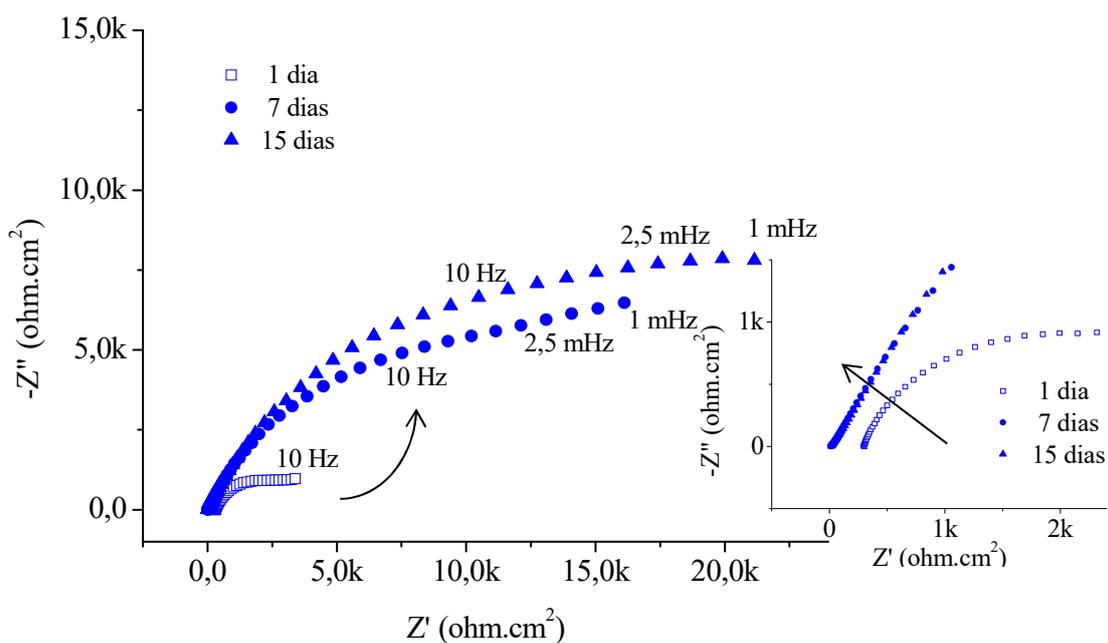


Figura 78. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600 imersa em água do mar sintética com aeração forçada, após 1, 7 e 15 dias

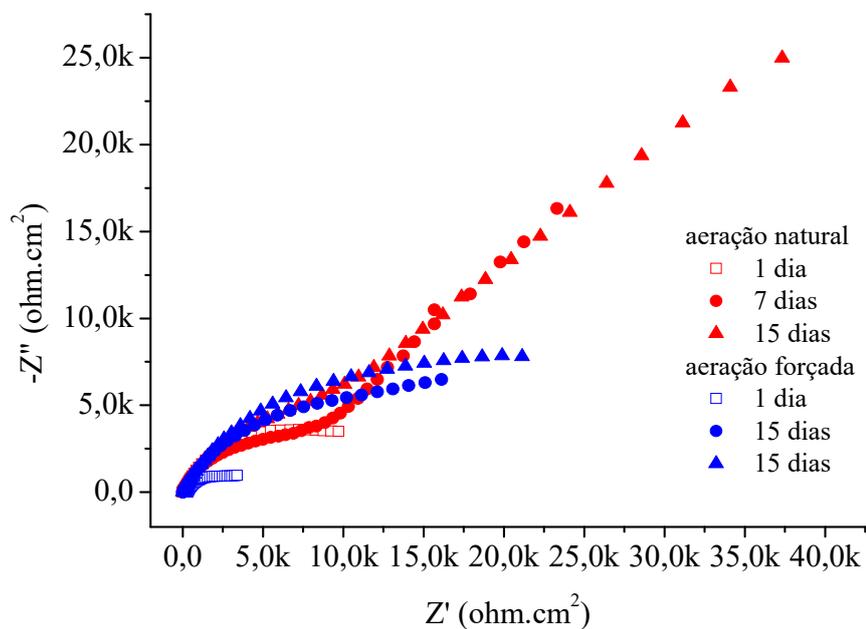


Figura 79. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600 imersa em água do mar sintética naturalmente aerada e com aeração forçada, após 1, 7 e 15 dias

Para a condição de aeração forçada, conforme apresentado na Figura 78, pode-se verificar que:

- para todos os períodos de imersão, no limite superior de frequência ( $10^5$  Hz), próximo à origem do gráfico, há valores da ordem de  $50 \text{ ohm.cm}^2$ , medidos em função da resistência do eletrólito;

- após 1 dia de imersão, há a formação de um único arco capacitivo associado a uma constante de tempo, na faixa de frequências de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz;

- após 7 e 15 dias de imersão, foram realizadas medidas até uma frequência mais baixa, de  $10^{-3}$  Hz. Há mudança na composição do diagrama, em relação ao período de 1 dia de imersão, de modo que se distinguem duas constante de tempo. Visualiza-se inicialmente um arco capacitivo na faixa de frequências  $10^5$  de  $10^{-2}$  Hz. A partir de  $10^{-2}$  Hz há comportamento linear/ou sobreposição de um segundo arco capacitivo, onde ocorre o aumento do módulo da impedância com o decréscimo da frequência e o ângulo de fase varia de  $20^\circ$  a  $25^\circ$ ;

- observa-se o aumento do módulo de impedância à baixa frequência de  $9,5 \text{ ohm.cm}^2$ , após 1 dia de imersão (na frequência de 10 mHz), para  $6,4 \cdot 10^3$  (após 7 dias - na frequência de 1mHz) e para  $7,8 \cdot 10^3 \text{ ohm.cm}^2$  (após 15 dias – na frequência de 1mHz); e

- na região de baixas frequências, o aumento do semicírculo de impedância para os tempos mais prolongados de imersão indica que a taxa de corrosão se torna mais lenta com o passar do tempo, esse resultado é coerente pois também foi observado no ensaio de perda de massa.

A partir dos gráficos mostrados na Figura 79, não é possível precisar os valores de resistência à transferência de carga devido à sobreposição de distintos processos.

Após 1, 7 e 15 dias de imersão, em relação à condição de aeração natural, são observados menores valores de impedância a baixa frequência para a condição de aeração forçada, o que pode estar relacionado à diminuição da contribuição do processo de difusão de oxigênio. A baixa frequência ainda poderiam ser visualizadas [63]: a difusão do cloreto da solução até a interface do material, difusão do  $\text{CuCl}_2^-$  da interface para a solução e formação de um filme de produto de corrosão.

A Figura 80 mostra os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para os intervalos seguintes de imersão para a condição de aeração forçada.

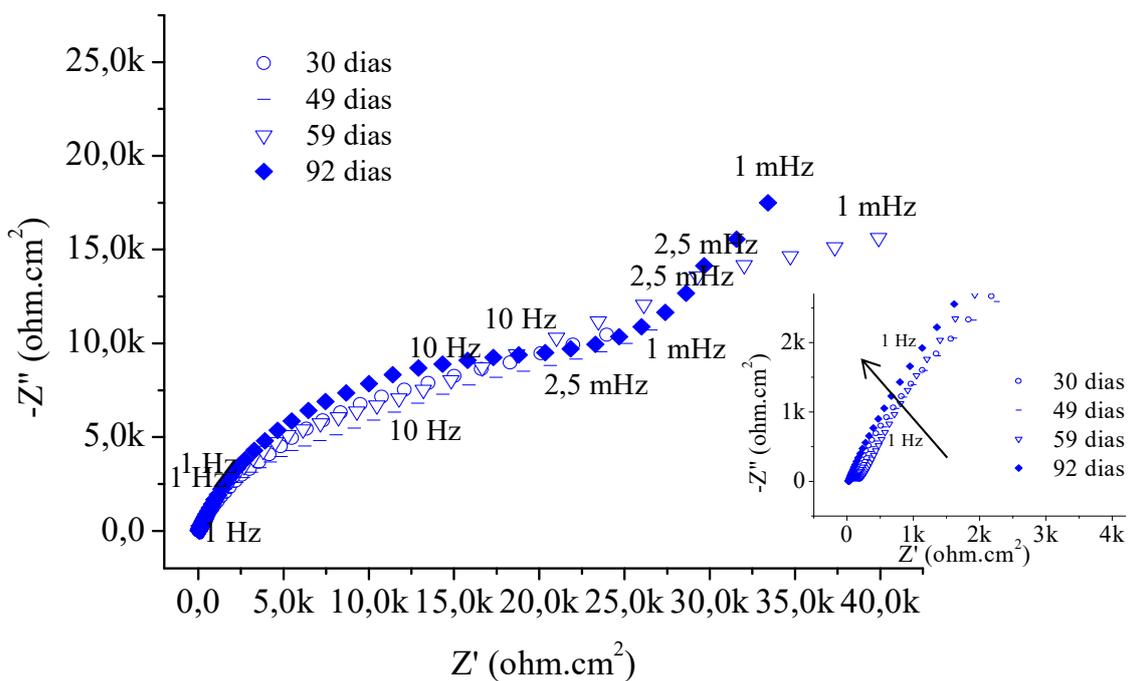
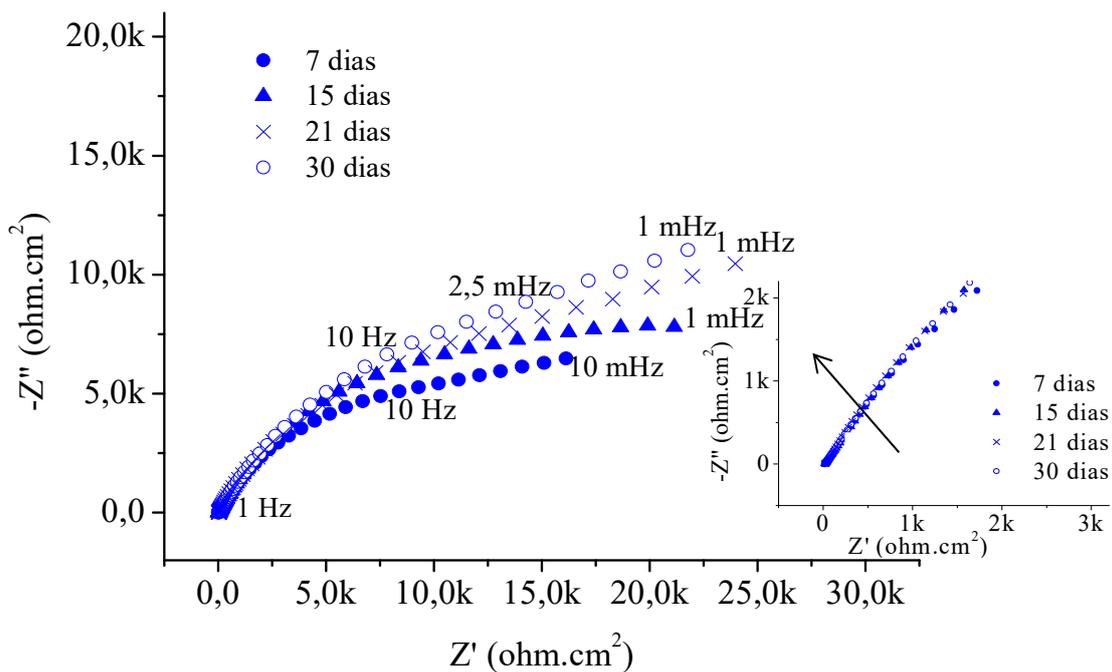


Figura 80. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600, em água do mar sintética na condição de aeração forçada, em diferentes tempos de imersão

Para períodos mais prolongados de imersão, após 21, 30, 49, 59 e 92 dias na condição de aeração forçada, conforme mostrado na Figura 80, é possível identificar:

- a presença de duas constantes de tempo para cada tempo de imersão: inicialmente ocorre um arco capacitivo e na sequência um comportamento linear/ou sobreposição de um segundo arco capacitivo. Na região a mais baixas frequências, onde se observa um comportamento ainda difícil de distinguir entre um comportamento linear e a sobreposição de um segundo arco, ocorre o aumento do módulo da impedância com o decréscimo da frequência e o ângulo de fase varia aproximadamente de 20° a 30°; e

- o módulo de impedância a baixa frequência (1 mHz) apresenta os seguintes valores para os diferentes períodos de imersão: 21 dias ( $2,61 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ ); 30 dias ( $2,86 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ ); 49 dias ( $3,34 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ ); 59 dias ( $4,28 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ ) e 92 dias ( $3,77 \cdot 10^4 \text{ ohm.cm}^2$ ).

A partir da Figura 80, entre 21 e 92 dias de imersão, o aumento do semicírculo a baixa frequência mostra um aumento da resistência à corrosão do material. Como ocorre a sobreposição de distintos processos não foi possível obter o valor da resistência à transferência de carga. Ainda a baixa frequência, o aumento do módulo de impedância pode estar associado a:

- formação de um produto de corrosão que se torna mais protetor ao longo do tempo. Segundo MA *et al.* [13], a formação de um segundo arco está relacionada à natureza duplex do produto de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar. As condições avaliadas pelo autor foram água do mar com aeração forçada, ao longo de 30 dias, em uma condição de fluxo. A tensão de cisalhamento representou 0,33% da tensão de cisalhamento crítica e não foi constatada a remoção do produto de corrosão;

- difusão do oxigênio e do cloreto da solução até a interface do material [63]; e

- difusão do  $\text{CuCl}_2^-$  da interface para a solução [63].

Os valores de módulo de impedância à baixa frequência (1 mHz) de  $1 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  obtidos para a condição de aeração forçada e até ser observada corrosão localizada (até 15 dias) para a situação de aeração natural ainda são muito baixos quando comparados a materiais que exibem uma passivação. Resultado que está de acordo com o observado por meio das demais técnicas:

- a curva de polarização não apresentou comportamento de passivação; e

- valores de resistência à polarização linear da ordem de  $1 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Assim, a partir dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica do material UNS C70600, em água do mar sintética, na condição estática, pode-se concluir que:

- para a situação de aeração natural, observou-se o aumento da resistência à corrosão do material até 15 dias de imersão. Para tempos mais prolongados o método de espectroscopia de impedância não é adequado para a avaliação do material nessa condição em função da corrosão sob a forma de alvéolos;
- para a situação de aeração forçada, foi possível verificar o aumento da resistência à corrosão do material ao longo dos 92 dias de imersão, o método se mostrou adequado para avaliação do material; e
- a evolução do comportamento ao longo de 92 dias de imersão para a situação de desaeração difere do observado para as situações de aeração, no entanto, não foi possível comparar os valores de resistência à transferência de carga devido à sobreposição de processos distintos.

## 5.2.2 Condição com fluxo

### 5.2.2.1 Análise da superfície após imersão

A Figura 81 apresenta o aspecto da superfície de eletrodo de cilindro rotatório antes da imersão e após imersão por 15 dias em água do mar sintética naturalmente aerada, em condição de fluxo. Também é apresentado o aspecto da superfície em condição estática durante 15 dias, a fim de comparação. As imagens foram obtidas por meio de microscopia óptica com aumento de 20X.

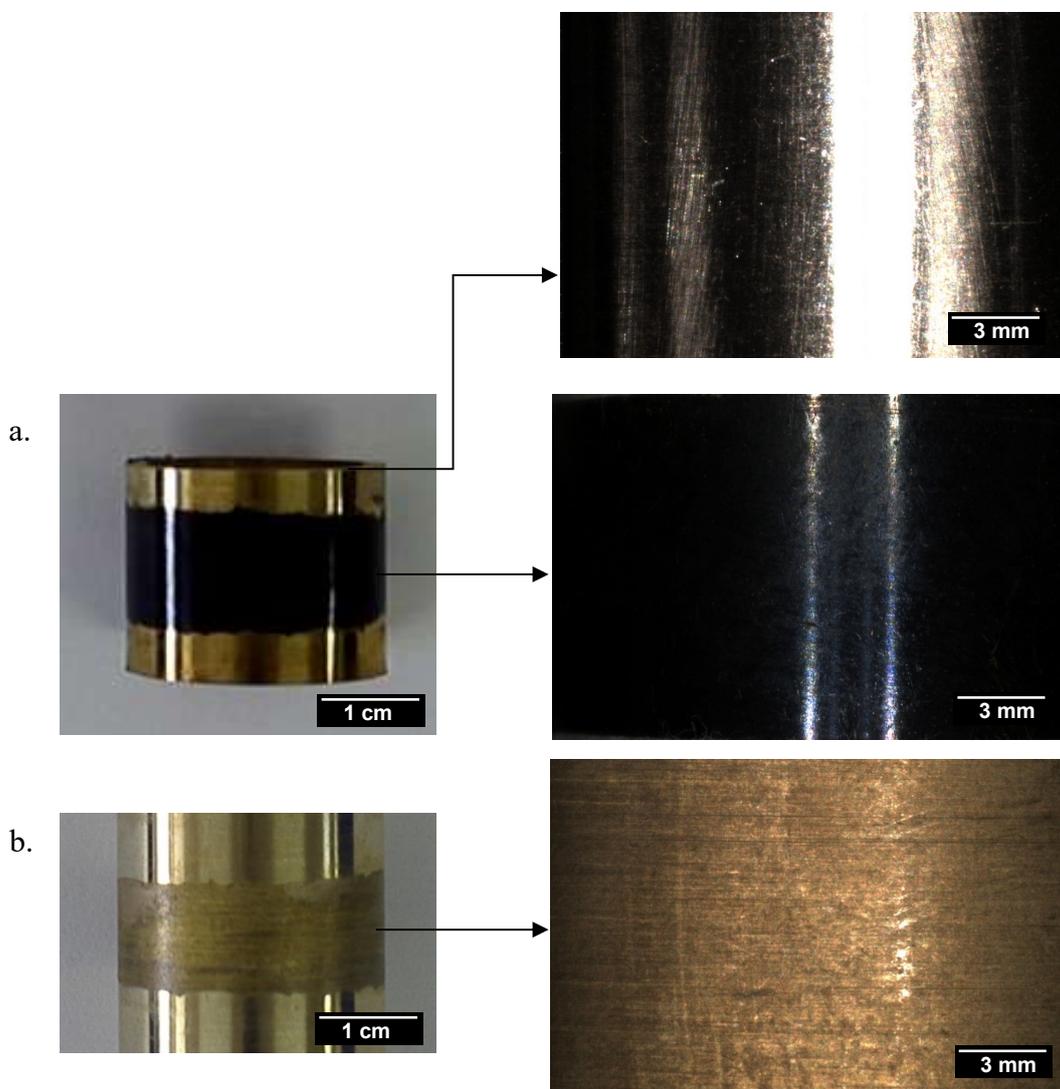


Figura 81. Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga UNS C70600 após imersão durante 15 dias nas seguintes condições: (a) fluxo – aeração natural; e (b) estático - aeração natural

Conforme apresentado na Figura 81, observa-se que o recobrimento da superfície por um produto de corrosão é completo após 15 dias de imersão. Para a condição de fluxo, ocorre a formação de um produto de corrosão de tonalidade marrom escuro. Para a condição estática, o produto de corrosão é de coloração amarelada, semelhante ao observado após 92 dias de imersão, já apresentado anteriormente. A tensão de cisalhamento de  $15 \text{ N/m}^2$ , em um fluxo turbulento, não foi suficiente para causar a remoção parcial ou completa do filme de produto de corrosão.

As micrografias obtidas em MEV com aumento de 500X e 10.000X após imersão durante 15 dias são apresentadas na Figura 82. A composição química elementar obtida em MEV-EDS é mostrada na Tabela 23.

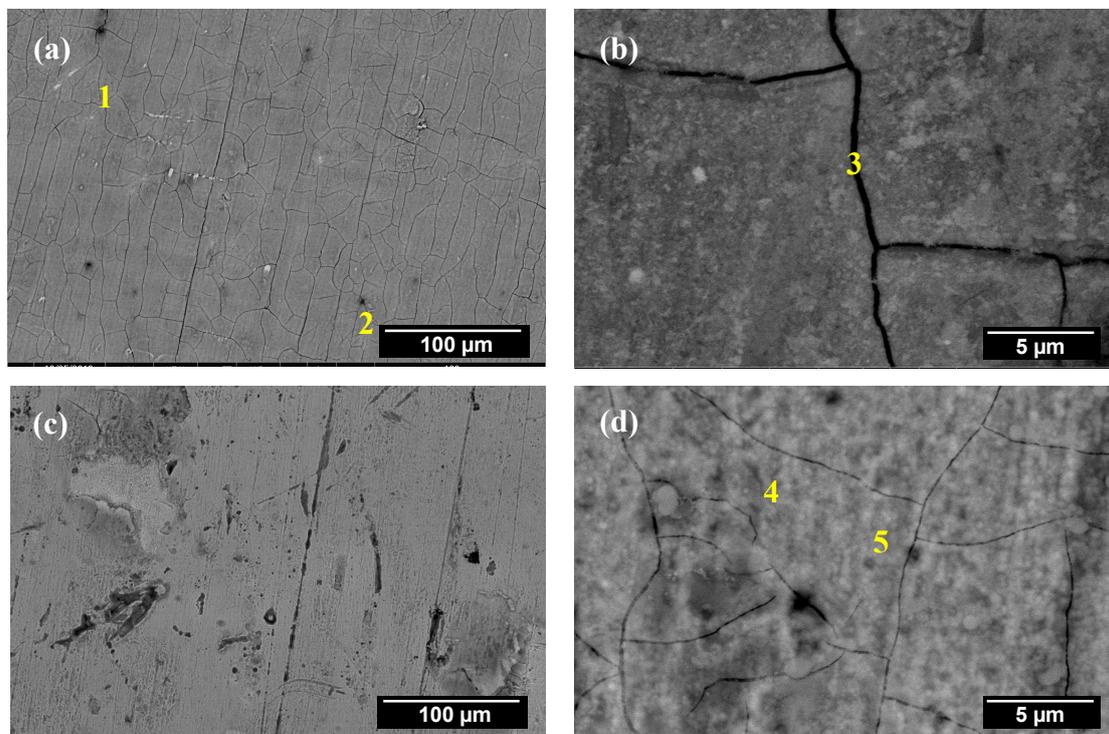


Figura 82. Micrografias obtidas em MEV da liga UNS C70600 após imersão durante 15 dias em água do mar sintética naturalmente aerada, em condição com fluxo turbulento  $T = 15 \text{ N/m}^2$  e em condição estática (c,d), aumento de 500X (a,c) e 10.000X (b,d)

Tabela 23. Composição química obtida por MEV-EDS das regiões indicadas na Figura 82

|   | elemento | O     | Cu    | Ni    | Fe   | Mn    | S     | Si    | Mg    | Cl    | Al    |
|---|----------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | % m/m    | 9,72  | 59,61 | 16,96 | 6,19 | 0,66  | 0,79  | -     | 1,01  | 4,63  | -     |
|   | % erro   | 8,97  | 1,45  | 1,99  | 3,86 | 9,79  | 9,65  | -     | 15,04 | 6,24  | -     |
| 2 | % m/m    | 13,27 | 59,49 | 15,31 | 5,95 | 0,63  | 0,57  | -     | 0,51  | 3,41  | 0,25  |
|   | % erro   | 8,67  | 1,43  | 2,01  | 3,86 | 9,95  | 10,60 | -     | 19,95 | 6,73  | 28,76 |
| 3 | % m/m    | 17,74 | 49,39 | 18,96 | 6,90 | 0,67  | -     | -     | 1,61  | 4,25  | -     |
|   | % erro   | 8,58  | 3,06  | 3,99  | 6,80 | 32,52 | -     | -     | 16,07 | 7,05  | -     |
| 4 | % m/m    | 3,58  | 83,16 | 9,20  | 1,83 | 0,64  | 0,89  | -     | -     | 0,21  | 0,50  |
|   | % erro   | 9,36  | 1,27  | 2,34  | 5,73 | 8,42  | 9,43  | -     | -     | 18,40 | 18,18 |
| 5 | % m/m    | 7,27  | 76,32 | 11,01 | 2,44 | 1,00  | 0,12  | 0,14  | 0,39  | 0,40  | 0,70  |
|   | % erro   | 8,74  | 1,29  | 2,15  | 4,85 | 5,97  | 21,87 | 26,24 | 20,60 | 9,84  | 14,41 |

No que se refere à composição química elementar do produto de corrosão formado em condição de fluxo, foi possível constatar que este apresenta maiores teores de níquel, oxigênio, ferro e cloreto quando comparado com a condição estática. Além disso, verifica-se que o somatório dos elementos Ni-Fe-O-Mg-Cl e as razões Ni/Cu e Fe/Cu são maiores para a condição com fluxo. Antes da imersão, inicialmente as razões Ni/Cu e Fe/Cu eram 0,10 e 0,019 e para a condição com fluxo foram alteradas, respectivamente para: 0,28 e 0,10, no ponto 1 e 0,25 e 0,10, no ponto 2, após 15 dias de imersão.

Segundo diversos autores, o principal efeito do fluxo, a uma tensão de cisalhamento abaixo da crítica, sobre o produto de corrosão é a presença de maiores teores de ferro e níquel, em relação ao substrato. Algumas explicações são propostas:

- segundo BURLEIGH e WALDECK [141], a influência do níquel e do ferro na camada de óxido de cobre está relacionada a uma diminuição da condutividade elétrica do filme preenchendo as imperfeições do filme de produto de corrosão; e
- de acordo com POPPLEWELL [142], o responsável pela redução da taxa de corrosão é a formação de um produto de corrosão de ferro sobre uma camada de óxido de cobre que leva ao aumento da resistência à difusão no produto de corrosão. Segundo o autor, o produto de corrosão rico em ferro ocorre devido à dissolução preferencial do elemento da liga.

### 5.2.2.2 Análise da superfície após imersão e decapagem

A Figura 83 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica com aumento de 20X após imersão na condição de fluxo e estática durante 15 dias, seguida de decapagem. Também é apresentada imagem referente à superfície com acabamento final obtido por lixamento com lixa SiC número 600, que foi decapada.

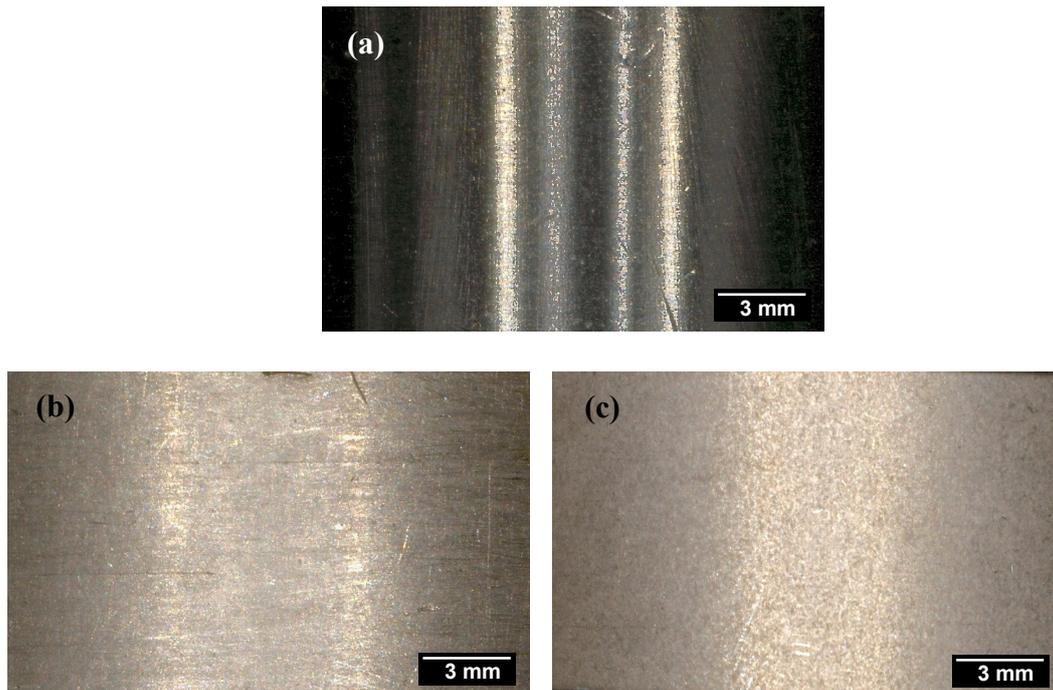
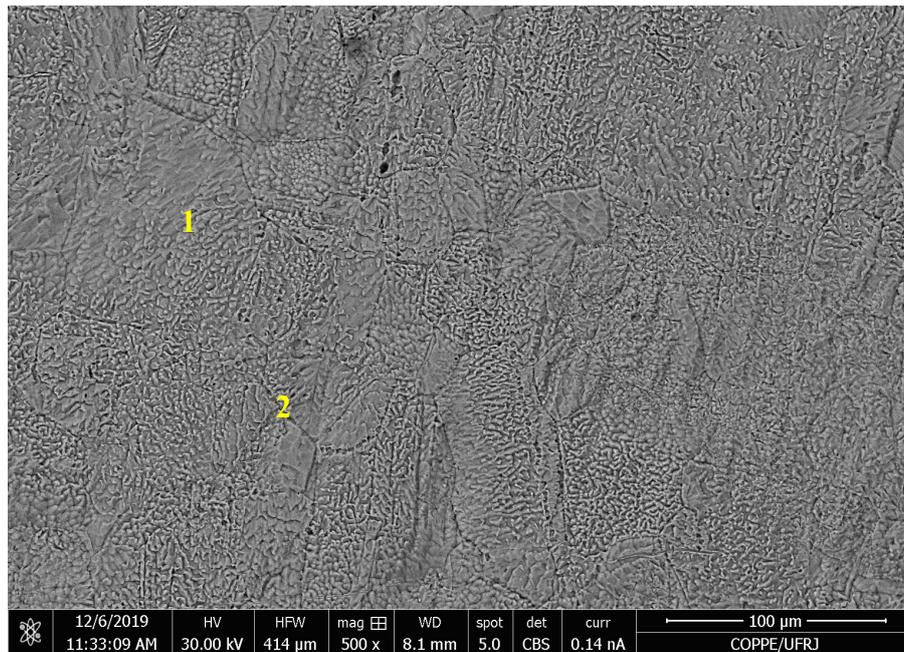


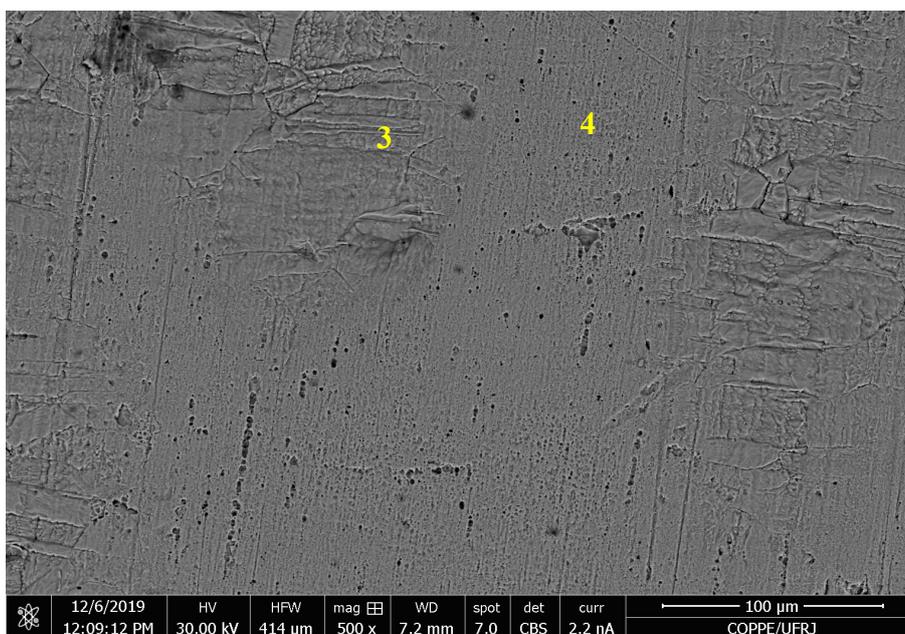
Figura 83. Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga UNS C70600: (a) superfície com acabamento SiC 600 e decapada; e superfícies após imersão durante 15 dias nas condições (b) estática e (c) com fluxo, seguida de decapagem

Conforme mostrado na Figura 83, após a decapagem, ocorre a redução do brilho metálico da superfície. Para os corpos de prova imersos em condição estática, o aspecto da superfície após 15 dias é semelhante ao observado após 92 dias de imersão. Ainda é possível observar marcas de lixamento no corpo de prova na condição estática.

A Figura 84 apresenta as micrografias obtidas em MEV com aumento de 500X após imersão.



(a)



(b)

Figura 84. Micrografias obtidas em MEV da liga UNS C70600 após imersão durante 15 dias em água do mar sintética (a) com fluxo, (b) estática, seguida de decaçagem, aumento de 500X

A Tabela 24 apresenta a análise química elementar obtida por MEV-EDS das regiões indicadas na Figura 84 e a Figura 85 mostra mapeamento elementar da Figura 84 (a).

Tabela 24. Composição química elemental MEV-EDS das regiões indicadas na Figura 84

| (c) | elemento | O     | Cu    | Ni   | Fe   | Mn    | C     | S | Si    | Mg | Cl | Al    |
|-----|----------|-------|-------|------|------|-------|-------|---|-------|----|----|-------|
| 1   | % m/m    | -     | 82,74 | 8,26 | 1,57 | 0,64  | 5,62  | - | 0,36  | -  | -  | 0,80  |
|     | % erro   | -     | 1,27  | 2,51 | 6,34 | 11,68 | 12,03 | - | 22,24 | -  | -  | 17,57 |
| 2   | % m/m    | -     | 82,68 | 9,32 | 1,81 | 0,73  | 4,78  | - | -     | -  | -  | 0,69  |
|     | % erro   | -     | 1,27  | 2,34 | 5,89 | 8,17  | 12,23 | - | -     | -  | -  | 14,99 |
| 3   | % m/m    | -     | 78,78 | 8,72 | 1,70 | 0,57  | 7,03  | - | 0,50  | -  | -  | 2,69  |
|     | % erro   | -     | 1,29  | 2,57 | 6,74 | 13,98 | 12,07 | - | 17,14 | -  | -  | 12,21 |
| 4   | % m/m    | 1,50  | 78,34 | 8,88 | 1,81 | 0,81  | 6,23  | - | 0,39  | -  | -  | 2,03  |
|     | % erro   | 12,01 | 1,30  | 2,5  | 5,82 | 8,26  | 12,11 | - | 22,78 | -  | -  | 12,73 |

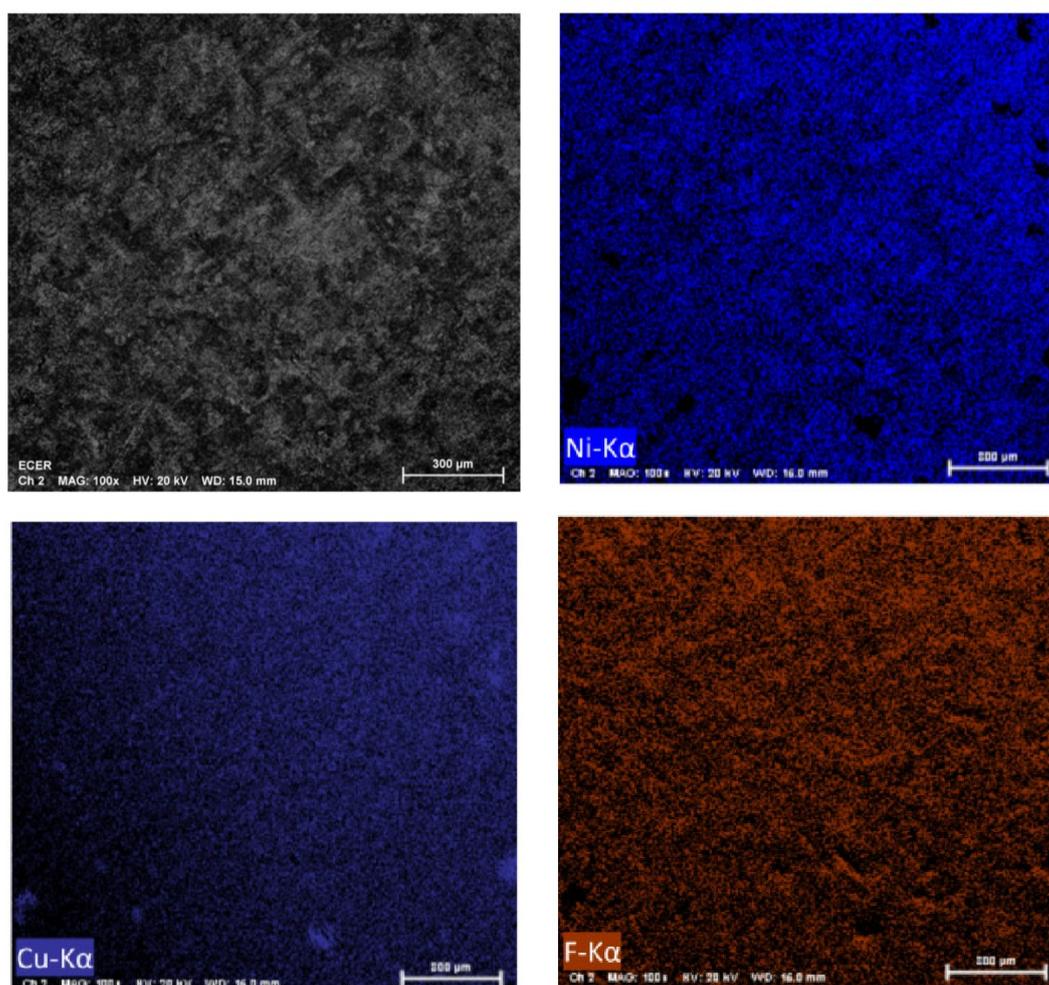


Figura 85. Mapeamento da composição química elemental obtida por MEV-EDS da liga UNS C70600 após 15 dias de imersão em água do mar naturalmente aerada, velocidade de rotação do eletrodo de cilindro rotatório de 1745 rpm

A análise química elemental do filme do produto de corrosão formado após imersão em condição de fluxo (Figura 82) obtida por MEV-EDS indicou maiores teores de níquel e ferro. Por meio dessa técnica, verificou-se também que após a decapagem

(Figura 85) houve uma redução mais significativa desses elementos da liga em regiões localizadas.

