

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Rafael Bechelli Paviato

**Investigação sobre a resistência à corrosão por
pite da liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe: influência de
sulfeto e sulfato**

São Paulo
2008

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATEIRIAIS

Rafael Bechelli Paviato

**Investigação sobre a resistência à corrosão por
pites da liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe: influência de
sulfeto e sulfato**

Trabalho de Formatura
Orientadora: Prof^a. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo
2008

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros pela orientação meticulosa, pelas excelentes aulas de físico-química e corrosão, e pela sua amizade.

Ao Mestre em Engenharia Rodrigo Cesar Nascimento Liberto que me ensinou muito sobre as práticas de laboratório, ajudou em inúmeros momentos com a parte experimental e sempre esteve disposto a prestar auxílio no que fosse preciso.

Ao Dr. Rodrigo Magnabosco e ao LabMat FEI que disponibilizou o material de estudo e deu importantes sugestões ao longo do curso desta pesquisa.

Ao Vinícius Freire Elias por todo o suporte nas microscopias eletrônicas de elétrons secundários.

Ao Antonio Lívio da Silva Nunes que ajudou nas mais diversas questões.

Aos meus pais que me apoiaram nos momentos difíceis.

E a todos meus amigos que estiveram comigo durante estes longos anos compartilhando esta experiência singular que foi a graduação na Escola Politécnica.

RESUMO

Estudou-se a resistência à corrosão da liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe, na condição solubilizada, quanto a influência dos íons sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto (S^{2-}) no fenômeno de corrosão por pite. Para tanto foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica nas diversas condições do eletrólito. Inicialmente foram investigados eletrólitos contendo sulfato ou sulfeto em diferentes concentrações e posteriormente procedeu-se à investigação de eletrólitos contendo sulfato com adições de cloreto e sulfeto com adições de cloreto. Ensaios investigativos mostraram que as soluções $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ adequaram-se melhor à técnica eletroquímica empregada para a determinação do potencial de pite.

Os exames da superfície corroída em microscópio óptico e eletrônico de varredura evidenciaram que soluções contendo apenas sulfato ou sulfeto acarretam a formação de pites na liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe na condição solubilizada. A morfologia dos pites em eletrólitos contendo SO_4^{2-} é diferente em relação à morfologia dos pites que ocorrem em eletrólitos contendo S^{2-} . Quando ensaiada em eletrólito contendo SO_4^{2-} a superfície da liga apresenta cavidades que se manifestam de duas maneiras características, por vezes alongadas e concentradas em uma região e outras vezes circulares e de distribuição mais esparsa. Quando ensaiada em eletrólito contendo S^{2-} as cavidades são circulares, isoladas, facetadas e com grande quantidade de produtos depositados no seu entorno. Em ambos os casos a cavidade do pite não aparenta ser de grande profundidade.

O potencial indicativo da nucleação de pite varia em função da concentração dos íons SO_4^{2-} e S^{2-} . No caso do íon SO_4^{2-} foi possível um estudo mais aprofundado sobre a variação deste potencial com a concentração do íon. Verificou-se que o potencial diminui na medida em que a concentração de SO_4^{2-} aumenta,

tendendo a se estabilizar em um patamar para concentrações muito elevadas do íon. No caso das soluções contendo íon S^{2-} não foi possível um estudo similar em virtude da dificuldade experimental em se trabalhar com concentrações extremamente baixas de S^{2-} .

As adições de cloreto tanto em soluções contendo SO_4^{2-} ou S^{2-} diminuem a ocorrência de pites e na medida em que se aumenta a concentração destas adições ocorre alteração no mecanismo de corrosão. Inicialmente, com pequenas adições de cloreto, os pites deixam de existir dando lugar a uma corrosão localizada, ainda com um potencial de quebra bem definido, no entanto sem característica morfológica de pite, ou seja, sem profundidade de ataque, uma hipótese é a ocorrência de corrosão seletiva do níquel – mais pesquisa é necessária para esclarecer este ponto. Para adições em teores mais elevados de cloreto o potencial de quebra desaparece completamente e a superfície adquire aspecto de corrosão generalizada.

ABSTRACT

Studies on the corrosion behavior of the Cu-10Ni-3Al-1,3Fe alloy were carried out to establish the relation between sulfate (SO_4^{2-}) and sulfide (S^{2-}) ion concentration and the pitting corrosion phenomena. To accomplish this effort several polarization curves were obtained to various electrolyte compositions. The first experiments were carried in electrolytes containing either sulfate or sulfide at different concentrations, after that further experiments were performed with additions of chloride to both sulfate and sulfide electrolytes. Preliminary measurements have shown that a sulfate solution containing $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ and a sulfide solution containing $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ were the most suitable solutions to the electrochemical technique chosen to determine the pit potential.

The exam of corroded surfaces through optical and electronic microscopy have shown that only sulfate or only sulfide containing solutions causes pit corrosion on Cu-10Ni-3Al-1,3Fe alloy at solution treated condition, i.e., only one phase is present. The pit morphology is different from one to another electrolyte. When the sample were submitted to electrochemical test immersed in SO_4^{2-} containing electrolyte its surface presented cavities occurring in two characteristic ways, they can appear as elongated holes concentrated in one region, or they can be sparse along the surface with a circular shape. When the sample were submitted to electrochemical test immersed in S^{2-} containing electrolyte the cavities observed have exclusively circle-like shape, they are isolated, and there is always a large amount of corrosion products in the vicinity of such cavities. In both cases the cavities don't seem to be very deep.

The pit nucleation indicative potential is function of the SO_4^{2-} and S^{2-} ion concentration. It was possible to attain a deeper insight on this potential vs. concentration relation in the case of the SO_4^{2-} ion containing electrolyte. It was found that potential diminishes as one raises the SO_4^{2-} concentration, and it

approaches to a stable level when concentrations are high enough. Similar study involving S^{2-} ion couldn't be achieved due to experimental difficulties working with highly diluted solutions (less than 10^{-4} mol.L⁻¹ Na₂S).

Chloride additions either in sulfate or sulfide containing electrolytes led to a severe decrease in the number of observable pits. The corrosion mechanism seems to change as chloride is added to the solution. When chloride is added to very small concentrations it