Utilizando-se o critério de classificação da morfologia por meio de microscopia óptica com aumento de 20X, a morfologia da corrosão seria identificada como corrosão uniforme para as duas condições, após período de imersão de 15 dias. No entanto, por meio de uma análise com um aumento de 500X em MEV, a morfologia da corrosão da condição com fluxo foi identificada como corrosão intergranular. O tamanho de grão médio do material é de 47,50  $\mu\text{m}$ , coerente com as dimensões dos grãos revelados na Figura 84 (a). A corrosão intergranular é explicada pela natureza mais reativa dos limites de grãos devido a diferenças em sua composição química daquela dos grãos, que dão origem a um par galvânico com um anodo muito pequeno acoplado a um catodo de área muito maior [47].

A caracterização da liga UNS C70600 mostrou microestrutura homogênea de grãos  $\alpha$ , no entanto, KEAR [79] esclarece que muitas vezes fases ricas em ferro formam partículas bastante reduzidas em tamanho, de difícil detecção por técnicas metalográficas.

Para uma situação de fluxo turbulento em eletrodo de cilindro rotatório, em uma tensão de cisalhamento que representa 50% daquela utilizada no presente estudo, DROLENGA *et al.* [60] também observaram corrosão intergranular da liga CuNi 90/10. A oxidação do elemento ferro ocorreu preferencialmente nos contornos de grão.

A morfologia da superfície após imersão em água do mar naturalmente aerada nas condições de fluxo e estática obtida por microscopia confocal é apresentada na Figura 86 e na Figura 87, respectivamente. Também é apresentada na Figura 88 a morfologia da superfície de corpo de prova não imerso e decaído.

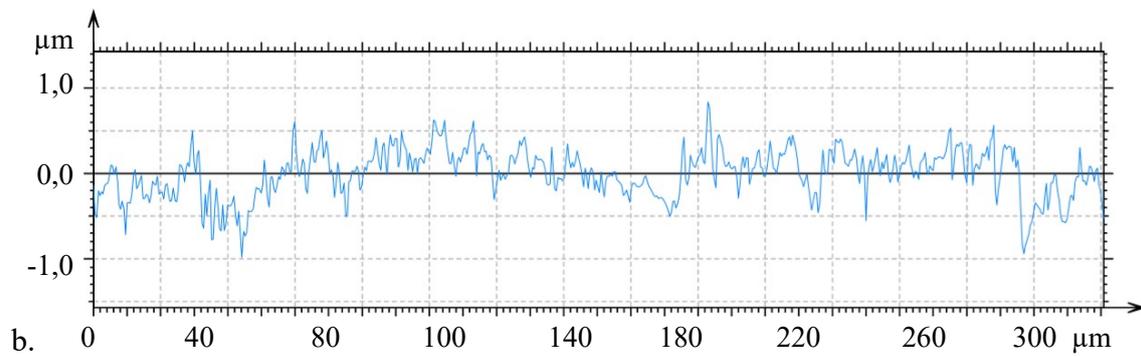
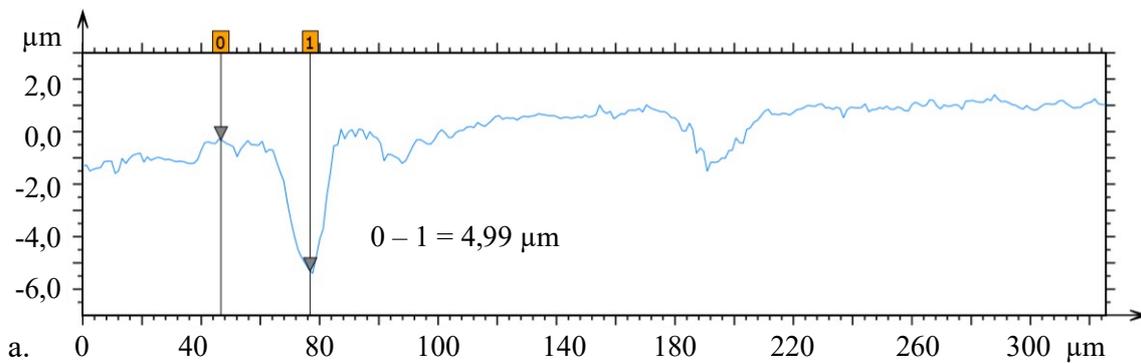
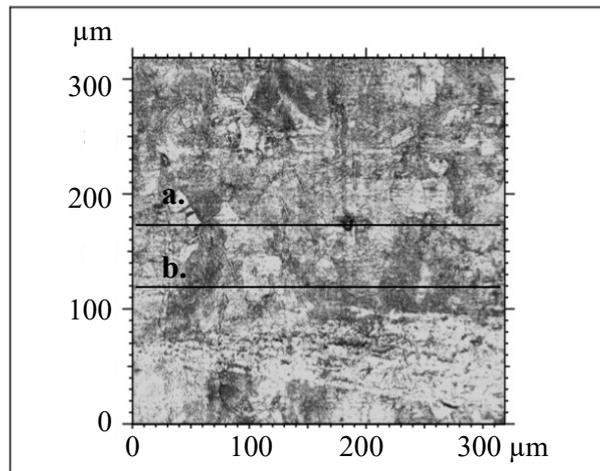


Figura 86. Morfologia da superfície obtida por microscopia confocal com aumento de 800X após imersão durante 15 dias em água do mar naturalmente aerada, eletrodo de cilindro rotatório com velocidade de rotação de 1745 rpm

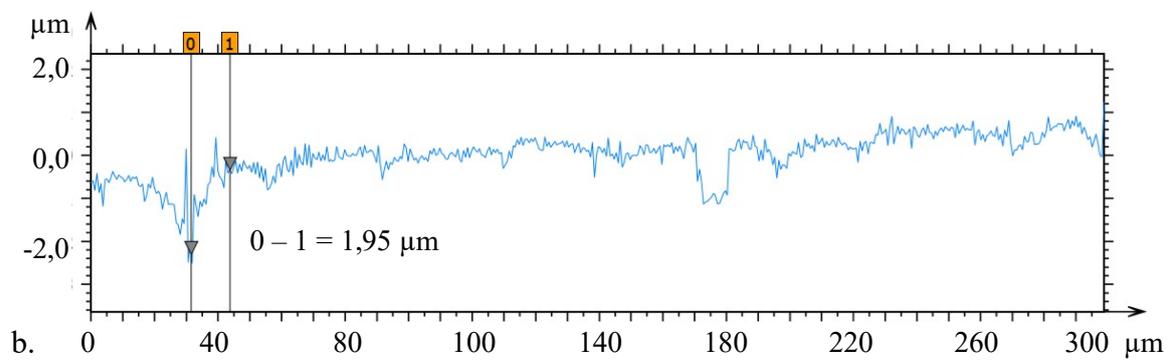
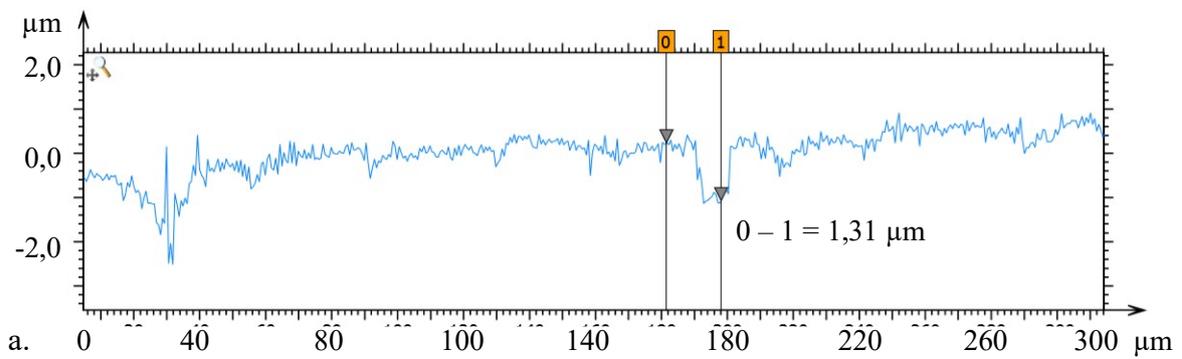
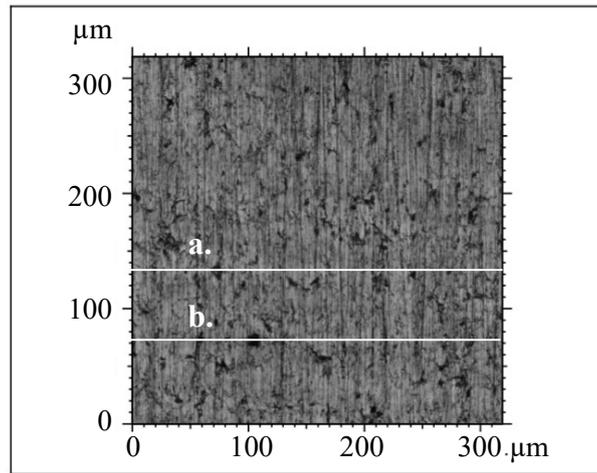


Figura 87. Morfologia da superfície obtida por microscopia confocal com aumento de 800X após imersão durante 15 dias em água do mar naturalmente aerada, na condição estática

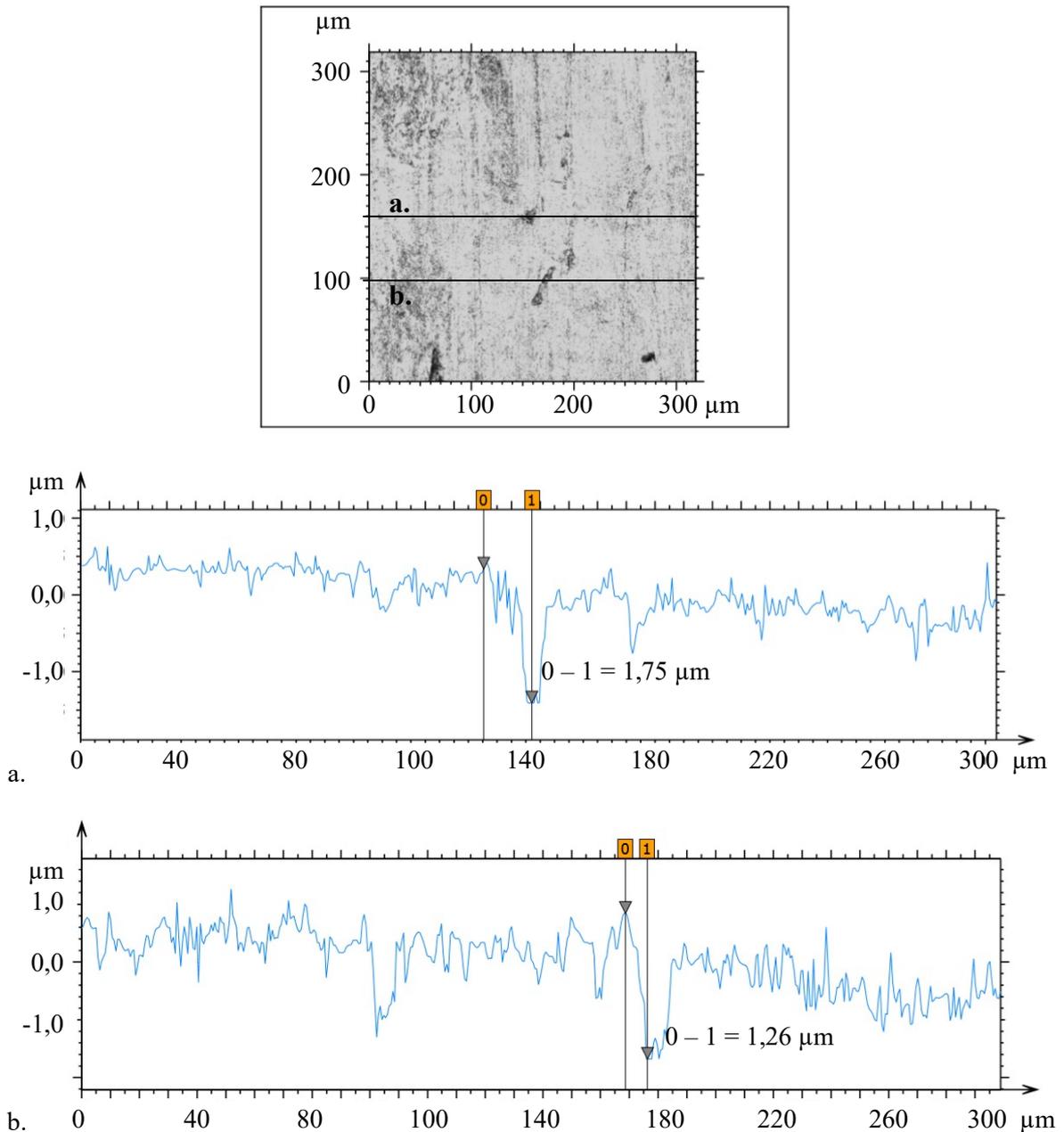


Figura 88. Morfologia da superfície obtida por microscopia confocal com aumento de 800X da condição inicial da superfície, após decapagem

Para a condição de fluxo, observa-se na Figura 86 a presença de defeitos de profundidade maior que as encontradas na superfície do corpo de prova de controle (Figura 87) e da condição estática (Figura 88). Sugere-se que essas regiões podem estar associadas a uma concentração maior dos elementos de liga que foram removidos preferencialmente, conforme mostrado no mapa de distribuição da composição química elementar apresentado na Figura 85.

### 5.2.2.3 Ensaios eletroquímicos

#### 5.2.2.3-I Potencial de circuito aberto

A Figura 89 mostra o potencial de circuito aberto da liga UNS C70600 em água do mar naturalmente aerada em condição de fluxo e estática. Também são apresentados os valores para a imersão do material em água do mar com aeração forçada, na condição estática.

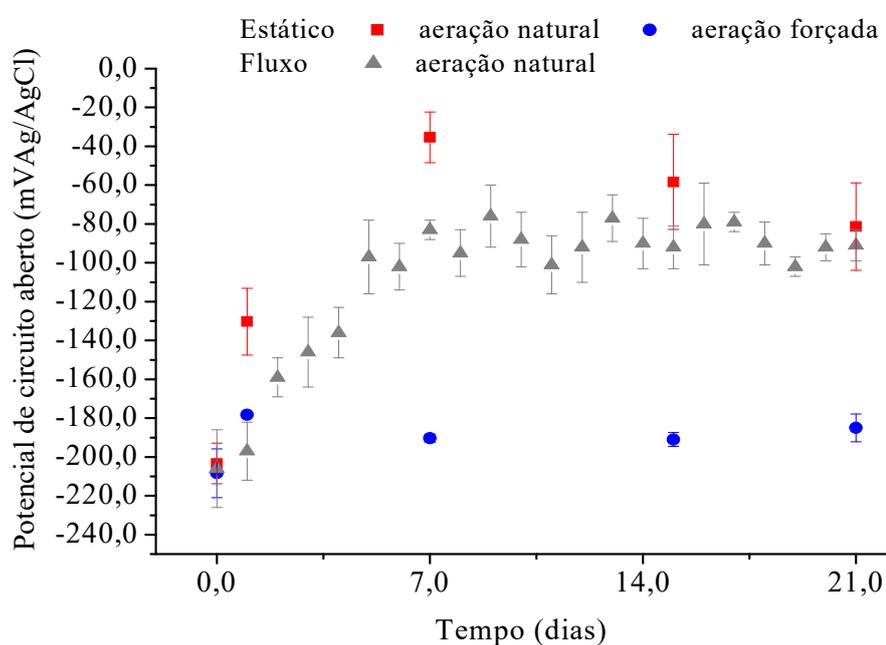


Figura 89. Potencial de circuito aberto do material UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada na condição de fluxo em ECR a 1745 rpm e na condição estática, com aeração natural e com aeração forçada

Conforme apresentado na Figura 89, inicialmente o potencial de circuito aberto para as condições estática e com fluxo apresenta um mesmo valor em torno de  $-210 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Ao longo dos 7 primeiros dias de imersão, para a condição com fluxo ocorre o aumento do potencial de circuito aberto para  $-80 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e oscila até o término do período de avaliação em torno desse valor. A partir de 1 dia de imersão: os potenciais de circuito aberto para a condição de fluxo são mais baixos, em torno de  $60 \text{ mV}$ , em relação à condição estática com aeração natural; e os resultados do potencial

de circuito aberto para a condição de fluxo com aeração natural são mais altos, em torno de 100 mV, em relação à situação de aeração forçada sem fluxo.

Assim como o observado na condição estática de água do mar sintética naturalmente aerada, ao posicionar os valores de potenciais de circuito aberto para a condição com fluxo nos diagramas E-pH apresentados no anexo D, verificou-se que os valores passam no domínio de formação dos compostos  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{FeO(OH)}$ .

### 5.2.2.3-II Resistência à polarização linear

A Figura 90 mostra os resultados de resistência a polarização linear da liga UNS C70600 em água do mar naturalmente aerada em condição de fluxo e estática. Também são apresentados os valores para a imersão do material em água do mar com aeração forçada, na condição estática.

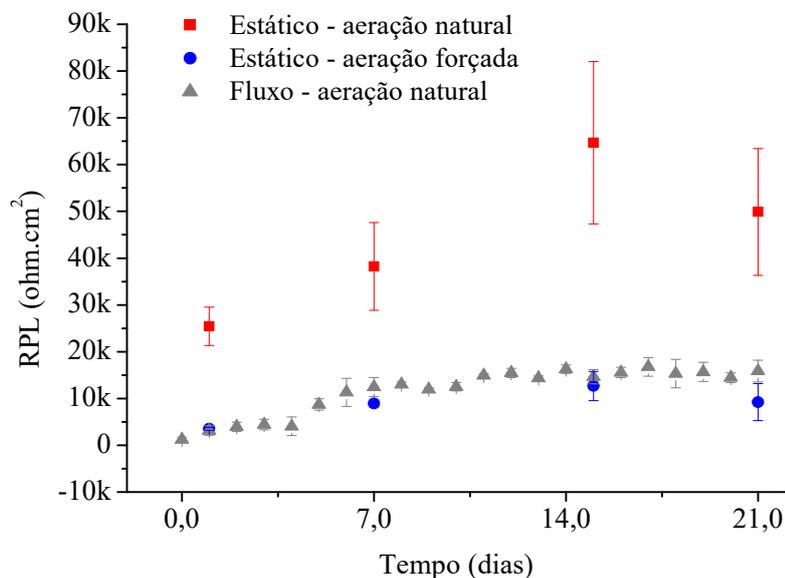


Figura 90. Resistência à polarização linear do material UNS C70600 na condição de fluxo em eletrodo de cilindro rotatório a 1745 rpm em água do mar sintética naturalmente aerada e na condição estática, em água do mar sintética naturalmente aerada e com aeração forçada

Pode-se notar na Figura 90, em condição de fluxo, que os resultados da resistência à polarização linear são mais baixos quando comparados com a condição

estática sob o regime de aeração natural. Inicialmente são de  $1,2 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , aumentam até valores de  $14,9 \cdot 10^3 \pm 0,3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , após 7 dias, e estabilizam em torno de um valor de  $15,8 \cdot 10^3 \pm 2,3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , até o término do período de avaliação.

O comportamento da resistência à polarização linear para a condição de fluxo com aeração natural é muito semelhante àquele da condição estática com aeração forçada durante todo o período avaliado.

O aumento do potencial de circuito aberto associado à dissolução dos elementos de liga Ni e Fe do material CuNi 90/10, conforme explicado por DROLENGA *et al.* [60] e EFIRD [41], é coerente com os resultados observados na análise da superfície e pode ser utilizado para justificar o obtido no presente estudo.

DROLENGA *et al.* [60] observaram o aumento do potencial de circuito aberto da liga CuNi 90/10 em água do mar natural *in situ* somente após 25 dias de imersão, inicialmente o potencial de circuito aberto foi de  $-195 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e atingiu  $-35 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , após 29 dias, mantendo-se em valores em torno de  $-55 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , até o término do período de avaliação de 38 dias. A resistência à polarização linear acompanhou o aumento do potencial, variando inicialmente de  $1,6 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $2,5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , após 7 dias, e para  $2,8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , após 15 dias, até  $2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ao fim do monitoramento. O aumento do potencial de circuito aberto ocorreu após um intervalo de tempo maior que o observado no presente estudo, sendo que quando do aumento do potencial de circuito aberto os resultados de resistência à polarização linear foram da mesma ordem de grandeza. A tensão de cisalhamento, em fluxo turbulento, dos ensaios realizados pelos autores representou 55% daquela referente ao presente trabalho, o que poderia explicar um aumento do potencial de circuito aberto e resistência à polarização linear mais tardio em relação ao mostrado na Figura 89 e na Figura 90. Os autores identificaram que para diversos corpos de prova da liga CuNi 90/10, o aumento do potencial de circuito aberto somente ocorreu nos casos onde houve dissolução preferencial dos precipitados de ferro descontínuos no contorno de grão mostrado por meio de microscopia eletrônica de varredura. Ao passo que, em ligas homogêneas foi observada a manutenção do potencial de circuito aberto próximo de  $-195 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  ao longo de 38 dias. Foram avaliados 12 corpos de prova com teor de ferro de 1,36% m/m, próximo ao teor de 1,39% de ferro constante na liga no presente estudo, sendo que 7 apresentaram reversão do potencial. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições para todos os corpos de prova.

Conforme apresentado anteriormente, para uma condição estática de aeração, EFIRD [85] mostrou que um aumento de potencial para valores mais positivos que  $-158 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  está relacionado à oxidação de níquel e redeposição de cobre. O mesmo autor, em outro trabalho [143], também avaliou a liga CuNi 90/10 com teores de ferro de 0 a 2% m/m em condição de fluxo de água do mar natural *in situ* (velocidade de 0,5 m/s e diâmetro da tubulação não informado). Foi monitorado um aumento do potencial de circuito aberto de  $-205$  a  $-175 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  ao longo de 60 dias e redução da taxa de corrosão até alcançar  $5 \mu\text{m}/\text{ano}$ , após 2 anos. A proporção de níquel e ferro identificada no produto de corrosão foi muito superior à presente na liga, assim como o observado no presente estudo. No entanto, no trabalho realizado por EFIRD [143], não foi realizada análise química da superfície após remoção do produto de corrosão.

Segundo alguns autores [13], [60], a oxidação preferencial do ferro que ocorre em uma condição de fluxo de modo mais acentuado que em condição estática teria um efeito benéfico na qualidade do filme de produto de corrosão formado e apresentaria maior resistência à remoção do filme. Desta forma, apesar de ocorrer a remoção do ferro da liga, isto não parece ser uma preocupação para o material em condição de fluxo quando é observada corrosão uniforme. Passa a ser uma preocupação quando um potencial limite denominado de potencial de quebra do filme é ultrapassado, que não estaria relacionado a um valor elevado de tensão de cisalhamento, e representaria um potencial no qual ocorre a alteração na natureza eletroquímica do filme do produto de corrosão formado.

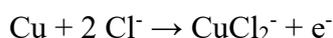
SYRETT *et al.* [144] avaliaram por meio de voltametria cíclica valores limites de potenciais denominados potenciais de quebra do filme para a liga CuNi 90/10. Nesses valores de potenciais, os autores verificaram que ocorria o aumento brusco da densidade de corrente, associada à perda da estabilidade eletroquímica do filme do produto de corrosão e formação de compostos solúveis. Também foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto ao longo de 10 dias e medida da taxa de corrosão por ensaio de perda de massa e resistência à polarização linear. Para as velocidades nas quais era observado que o potencial de circuito aberto ultrapassava o potencial de quebra, maiores taxas de corrosão foram medidas. Em condição de fluxo, para tensões de cisalhamento imediatamente superior e inferior ao valor utilizado no presente trabalho, os valores dos potenciais de quebra foram de  $-95 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , para  $12,432 \text{ N}/\text{m}^2$ , e  $-335 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para  $25,793 \text{ N}/\text{m}^2$ . Desta forma, no presente trabalho, a partir de um valor de potencial de quebra de  $-141 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , obtido a partir da

interpolação dos resultados de SYRETT *et al.* [144], para a tensão de cisalhamento de 15 N/m<sup>2</sup>, é possível que tenha ocorrido a perda da estabilidade eletroquímica e não mecânica do produto de corrosão superficial. Refletindo em maiores taxas de corrosão e ataque localizado, conforme documentado por SYRETT *et al.* [144]. Os autores realizaram a caracterização da superfície por meio de microscopia óptica (aumento não informado).

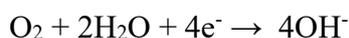
Os resultados de potencial de circuito aberto e de resistência à polarização mais baixos para a condição de fluxo quando comparados com a condição estática, sob o mesmo regime de aeração, sugerem que a condição do fluxo gera uma despolarização anódica. A influência de um mecanismo catódico não pode ser descartado.

Por outro lado, segundo MANSFELD *et al.* [42] o potencial de circuito aberto para a liga CuNi 90/10 em água do mar artificial com aeração natural é independente do transporte de massa em valores de tensão de cisalhamento abaixo da tensão de cisalhamento crítica, ao longo de 77 dias de monitoramento. O potencial de circuito aberto medido foi em torno de -184 mV<sub>SCE</sub>.

Alguns autores [79] verificaram que para a liga CuNi 90/10 em água do mar sob regime de fluxo turbulento são observados potenciais de circuito aberto mais baixos para maiores velocidades de rotação do eletrodo de cilindro rotatório. As maiores taxas de corrosão para maiores velocidades de rotação do eletrodo de cilindro rotatório são observadas em função do controle por transporte de massa tanto das reações anódicas quanto catódicas. O aumento no transporte de Cl<sup>-</sup> para a superfície ou o transporte de CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> da superfície acelera a reação anódica:



Enquanto o aumento do transporte de oxigênio acelera a reação catódica:



O comportamento da resistência à polarização linear para a situação de fluxo é muito semelhante ao observado para a situação estática com aeração forçada, o que poderia sugerir que os valores mais baixos em relação à condição estática com aeração natural poderiam estar associados a uma maior aeração da superfície. No entanto, se o maior aporte de oxigênio justificasse o comportamento do material, também seriam

esperados valores de potencial de circuito aberto próximos da condição de aeração forçada, o que não ocorreu.

A tensão de cisalhamento de  $15 \text{ N/m}^2$  representa 35% da tensão necessária para promover a remoção do filme formado na superfície do material. Por meio da análise da superfície apresentada na Figura 81, comprovou-se também a integridade do filme formado na superfície na condição de fluxo avaliada. Desta forma, poderia-se descartar a justificativa de se observar uma resistência à polarização linear mais baixa em uma condição de fluxo, em relação a uma situação estática com aeração natural, devido à remoção do filme superficial.

Segundo SYRETT *et al.* [144], o maior aporte de oxigênio em uma condição de fluxo em tensão de cisalhamento inferior à crítica e potencial de circuito aberto inferior ao pontencial de quebra teria dois efeitos principais:

- aumentaria a perfeição do filme  $\text{Cu}_2\text{O}$  levando a baixas taxas de corrosão; e
- resultaria em um aumento do potencial de circuito aberto e na oxidação mais rápida do  $\text{Cu}_2\text{O}$  a atacamita  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , segundo a reação:



Sendo que o efeito benéfico da maior perfeição do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  seria superior ao efeito deletério da oxidação à  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . A partir da análise da superfície mostrada, comprovou-se que a situação de fluxo aumenta a perfeição do filme, no entanto, o potencial de circuito aberto monitorado no presente estudo estaria acima do potencial de quebra. Assim, é possível que não sejam medidas baixas taxas de corrosão.

Segundo MANSFELD *et al.* [42] e DROLENGA *et al.* [60], além do efeito do aporte de oxigênio à superfície do material, a difusão de cloreto é um fator importante que ocorre em uma situação de fluxo. Mas que para a condição de fluxo, o produto de corrosão enriquecido em ferro, também constatado no presente estudo conforme apresentado na Tabela 23, seria o que forneceria uma resistência à erosão ao filme de produto de corrosão formado.

### 5.2.2.3-III Curvas de polarização

A Figura 91 apresenta as curvas de polarização após 1 e 15 dias de imersão na condição de fluxo em água do mar naturalmente aerada.

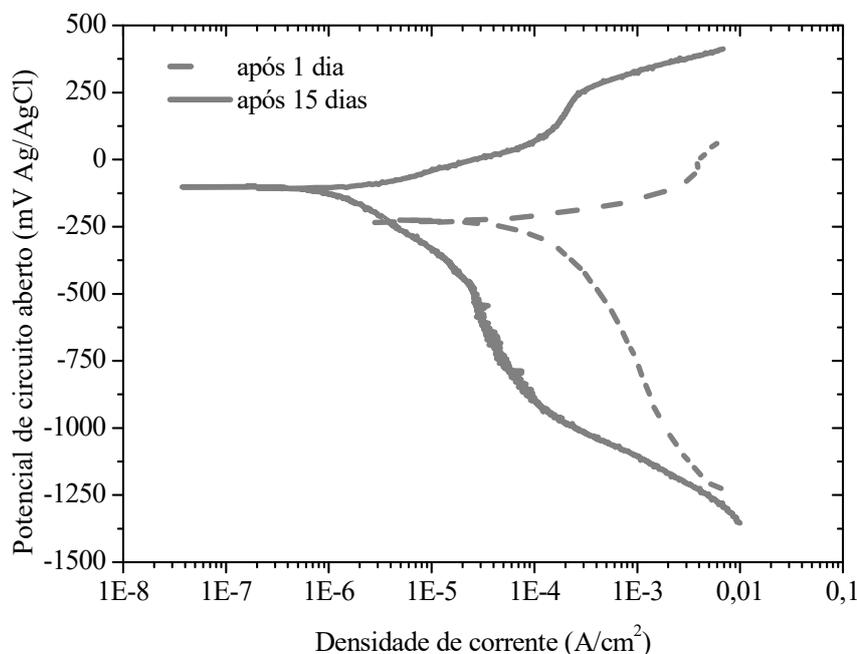


Figura 91. Curva de polarização da liga UNS C70600 na condição de fluxo em eletrodo de cilindro rotatório a 1745 rpm em água do mar naturalmente aerada após 1 e 15 dias de imersão

Verificou-se para os dois períodos de imersão comportamento de dissolução ativa do material. Para uma condição de fluxo turbulento em ECR, os seguintes autores obtiveram resultado semelhante, nas seguintes condições:

- KEAR [79], após 12 minutos de imersão em água do mar sintética, com uma tensão de cisalhamento em ECR de  $5,6 \text{ N/m}^2$ ; e
- MANSFELD *et al.* [42], em água do mar sintética naturalmente aerada após 65 dias de imersão, em diferentes tensões de cisalhamento em ECR no intervalo entre  $4,44 \cdot 10^{-2}$  e  $4,95 \text{ N/m}^2$ .

Na Figura 91, verifica-se que o aumento do potencial de circuito aberto é acompanhado da redução da densidade de corrente de corrosão (obtida por método de Tafel) para o período mais prolongado de imersão. A taxa de corrosão calculada por método de Tafel a partir da extrapolação até o eixo do potencial de circuito aberto da reta de Tafel do ramo anódico foi de  $949,87 \pm 13 \mu\text{m/ano}$ , após 1 dia e de

$69,97 \pm 5 \mu\text{m/ano}$ , após 15 dias de imersão. No ramo anódico, verifica-se que ocorreu o aumento do  $\beta_a$  de 0,084 para 0,109 V/década de densidade de corrente. No ramo catódico, para o período mais prolongado de imersão ocorreu a redução da densidade de corrente limitante de redução do oxigênio.

A Figura 92 compara as curvas de polarização na condição de fluxo e estática em água do mar sintética naturalmente aerada com a condição de aeração forçada estática, após 15 dias de imersão. Verifica-se no ramo catódico que a densidade de corrente associada à redução do oxigênio é superior para a condição de fluxo que para as demais condições. Ao se comparar as densidades de corrente de corrosão (obtidas por Tafel) das diferentes condições, verifica-se maiores taxas de corrosão para a situação de fluxo.

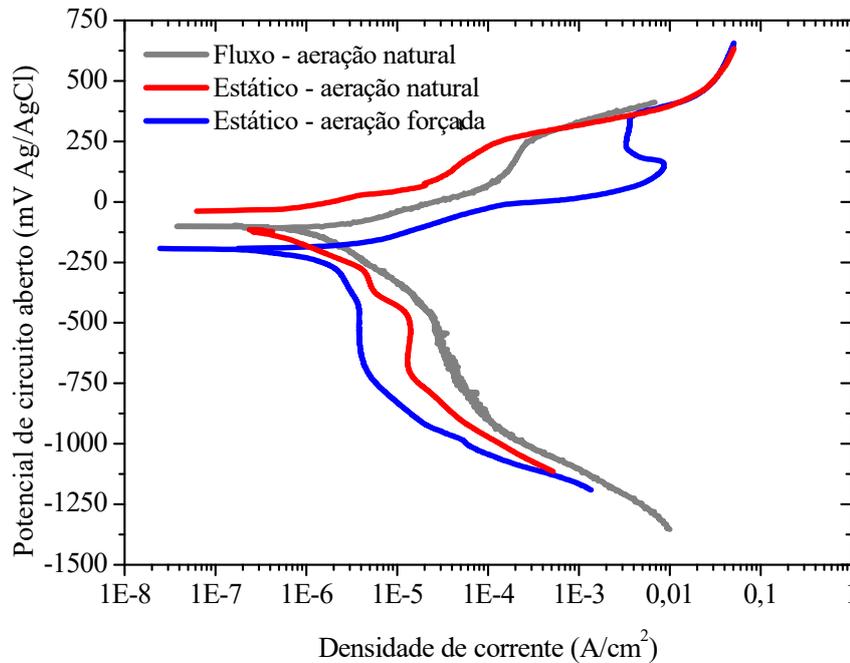


Figura 92. Curva de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética após 15 dias de imersão na condição com fluxo turbulento em ECR a 1745 rpm, sob regime de aeração natural, e na condição estática, sob regime de aeração natural e forçada

Apesar de ter sido observada uma atenuação mais importante da taxa de corrosão ao longo de 15 dias para a condição com fluxo – aeração natural, a análise da superfície revelou corrosão intergranular e resultados de potencial de circuito aberto superiores a um potencial crítico. Conclui-se então, que uma tensão de cisalhamento de

15 N/m<sup>2</sup> com aeração natural não representa uma condição ideal de operação para o material, nas condições de superfície utilizadas no presente trabalho. Cabe ressaltar que o material em estudo UNS C70600 foi considerado em conformidade com as normas de fornecimento.

A Figura 93 apresenta a composição dos resultados da taxa de corrosão obtida por método de Tafel após 15 dias de imersão neste trabalho em comparação com os resultados obtidos por outros autores, de acordo com as tensões de cisalhamento de cada estudo em condição de fluxo turbulento. Como existe a influência de um processo de difusão, visualizado no ramo anódico da curva de polarização, as taxas de corrosão por método de Stern-Geary não foram calculadas.

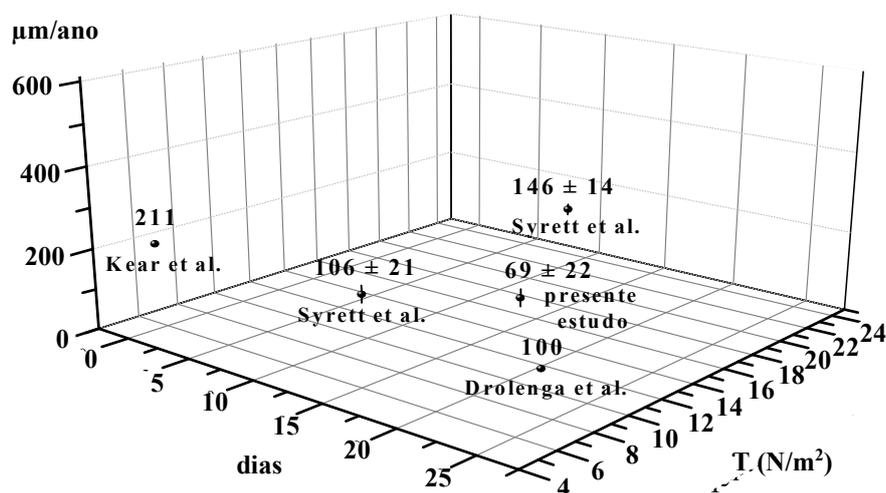


Figura 93. Comparação entre a taxa de corrosão obtidas neste trabalho e na literatura de acordo com os diferentes períodos de imersão e tensões de cisalhamento na liga CuNi 90/10 em água do mar em condição de fluxo turbulento

As taxas de corrosão variam em função do período de exposição em água do mar e da tensão de cisalhamento. Em geral, são mais baixas para maiores tempos de exposição e para menores tensões de cisalhamento. Os resultados obtidos pelos demais autores foi por meio da técnica de resistência à polarização linear. Segundo MANSFELD *et al.* [42], para a liga CuNi 90/10 em fluxo turbulento em eletrodo de cilindro rotatório, a taxa de corrosão obtida por resistência à polarização linear após 2 horas é proporcional à velocidade de rotação  $\omega^{0,7}$ . Expressando-se a velocidade de

rotação em função da tensão de cisalhamento e do raio do eletrodo de cilindro rotatório tem-se uma taxa de corrosão proporcional a  $T_{RCE}^{0,4} t^{0,25}$ , no entanto esta relação se limitaria para um período de imersão de 2 horas. Para uma condição estática, o decréscimo da taxa de corrosão medido por resistência à polarização linear é inversamente proporcional ao tempo de imersão (t)  $t^{-0,79}$ . No entanto, não foram identificados na literatura consultada modelos de taxa de corrosão da liga CuNi em água do mar que considerem as variáveis tempo e tensão de cisalhamento.

Para o período de imersão de 15 dias, conforme mostrado na Figura 93, a taxa de corrosão de  $69 \pm 22 \mu\text{m/ano}$  foi mais baixa quando comparada com os resultados obtidos por SYRETT *et al.* [144] e KEAR *et al.* [79] para um tempo de imersão menor tanto para tensão de cisalhamento superior e inferior a  $15 \text{ N/m}^2$  em água do mar sintética. Os resultados no presente estudo também foram mais baixos quando comparado ao obtido por DROLENGA *et al.* [60], para tempo de imersão superior a 15 dias e tensão de cisalhamento de  $8,25 \text{ N/m}^2$  em água do mar natural, inferior à utilizada no presente trabalho.

A forma de corrosão reportada pelos autores para os resultados apresentados foi corrosão uniforme. Desta forma, apesar das taxas de corrosão instantâneas encontradas no presente estudo serem coerentes com os valores constantes na literatura, não é esperado que o material apresente corrosão intergranular e assim, a condição de fluxo avaliada com aeração natural não foi benéfica na resistência à corrosão do material.

### 5.2.2.3-IV Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 94 compara os resultados da condição com fluxo com a condição estática após imersão durante o período de 1 e 15 dias de imersão.

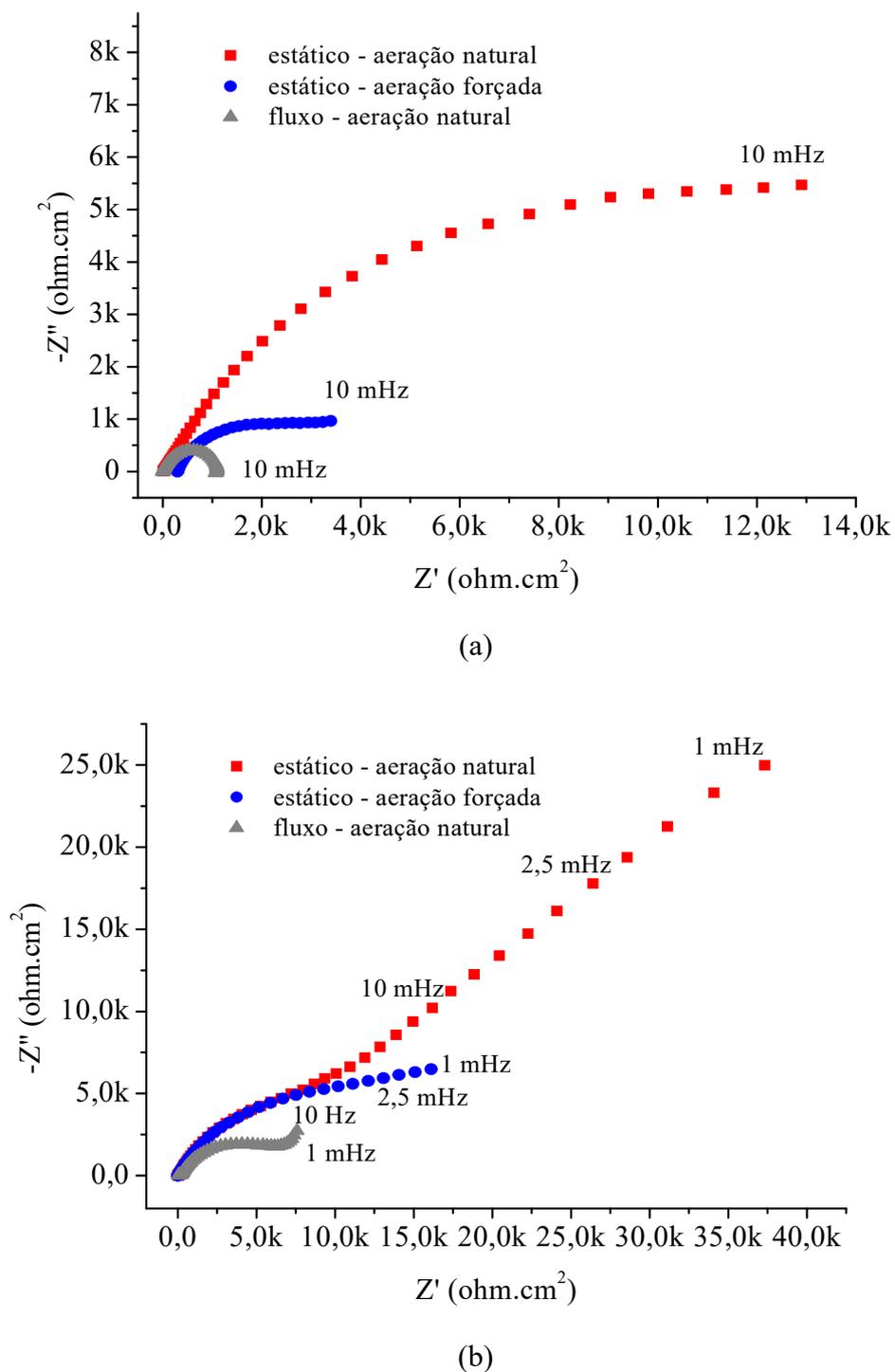


Figura 94. Comparação entre os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica após 1 (a) e 15 (b) dias de imersão nas condições de fluxo e estática

A partir da Figura 94, para a condição com fluxo, é possível observar que:

i. após 1 dia de imersão:

- para a condição com fluxo, houve a formação de um único arco capacitivo associado a uma constante de tempo na faixa de frequências de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz. O material está sob a influência do transporte de carga. A resistência à polarização obtida foi de  $1,2 \cdot 10^3$  ohm.cm<sup>2</sup>.

ii. após 15 dias de imersão:

- É possível visualizar um arco capacitivo na faixa de frequências de  $10^5$  a  $2,5 \cdot 10^{-2}$  Hz e, a partir de 25 mHz até 1 mHz, comportamento linear/ou sobreposição de um segundo arco capacitivo. Nesta última região do diagrama, ocorre o aumento do módulo da impedância com o decréscimo da frequência e o ângulo de fase varia de 20° a 25° e sugere a ocorrência de um processo de difusão; e

- em relação ao período de 1 dia de imersão, observou-se o aumento dos valores de impedância medidos na faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz, mantendo-se a resposta capacitiva.

GAVGALI *et al.* [145] ao comparar a condição estática naturalmente aerada em água do mar sintética e em fluxo, obtiveram um resultado semelhante ao observado no presente estudo. Os autores utilizaram eletrodo de cilindro rotatório com tensão de cisalhamento de 12,2 N/m<sup>2</sup>, após 8 horas de imersão. Foi observado o aumento do semicírculo de impedância tanto para a condição estática quanto com fluxo que foi atribuído a um aumento na resistência à corrosão do material devido à formação de um filme de produto de corrosão. Em condição estática, os valores de impedância foram mais altos, da mesma forma que o observado no presente estudo e foram atribuídos a um processo de difusão. A faixa de frequências avaliadas pelos autores foi de 0,1 mHz a 20 kHz com uma perturbação sinusoidal de 10mV em torno do potencial de circuito aberto.

A formação de um segundo arco foi atribuído por MA *et al.* [13] à natureza duplex do produto de corrosão da liga CuNi 90/10 em água do mar natural. A tensão de cisalhamento representou 0,33% da tensão de cisalhamento crítica e o período de ensaio foi de 30 dias. Conforme mostrado na Figura 94 (b), como não ocorreu o fechamento do arco para as frequências avaliadas, não se pode avaliar que condição levou à formação de um filme mais protetor de produto de corrosão por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos para a condição de fluxo devem ser

interpretados com cautela pois ocorreu corrosão localizada. Assim, trata-se de uma interface complexa onde algumas áreas corroem preferencialmente.

A partir dos resultados eletroquímicos apresentados e discutidos ao longo do item 5.2.2.3, para a liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada em condição de fluxo turbulento com tensão de cisalhamento de  $15 \text{ N/m}^2$ , é possível concluir que:

- o aumento do potencial de circuito aberto de 130 mV, em 15 dias de imersão, foi maléfico à resistência à corrosão do material;
- a liga apresentou comportamento de dissolução ativa após 1 e 15 dias de imersão;
- ocorreu a atenuação significativa da taxa de corrosão ao longo de 15 dias de imersão, no entanto, não representou uma condição de proteção do material pois ocorreu corrosão intergranular; e
- a introdução de um fluxo turbulento, que também representa um maior aporte de oxigênio à superfície do material, não foi suficiente para evitar o aumento do potencial de circuito aberto e a ocorrência de corrosão localizada.

### 5.3 Materiais UNS S31254 e UNS S31603

#### 5.3.1 Caracterização da superfície após imersão e decapagem

A Figura 85 apresenta o aspecto da superfície após imersão dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar naturalmente aerada durante 160 dias, seguida de decapagem segundo a ASTM G1-03 – método C.7.1 [27]. As imagens foram obtidas por microscopia óptica com aumento de 20X. A análise da superfície foi realizada em um total de 12 corpos de prova eletroquímicos, 6 de cada material.

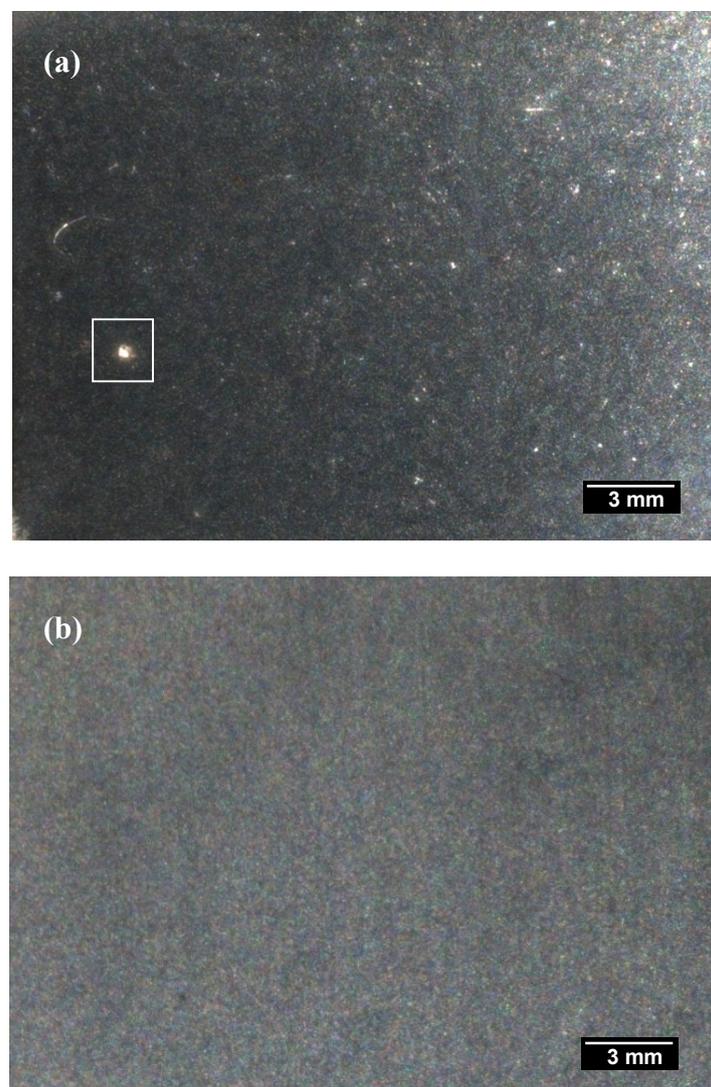


Figura 95. Microscopia óptica dos materiais UNS S31254 (a) e UNS S31603 (b), após imersão em água do mar sintética naturalmente aerada durante 160 dias, seguida de decapagem

Utilizando o aumento de 20X, conforme indicado na Figura 95 (a), é possível observar corrosão localizada sob a forma de pites para o material UNS S31254. Por outro lado, conforme apresentado na Figura 95 (b), não foi possível identificar corrosão localizada para o material UNS S31603.

Na Figura 96 até a Figura 98 é apresentada a caracterização, por meio de microscopia confocal com aumento de 800X, das superfícies mostradas na Figura 95.

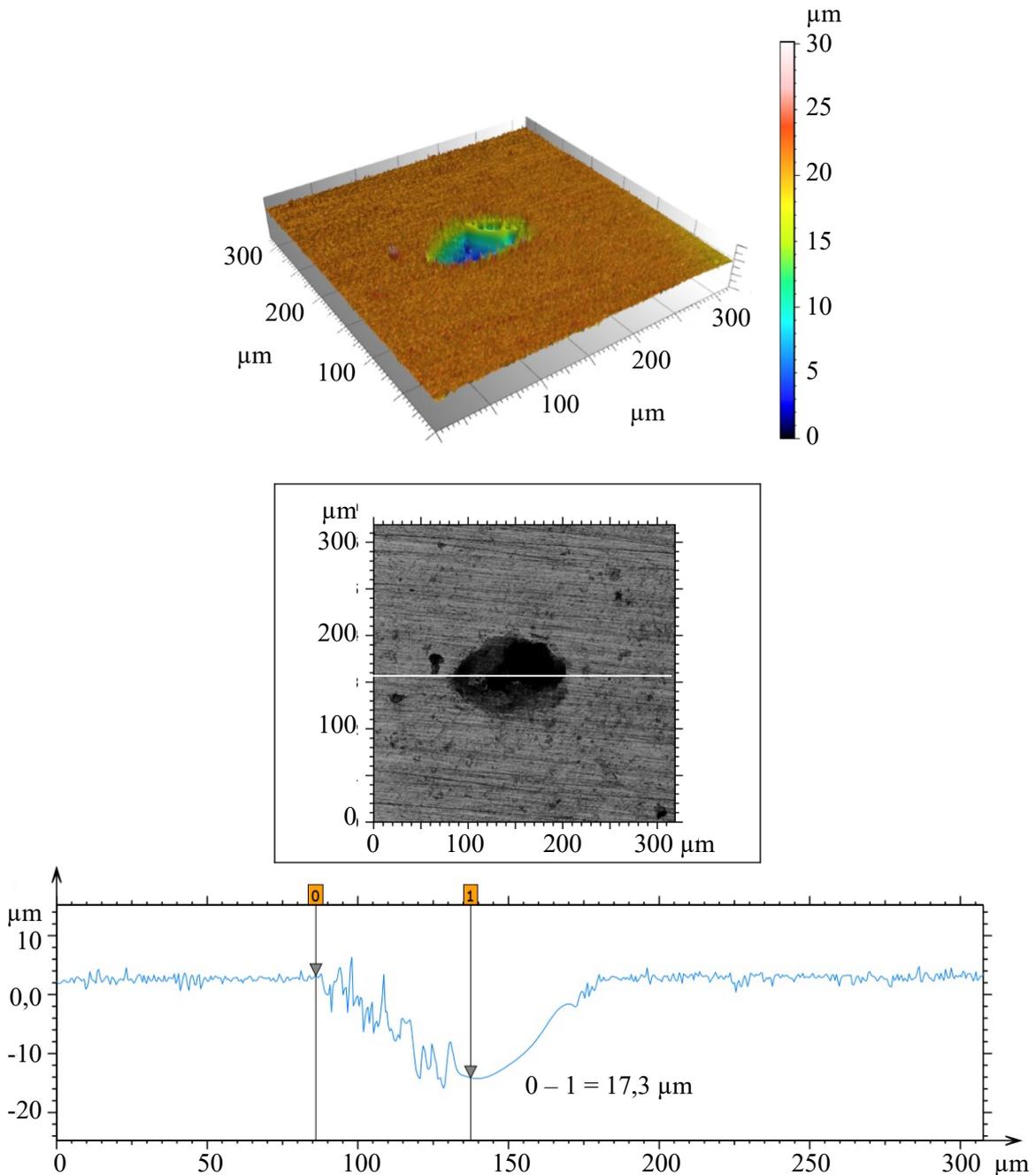


Figura 96. Microscopia confocal com aumento de 800X do material UNS S31254 após imersão em água do mar naturalmente aerada durante 160 dias, seguida de decapagem

assim como de corpos de prova dos materiais não imersos e decapados segundo o mesmo procedimento.

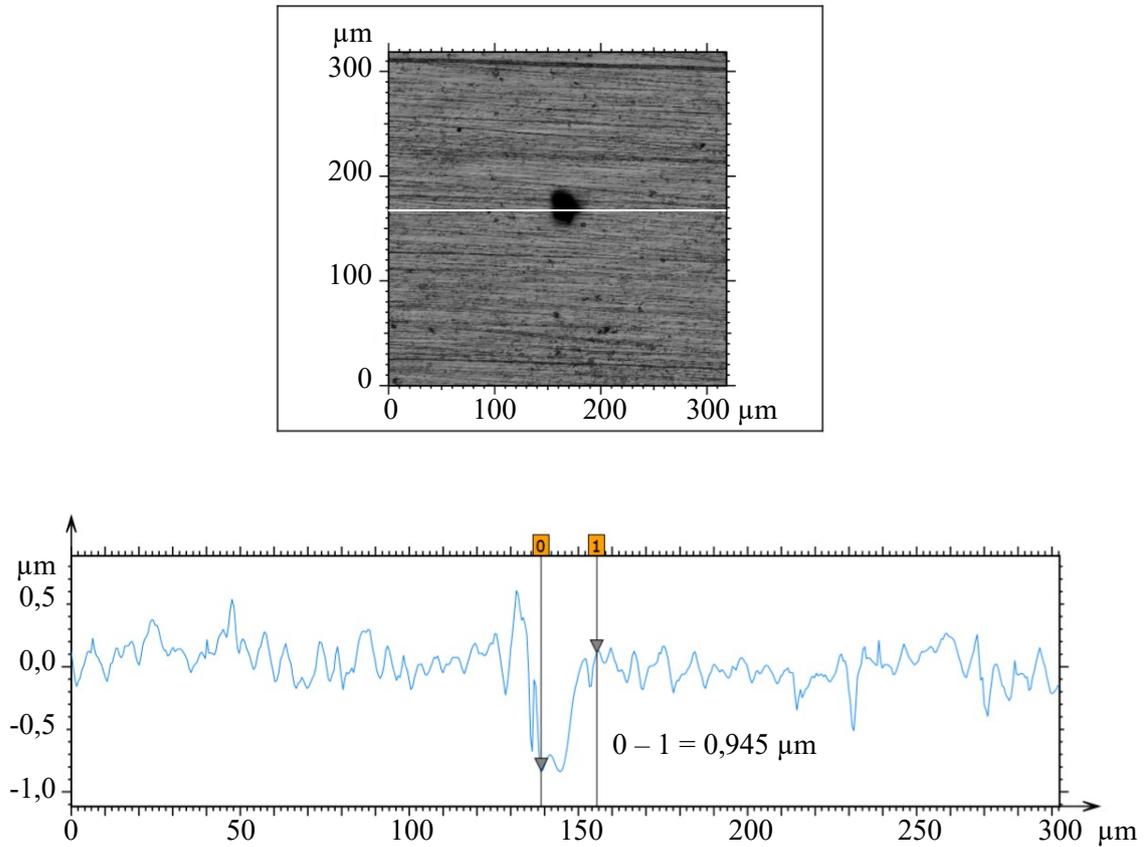


Figura 97. Microscopia confocal com aumento de 800X do material UNS S31254 após acabamento final obtido por meio de lixamento com lixa SiC 600 e decapagem

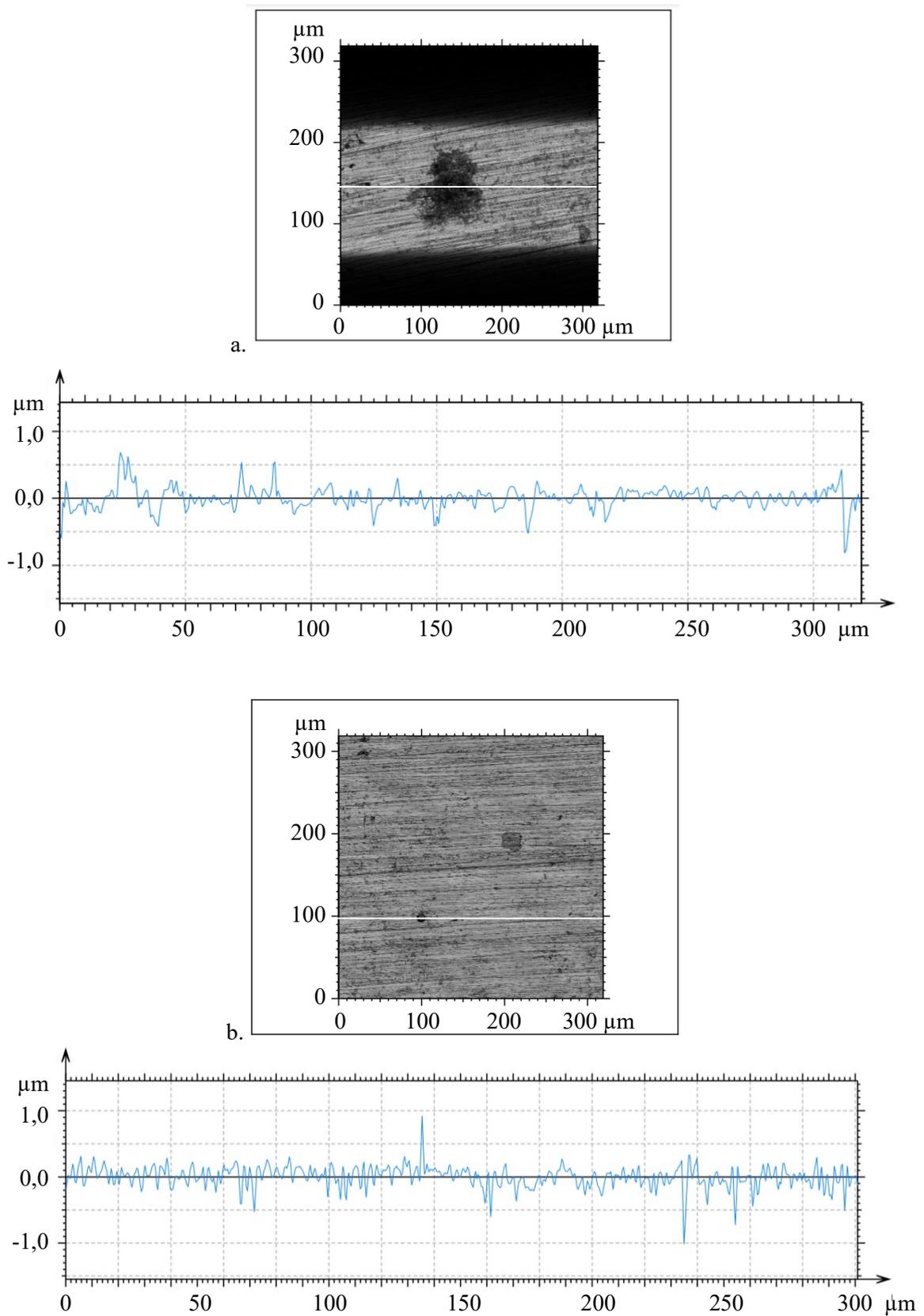


Figura 98. Microscopia confocal com aumento de 800X da liga UNS S31603 após imersão em água do mar naturalmente aerada por 160 dias e decapagem (a); e de corpo de prova com acabamento final SiC 600 e decapado (b)

Após 160 dias de imersão em água do mar naturalmente aerada foi possível observar na superfície de um corpo de prova do material UNS S31254 um pite de profundidade de 17,3  $\mu\text{m}$ , conforme indicado na Figura 96, o que representa uma taxa de corrosão durante o período avaliado de 39,46  $\mu\text{m}/\text{ano}$ .

De acordo com o critério constante no código ASME B31 [44], a redução de espessura de 17,3  $\mu\text{m}$  equivale a 0,58% da espessura inicial do tubo de 3 mm. O valor é inferior a 80%, desta forma não representa uma redução de espessura crítica que refletiria na retirada do material de serviço. Adicionalmente, para 0,58% de redução de espessura, não existem critérios de diâmetro máximo do pite. Como somente foi identificado um pite de corrosão, os critérios de afastamento entre diferentes pites tampouco se aplicam.

Para o material UNS S31603, foi possível identificar regiões que sugerem a nucleação de pites, no entanto, que não apresentaram alteração do perfil de rugosidade em relação às demais regiões da superfície, conforme mostrado na Figura 98.

### 5.3.2 Ensaio eletroquímicos

#### 5.3.2-I Potenciais de circuito aberto

Os potenciais de circuito aberto dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 ao longo de 160 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada são apresentados na Figura 99. Os valores se referem à média e ao desvio padrão de medidas obtidas em triplicata.

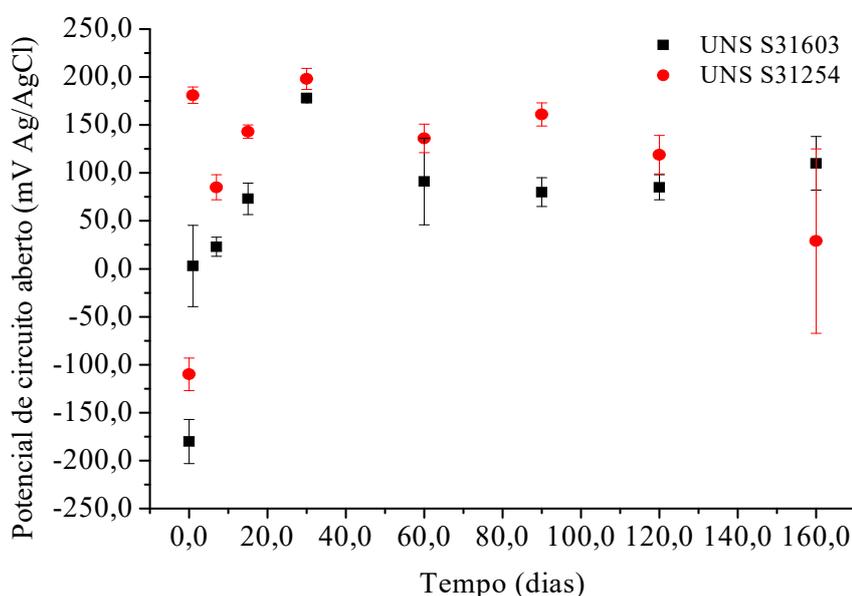


Figura 99. Potenciais de circuito aberto dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 após diferentes períodos de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

Conforme se pode observar na Figura 99, quando da imersão, o potencial de circuito aberto do material UNS S31254 é de  $-110 \pm 17 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e apresenta um valor superior ao do material UNS S31603, de  $-180 \pm 23 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Ao longo do tempo, os potenciais de circuito aberto de ambos os materiais se deslocam para valores mais altos atingindo  $198 \pm 10 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para o material UNS S31254 e  $177 \pm 5 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para o material UNS S31603, após 30 dias de imersão. No entanto, após 160 dias de imersão, verifica-se que houve a diminuição dos potenciais de circuito aberto para os dois materiais em estudo, atingindo valores de  $110 \pm 28 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  (UNS S31603) e  $29 \pm 96 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  (UNS S31254). Nota-se que a diminuição do potencial de circuito aberto ao

término do período de avaliação, em relação aos períodos anteriores de imersão, foi mais significativa para o material UNS S31254.

Valores mais positivos de potencial de circuito aberto em água do mar para o aço inoxidável UNS S31254, em relação ao UNS S31603, são esperados em função de possuir maiores teores de elementos de liga cromo, molibdênio e nitrogênio. Resultados coerentes com o observado neste estudo também foram documentados por MALIK *et al.* [147], que mediram, quando da imersão dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar natural (tempo de exposição não informado) valores de  $-136 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e de  $-165 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , respectivamente. A composição química da água do mar natural em mg/L utilizada pelos autores foi:  $\text{Ca}^{2+}$  (580),  $\text{Mg}^{2+}$  (1618),  $\text{Na}^+$  (13440),  $\text{K}^+$  (483),  $\text{Sr}^{2+}$  (17),  $\text{HCO}_3^-$  (176),  $\text{Cl}^-$  (24090),  $\text{SO}_4$  (3384),  $\text{Br}^-$  (83) e  $\text{F}^-$  (1), e pH 8,2, próximo ao utilizado no presente estudo.

O aumento do teor de liga do material UNS S31254 torna esse material mais sensível ao tratamento térmico realizado com a eventual precipitação de carbeto de cromo, fase sigma, fase chi e redução dos teores de elementos de liga das regiões adjacentes [19]. Fato que poderia estar relacionado à ocorrência de valores mais baixos de potenciais de circuito aberto após 160 dias, em relação aos períodos anteriores de imersão, e ocorrência de corrosão localizada.

Para o material UNS S31254 em água do mar sintética, a temperatura ambiente, o monitoramento do potencial de circuito em água do mar sintética não foi identificado na literatura consultada para tempos mais prolongados que 4 horas de imersão. Alguns trabalhos utilizaram soluções de NaCl 3,5% m/m (pH na faixa de 6 a 6,5) para a avaliação da resistência à corrosão e também observaram o deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais altos em relação ao período inicial de imersão ao longo de período de 1 a 400 horas. Trata-se de uma condição distinta da avaliada e podem ser consultados nas referências [102] e [143].

Para o material UNS S31603 em água do mar artificial, COMPERE e BOZEC [149] também monitoraram valores mais altos do potencial de circuito aberto que variaram de  $-255$  a  $45 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  após um dia de imersão, e que se mantiveram em torno deste valor ao longo dos próximos 25 dias. Os autores explicaram essa variação devido à evolução da composição química do filme de passivação. Por outro lado, para um período de imersão de 8 dias em água do mar sintética, DUPONT [150] verificou valores constantes de  $-135 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .

### 5.3.2-II Resistência à polarização linear

Os valores de resistência à polarização linear não puderam ser obtidos visto que a corrente medida foi inferior ao limite de detecção do aparelho, que é de 10 nA.

### 5.3.2-III Curvas de polarização

A Figura 100 e a Figura 101 apresentam as curvas de polarização dos materiais UNS S31254 e UNS S31603, respectivamente, após os períodos de imersão de 1, 15, 30 e 160 dias em água do mar sintética naturalmente aerada. Os resultados obtidos em triplicata são apresentados no anexo H.

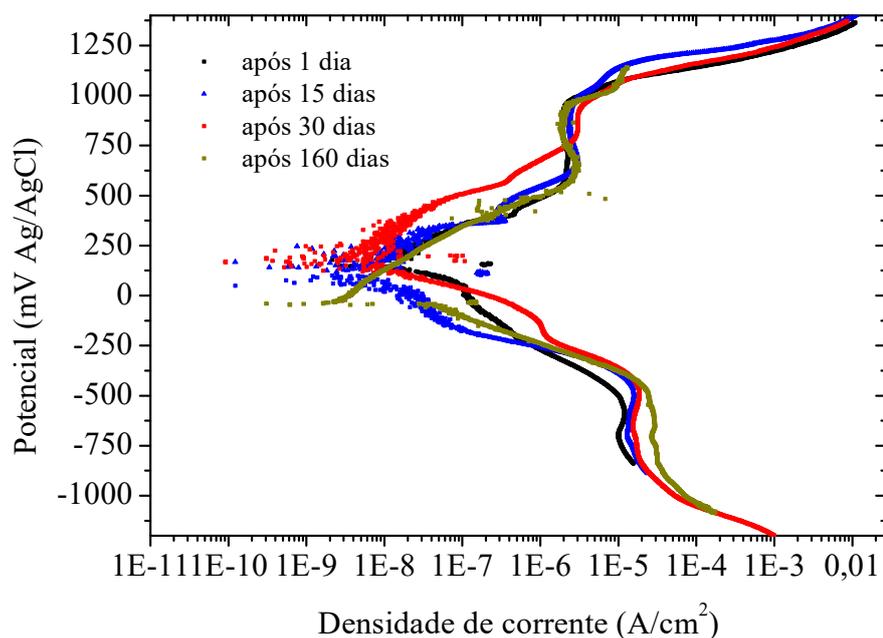


Figura 100. Curvas de polarização do material UNS S31254 após diferentes períodos de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

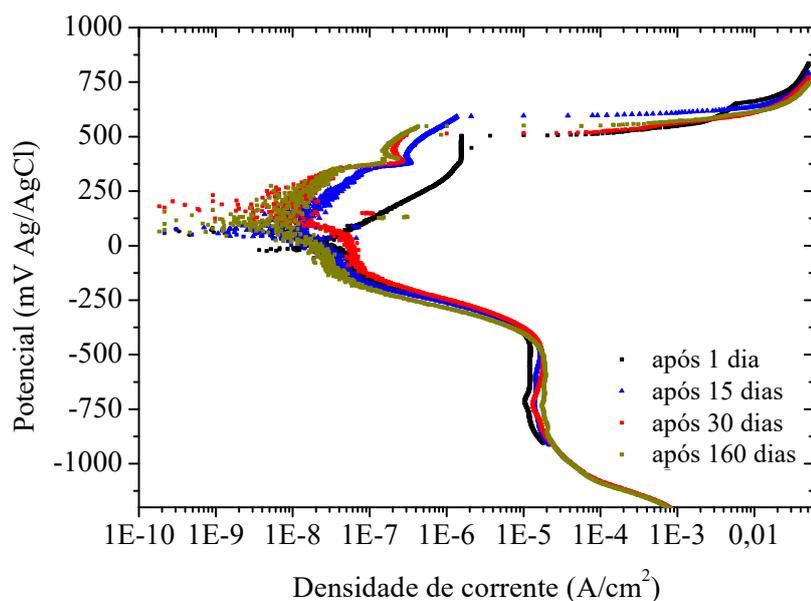


Figura 101. Curvas de polarização do material UNS S31603 após diferentes períodos de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

Nos ramos anódicos das curvas de polarização apresentadas na Figura 100 e na Figura 101, observa-se inicialmente em baixos potenciais anódicos, um aumento da densidade de corrente. A aplicação de uma varredura anódica provoca um aumento da densidade de corrente até um potencial de aproximadamente  $590 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  para o material UNS S31254 e  $390 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  para o material UNS S31603, sendo que nesses pontos, os valores de densidade de corrente são inferiores a uma ordem de grandeza de  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . A partir daí, a densidade de corrente se mantém constante em um intervalo de potenciais onde há a presença de uma faixa de passivação, característica de formação de um filme passivo sobre a superfície de cada material. Na sequência, ocorre o aumento abrupto da densidade de corrente, a partir do potencial de pite, indicando a presença de corrosão localizada devido à formação de pites. Este aumento na densidade de corrente se deve à ruptura do filme de passivação, que por não ser condutor de corrente elétrica, impedia a corrosão e o aumento significativo de densidade de corrente [134].

Por meio análise da superfície por microscopia óptica com aumento de 20X, comprovou-se a corrosão localizada sob a forma de pite dos aços inoxidáveis em estudo. Micrografias obtidas por microscopia óptica são apresentadas no anexo I. O aumento da densidade de corrente visualizado na polarização anódica do material

UNS S31254 está próximo ao potencial de oxidação da água. Desta forma, é possível que exista tanto a contribuição da formação de pites de corrosão e da oxidação do eletrólito para o aumento da densidade de corrente.

Nos ramos catódicos das curvas de polarização apresentadas na Figura 100 e na Figura 101, a principal reação de redução envolvida é a redução do oxigênio que ocorre do potencial de circuito aberto até um potencial de aproximadamente  $-875 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , para os dois materiais avaliados. A partir desse valor, ocorre a redução da água. As diversas mudanças de declividade dos ramos catódicos sugerem que outras reações de redução dos óxidos da camada de passivação de cada material estejam envolvidas que, no entanto, não serão detalhadas no presente estudo.

Para todos os intervalos de imersão dos materiais UNS S31254 e UNS S31603, o comportamento apresentado na Figura 100 e na Figura 101 foi de passivação. No entanto, após 160 dias de imersão, o comportamento do ramo anódico do material UNS S31254 não foi reprodutível para os três corpos de prova, conforme apresentado na Figura 102.

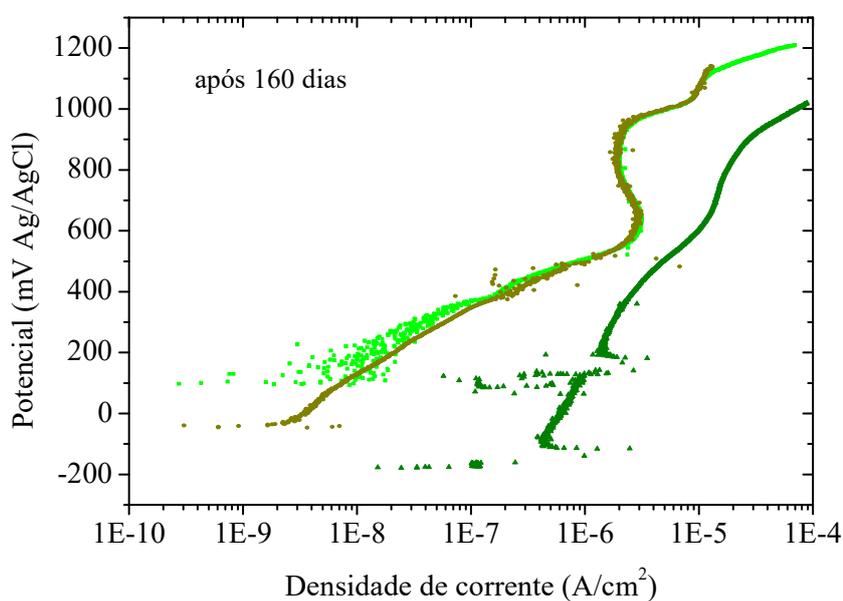


Figura 102. Polarização anódica do material UNS S31254 após 160 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada, em triplicata.

Pode-se visualizar na Figura 102, que para um dos corpos de prova do material UNS S31254 ocorreu o aumento contínuo da densidade de corrente, indicando uma instabilidade do filme protetor e redução da resistência à corrosão. Para esse corpo de

prova, não foi possível observar faixa de passivação. O valor de potencial de circuito aberto é mais baixo quando comparado aos demais.

A partir das curvas de polarização mostradas na Figura 100 e na Figura 101, foram identificados os valores de potencial de circuito aberto, ou potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de passivação ( $I_{pass}$ ), potencial de pite ( $E_{pite}$ ) e faixa de passivação ( $\Delta E_{pass}$ ) dos materiais avaliados, que são apresentados na Tabela 25. A faixa de passivação foi obtida a partir da diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão. A densidade de corrente de passivação considerada foi aquela relacionada ao potencial no ponto médio da faixa de passivação, ou seja, a densidade de corrente onde o potencial equivale a:  $E_{corr} + (\Delta E_{pass})/2$ . Os valores mostrados na Tabela 25 se referem à média e ao desvio padrão dos resultados obtidos em triplicata, exceto para o material UNS S31254 após 160 dias de imersão, que são relativos a dois corpos de prova. A fim de facilitar a visualização, os mesmos resultados referentes ao potencial de pite e à faixa de passivação são apresentados na Figura 103.

Tabela 25. Potencial de corrosão, potencial de pite, faixa de passivação e densidade de corrente de passivação dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética naturalmente aerada

| <b>Tempo (dias)</b> | <b><math>E_{corr}</math> mV<sub>Ag/AgCl</sub></b> | <b><math>E_{pite}</math> mV<sub>Ag/AgCl</sub></b> | <b><math>\Delta E_{pass}</math> mV<sub>Ag/AgCl</sub></b> | <b><math>I_{pass}</math> A/cm<sup>2</sup></b> |
|---------------------|---|---|--|---|
| <b>UNS S31254</b>   |   |   |  |   |
| 1                   | 181 ± 8   | 979 ± 4   | 798 ± 12   | 2,04.10 <sup>-6</sup> ± 4,51.10 <sup>-8</sup> |
| 15                  | 143 ± 3   | 1034 ± 32   | 891 ± 31   | 2,02.10 <sup>-6</sup> ± 1,51.10 <sup>-7</sup> |
| 30                  | 198 ± 11  | 1022 ± 11   | 823 ± 7  | 1,78.10 <sup>-6</sup> ± 7,84.10 <sup>-8</sup> |
| 160                 | 29 ± 96   | 961,5 ± 4   | 932 ± 92   | 1,15.10 <sup>-6</sup> ± 9,94.10 <sup>-7</sup> |
| <b>UNS S31603</b>   |   |   |  |   |
| 1                   | 3 ± 42  | 492 ± 10  | 489 ± 51   | 2,96.10 <sup>-7</sup> ± 1,06.10 <sup>-8</sup> |
| 15                  | 73 ± 16   | 603 ± 9   | 529 ± 9  | 2,34.10 <sup>-7</sup> ± 1,67.10 <sup>-7</sup> |
| 30                  | 178 ± 2   | 577 ± 57  | 398 ± 57   | 1,68.10 <sup>-7</sup> ± 1,10.10 <sup>-7</sup> |
| 160                 | 110 ± 28  | 550 ± 15  | 439 ± 14   | 1,12.10 <sup>-7</sup> ± 7,18.10 <sup>-9</sup> |

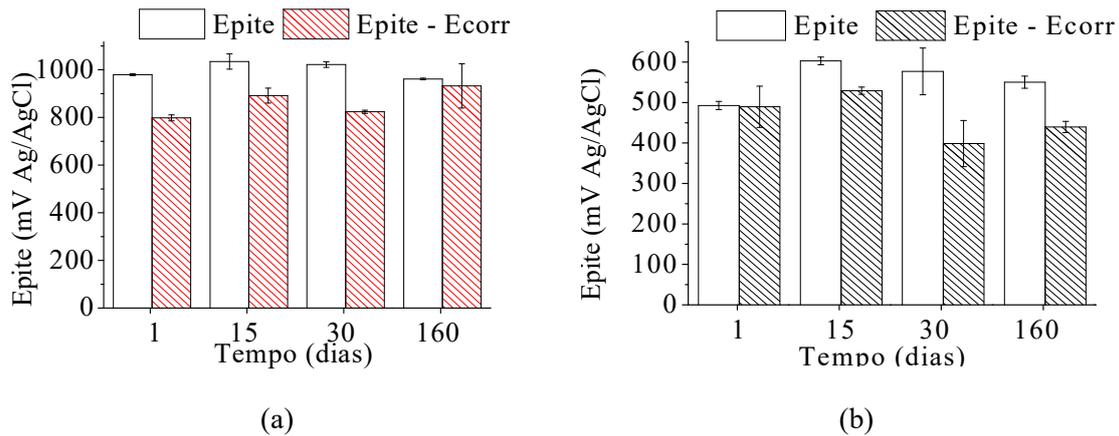


Figura 103. Potencial de pite e faixa de passivação dos materiais UNS S31254 (a) e UNS S31603 (b) após os períodos de imersão de 1, 15, 30 e 160 dias, em água do mar sintética naturalmente aerada

Conforme se nota na Tabela 25 e na Figura 103, para ambos os materiais, após 1 e 15 dias de imersão, um aumento no potencial de corrosão é acompanhado de um aumento no potencial de pite e da faixa de passivação. No entanto, para o período de imersão de 30 dias, o aumento do potencial de corrosão foi acompanhado de um valor de potencial de pite semelhante ao do período anterior, considerando-se os desvios, e redução da faixa de passivação. Após 160 dias de imersão, os valores dos potenciais de pite são muito próximos aos iniciais para os dois materiais e se observa o aumento da faixa de passivação para a liga UNS S31254 e, ao contrário, a sua diminuição para a liga UNS S31603.

Os valores de potencial de pite foram coerentes com os encontrados em outros estudos, apesar das diferentes condições de ensaios:

MACHUCA *et al.* [151], em água do mar natural com pH 8,2 e teor de oxigênio dissolvido de 5,06 mg/L em temperatura de 40°C, após 1 hora de imersão, com agitação da solução documentaram valores de potencial de pite próximo de 470 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para o material UNS S31603 e próximo de 880 mV<sub>Ag/AgCl</sub> para UNS S31254.

MALIK *et al.* [147] obtiveram resultados de potencial de pite de 228 mV<sub>SCE</sub> e 918 mV<sub>SCE</sub> para os materiais UNS S31603 e UNS S31254, respectivamente, em água do mar natural (pH 8,2), após 1 hora de imersão.

Ao contrário do esperado, os valores de densidade de corrente de passivação foram mais altos para o material UNS S31254 em uma ordem de grandeza, quando comparados com os resultados do material UNS S31603. No entanto, essa diferença não

é relevante em virtude dos valores de ambos materiais estarem abaixo da densidade de corrente típica de passivação ( $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>), para todos os períodos de imersão.

Com base nos resultados acima, observou-se que não existe uma correlação direta entre o potencial de corrosão, potencial de pite e faixa de passivação em relação ao tempo de imersão. Cabe ressaltar que esses parâmetros estão correlacionados entre si por definição, conforme já apresentado.

Para o período de imersão em água do mar sintética, VALLE [152] verificou que existe uma forte correlação linear entre o PREN e a faixa de passivação e também entre o PREN e o potencial de pite para aços inoxidáveis com PREN no intervalo de 18 a 42. Tanto a faixa de passivação quanto o potencial de pite crescem linearmente com o PREN. As condições do ensaio foram pH 8,3, aeração natural, sem agitação, a temperatura ambiente. As polarizações anódicas foram realizadas após 1 dia de imersão. O critério de correlação utilizado prevê uma forte correlação para coeficientes de correlação  $R^2$  entre 0,7 e 1.

Os valores de faixa de passivação e potencial de pite dos materiais UNS S31603 e UNS S31254, após 1 dia de imersão, foram inseridos nos resultados obtidos por VALLE [152]. Verificou-se a manutenção de uma forte correlação entre os parâmetros, sendo o coeficiente de correlação obtido de  $R^2 = 0,83$  entre o PREN e o potencial de pite e de  $R^2 = 0,79$  entre o PREN e a faixa de passivação.

De acordo com alguns autores [152], a faixa de passivação apresenta uma correlação mais adequada para avaliação da resistência à corrosão em relação ao potencial de pite. Utilizando-se esse critério, verifica-se que ocorre a redução da resistência à corrosão do material UNS S31603 ao longo do período avaliado. Mesmo assim, o valor de faixa de passivação de  $439 \pm 14$  mV<sub>Ag/AgCl</sub> ainda é elevado.

Apesar de ter sido observado o aumento da faixa de passivação do material UNS S31254 para dois corpos de prova e valores de faixa de passivação bastante elevados de  $961,5 \pm 4$  mV<sub>Ag/AgCl</sub>, 2/12 corpos de prova apresentaram corrosão localizada após 160 dias de imersão.

### 5.3.2-IV Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 104 apresenta os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 após os períodos de imersão de 1, 15, 30 e 160 dias em água do mar sintética naturalmente aerada.

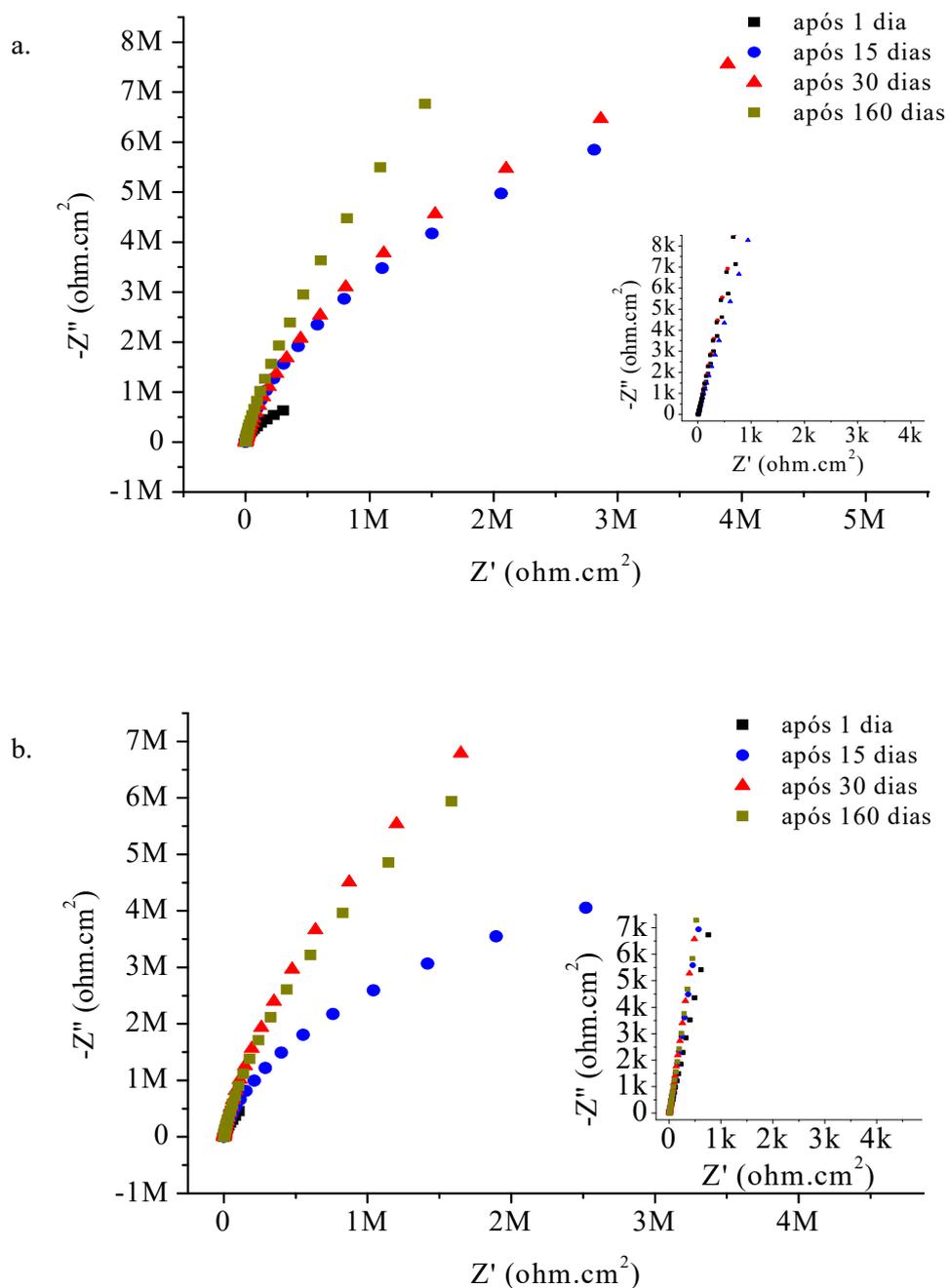


Figura 104. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica das ligas UNS S31254 (a) e UNS S31603 (b) após 1, 15, 30 e 160 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

Após 160 dias de imersão, um dos corpos de prova do material UNS S31254 apresentou comportamento distinto, conforme se pode visualizar na Figura 105. Para o material UNS S31603, após 30 e 160 dias, para um dos corpos de prova ocorreu a redução mais significativa dos valores de impedância, para todas as frequências avaliadas, conforme mostrado na Figura 106.

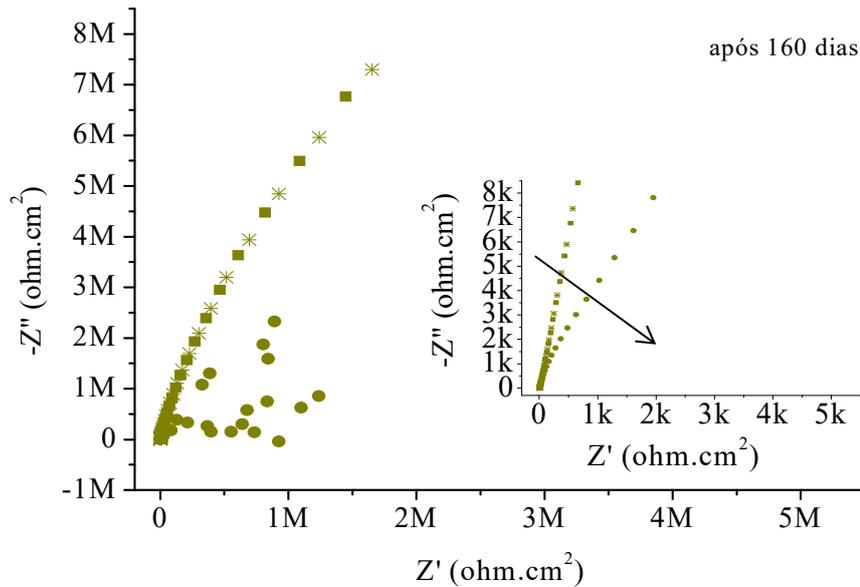


Figura 105. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS S31254, em triplicata, após 160 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

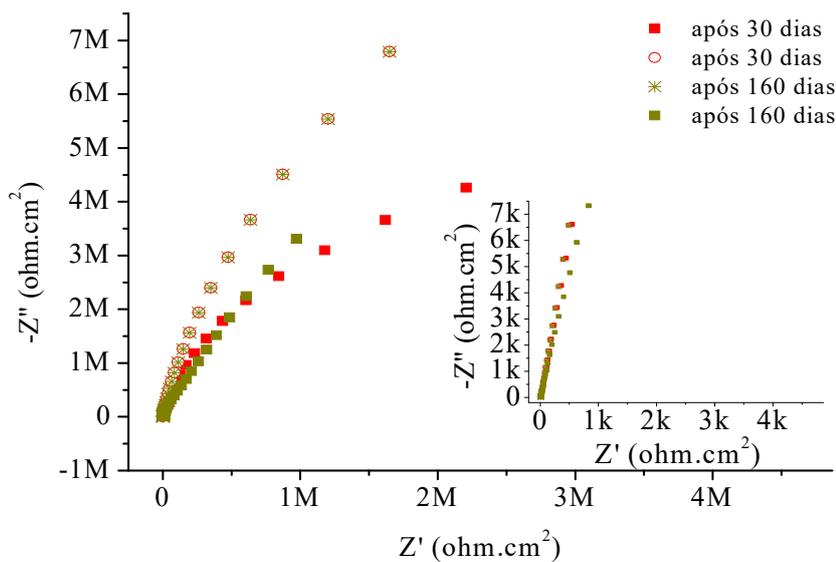


Figura 106. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS S31603, em duplicata, após 30 e 160 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

Pode-se observar nos diagramas de Nyquist da Figura 104, o início da formação de um arco capacitivo para os dois aços inoxidáveis, para todos os períodos de imersão avaliados.

Para o material UNS S31254, para os tempos mais prolongados de imersão, ocorre o aumento dos valores de impedância medidos na faixa de frequência avaliada, de  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz, mantendo-se a resposta capacitiva. Tal comportamento sugere que a camada passivadora se torna mais estável ao longo do tempo. Após 160 dias, os resultados apresentados na Figura 104 somente são reprodutíveis para dois corpos de prova. Para um corpo de prova, conforme mostrado na Figura 105, após 160 dias de imersão, a dispersão de pontos observada representa o início de um processo corrosivo. A análise da superfície realizada confirmou a presença de corrosão localizada sob a forma de pite, mostrado anteriormente na Figura 95 (a).

Para o material UNS S31603, nota-se na Figura 104, que a partir do período inicial de imersão até 30 dias, também ocorre o aumento dos valores de impedância medidos na faixa de frequência avaliada, de  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz, ainda com um comportamento capacitivo. No entanto, após 160 dias, verifica-se a diminuição dos resultados de impedância, para todas as frequências medidas, sendo que esta foi mais significativa para um dos corpos de prova do material UNS S31603, já a partir de 30 dias, conforme se visualiza na Figura 106.

Assumindo-se a existência de somente um arco capacitivo e assim, tendo-se  $R_{ct}^3 = R_p^4$ , a partir da extrapolação dos semicírculos até o eixo real, nota-se que os valores da resistência à polarização são crescentes ao longo do tempo para o aço inoxidável com maior PREN. Desta forma, ocorre um aumento da resistência à corrosão ao longo do tempo para o material UNS S31254. Por outro lado, a resistência à polarização linear do material UNS S31603 diminui após 160 dias de imersão, quando comparado com o período anterior de imersão, o que mostra a diminuição da resistência à corrosão do material.

A evolução da impedância do material UNS S31254 em água do mar sintética não foi identificada na literatura consultada em condição estática. Para uma solução de 3,55% m/m NaCl com teor de cloreto próximo do utilizado no presente estudo mas

---

<sup>3</sup>  $R_{ct}$  = Resistência à transferência de carga

<sup>4</sup>  $R_p$  = Resistência à polarização

valores de pH e composição química distinta da condição avaliada, CALLE e KOLADY [102] documentaram o aumento da impedância ao longo 394 horas.

A formação de pites de corrosão em dois dos doze corpos de prova do material UNS S31254 monitorados ao longo de 160 dias mostra que o material pode não representar uma seleção segura para aplicações que operam com água do mar. A liga foi caracterizada em conformidade com a norma de fornecimento, desta forma estaria descartada uma redução na resistência à corrosão associada a um material fora de especificação. Apesar de não ser um item constante na norma, a distribuição de diâmetros de inclusões apresentou valores mais altos que os constantes na literatura, o que pode representar um aspecto de redução à resistência do material em água do mar.

Segundo AFONSO [125], a composição química das inclusões do material UNS S31254 representa também uma causa de redução da resistência à corrosão do material, em especial inclusões com composição química de óxidos de cálcio e alumínio em meio 0,11 M NaCl naturalmente aerado, a temperatura ambiente. Para a imersão de água do mar, a literatura avaliada não documentou a redução da resistência à corrosão associada às inclusões do material.

Em água do mar, segundo os autores SHONE [103] e NYSTROM e HENRIKSON [104], no acompanhamento realizado do material UNS S31254 ao longo de 3 meses não houve corrosão localizada. GALLAGHER [106] observou pites e crevices após esse mesmo período de imersão. MIYUKI [105] documentou a formação de crêvices após 12 meses. As condições de ensaio foram apresentadas na Tabela 10.

Para a liga UNS S31603, ao longo de 100 horas de imersão, BELO *et al.* [100] também monitorou valores crescentes de impedância que foram atribuídos a uma melhor qualidade de passivação ao longo do tempo de imersão. O ensaio foi realizado em água do mar artificial, em temperatura de 25 a 28°C, saturada em oxigênio.

Após 465 dias de imersão em água do mar sintética, FRUTUOSO *et al.* [153] verificaram que o material UNS S31603 foi resistente à corrosão. O trabalho não apresentou a evolução da impedância. Ao término do período de avaliação, o módulo de impedância foi de  $1.10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , na frequência de 10 mHz, que representa um valor de impedância mais baixo que o avaliado no presente estudo. Mesmo tendo sido observado um valor de impedância mais baixo por FRUTUOSO *et al.* [153], a evolução do comportamento de impedância seria necessário para valer se existe um comportamento de redução da resistência à corrosão após 465 dias, assim como o observado após 160 dias no presente estudo. Por outro lado, segundo MALIK e FOZAN [101], após 30 dias

de imersão foi possível constatar pites de corrosão no material UNS S31603 com profundidade de 22  $\mu\text{m}$ .

Apesar de não ter sido observada corrosão localizada no material UNS S31603 em água do mar sintética naturalmente aerada após 160 dias de imersão no presente trabalho, o comportamento de impedância e diminuição da faixa de passivação são indícios de uma redução da resistência à corrosão do material mas que ainda necessita de tempos mais prolongados de ensaio para confirmação.

A partir dos resultados dos ensaios eletroquímicos dos aços inoxidáveis avaliados, sugere-se a continuidade do monitoramento eletroquímicos a fim de obter maior reprodutibilidade dos resultados.

Diante dos dos resultados eletroquímicos e da análise da superfície abordados ao longo do item 5.3, pode-se concluir que:

- Os resultados do potencial de pite e de espectroscopia de impedância eletroquímica do material UNS S31254 em água do mar sintética naturalmente aerada foram elevados, o que mostra que, apesar de ter sido observada corrosão localizada no material UNS S31254, em um total de 2/12 dos corpos de prova, e diminuição do potencial de circuito aberto após um aumento inicial, não é possível desclassificar o referido material para a aplicação em água do mar sintética com base nos resultados obtidos até o momento;
- A profundidade da corrosão localizada medida para corpo de prova do material UNS S31254 após imersão em água do mar sintética naturalmente aerada durante 160 dias não foi considerada crítica, e não representaria a retirada da liga de serviço segundo o critério avaliado;
- Os resultados do potencial de pite e de espectroscopia de impedância eletroquímica do material UNS S31603 em água do mar sintética naturalmente aerada mostraram uma passivação cada vez mais estável até 30 dias de imersão;
- Após 160 dias de imersão do material UNS S31603, existem evidências de um comportamento de diminuição da resistência à corrosão ao longo do tempo, no entanto, que não permite desclassificar a utilização do material para a aplicação visada; e

- Recomenda-se a continuidade do monitoramento eletroquímico dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética naturalmente aerada.

## 6. Conclusões

Tendo em vista, o objetivo principal do trabalho de avaliar, por meio de ensaios eletroquímicos e de caracterização da superfície, a resistência à corrosão das ligas UNS C70600, UNS S31254 e UNS S31603 em água do mar sintética, nas seguintes condições:

- temperatura ambiente, condição estática do eletrólito e aeração natural para todos os materiais.
- aeração forçada e desaeração, sem fluxo, para o material UNS C70600; e
- aeração natural com fluxo turbulento para o material UNS C70600,

com base nos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, para as condições específicas selecionadas de acabamento de superfície e regime de aeração, as principais conclusões obtidas foram:

- O material UNS C70600 não apresenta comportamento passivo em água do mar sintética em condição estática com aeração natural ou forçada, ao longo de 92 dias de imersão, ou de fluxo turbulento com uma tensão de cisalhamento de  $15 \text{ N/m}^2$ , ao longo de 15 dias de imersão;
- A condição de desaeração de água do mar sintética, sem fluxo, representa uma condição muito pouco agressiva ao material C70600;
- Após imersão do material UNS C70600 em água do mar sintética ocorre a formação de um produto de corrosão tanto em condição estática quanto de fluxo. O comportamento eletroquímico e composição química do filme do produto de corrosão em condição estática e com fluxo são distintos;
- Para uma condição estática de água do mar sintética, o material UNS C70600 apresenta corrosão localizada sob a forma de alvéolos. Extrapolando-se o valor da taxa de corrosão para períodos mais prolongados, a perda de espessura de tubo de espessura de parede inicial de 2 mm representaria uma redução a aproximadamente  $\frac{1}{4}$  do tempo de vida útil mínimo previsto pela norma ISO 21457 [2], ocorrendo a manutenção da morfologia de corrosão localizada sob a forma de alvéolos;
- O produto de corrosão formado a partir da corrosão uniforme da superfície do material em uma condição estática com aeração forçada diminui a taxa de

corrosão material ao longo de 92 dias de imersão em água do mar sintética, e ao longo de 15 dias para as situações de aeração natural, com e sem fluxo;

- A atenuação da taxa de corrosão do material UNS C70600 em água do mar sintética é maior para a condição de fluxo-aeração natural, quando comparada com as condições estáticas avaliadas (aeração natural, aeração forçada e desaeração), ao longo de 15 dias;
- A diminuição da taxa de corrosão da liga UNS C70600 para todas as condições avaliadas é influenciada por um controle misto: anódico e catódico;
- Para a condição de aeração natural, o descolamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos está relacionado à oxidação preferencial dos elementos de liga Cu, Ni e Fe que ocorreu no interior de alvéolos para a condição estática e preferencialmente nos contornos de grão para a condição de fluxo;
- A utilização do monitoramento do potencial de circuito aberto de um sistema com liga UNS C70600 que opera em água do mar apresenta informações relevantes: caso ultrapassado um valor limite de potencial  $E_o$  se observa a oxidação preferencial dos elementos de liga.
- Com base na literatura consultada, maiores velocidades de rotação resultam em menores potenciais de circuito aberto, o que tornaria o requisito de velocidade de água do mar em tubulações da liga UNS C70600 mais estreito (com o aumento da velocidade mínima) que o preconizado nas normas atuais que preveem velocidade mínima de 1 m/s, para a mesma condição de aeração natural reproduzida em laboratório. A velocidade mínima é justificada com o objetivo de evitar a formação de depósitos;
- O comportamento eletroquímico do material UNS C70600 é muito sensível à variação do teor de oxigênio;
- Para que o material UNS C70600 apresente resistência à corrosão satisfatória, não é suficiente ocorrer a formação do filme de produto de corrosão. Faz-se necessário que este apresente característica protetora, sendo influenciada por inclusões, microestrutura do material, condição de fluxo e heterogeneidades do filme formado;

- Para o material UNS S31603, apesar de um aumento inicial na resistência à corrosão, que se refletiu em um aumento do potencial de pite e aumento do módulo de impedância a baixa frequência, após 15 dias. Ao longo do tempo, houve a diminuição da faixa de passivação e após 160 dias de imersão redução do módulo de impedância a baixa frequência, o que mostra uma redução na resistência à corrosão do material. Apesar de o material ter apresentado resistência à corrosão satisfatória durante o período avaliado, sugere-se a continuidade do acompanhamento das medidas eletroquímicas para este material em virtude da diminuição dos parâmetros supracitados. Somente a partir de se alcançar o estado estacionário seria possível recomendar ou não a seleção do material UNS S31603 para as aplicações visadas;
- Para o material UNS S31254, a identificação de pites de corrosão em dois dos seis corpos de prova avaliados após 160 dias mostra que, até o presente momento, esse material é um *borderline* para as aplicações visadas. Sugere-se a continuidade do acompanhamento das medidas eletroquímicas por tempo mais prolongado a fim de obter maior reprodutibilidade dos resultados; e
- A proteção à corrosão das ligas UNS S31603 e UNS S31254 depende da qualidade da passivação, que pode não ser homogênea devido à presença de inclusões e heterogeneidades dos materiais.

As principais contribuições à literatura feitas por meio deste trabalho foram:

- ❑ A condição estática de água do mar sintética, a temperatura ambiente, representa uma condição maléfica à liga UNS C70600 devendo ser evitada em virtude do desenvolvimento de corrosão localizada, mesmo sem a contribuição de fatores microbiológicos;
- ❑ A presença de um fluxo turbulento dentro do especificado para o material UNS C70600 ao longo de 15 dias em água do mar sintética naturalmente aerada, a temperatura ambiente, não é suficiente para a formação de um produto de corrosão com característica protetora, havendo forte influência do regime de aeração; e

- Durante o período de 160 dias, os materiais UNS S31254 e UNS S31603 se mostraram resistentes à corrosão em água do mar sintética naturalmente aerada, a temperatura ambiente. O comportamento eletroquímico mostra a redução da resistência à corrosão e a necessidade de ensaios por período mais prolongados.

## 7. Trabalhos Futuros

Sugere-se a realização dos seguintes trabalhos futuros:

- Realizar análise de difração de raios X para comprovar a remoção dos elementos de liga dos corpos de prova do material UNS C70600 após imersão em água do mar na condição estática e na condição com fluxo;
- Elaborar modelo para ajuste dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica e avaliação da capacitância e resistência do filme de produto de corrosão dos resultados gerados;
- Avaliar a corrosão induzida por fluxo no material UNS S70600 em *loop de teste* para a mesma tensão de cisalhamento utilizada e realizar ensaio de perda de massa;
- Alterar o eletrodo de cilindro rotatório com base polimérica a fim de reduzir a massa do eletrodo de trabalho para avaliação em velocidades de rotação superiores a 1745 rpm;
- Avaliar a corrosão da liga UNS C70600 em água do mar sintética em condição de fluxo e estática entre temperaturas de 4 a 30°C;
- Realizar medidas eletroquímicas para um tempo de imersão de 92 dias para a liga UNS C70600 em água do mar sintética na condição de fluxo, com diferentes regimes de aeração;
- Realizar análise química do produto de corrosão formado na condição de fluxo após 15 dias de imersão por meio de espectroscopia Raman;
- Realizar análise química da superfície dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 por meio de XPS a fim de acompanhar alterações da camada

de passivação ao longo do tempo e correlacionar com resultados eletroquímicos;

- Monitorar por meio de medida do potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência à polarização linear as células eletroquímicas dos materiais UNS S31603 e UNS S31254 montadas no LabCorr por um período mais prolongado de imersão que 160 dias; e
- Realizar análise por MEV-EDS e análise química por meio de espectroscopia Raman e XPS do produto de corrosão formado no pite de corrosão do material UNS S31254 a fim de avaliar a influência das inclusões na nucleação do pite observado.

## 8. Referências Bibliográficas

- [1] ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1992, *ASM Handbook Volume 13 - Corrosion*. 4 ed. Washington, ASM International.
- [2] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 21457: Petroleum , petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems*. Genebra: ISO, 2008. 44 p.
- [3] DET NORSKE VERITAS, "Piping systems". In: *Rules for classification of ships*. 2 ed. Høvik: Det Norske Veritas, 2010.
- [4] UNITED STATES DEPARTMENT OF DEFENSE. *MIL-T-15005F: Tubes, condenser and heat exchanger, copper-nickel alloys (UNS C70600 & C71500)*. Washington:U.S. Government Printing Office, 1989. 13 p.
- [5] ENGLAND DEPARTMENT OF DEFENSE. *Defence Standard 02-719 (NES 719): Sea Water Systems for HM Surface Ships*. Bath: Ship Department Section D191, 1981. 202 p.
- [6] DET NORSKE VERITAS. *DNVGL-CG-0288: Corrosion protection of ships*. Oslo: Det Norske Veritas, 2017. 78 p.
- [7] NORSOK. *NORSOK STANDARD M-001: Materials selection*. Lysaker:Standards Norway, 2014. 28 p.
- [8] GUYADER, H. LE, GROLLEAU, A.M., DEBOUT, V., *et al.*, "Corrosion behaviour of copper alloys in natural sea water and polluted sea water". *European Corrosion Congress*, 1264, Freiburg, Alemanha, 9-13 Set 2007.
- [9] AL-HAJJI, J.N., REDA, M.R., 1993, "The corrosion of copper-nickel alloys in sulfide-polluted seawater: the effect of sulfide concentration". *Corrosion Science*, v. 34, n.1, pp. 163–177.
- [10] SYRETT, B. C., WING, S. S., MACDONALD, D. D., 1979, *A study to determine the mechanisms of corrosion of copper-nickel alloys in sulfide-polluted seawater*. In: Office of Naval Research, Annual Report Covering the Period February 2, 1978 to February 1, 1979.
- [11] MANFREDI, C., SIMISON, S., SANCHEZ, S.R. DE, 1987, "Selection of Copper Base Alloys for Use in Polluted Seawater". *Corrosion Science*. v. 443, n. 8, pp. 458–464.

- [12] UHLIG, H. H., 2011, *Uhlig's Corrosion Handbook*. 3 ed. S.l., New Jersey:John Wiley & Sons Inc.
- [13] MA, A.L., JIANG, S.L., ZHENG, Y.G., *et al.*, 2015, "Corrosion product film formed on the 90/10 copper – nickel tube in natural seawater : Composition / structure and formation mechanism". *Corrosion Science*, v. 91, pp. 245–261.
- [14] KATO, C., ATEYA, B. G.; CASTLE, J. E.; PICKERING, H. W., 1890, "Investigations, I Kinetic On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in Air Saturated Aqueous NaCl Solution". *Journal of Electrochemical Society*. v. 127, n.9, pp. 1890-1896.
- [15] MACDONALD, D. D., SYRETT, B. C., WING, S. S., 1978, "The Corrosion of Copper-Nickel Alloys 706 and 715 in flowing Sea Water. I - Effect of Oxygen". *Corrosion Science*, v.34, n.9, pp. 289-301.
- [16] JASNER, M., HECHT, M., BECKMANN, W., "Heat Exchangers and Piping Systems from Copper Alloys - Commissioning, Operating and Shutdown". *Copper Development Association*. Disponível em: <[www.copper.org](http://www.copper.org)>. Acesso em 11 nov 2018.
- [17] BRITISH STANDARD COMMITTEE. *BS MA 18: Specification for Salt water piping systems in ships*. London:British Standard Institution, 1980. 69 p.
- [18] BAILEY, G.L., 1951, "Copper Nickel Iron Alloys Resistant to Sea Water Corrosion". *Journal of the Institute of Metals*, v. 79, pp. 243–292.
- [19] SEDRIKS, A.J., 1996, *Corrosion of Stainless Steels*. 2 ed. New Jersey:Wiley-Interscience.
- [20] SANDVIK GROUP, "Alternatives to copper-nickel". Disponível em: <[www.smt.sandvik.com](http://www.smt.sandvik.com)>. Acesso em 13 dez 2018.
- [21] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 15156-1: Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production — Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials*. Genebra: ISO, 2015. 51 p.
- [22] KAIN, R.M., YOUNG, W.T., 1997, *Corrosion Testing in Natural Waters*. 2 ed. West Conshohocken, ASTM International.
- [23] JOHNSEN, R., "Experience with the use of copper alloys in seawater systems on the Norwegian Continental Shelf". In: *Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater*, v. 50, *European Federation of Corrosion Publications*, Woodhead Publishing Limited, pp. 62-72, 2007.

- [24] OLSSON, J., WALLEN, B., 1983, "Experience with a high molybdenum stainless steel in saline environments". *Desalination*. v. 44, pp. 241–254.
- [25] SANDVIK Group, Sandvik 254 SMO seamless tube and pipe specification. Disponível em: <<https://www.materials.sandvik/contentassets/1c8260db8255423ebb2742353ab5262d/datasheet-sandvik-254-smo-en.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2019.
- [26] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 12732: Corrosion of metals and alloys, electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)*. Genebra: ISO, 2006. 14 p.
- [27] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. West Conshohocken: ASTM international, 2017. 9 p.
- [28] EZGI, C., 2014, "Material Selection for Seawater Cooled Heat Exchangers". *Journal of Naval Science and Engineering*. v. 10, n.1, pp. 1–12.
- [29] KLASSERT, A., TIKANA, L., "Copper and copper–nickel alloys—an overview". In: *Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater*, v. 50, *European Federation of Corrosion Publications*, Woodhead Publishing Limited, pp. 47-61, 2007.
- [30] DANEK, G. J., 1966, "The Effect of Sea-Water Velocity on the Corrosion Behavior of Metals". *Naval Engineering Journal*. v. 78, pp. 763-769.
- [31] ASHBY, M. F., 1999, *Materials Selection in Mechanical Design*. 2 ed. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- [32] Temperaturas do Programa Nacional de Boias. Disponível em <[https://www.marinha.mil.br/chm/views-dados-do-smm-modelo-de-oceanografico?field\\_area\\_mod\\_hycom\\_value=4KM&field\\_produtos\\_mod\\_hycom\\_value=Temperatura+%C3%A0+superf%C3%ADcie](https://www.marinha.mil.br/chm/views-dados-do-smm-modelo-de-oceanografico?field_area_mod_hycom_value=4KM&field_produtos_mod_hycom_value=Temperatura+%C3%A0+superf%C3%ADcie)>. Acesso em: 12 nov. 2018.
- [33] Manual do Trocador de calor FORM 160.69-EG3 (516) do fabricante York Johnson Controls. Disponível em <<https://parts.johnsoncontrols.com.br/trocador-de-calor-york>>. Acesso em: 12 nov. 2018.
- [34] Offshore Product Catalog Vision Marine <<http://visionmarine.com.br/english/product-catalogs/>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

- [35] GENTIL, V., 2011, *Corrosão*. 6 ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- [36] JONES, D.A., 1996, *Principles and prevention of corrosion*. 2 ed. New Jersey, Prentice-Hall.
- [37] BREDA J. L., JANSON S. L, 2007, *Microbiologically Influenced Corrosion*. 1 ed. New Jersey, Wiley-Interscience.
- [38] FRANCIS, R., 2016, "Copper Alloys in Seawater : Avoidance of Corrosion ". In: *Copper Development Association Publication*. v. 225. Copper Alliance, pp. 1-20.
- [39] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM D1141*: Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. West Conshohocken:ASTM international, 2013. 3 p.
- [40] WILLIAMS, S., CONROY, P., 2000, *A Review of Degradation of Firewater Piping & Nozzle Performance due to Blockage*. In: Offshore Technology Report - OTO 2000-035.
- [41] EFIRD, K. D., 1975, "Potential-pH Diagrams for 90/10 and 70/30 CuNi in Sea Water". *Corrosion Science*. v. 31, n.3, pp. 77–83.
- [42] MANSFELD, F., LIU, G., XIAO, H., *et al.*, 1994, "The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater". *Corrosion Science*. v. 36, pp. 2063–2095.
- [43] IACS - INTERNATIONAL ASSOCIATION OF CLASSIFICATION SOCIETIES. *PI Rules for Pipes*. Londres: IACS, 2011. 43 p.
- [44] ASME - THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *ASME CODE B31 - Manual for Determining the Remaining Strength of Corroded Pipelines*. Nova Iorque: ASME, 2012. 12 p.
- [45] FONTANA, M. G., 1987, *Corrosion Engineering*. 3 ed. Singapore, McGraw-Hill Book Company.
- [46] LIBERTO, S. A. R. N., 2004, *Corrosão e propriedades mecânicas de ligas cuproníquel 90-10 com adição de ferro e alumínio*. Dissertação de M.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. Disponível em: < [https://fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/Rodrigo\\_Liberto\\_2004.pdf](https://fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/Rodrigo_Liberto_2004.pdf)>. Acesso em: 12 nov. 2019.
- [47] PANOSSIAN, Z., 1993, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. 2 ed. São Paulo, Graphium Publicidade e Editora.

- [48] BECCARIA, A. M., CROUSIER, J., 1989, "Dealloying of Cu-Ni alloys in natural sea water". *British Corrosion Journal*. v. 24, pp. 49–52.
- [49] LIBERTO, R. C. N., MAGNABOSCO R., ALONSO-FALLEIROS, N., 2007, "Selective Corrosion in Sodium Chloride Aqueous Solution of Cupronickel Alloys with Aluminum and Iron Additions". *Corrosion*. v. 63, pp. 211–219.
- [50] GOLD STANDARD CORROSION SCIENCE GROUP. "Forms of corrosion". Disponível em: <<https://www.gscsg.com/forms-of-corrosion-dealloying.html>>. Acesso em 14 mar. 2020.
- [51] NEWMAN, J.S., 1973, *Electrochemical Systems*. 1 ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc.
- [52] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM G170-06*: Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory. West Conshohocken: ASTM international, 2012. 16 p.
- [53] EFIRD, K.D., WRIGHT, E.J., BOROS, J.A., *et al.*, 1993, "Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder". *Corrosion Science*. v. 49, n.12, pp. 992–1003.
- [54] SYRETT, B. C., 1976, "Erosion-Corrosion of Copper-Nickel Alloys in Sea Water and Other Aqueous Environments - A Literature Review". *Corrosion Science*. v. 32, n.6, pp. 242–252.
- [55] WALSH, F.C., KEAR, G., NAHLÉ, A.H., *et al.*, 2017, "The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals - an illustrated review". *Corrosion Science*. v.123, pp. 1–20.
- [56] KEAR, G., BARKER, B.D., STOKES, K.R., *et al.*, 2009, "Anodic Characteristics of Copper, Wrought CuNi10, and CuAl10Ni5Fe4 in Seawater: Part 1 — Polarizations Below 200 mV at Rotating Disc Electrodes and Rotating Cylinder Electrodes". *Corrosion Science*. v. 9312, pp. 24–36.
- [57] ROYAL INSTITUTION OF NAVAL ARCHITECTS, 2012, *A master's guide to: ships' piping*. 2 ed. London. RINA.
- [58] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM B111/B111-M*: Standard Specification for Copper and Copper-Alloy Seamless Condenser Tubes and Ferrule Stock. West Conshohocken:ASTM international, 2011. 11 p.
- [59] ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 2001, *ASM Specialty Handbook - Metallurgy, Alloys, and Applications*. 1 ed. Washington, ASM International.

- [60] DROLENGA, L.J.P., IJSSELING, F. P., KOLSTER, B. H., 1983, "The Influence of Alloy Composition and Microstructure on the Corrosion Behaviour of Cu-Ni Alloys in Seawater". *Werkstoffe und Korrosion*. v. 34, pp. 167–178.
- [61] POURBAIX, M., 1987, *Lições de corrosão electroquímica*. 3 ed. Bruxelas, Bélgica: CEBELCOR.
- [62] LOTHONGKUM, G., VONGBANDIT, P., NONGLUCK, P., 2006, "Experimental determination of E-pH diagrams for 316L stainless steel in air-saturated aqueous solutions containing 0-5.000 ppm of chloride using a potentiodynamic method" *Anti-Corrosion Methods and Materials*. v. 53, pp. 169–174.
- [63] RAO, B. V. A., KUMAR, K. C., 2013, "5-(3-Aminophenyl ) tetrazole – A new corrosion inhibitor for Cu–Ni ( 90/10 ) alloy in seawater and sulphide containing seawater," *Arabian Journal of Chemistry*. v. 7, pp. 1–25.
- [64] KEAR, G., STOKES, K., WALSH, F.C., 2004, "Electrochemical Corrosion Behaviour of 90-10 Cu-Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes". *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 55, pp. 659–669.
- [65] SCHLEICH, W., FESER, R., 2007, "Electrochemical behaviour of copper-nickel alloy CuNi 90/10 in chlorinated seawater under stagnating conditions". *Corrosion Science*. v. 07261, pp. 1–16.
- [66] SUN, B.; YE, T.; FENG, Q.; YAO, J.; WEI, M., 2015, "Accelerated Degradation Test and Predictive Failure Analysis of B10 Copper-Nickel Alloy under Marine Environmental Conditions". *Materials*. v. 8, pp. 6029–6042.
- [67] TUTHILL, A.H., 2010, "Wrought copper base alloys for desalination". In: *Material selection and corrosion*. v. 2.
- [68] BLUNDY, R.G., PRYOR, M.J., 1972, "The potential dependence of reaction product composition on copper-nickel alloys". *Corrosion Science*. v. 12, pp. 65–75.
- [69] GIULIANI, L., TAMBA, A., MODENA, C., 1971, "Electrochemical characterization of some Cu alloys in NaCl solutions". *Corrosion Science*. v. 11, pp. 485–498.
- [70] DRACH, A., TSUKROV, I., DECEW, J., *et al.*, 2013, "Field studies of corrosion behaviour of copper alloys in natural seawater". *Corrosion Science*. v. 76, pp. 453–464.
- [71] *Technical Report Copper–Nickel Alloys: Properties and Applications*, Copper Development Association, Potters Bar, United Kingdom, 1982.

- [72] REINHART, F.M., JENKINS, J.F., 1972, *Corrosion of materials in surface seawater after 12 and 18 months of exposure*. Technical Report N-1213, Naval Civil Engineering Laboratory Port Hueneme, California, United States of America.
- [73] FRIEDRICH, S., LANGER, M., "Ways towards an accelerated formation of protective layers on CuNi 90/10 in artificial seawater," *The European Corrosion Congress*, 1-5, Freiburg im Breisgau, Germany, 9-13 Sept 2007.
- [74] ROSS, W. R., "The effect of seawater composition on corrosion of Cu-Ni-Fe alloys at elevated temperatures". *Corrosion Conference and Expo - NACE*, Paper n° 94, San Francisco, United States of America, 14-18 March 1977. Apud: TUTHILL, A.H., 2010, "Wrought copper base alloys for desalination". In: *Material selection and corrosion*. v. 2.
- [75] ROSS, W. R., ANDERSON, D. B., 1975, "Hot sea water corrosion of copper-base alloys". *Materials Performance*. v. 9, pp. 27–32. Apud: TUTHILL, A.H., 2010, "Wrought copper base alloys for desalination". In: *Material selection and corrosion*. v. 2.
- [76] KEAR, G., 2004, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media — a critical review". *Corrosion Science*. v. 46, pp. 109–135.
- [77] CHEUNG, W. K., THOMAS, J. G. N. "The Effect of Dissolved Copper on the Erosion-Corrosion of Copper Alloys in Flowing ASTM Seawater". In: *The Use of Synthetic Environments for Corrosion Testing, ASTM STP 970*, ASTM, pp. 190–204, 1988.
- [78] HANNES, G., 1978, *Effects of hydrodynamic variables on corrosion : study of 90/10 Cu-Ni in a circling foil with synthetic seawater*. Master's dissertation. Naval Postgraduate School, California, United States of America.
- [79] KEAR, G., 2001, *Electrochemical Corrosion of Marine Alloys under flowing*. D.Sc. Thesis. University of Portsmouth, Portsmouth, United Kingdom.
- [80] POWER, G. P., RITCHIE, I. M., 1981, "Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms - 1 Introductory Theory". *Electrochimica Acta*. v. 26, pp. 1073–1078.
- [81] FAITA, G. G. F. D. S., 1975, "Copper behaviour in acid and alkaline brines - I kinetics of anodic dissolution in 0,5M NaCl and free-corrosion rates in the presence of oxygen". *Corrosion Science*. v. 15, pp. 383–392.

- [82] EFIRD, K. D., 1977, "Effect of fluid dynamics on the corrosion of copper-base alloys in sea water". *Corrosion Science*. v. 33, pp. 3–8.
- [83] SCHLEICH, W., FESER, R., SCHMITT, G., *et al.*, 2014, "Effect of Seawater Chlorination on the Erosion Corrosion Behaviour of CuNi 90/10". *Corrosion Conference and Expo - NACE*. Paper n° 08231, pp. 1–16.
- [84] SANCHEZ, S. R. D., SCHIFRIN, D. J., 1982, "The flow corrosion mechanism of copper base alloys in sea water in the presence of sulphide contamination". *Corrosion Science*. v. 22, pp. 585–607.
- [85] EFIRD, K. D., ANDERSON, D. B., 1975, "Seawater Corrosion of 90-10 and 70-30 Copper-Nickel Alloys-14 year Exposures". *Materials Performance*. v. 33, pp. 3–8.
- [86] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM A269: Standard Specification for Seamless and Welded Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service*. West Conshohocken: ASTM international, 2019. 7 p.
- [87] ALFONSSON, E., WALLIN, B., 1995, "Seawater resistance of a second generation superaustenitic stainless steel". *Materials and Corrosion*. v. 46, pp. 347–353.
- [88] CADENET, J. J. D., CASTRO, R., 1975, *Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels*. Cambridge. Cambridge University Press.
- [89] BAGOTSKY, V.S., 2006, *Fundamentals of electrochemistry*. 2 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.
- [90] BEVERSKOG, B., PUIGDOMENECH, I., 1999, "Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel". *Corrosion Science*. v. 55, pp. 1077–1087.
- [91] CUBICCIOTTI, D., 1993, "Potential-pH diagrams for alloy-water systems under LWR conditions". *Journal of Nuclear Materials*. v. 201, pp. 176–183.
- [92] AHMAD, S., MALIK, A.U., 2001, "Corrosion behaviour of some stainless steels in chlorinated Gulf seawater". *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 31, pp. 1009–1016.
- [93] KHALID AL-MALAHY, K. S. E., HODGKIESSB, T., 2003, "Comparative studies of the seawater corrosion behaviour of a range of materials". *Desalination*. v. 158, pp. 35–42.

- [94] NEVILLE, A., 1995, *An Investigation of the Corrosion Behaviour of a Range of Engineering Materials in Marine Environments*. Ph. D. Thesis. University of Glasgow, Glasgow, Scotland.
- [95] COMPÈRE, C., JAFFRÉ, P., FESTY, D., 1996, "Aging of Type 316L Stainless Steel in Seawater : Relationship Between Open-Circuit Potential , Exposure Time , and Pitting Potential". *Corrosion Science*. v. 52, pp. 496–501.
- [96] NTIENOUE, J. K., REGUER, A., ROBERT, F., *et al.*, 2013, "Electrochemical Behaviour of a Super Austenitic Stainless Steel in Amazonian Aqueous Environment". *International Journal of Electrochemical Science*. v. 8, pp. 4761–4775.
- [97] FHWA - FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION, 2004, *A Critical Literature Review of High-Performance Corrosion Reinforcements in Concrete Bridge Applications*. Final Report n° FHWA-HRT-04- 093, Washington, United States of America.
- [98] DONIK, C., KOCIJAN, A., 2014, "Comparison of the corrosion behaviour of austenitic stainless steel in seawater and in a 3.5% NaCl solution". *Materials and technology*. v. 48, pp. 937–942.
- [99] QVARFORT, R., 1998, "Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels". *Corrosion Science*. v. 40, pp. 215–223.
- [100] BELO, M. D. C., RONDOT, B., COMPERE, C., 1998, "Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater". *Corrosion Science*. v. 40, pp. 481–494.
- [101] MALIK, A. U., FOZAN, S. AL, 1994, "Localized corrosion of AISI 316L S.S in Arabian Gulf seawater". *Desalination*. v. 97, pp. 199–212.
- [102] CALLE, L. M., KOLADY, M. R. "Corrosion Behavior of Stainless Steels in Neutral and Acidified Sodium Chloride Solutions by Electrochemical Impedance Spectroscopy". In: *Corrosion in marine and saltwater environments*, v. 14, *The Electrochemical Society*, Pennington, United States of America, pp. 140–152, 2004.
- [103] SHONE, E. B., 1988, "Stainless steels as replacement materials for copper alloys in seawater handling systems". *Institute of Marine Engineers Transactions*. v. 100, pp. 193–206.

- [104] NYSTRÖM G., HENRIKSON S., "Investigation of the corrosion resistance of a new high alloy duplex stainless steel in chlorinated and unchlorinated natural seawater". In: *11th Scandinavian Corrosion Congress*, Paper n. F-14, Rogaland, Norway, 19-21 Jun 1989.
- [105] MIYUKI, H., 1990, "Corrosion resistant duplex stainless steel tubing and piping". *The Sumitomo Search*. v. 44, pp. 169–86.
- [106] GALLAGHER, P., 1993, "Experiences with sea-water chlorination on copper alloys and stainless steels". In: *European Federation of Corrosion Publication*. n. 10, pp. 73–91.
- [107] OLSSON, J., 2005, "Stainless steels for desalination plants". *Desalination*. v. 183, pp. 217–225.
- [108] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM B466: Standard Specification for Seamless Copper-Nickel Pipe and Tube*. West Conshohocken: ASTM International, 2018. 6 p.
- [109] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM A262: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*. West Conshohocken: ASTM International, 2019. 20 p.
- [110] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM E112: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. West Conshohocken: ASTM international, 2018. 28 p.
- [111] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM E1245: Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*. West Conshohocken: ASTM International, 2016. 8 p.
- [112] JIN, T., ZHANG, W., LI, N., *et al.*, 2019, "Surface Characterization and Corrosion Behavior of 90/10 Copper-Nickel Alloy in Marine Environment". *Materials*. v. 12, pp. 1–15.
- [113] BARRETO, H. C., ABRÃO, D. G., ANDRADE, T. C., *et al.*, 2014, "Use of EPR-DL field test equipment for detection of sigma phase". *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. v. 11, pp. 146–154.
- [114] STERN, M.; GEARY, A. L., 1957, "A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves". *Journal of the Electrochemical Society*. v. 104, pp. 56–63.
- [115] WOLYNEC, S., 2013, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1 ed. São Paulo, EDUSP.

- [116] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN EN 12451*: Copper and copper alloys - Seamless, round tubes for heat exchangers. Deutsches Institut für Normung. Berlin, Germany, 2012. 24 p.
- [117] UNITED STATES DEPARTMENT OF DEFENSE. *MIL-T-16420*: Military Specification Tube, Copper-Nickel Alloy, Seamless and Welded. U.S. Government Printing Office. Washington, United States of America, 1989. 13 p.
- [118] THE ENGINEERING EQUIPMENT AND MATERIALS USERS ASSOCIATION COMMITTEE. *EEMUA 234*: 90/10 Copper nickel alloy piping for offshore applications. London, United Kingdom, 2015. 140 p.
- [119] THE BRITISH STANDARDS INSTITUTION COMMITTEE. *BS EN 12449*: Copper and copper alloys. Seamless, round tubes for general purposes. London, United Kingdom, 2019. 52 p.
- [120] TAN, Z., MA, T., ZHANG, L., *et al.*, 2019, "Relationship between Corrosion Resistance and Microstructure of Copper-Nickel Alloy Pipes in Marine Engineering". *Materials Science*. v. 944, pp. 389–397.
- [121] ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1994, *ASM Specialty Handbook - Stainless Steels*. 1 ed. Washington, ASM International.
- [122] SILVA, A. L. V. DA C. E., 2019, "Solubility of Carbon in Molten Copper-Nickel Alloy and Vickers Hardness of Copper-Nickel-Saturated Carbon". *Journal of Materials Research and Technology*. v. 8, pp. 2408–2422.
- [123] DU, H., KARASEV, A., SUNDQVIST, O., *et al.*, 2019, "Modification of Non-Metallic Inclusions in Stainless Steel by Addition of CaSi". *Metals*. v. 9, pp. 1–11.
- [124] LUNDIN, C. D. S., WEN, W., LIU, G.Z., 2001, *Systematic Microstructural & Corrosion Performance Evaluation*. Final Report DE-F07-99ID13608 of the Department of Energy. Washington, D. C.
- [125] AFONSO, M. L. C. DE A., 2006, "Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S31254 em meio de NaCl 0,11 M visando seu emprego em implantes ortopédicos". Dissertação de M.Sc. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [126] TERRA, L. H., 2004, "Estudo do aço inoxidável especial UNS S31254 visando seu emprego em técnicas eletroanalíticas". Tese de D.Sc. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

- [127] YIN, X., SUN, Y.H., YANG, Y.D., *et al.*, 2016, "Inclusion evolution during refining and continuous casting of 316L stainless steel". *Ironmaking & Steelmaking*. v. 43, pp. 1–8.
- [128] DONIK, C., PAULIN, I., JENKO, M., 2010, "Influence of MnS inclusions on the corrosion of austenitic stainless steels". *Materiali in Tehnologije*. v. 44, pp. 67–72.
- [129] PARK, J., KANG, Y., 2017, "Inclusions in Stainless Steels – A Review". *Steel Research International*. v. 88, pp. 1–26.
- [130] LO, K.H., KWOK, C.T., CHAN, W.K., 2011, "Characterisation of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the sigma phase formation temperature range by the DLEPR test". *Corrosion Science*. v. 53, pp. 3697–3703.
- [131] ARIKAN, M.E., ARIKAN, R., DORUK, M., 2012, "Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion of UNS 31803 Type Duplex Stainless Steel by Electrochemical Reactivation Method". *International Journal of Corrosion*. v. 12, pp. 1–10.
- [132] DOBB, D. E, STORVICK, J. P., PAGENKOPF, G. K, 1986, "Pretreatment procedures for corrosion studies of cupro-nickel alloys in sea-water". *Corrosion Science*. v. 26, pp. 525–536.
- [133] ASTM INTERNATIONAL COMMITTEE. *ASTM G46: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*. West Conshohocken: ASTM International, 2019. 8 p.
- [134] HAWTHORNE, F., HAZEN, M. H., HAZEN, R. M., *et al.*, 2020, "Database RRUFF - Department of Geosciences of University of Arizona". Disponível em: < <https://rruff.info/> >. Acesso em: 19 set. 2019.
- [135] TUTHILL, A.H., TODD, B., OLDFIELD, J., *et al.*, "Experience with Copper Alloy Tubing , Waterboxes and Piping in MSF Desalination Plants". In: *Proceedings IDA World Congress on Desalination and Water Reuse*. v. 1. Madrid, Spain, 6-9 Oct 1997.
- [136] BIANCHI, G. FIORI, P. LONGHI, F.M., 1978, "'Horse shoe' Corrosion of Copper Alloys in Flowing Sea Water: Mechanism, and Possibility of Cathodic Protection of Condenser Tubes in Power Stations". *Corrosion – NACE*. v. 34, pp. 396–406.

- [137] CHAUHAN, P. K., GADIYAR, H. S., KRISHNAN, R., 1985, "X-ray photoelectron spectroscopy for surface film analysis in corrosion research". *Pramāna*. v. 24, pp. 383–395.
- [138] JAKAB, M.A., SRIDHAR, N., ANDERKO, A.M., "Localized Corrosion Susceptibility of copper-nickel alloys in chloride containing environments". In: International NACE Corrosion Conference & Expo. Paper n. 07243. pp. 1–15. 11-15 Mar 2007.
- [139] ORAZEM, M. E., *TRIBOLLET, B, 2008, Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 1 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.
- [140] HACK, H., PICKERING, H., "The Influence of Corrosion Product Film Formation on the Corrosion of Copper-Nickel Alloys in Aqueous NaCl". In: *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. ASTM Publication STP 1188*. American Society for Testing and Materials, pp. 220–236, 1993.
- [141] BURLEIGH, T. D., WALDEVK, D.H., 1999, Effect of alloying on the resistance of Cu-10%Ni alloys to seawater impingement. *Corrosion*. v. 55, pp. 800–804.
- [142] POPPLEWELL, J. M., HART, R. J., FORD, J. A., 1973, "The effect of iron on the corrosion characteristics of 90-10 cupro nickel in quiescent 3.4% NaCl solution," *Corrosion Science*. v. 13, pp. 295–309.
- [143] EFIRD, K.D., 1977, "The Synergistic Effect of Ni and Fe on the Sea Water Corrosion of Copper Alloys". *Corrosion – NACE*. v. 33, pp. 347–350.
- [144] SYRETT, B. C., WING, S. S., 1980, "Effect of flow on corrosion of copper-nickel alloys in aerated sea water and in sulfide-polluted sea water". *Corrosion Science*. v. 36, pp. 73–85.
- [145] GAVGALI, M., KAYMAZ, I., SADELER, R., 2002, "Corrosion Behavior of 90% Cu-10% Ni Alloy at Different Rotation Speeds". *Corrosion Science*. v. 20, pp. 403–414.
- [146] THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS, *ASME Code for pressure piping, B31: Pipeline transportation systems for fluid hydrocarbons and other liquids*. New York, ASME, 1998.
- [147] MALIK, A.U., AHMAD, S., ANDIJANI, I.N., 1995, "The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater". *Corrosion Science*. v. 37, pp. 1521–1535.

- [148] OLAVESSEN, H. H., 2018, *The Effect of Hydrogen on the Corrosion Resistance of Stainless Steel in Seawater*. M.Sc dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
- [149] COMPERE, C., BOZEC, N. L., 2015, "Behaviour of stainless steel in natural seawater". *Corrosion Science*. v. 52, pp. 496–501.
- [150] DUPONT, I., 1996, *Corrosion des aciers inoxydables*. Thèse de doctorat. Université de Caen. Caen, France.
- [151] MACHUCA, L.L., BAILEY, S.I., GUBNER, R., 2012, "Systematic study of the corrosion properties of selected high-resistance alloys in natural seawater". *Corrosion Science*. v. 64, pp. 8–16.
- [152] VALLE, L.V. DO, 2017, "Apoio à seleção de materiais resistentes à corrosão por técnicas eletroquímicas". Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil.
- [153] FRUTUOSO, F. G. S. O., JUNIOR, M. Q. S., TORRES, L. A. T., *et al.* "Análise eletroquímica dos aços inoxidáveis AISI 304 e 316L submetidos à corrosão em solução salina". *59º Congresso Brasileiro de Química*, João Pessoa, Brasil, 8–16 nov. 2019.

Anexo A – Resultados de polarização potenciodinâmica de reativação cíclica dos materiais UNS S31254 e UNS S31603

A Figura 107 e Figura 108 apresentam os resultados da polarização potenciodinâmica de reativação cíclica com os parâmetros de ensaio apresentados no item 4.4.1.

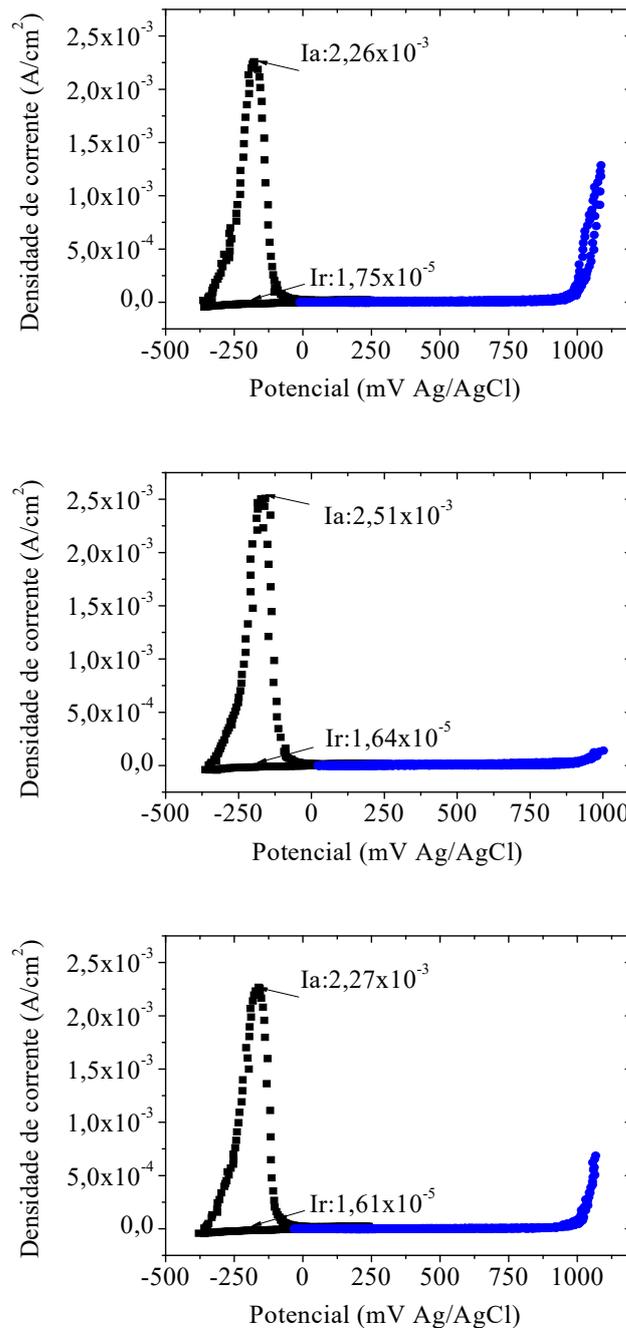


Figura 107. Polarização potenciodinâmica de reativação cíclica da liga UNS S31603 em solução de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,001 M KSCN

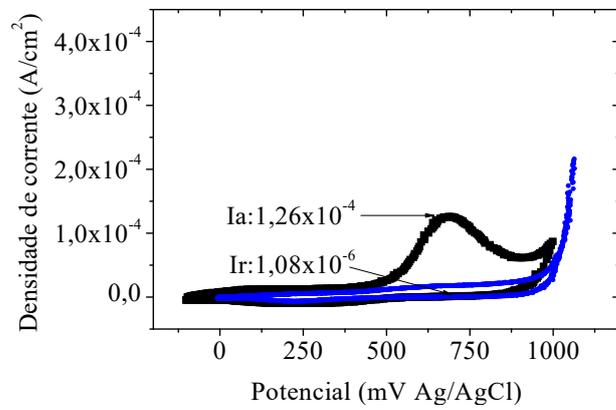
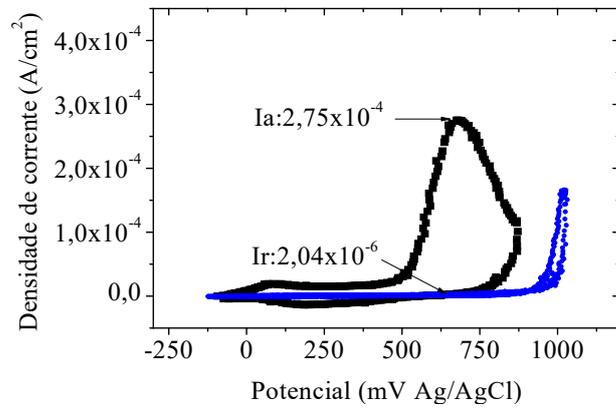
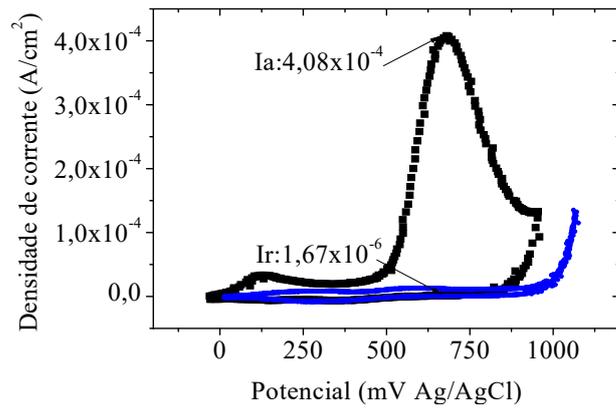


Figura 108. Polarização potenciodinâmica de reativação cíclica da liga UNS S31254 em solução de 2,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M KSCN

Anexo B – Distribuição do tamanho de inclusões da liga UNS C70600

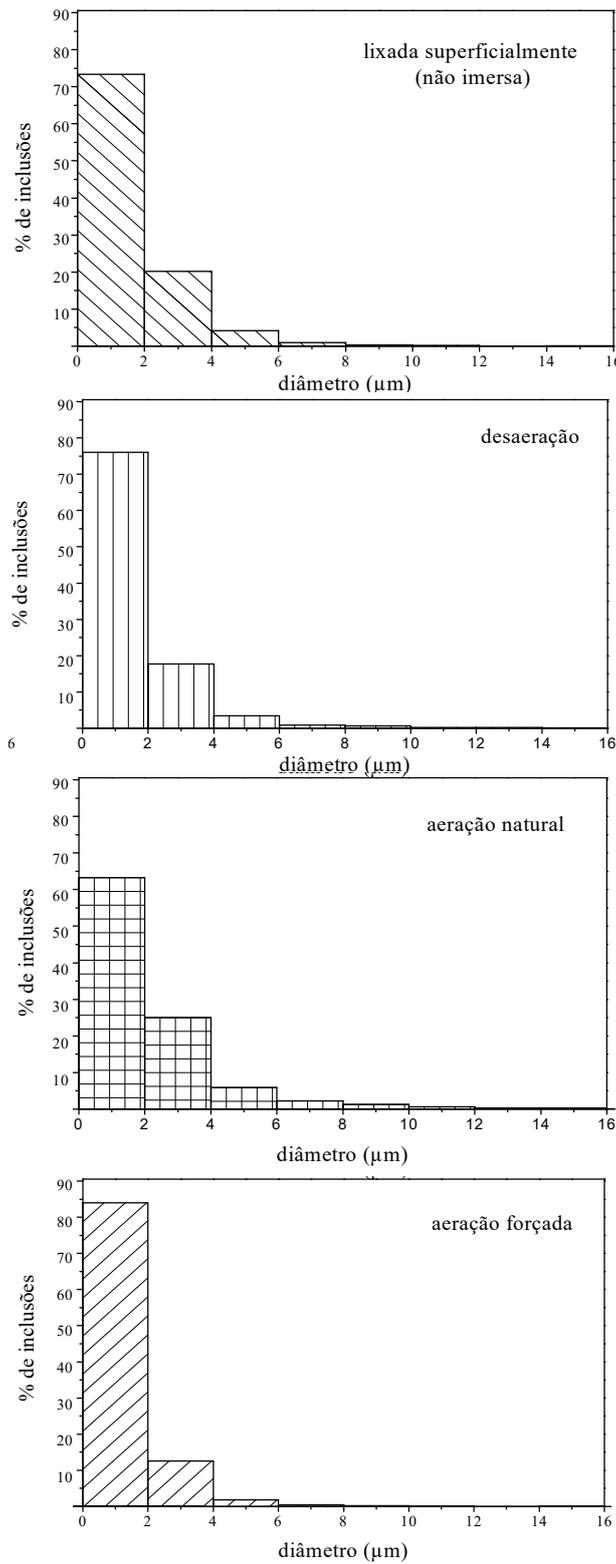


Figura 109. Distribuição de tamanho das inclusões da liga UNS C70600 não imersa e após imersão durante 92 dias nas condições de desaeração, aeração natural e aeração forçada (estático), seguida de decapagem

Anexo C – Micrografias e análise química elementar da liga UNS C70900 após imersão em água do mar sintética estática, seguida de decapagem

A seguir são apresentadas micrografias obtidas em MEV com aumento de 50X da liga UNS C70600 em seu estado inicial de superfície com acabamento superficial final obtido por lixamento com lixa SiC 600 e decapagem e de aspecto da superfície após 92 dias de imersão em água do mar na condição estática, seguida de decapagem. Também são apresentados mapeamentos superficiais da composição química elementar obtidos em MEV-EDS.

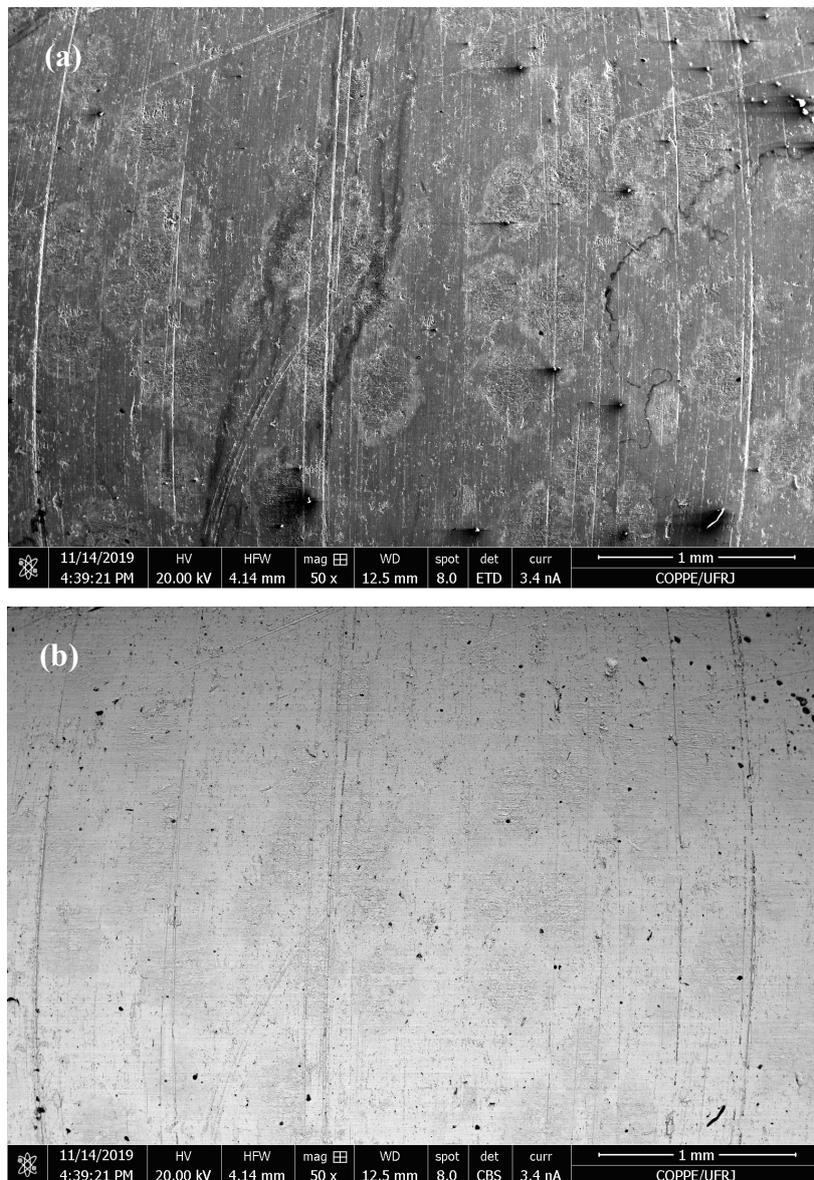


Figura 110. Liga UNS C70600 após imersão em água do mar sintética naturalmente aerada durante 92 dias, na condição estática, seguida de decapagem. Imagens obtidas no MEV no modo de elétrons secundários (a) e no modo de elétrons retroespalhados (b).

A Figura 111 mostra o mapeamento químico elementar, obtido por MEV-EDS, da liga UNS C70600 após imersão em água do mar sintética naturalmente aerada durante 92 dias, seguida de decapagem. O mapeamento foi realizado com voltagem de 10 KV, aumento de 200X e a duração da varredura foi de 2 horas.

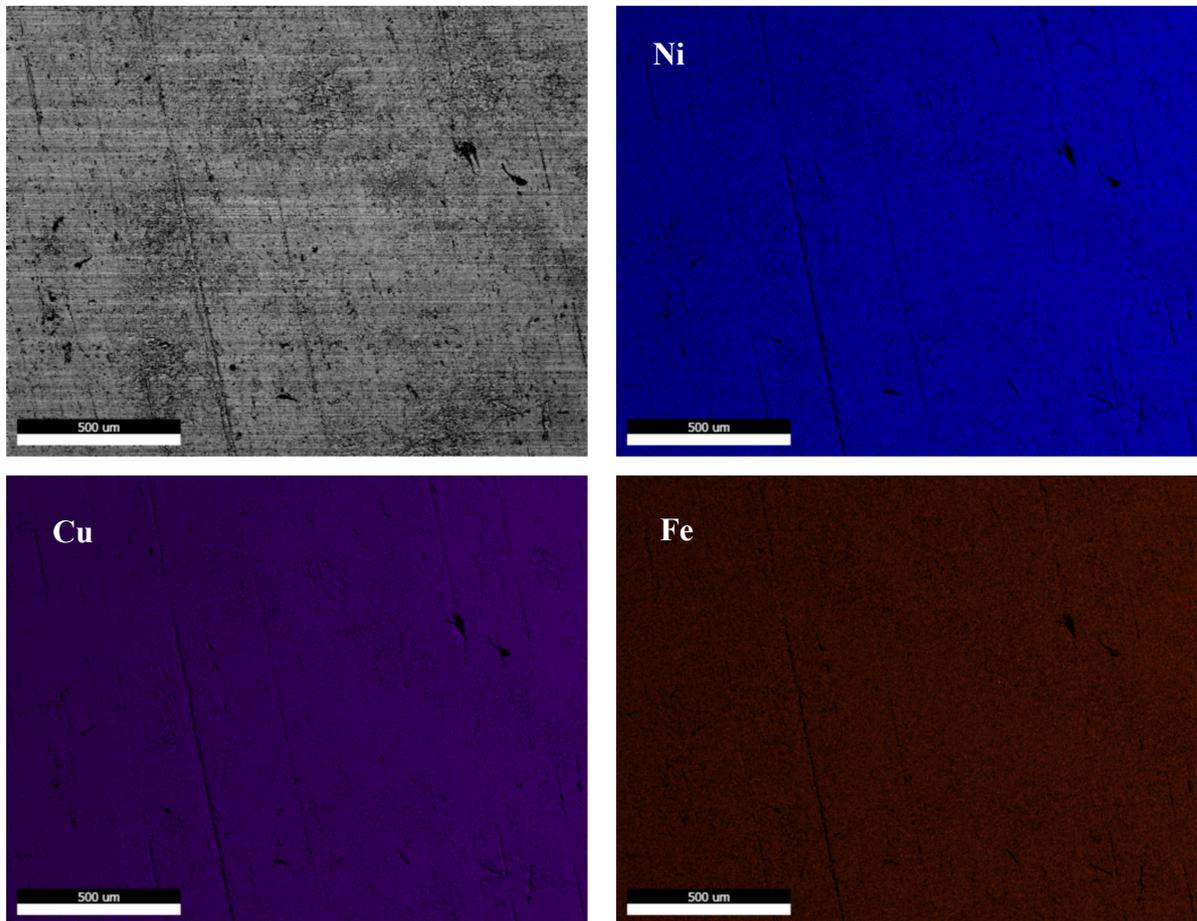


Figura 111. Mapeamento realizado por meio de MEV-EDS da liga UNS C70600 após decapagem da superfície imersa durante 92 dias em água do mar sintética naturalmente aerada.

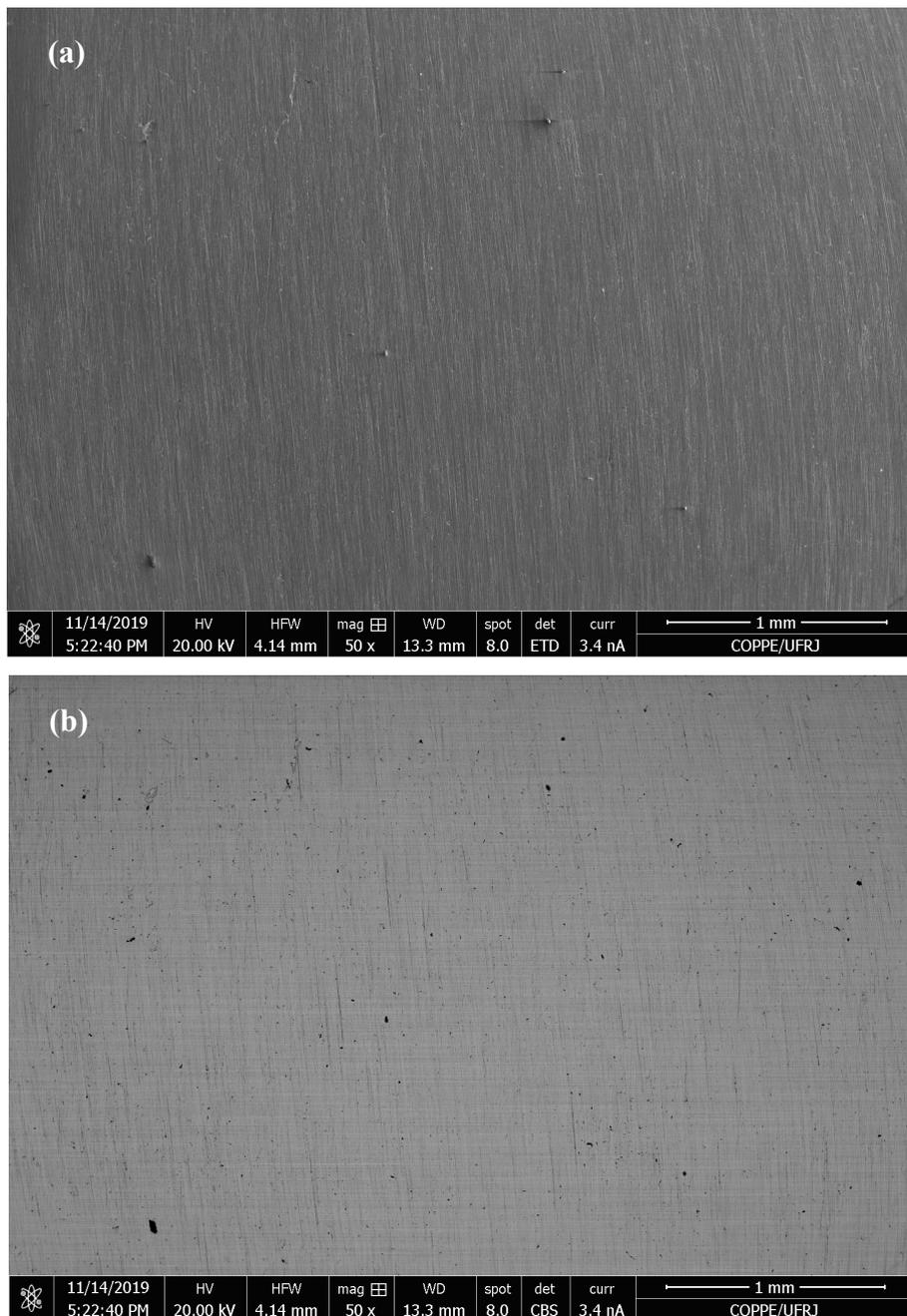


Figura 112. Liga UNS C70600 com acabamento superficial até SiC 600 e decapagem. Imagens obtidas no MEV no modo de elétrons secundários (a) e no modo de elétrons retroespalhados (b), com aumento de 50X

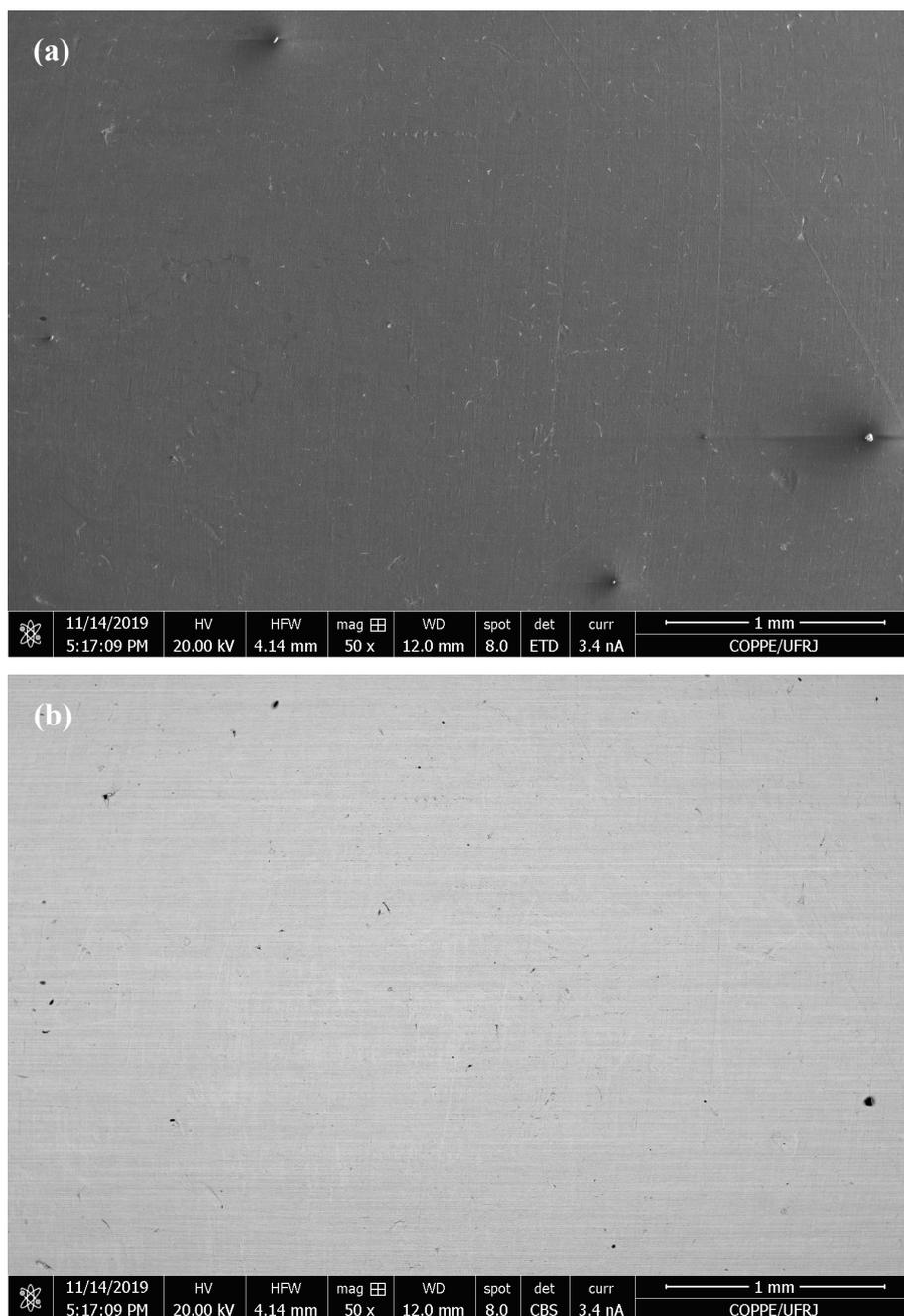


Figura 113. Liga UNS C70600 após imersão em água do mar sintética estática desaerada durante 92 dias, seguida de decaagem. Imagens obtidas no MEV no modo de elétrons secundários (a) e no modo de elétrons retroespalhados (b) com aumento de 50X

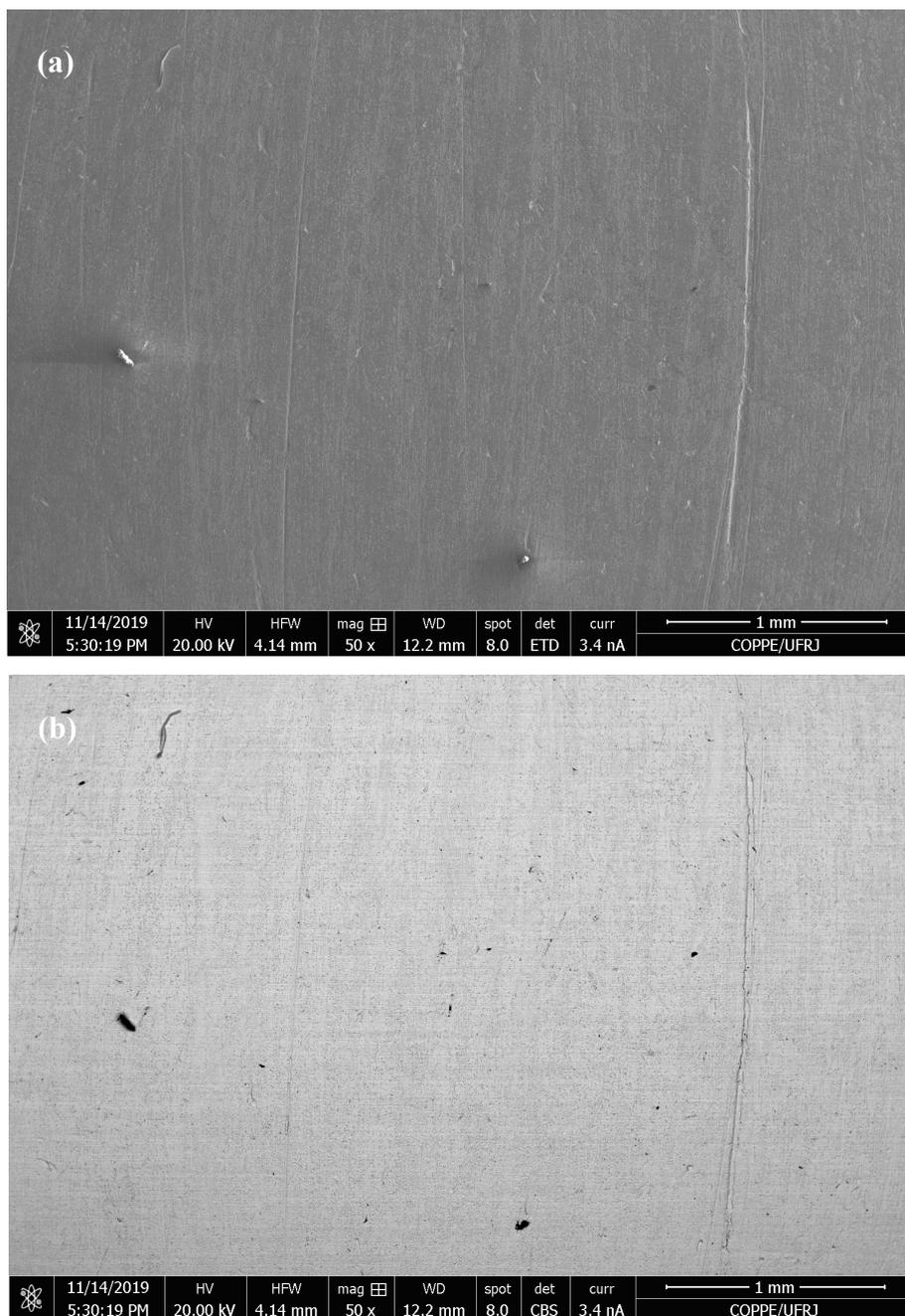


Figura 114. Liga UNS C70600 após imersão em água do mar sintética estática com aeração forçada durante 92 dias, seguida de decapagem. Imagens obtidas no MEV no modo de elétrons secundários (a) e no modo de elétrons retroespalhados (b) com aumento de 50X

Anexo D – Diagramas E-pH do sistema Cu-Ni-Fe-Cl-H<sub>2</sub>O, a 25°C

Os diagramas termodinâmicos E-pH do sistema Cu-Ni-Fe-Cl-H<sub>2</sub>O, obtidos no software HSC 7 e HSC 9, realizados utilizando-se as seguintes concentrações de íons Cu<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> de 10<sup>-6</sup> M e espécies selecionadas para a construção do diagrama: Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuCl, CuCl<sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>, Cu<sup>2+</sup>, Cu(OH)<sup>3-</sup>, Ni, Ni<sup>2+</sup>, NiO, NiO(OH), Ni(OH)<sup>3-</sup>, Fe, Fe<sup>2+</sup>, FeCl<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe(OH)<sup>2+</sup>, FeO(OH), FeOH<sup>+</sup>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO<sup>2-</sup> e HFeO<sup>2-</sup> são apresentados na Figura 115 à Figura 117.

São posicionadas nos diagramas, as faixas de potenciais de circuito aberto medidos do material UNS C70600 em água do mar sintética na condição estática para as situações de: **desaeração** (-371 a -300 mVAg/AgCl), **aeração natural** (-210 a -30 mVAg/AgCl) e **aeração forçada** (-210 a -150 mVAg/AgCl).

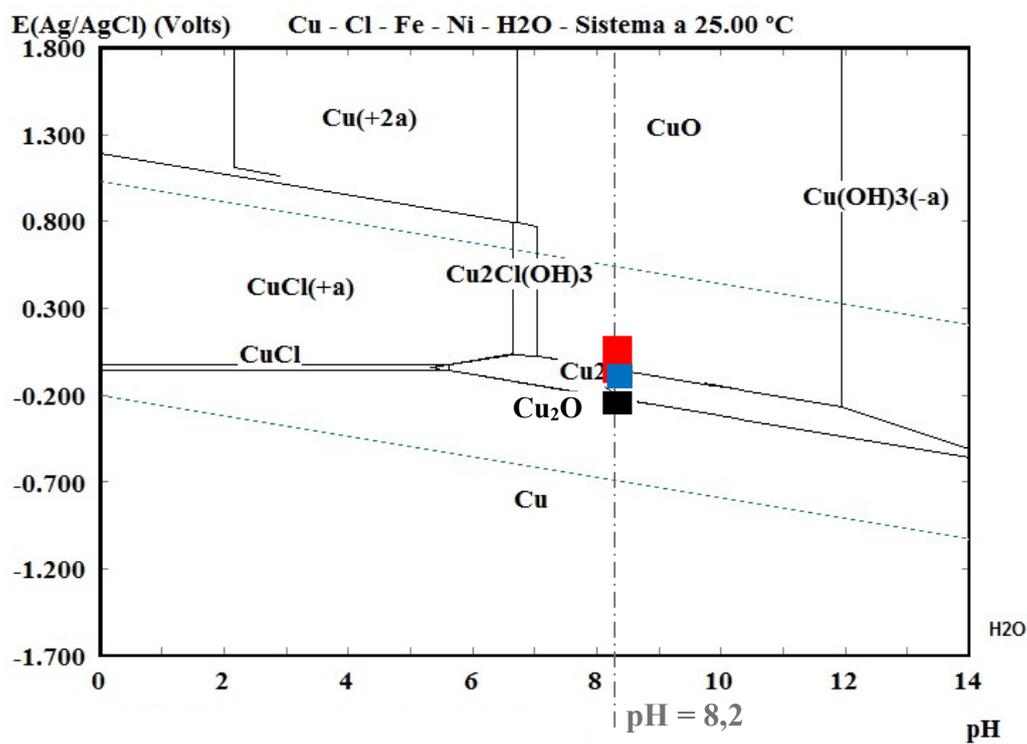


Figura 115. Diagrama E-pH do sistema Cu-Ni-Fe-Cl-H<sub>2</sub>O

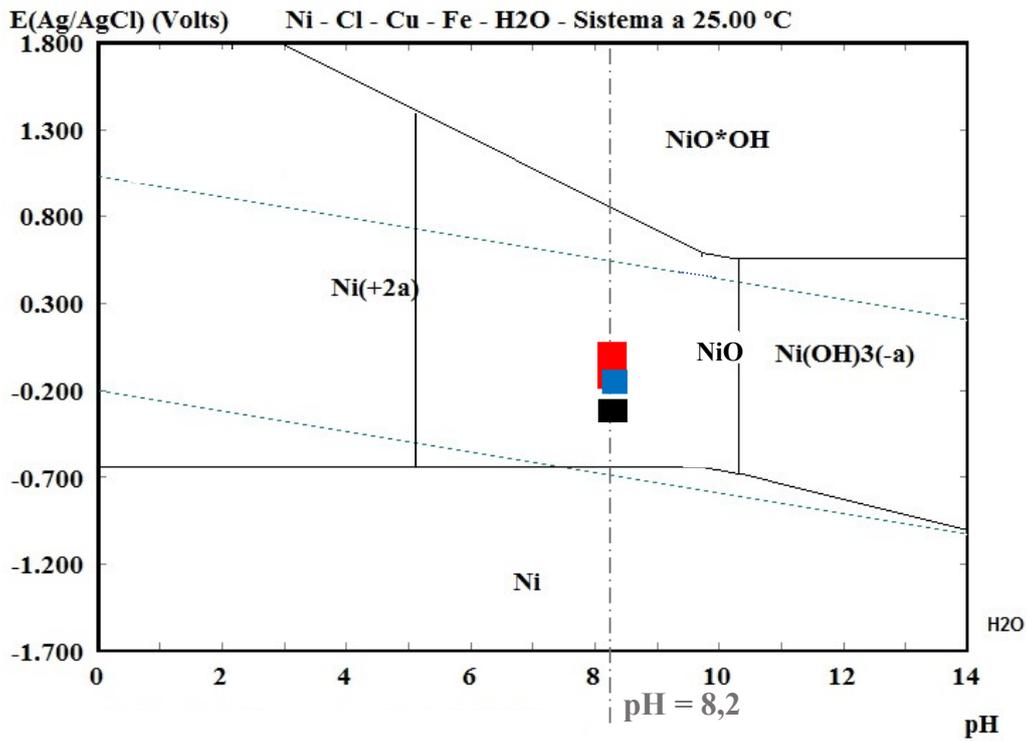


Figura 116. Diagrama E-pH do sistema Cu-Ni-Fe-Cl-H<sub>2</sub>O

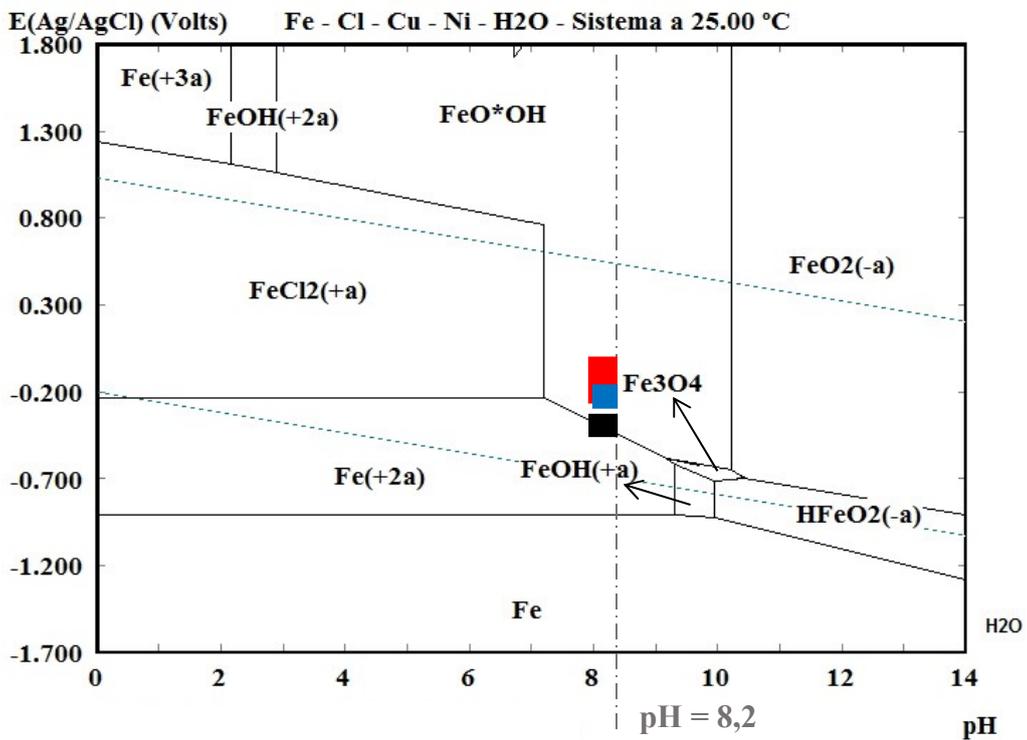
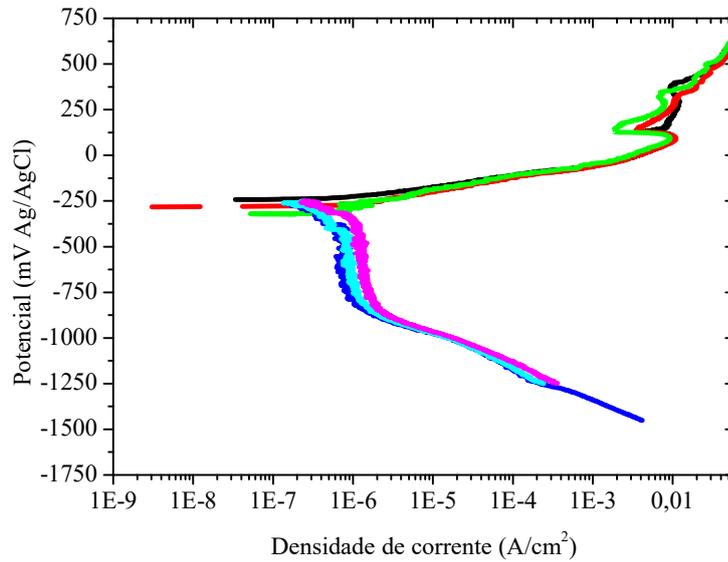


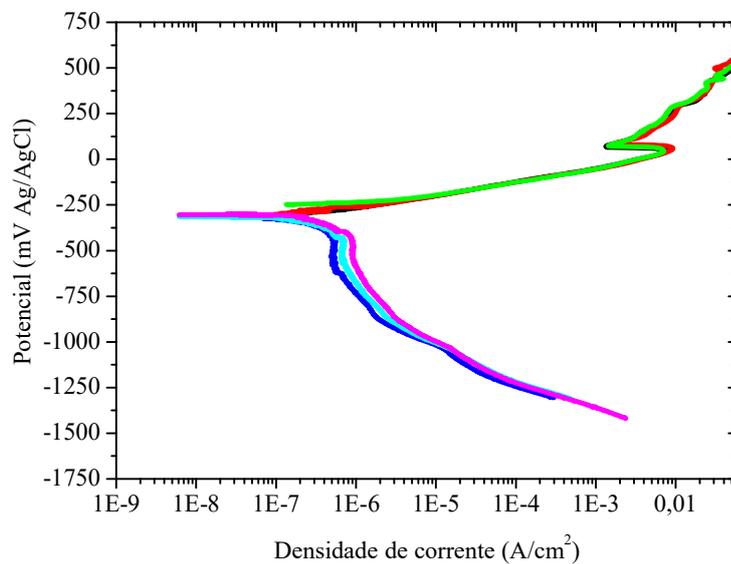
Figura 117. Diagrama E-pH do sistema Cu-Ni-Fe-Cl-H<sub>2</sub>O

## Anexo E – Curvas de polarização da liga UNS C70600

As curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática desaerada, a temperatura ambiente, são apresentadas na Figura 118.



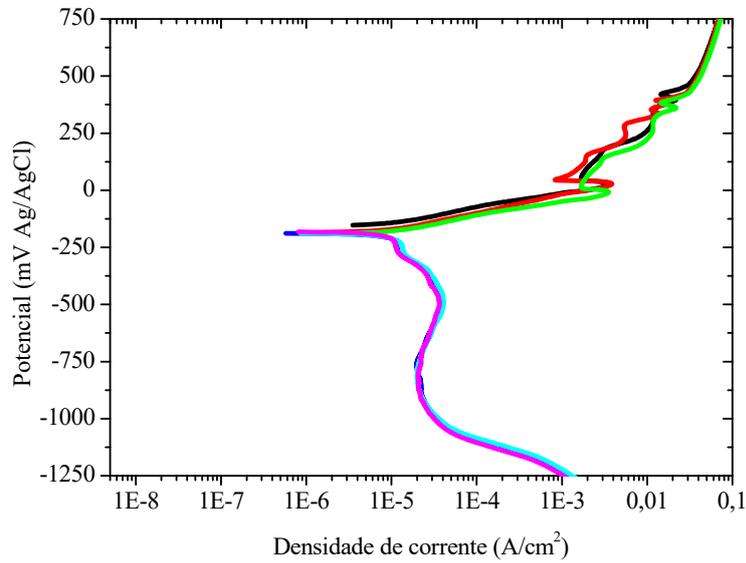
(a)



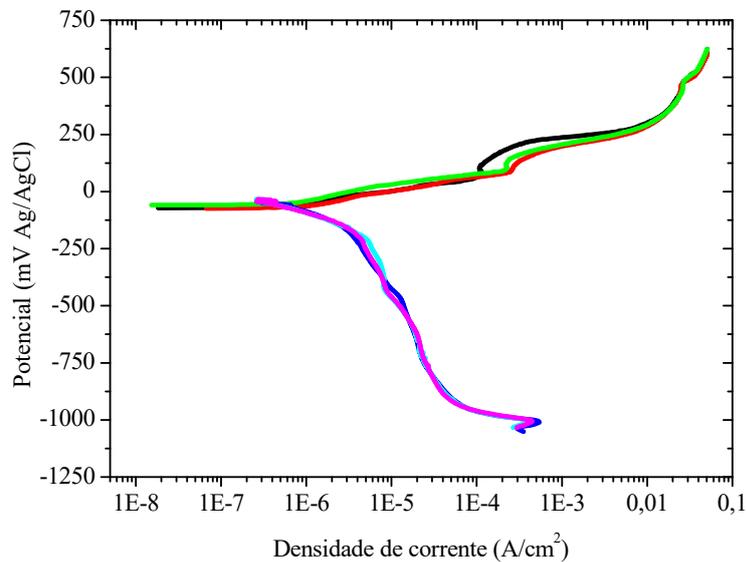
(b)

Figura 118. Curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática desaerada, a temperatura ambiente, em triplicata. (a) após 1 dia de imersão e (b) após 92 dias de imersão.

As curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática com aeração natural, a temperatura ambiente são apresentadas na Figura 119 à Figura 121.

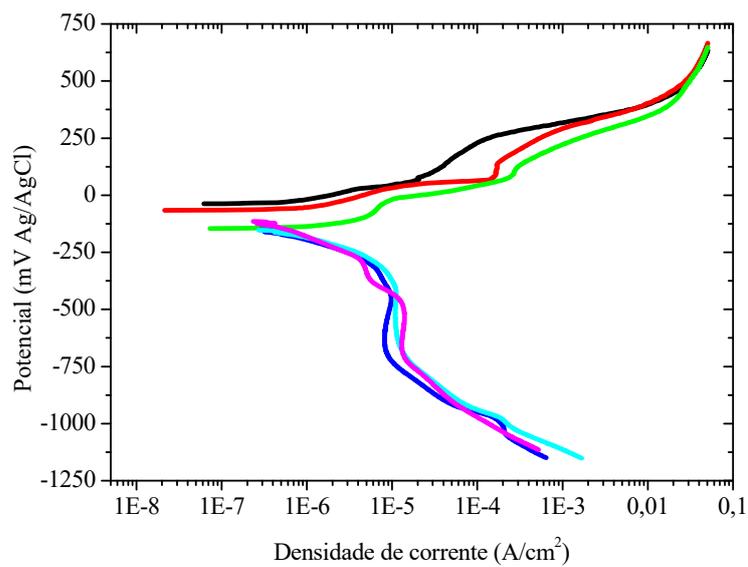


(a)

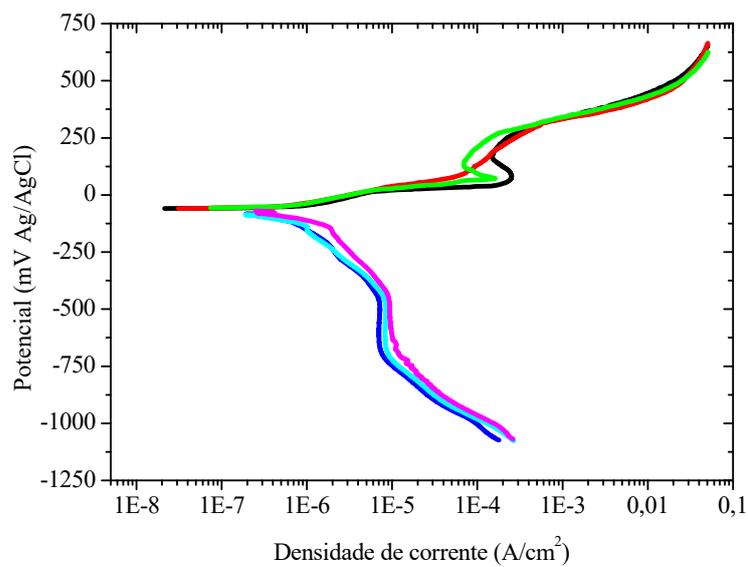


(b)

Figura 119. Curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática com aeração natural, a temperatura ambiente, em triplicata. (a) após 1 dia de imersão e (b) após 7 dias de imersão.

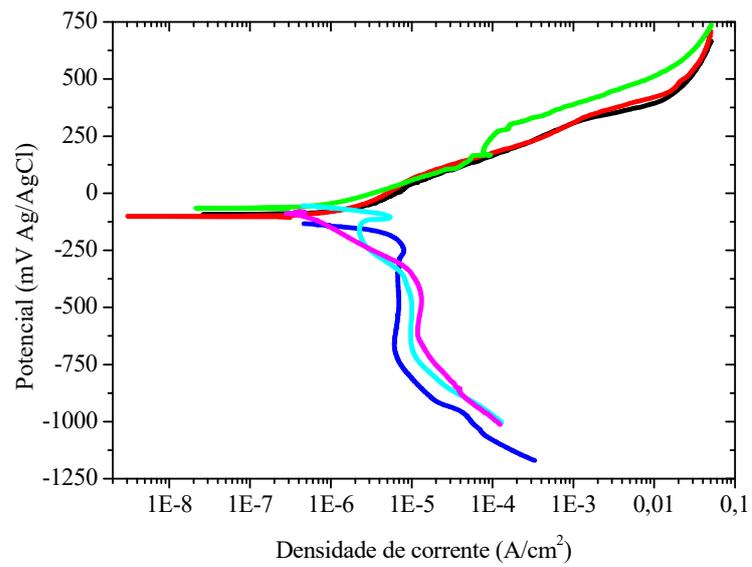


(c)



(d)

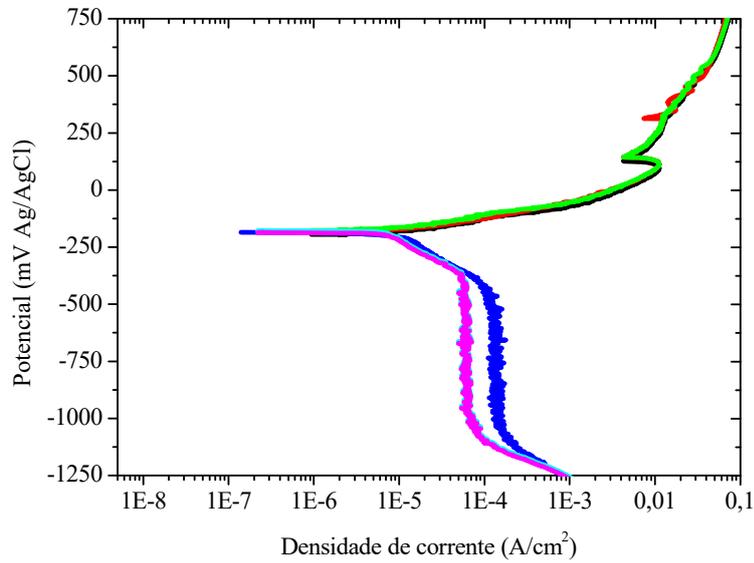
Figura 120. Curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática com aeração natural, a temperatura ambiente, em triplicata. (a) após 15 dias de imersão e (b) após 30 dias de imersão.



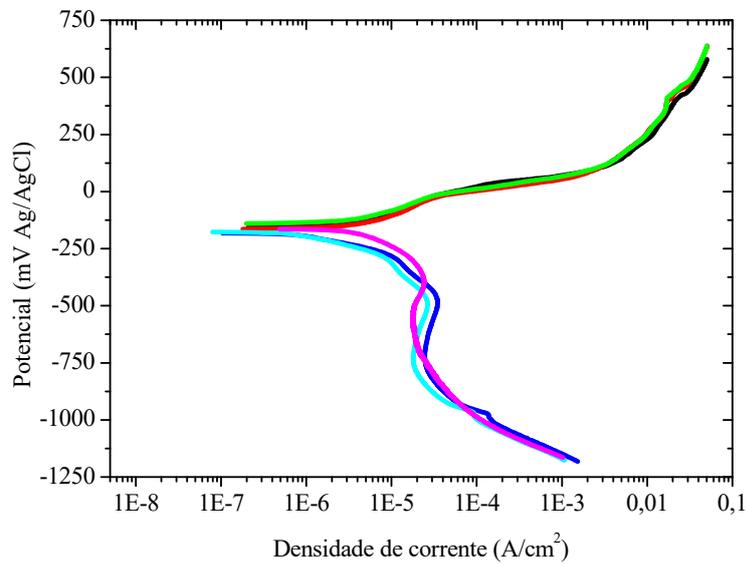
(e)

Figura 121. Curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática com aeração natural, a temperatura ambiente, em triplicata. (e) após 92 dias de imersão.

As curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática com aeração forçada, a temperatura ambiente, são apresentadas na Figura 122 à Figura 124.

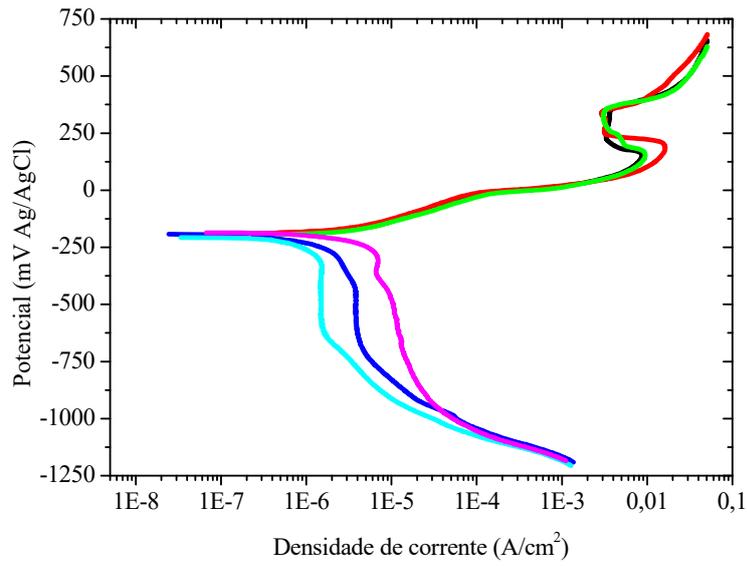


(a)

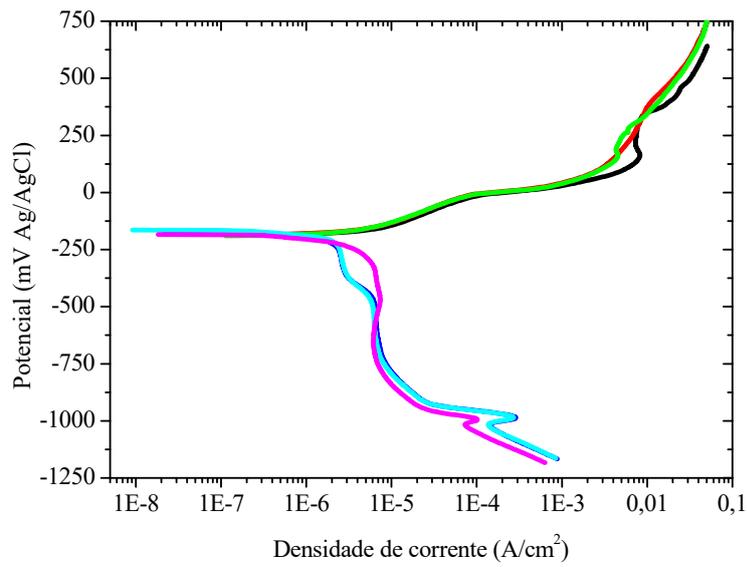


(b)

Figura 122. Curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada, a temperatura ambiente, em triplicata. (a) após 1 dia de imersão e (b) após 7 dias de imersão.



(a)



(b)

Figura 123. Curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada, a temperatura ambiente, em triplicata. (a) após 15 dias de imersão e (b) após 30 dias de imersão.

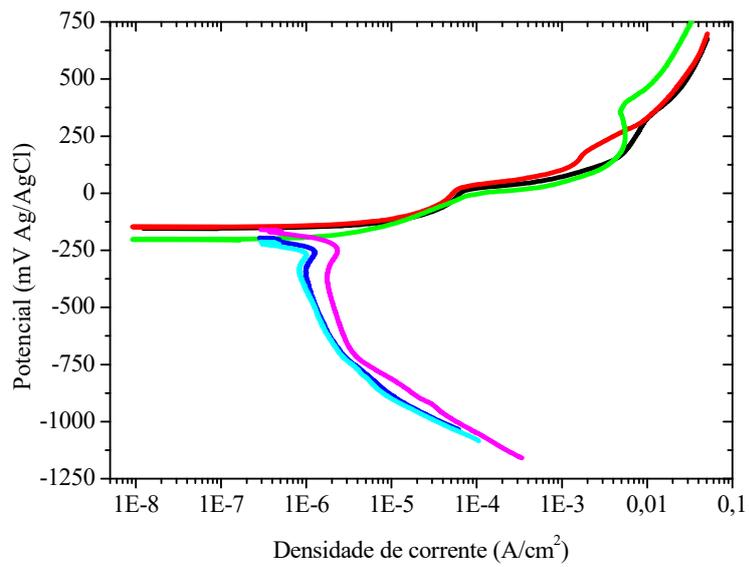
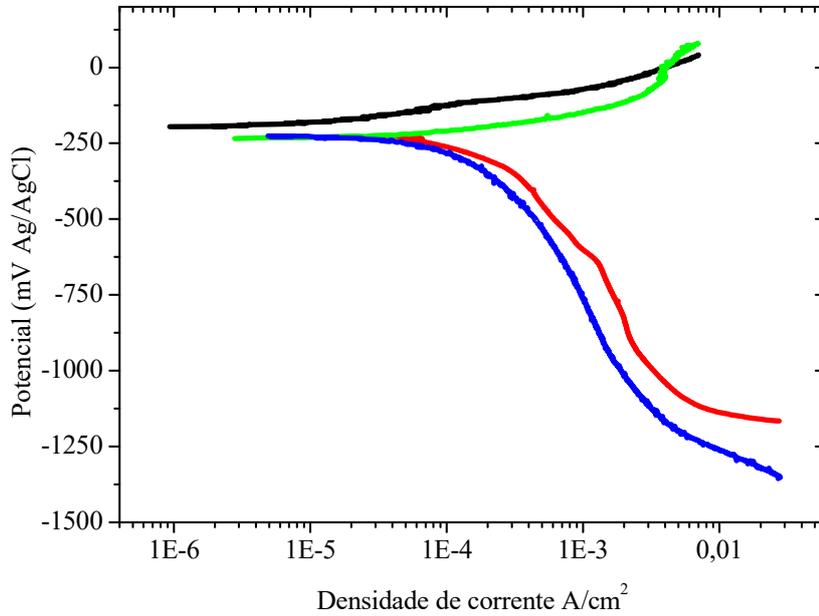
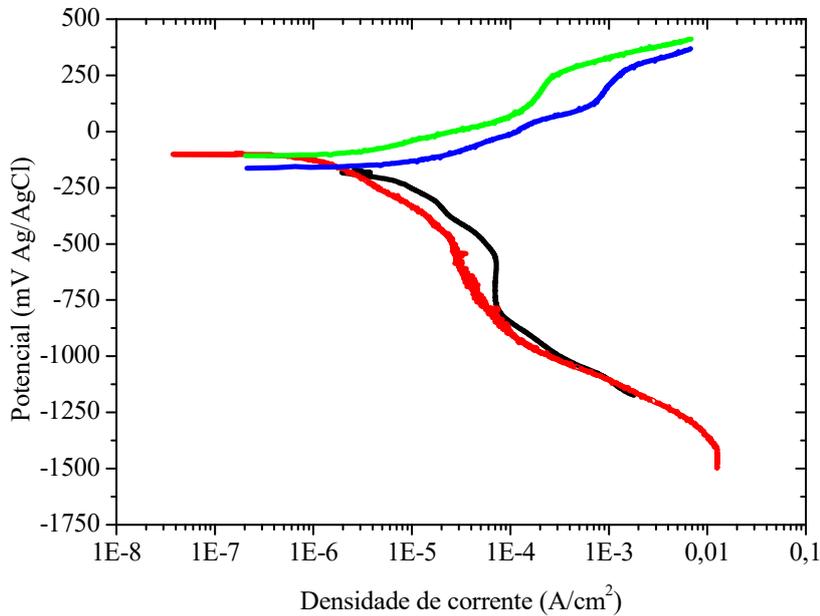


Figura 124. Curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada, a temperatura ambiente, em triplicata, após 92 dias de imersão.

As curvas de polarização da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada, com fluxo são mostradas na Figura 125. Utilizou-se velocidade de rotação do ECR de 1745 rpm, que equivale a uma tensão de cisalhamento de 15 N/m<sup>2</sup>.



(a)



(b)

Figura 125. Curvas de polarização, em duplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada, com fluxo no eletrodo de cilindro rotatório a uma velocidade de 1745 rpm (tensão de cisalhamento de 15 N/m<sup>2</sup>). (a) após 1 dia de imersão e (b) após 15 dias de imersão.

## Anexo F – Cálculo da taxa de corrosão por meio do método de Stern-Geary

A densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) foi calculada de acordo com a equação proposta por Stern-Geary apresentada na sequência.

$$I_{corr} = |b_a| \cdot |b_c| / ((2,303(|b_a| + |b_c|) \cdot R_p))$$

$R_p$ : Resistência à polarização linear

$b_a$ : Inclinação da reta de Tafel anódica

$b_c$ : Inclinação da reta de Tafel catódica

e convertida para perda de espessura por ano de acordo com a equação apresentada a seguir, derivada da lei de Faraday. Levou-se em consideração  $A/n = 57,709$ , conforme obtido para liga com teor de 10% de níquel e 90% de cobre por Hannes [78].

$$m = i \cdot t \cdot A / n \cdot F$$

$m$ : massa

$i$ : corrente de corrosão

$t$ : tempo

$A$ : massa atômica

$n$ : número de  $e^-$  transferidos

$F$ : constante de Faraday

$$r = 3,27A \cdot I / nD$$

$r$ : taxa de corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )

$A$ : massa atômica

$I$ : densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

$n$ : número de  $e^-$  transferidos

$D$ : massa específica da liga CuNi ( $8,940 \text{ g}/\text{cm}^3$ )

valência do Cobre  $n=1$ , valência do Níquel  $n=2$

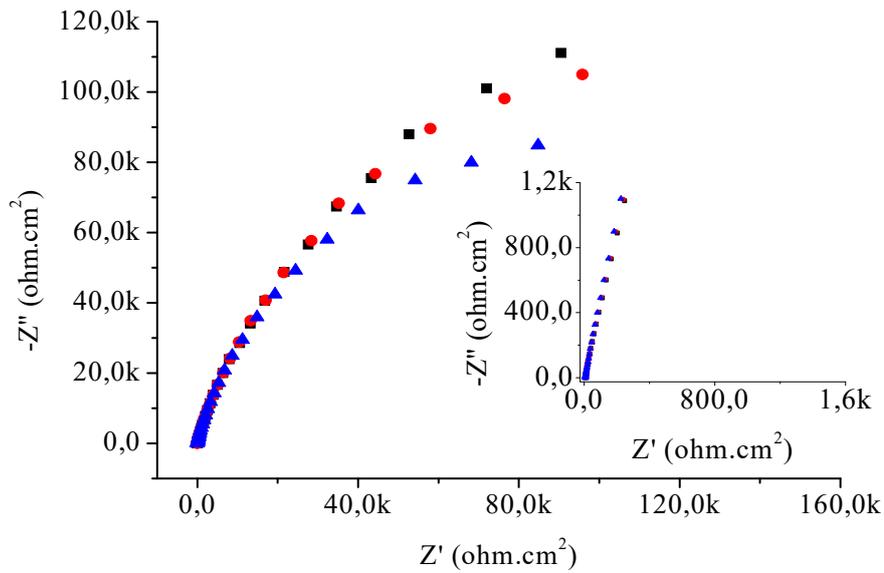
$x$  = fração molar

$$A = A_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Cu}} + A_{\text{Ni}} \cdot x_{\text{Ni}}$$

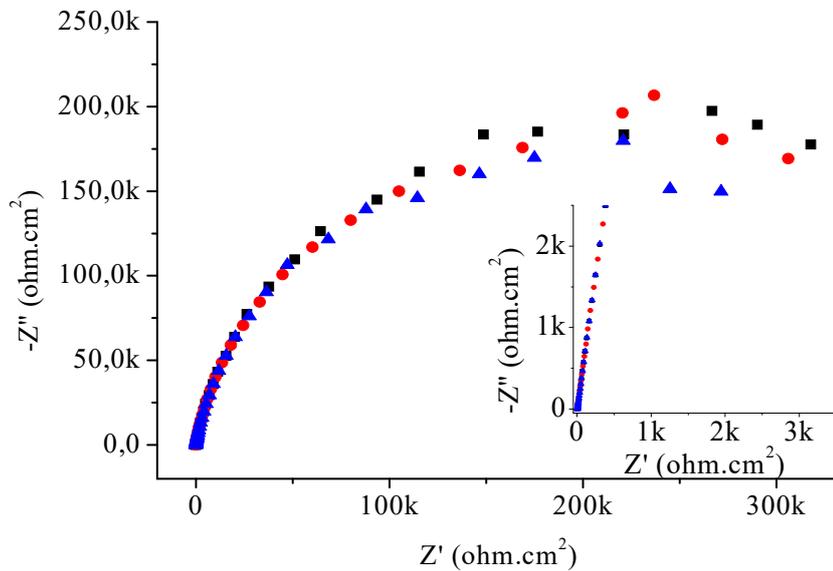
$$n = n_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Cu}} + n_{\text{Ni}} \cdot x_{\text{Ni}}$$

Anexo G – Espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600

O resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática desaerada, após diferentes períodos de imersão, é apresentado na Figura 126 e na Figura 127.



(a)



(b)

Figura 126. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética na condição de desaeração (a) após 1 dia de imersão; e (b) após 30 dias de imersão

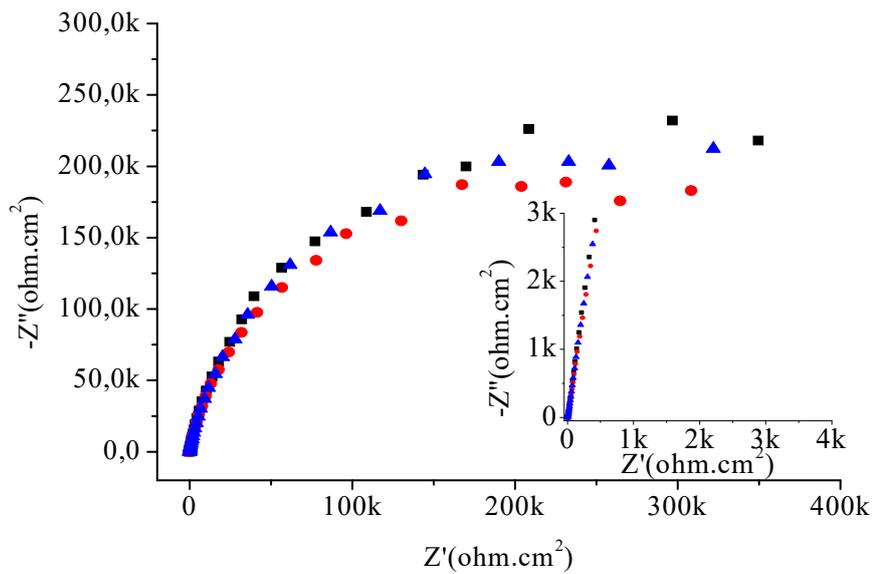


Figura 127. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética na condição de desaeração após 92 dias de imersão

O resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática naturalmente aerada, após diferentes períodos de imersão, é apresentado a seguir.

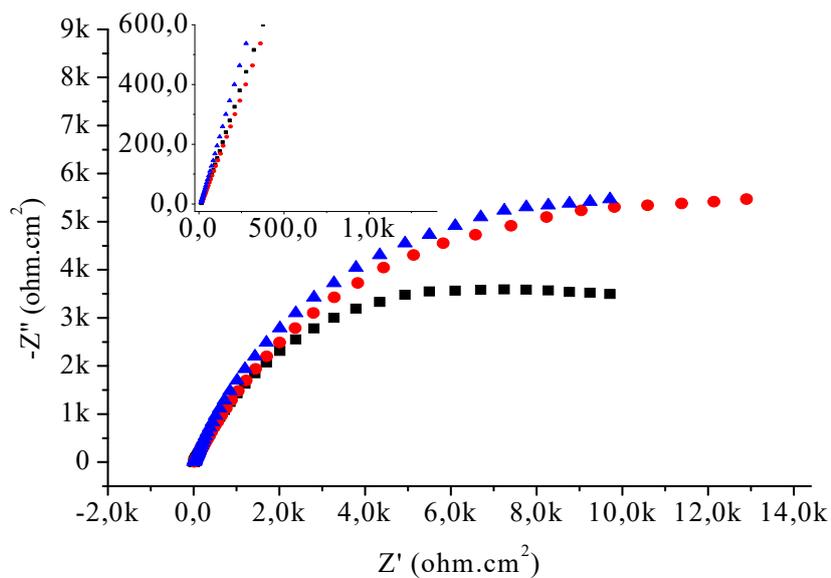
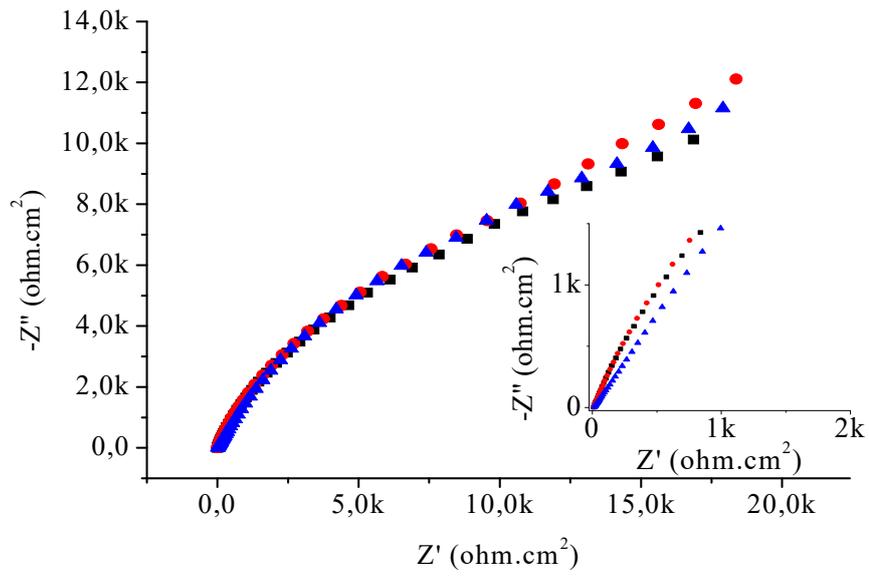
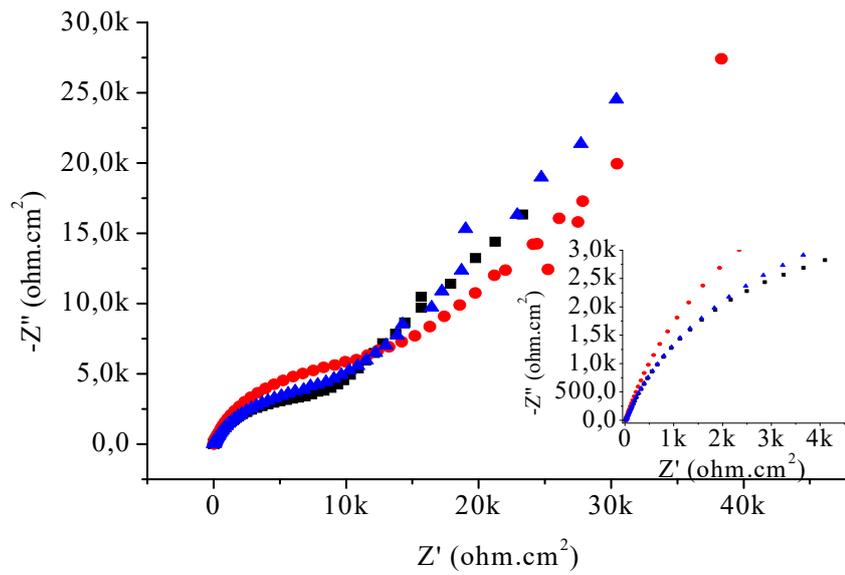


Figura 128. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada após 1 dia de imersão



(a)



(b)

Figura 129. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada (a) após 7 dias de imersão; e (b) após 15 dias de imersão.

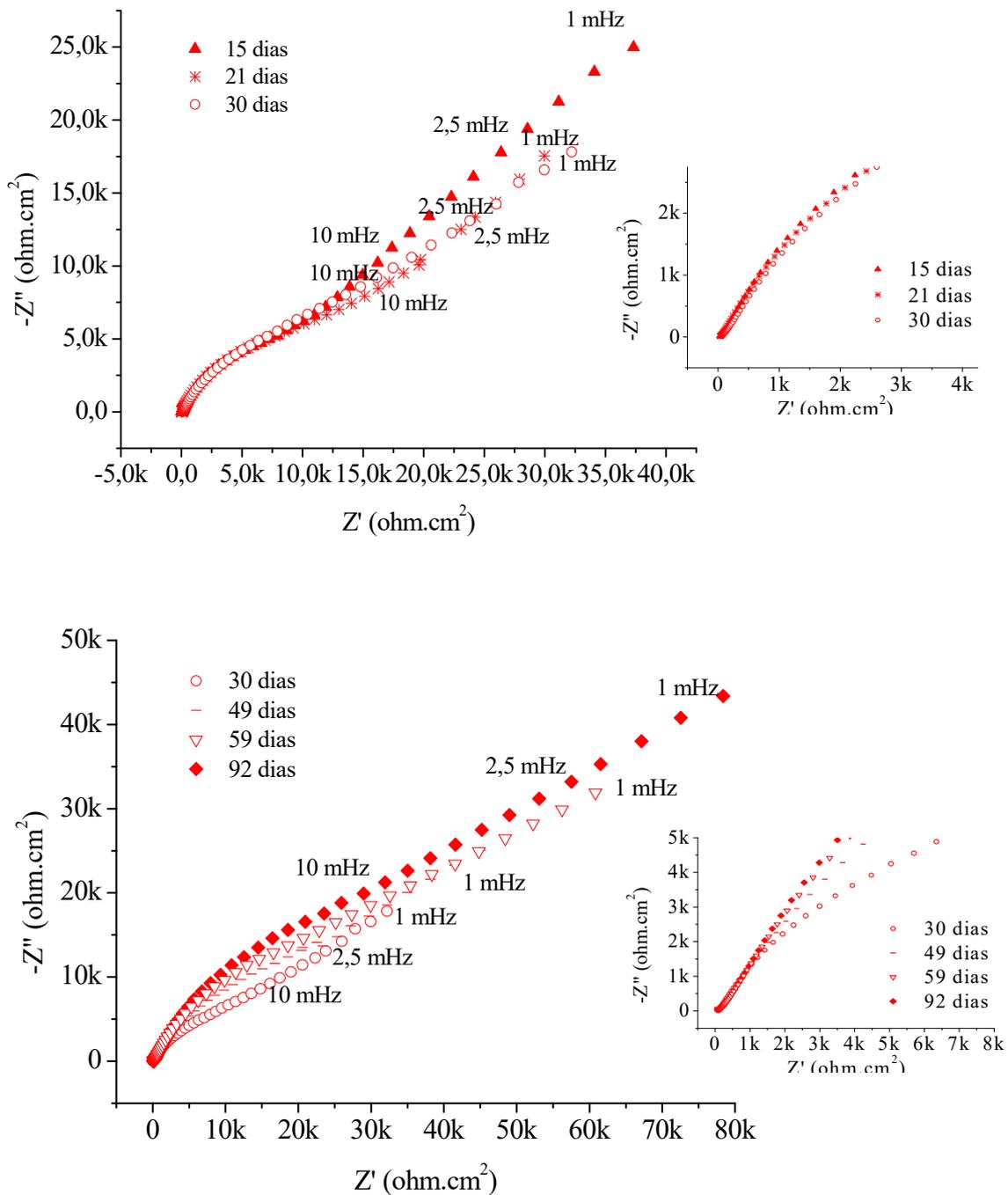
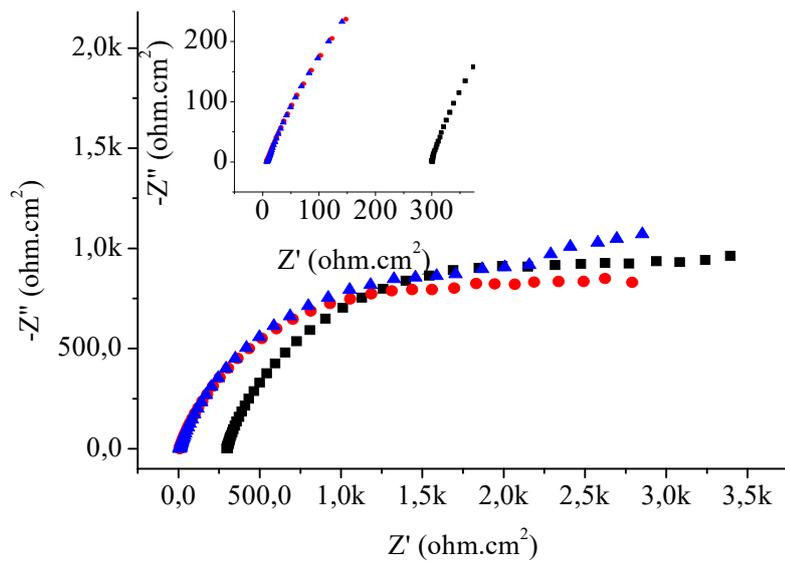


Figura 130. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600, em água do mar sintética naturalmente aerada após 15, 21, 30, 49, 59 e 92 dias de imersão

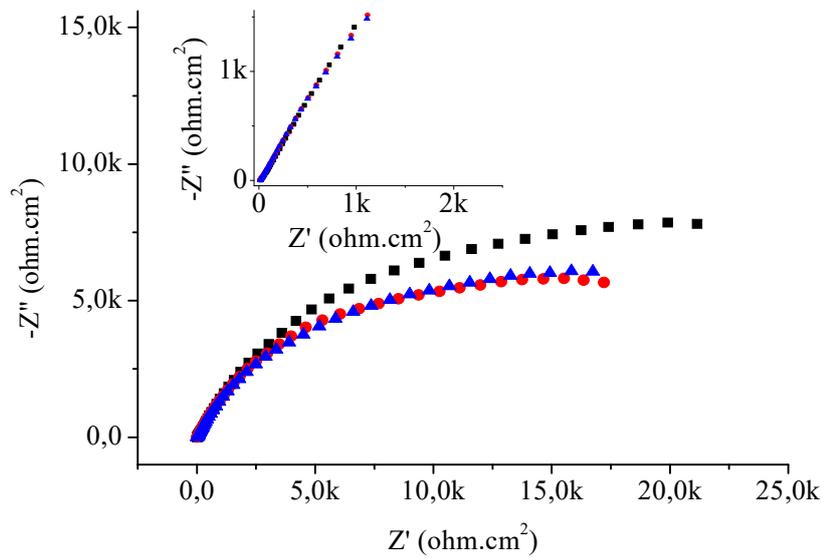
Entre 15 e 21 dias de imersão, foi observada corrosão localizada. Desta forma, os resultados a partir de 21 dias de imersão, mostrados na Figura 130, nos quais a área total do corpo de prova foi utilizada para o cálculo da parte real e da parte imaginária da

impedância não podem ser levados em consideração para a avaliação do comportamento do material.

O resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600 em água do mar sintética estática com aeração forçada, após diferentes períodos de imersão, é apresentado a seguir.

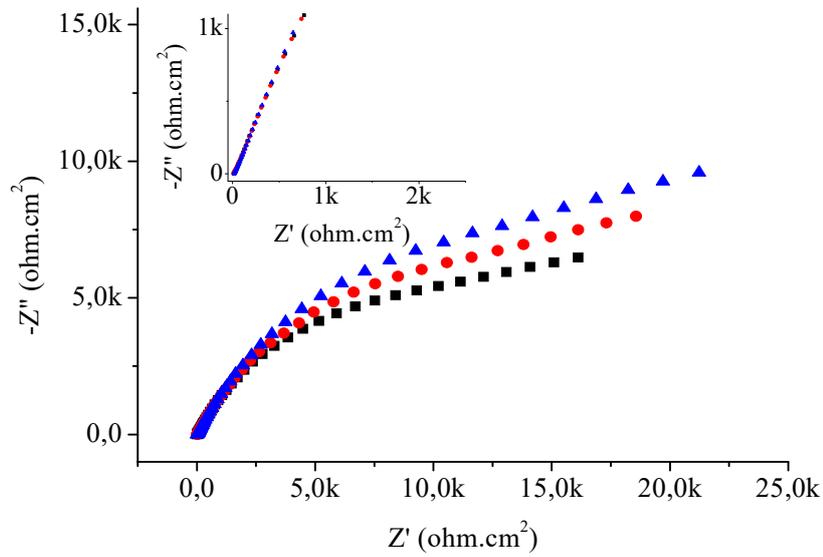


(a)

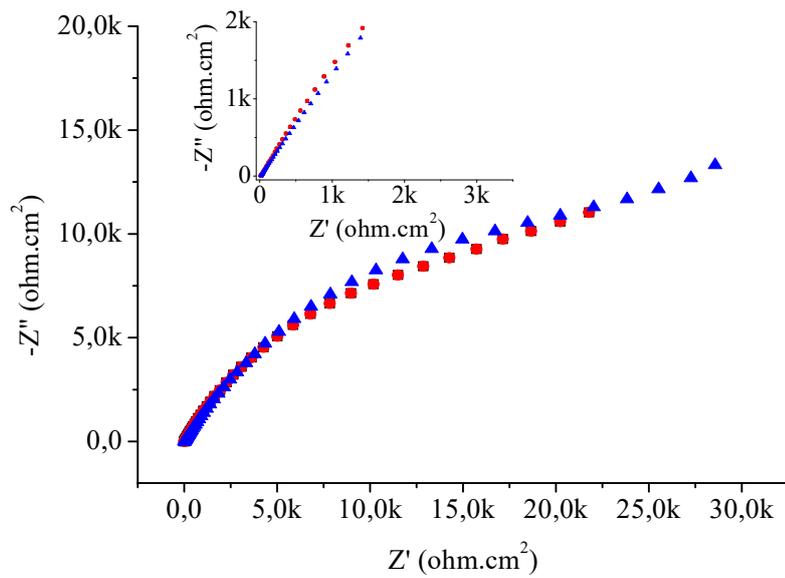


(b)

Figura 131. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada (a) após 1 dia de imersão; e (b) após 7 dias de imersão.

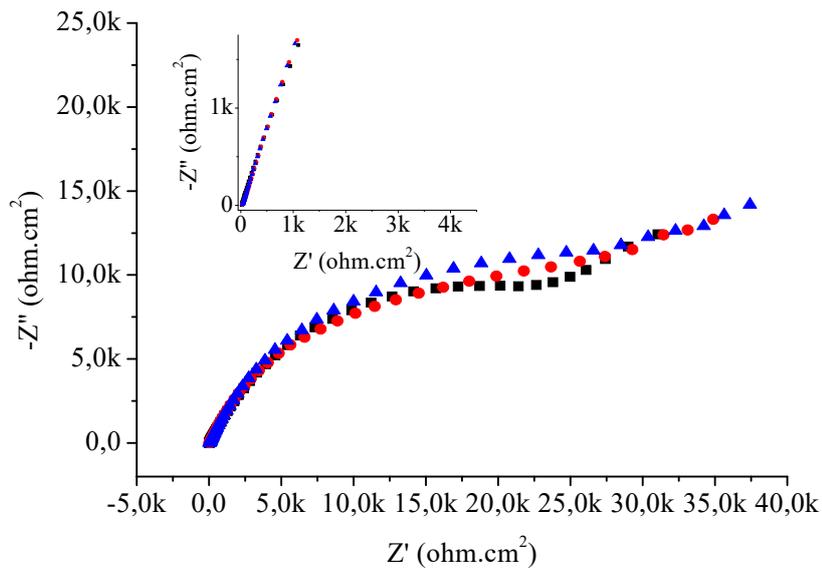


(a)

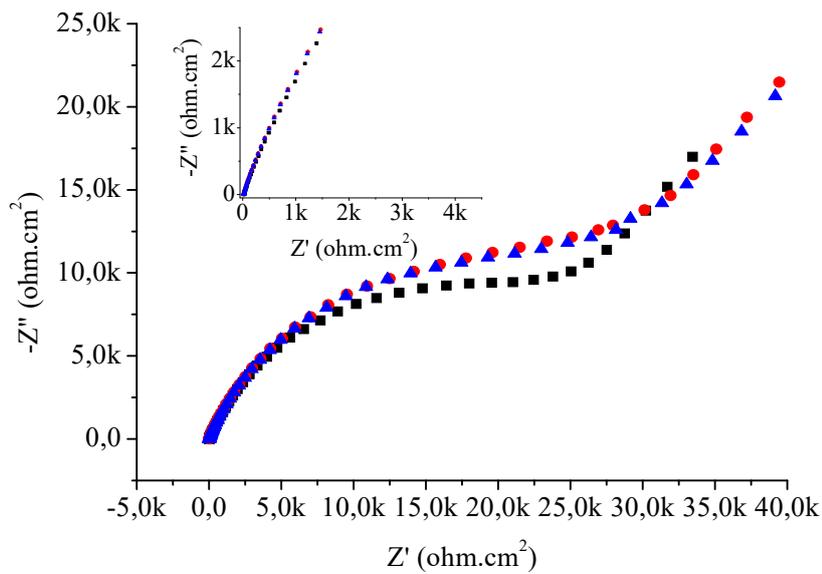


(b)

Figura 132. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada (a) após 15 dia de imersão; e (b) após 21 dias de imersão.



(a)



(b)

Figura 133. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada (a) após 49 dia de imersão; e (b) após 59 dias de imersão.

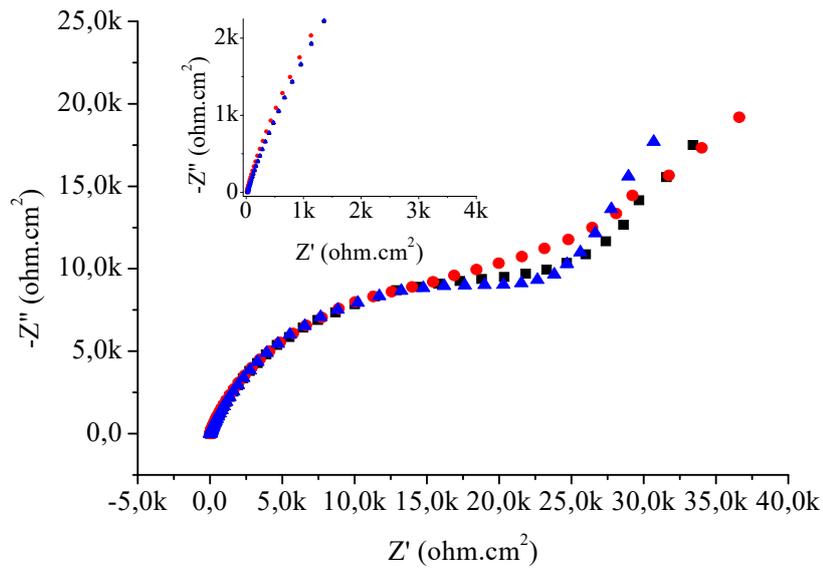
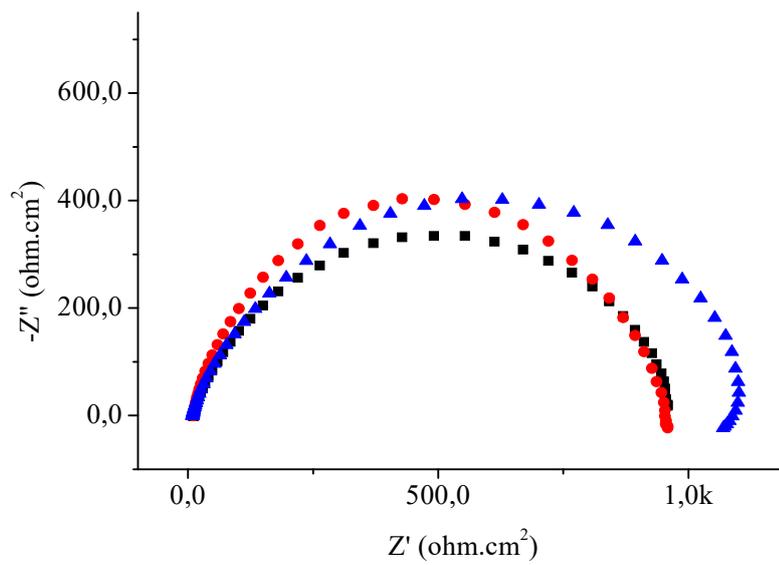
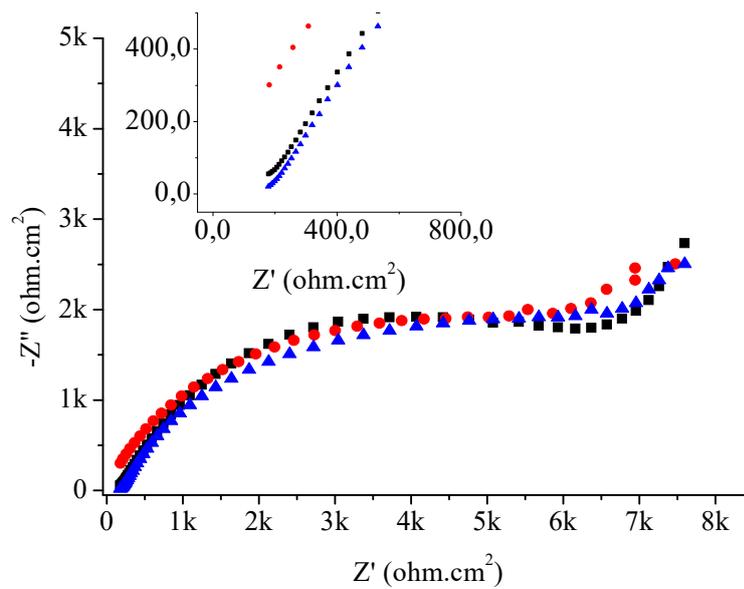


Figura 134. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética com aeração forçada, após 92 dia de imersão.

O resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada em condição de fluxo, após 1 e 15 dias de imersão, é apresentado a seguir. Utilizou-se eletrodo de cilindro rotatório com uma velocidade de rotação de 1745 rpm, que equivale a uma tensão de cisalhamento de 15 N/m<sup>2</sup>.



(a)

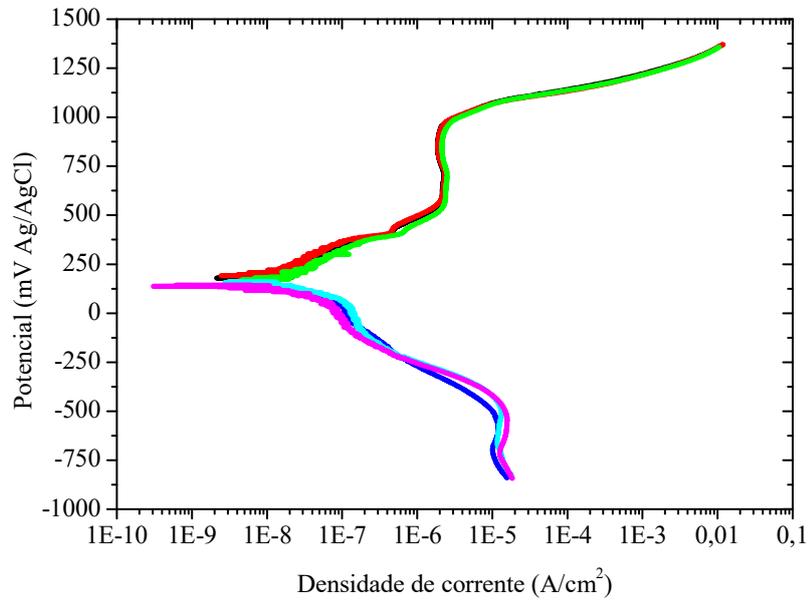


(b)

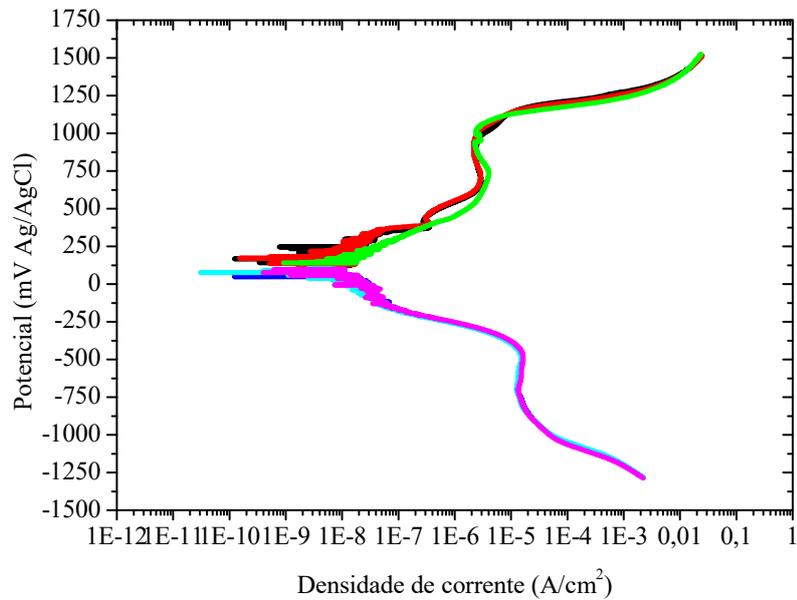
Figura 135. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica, em triplicata, da liga UNS C70600 em água do mar sintética naturalmente aerada na condição de fluxo: (a) após 1 dia de imersão; e (b) após 15 dias de imersão. Fluxo turbulento no ECR com tensão de cisalhamento de 15 N/m<sup>2</sup>.

Anexo H – Curvas de polarização das ligas UNS S31254 e UNS S31603

As curvas de polarização das ligas UNS S31254 e UNS S31603, em triplicata, após diferentes períodos de imersão são apresentadas na Figura 136 a Figura 139.

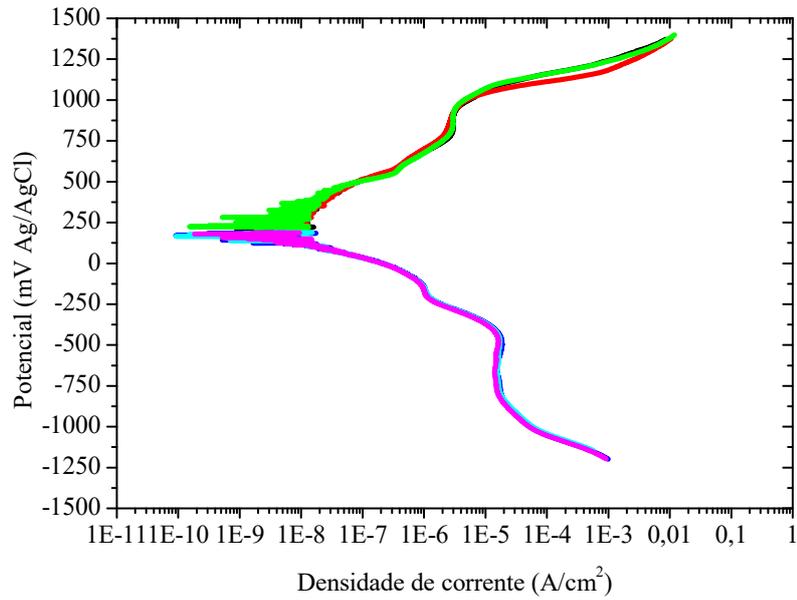


(a)

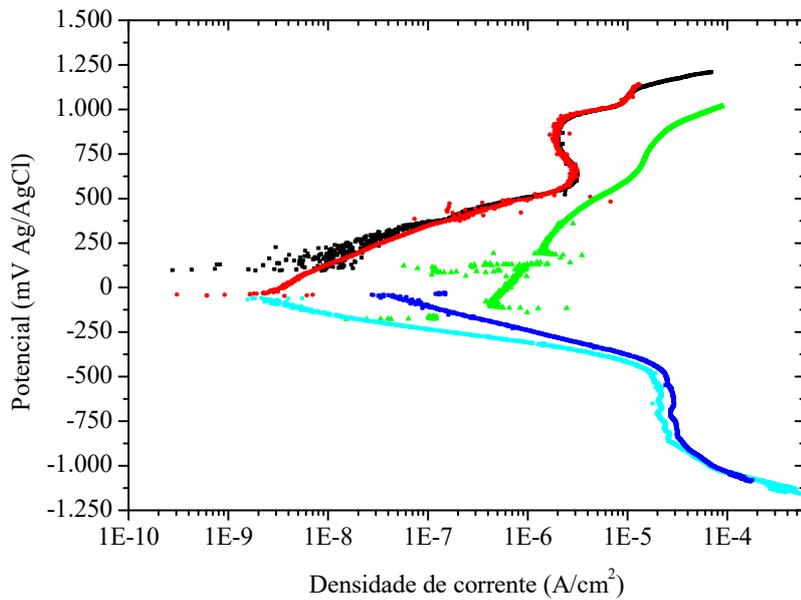


(b)

Figura 136. Curvas de polarização, em triplicata, da liga UNS S31254: (a) após 1 e (b) 15 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

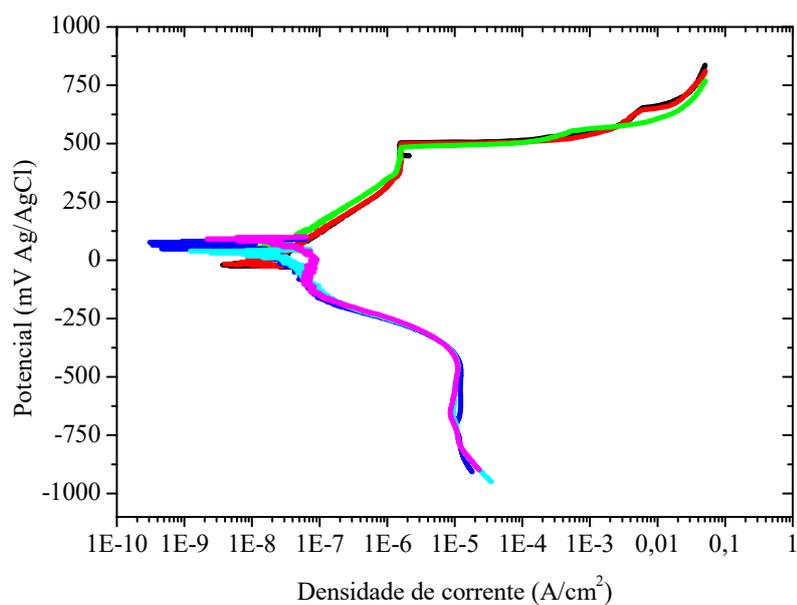


(a)

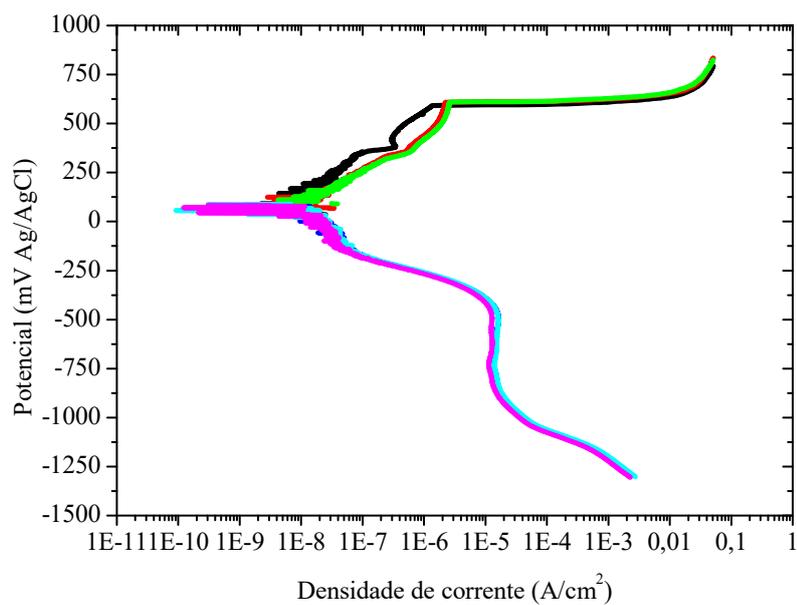


(b)

Figura 137. Curvas de polarização, em triplicata, da liga UNS S31254: (a) após 30 e (b) 160 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

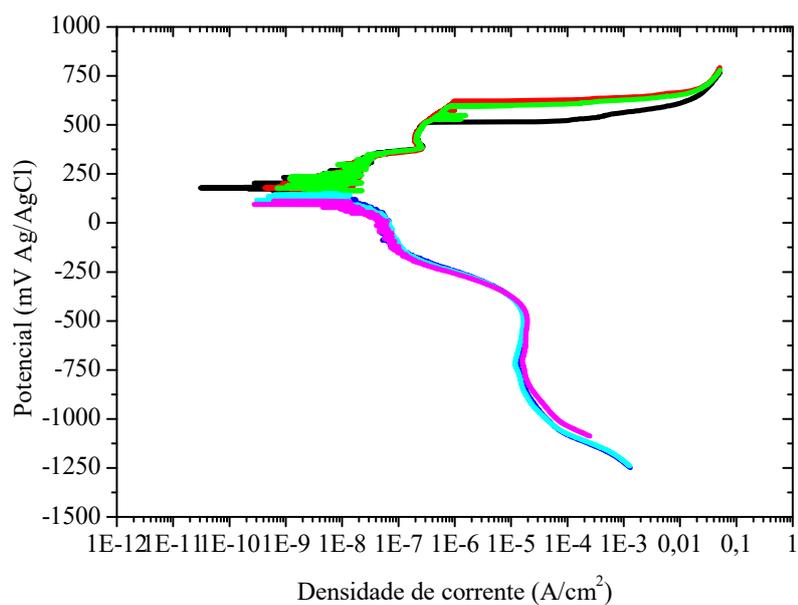


(a)

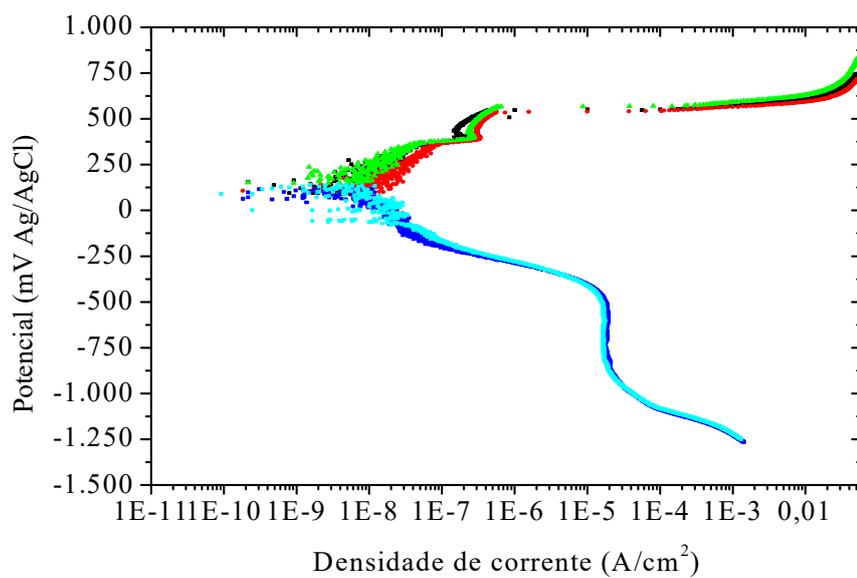


(b)

Figura 138. Curvas de polarização, em triplicata, da liga UNS S31603: (a) após 1 e (b) 15 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada



(a)

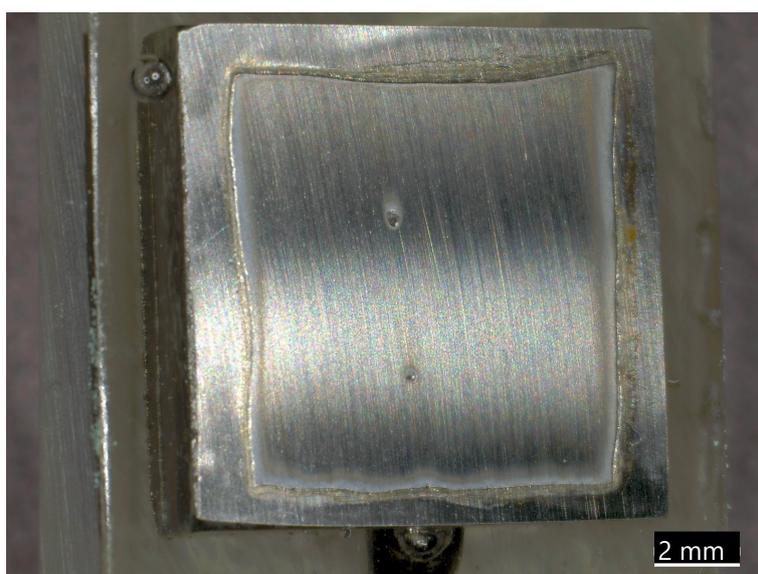


(b)

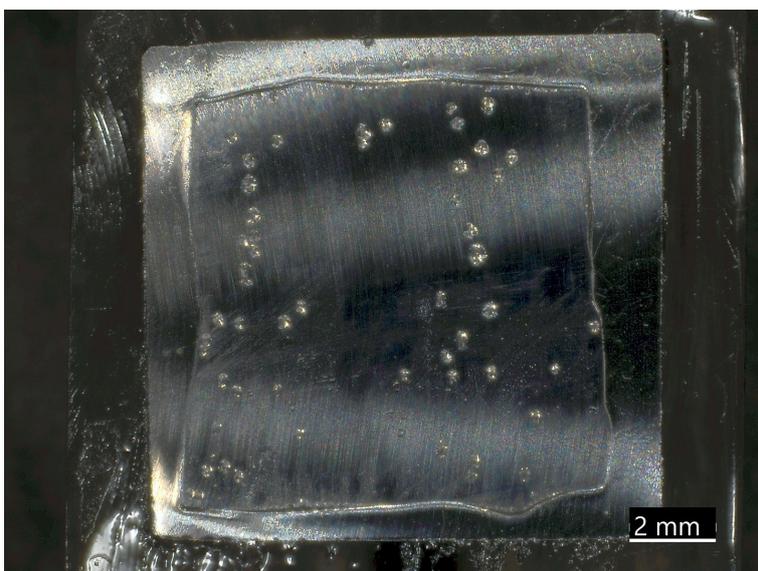
Figura 139. Curvas de polarização, em triplicata, da liga UNS S31603: (a) após 30 dias e (b) após 160 dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

Anexo I – Análise da superfície após polarização anódica dos materiais UNS S31254 e UNS S31603

A Figura 140 apresenta micrografias obtidas por microscopia óptica com aumento de 11X dos corpos de prova dos materiais UNS S31254 e UNS S31603 submetidos ao ensaio de polarização anódica, após 1 dia de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada.



(a)



(b)

Figura 140. Micrografias ópticas obtidas com aumento de 11X dos materiais UNS S31254 (a) e UNS S31603 (b) submetidos à polarização anódica, após 1 dia de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada.

Anexo J – Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica das ligas UNS S31254 e UNS S31603

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica após diferentes períodos de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada, em triplicata, são apresentados na Figura 141 e Figura 142 para o material UNS S31254 e na Figura 143 e Figura 144, para o material UNS S31603.

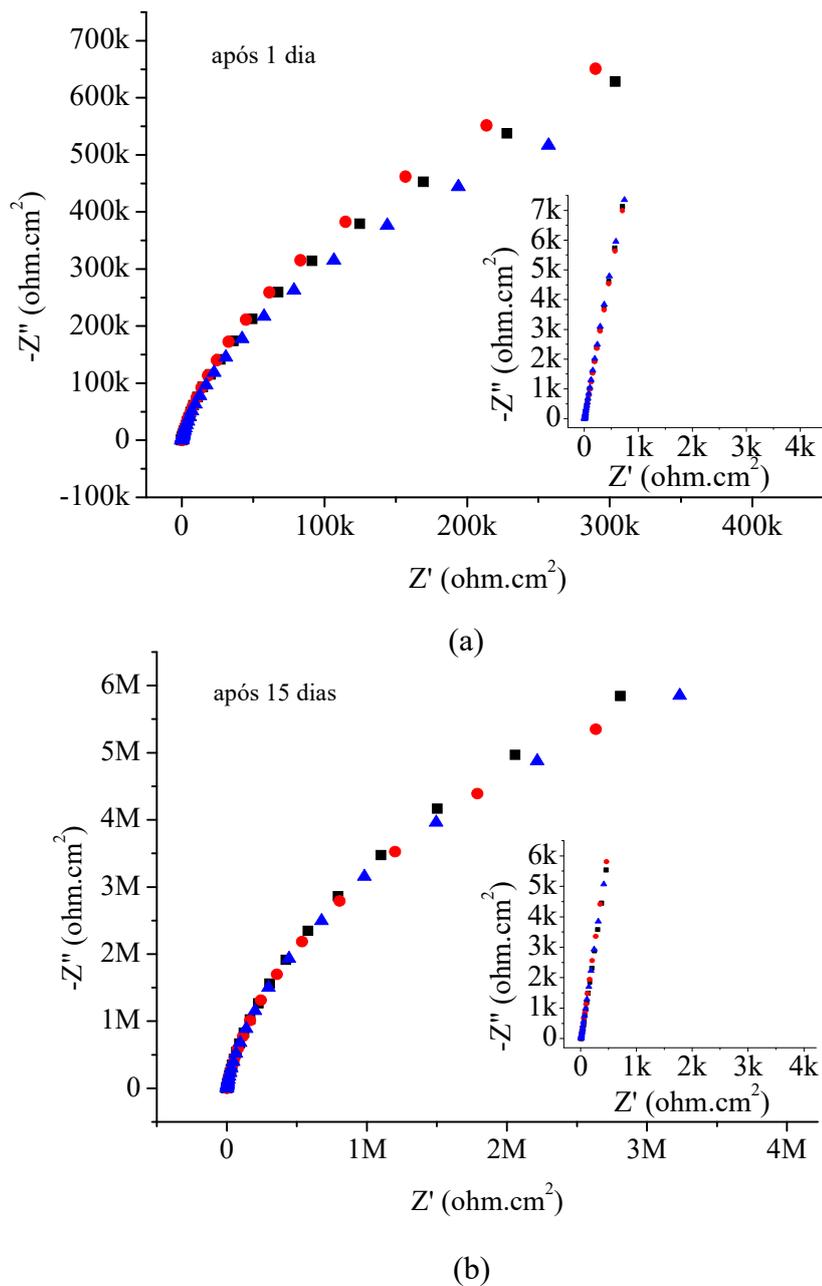
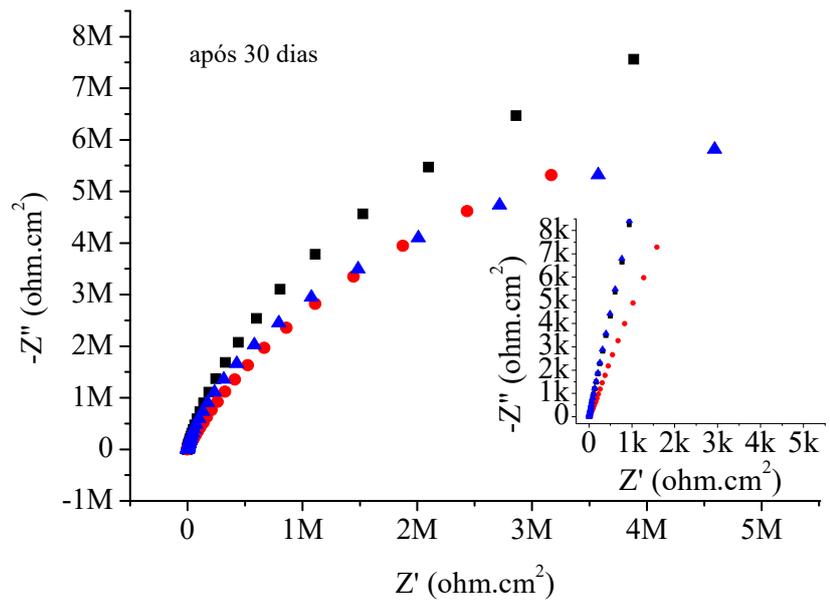
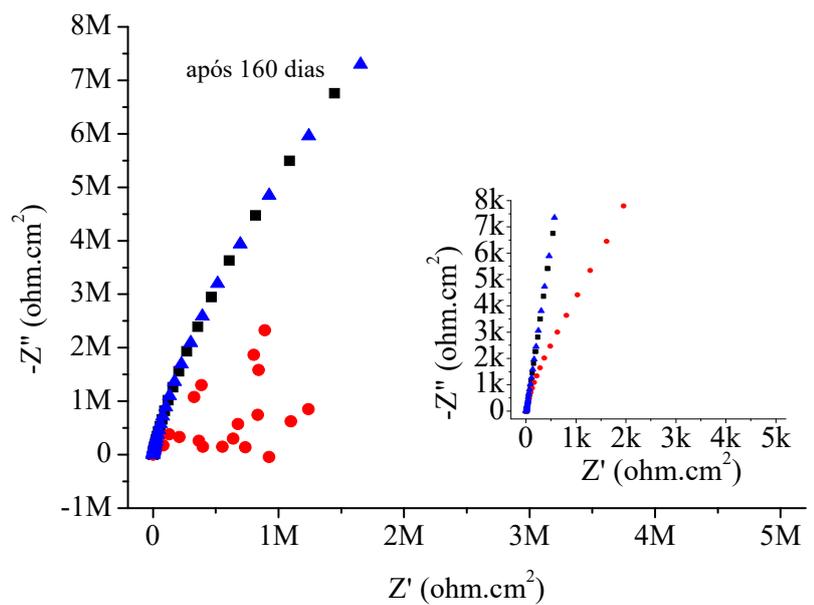


Figura 141. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS S31254 após 1 (a) e 15 (b) dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

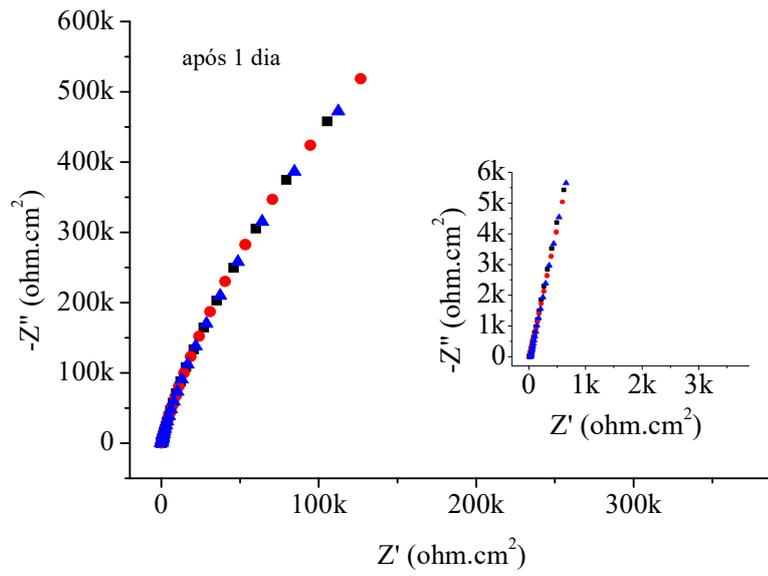


(a)

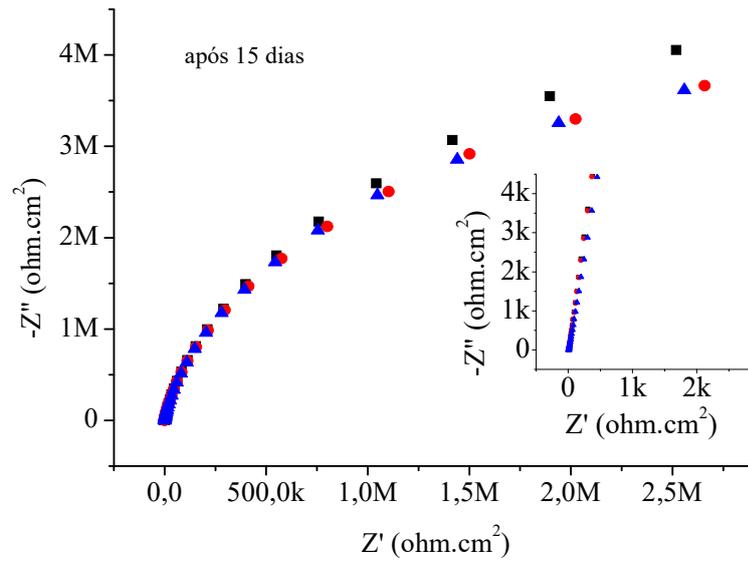


(b)

Figura 142. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS S31254 após 30 (a) e 160 (b) dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada

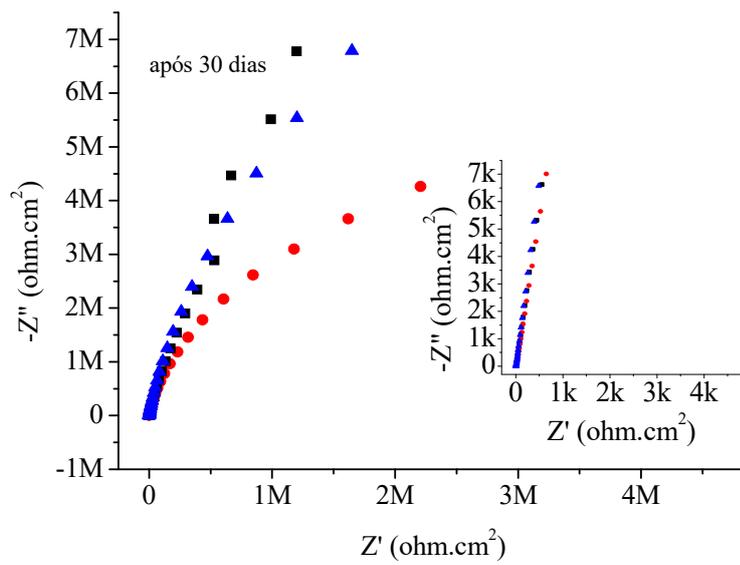


(a)

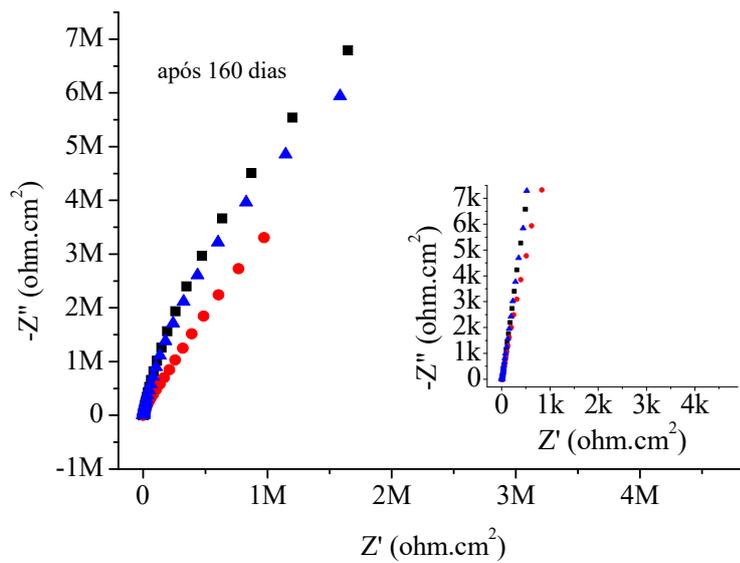


(b)

Figura 143. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS S31603 após 1 (a) e 15 (b) dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada



(a)



(b)

Figura 144. Resultado de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga UNS S31603 após 30 (a) e 160 (b) dias de imersão em água do mar sintética naturalmente aerada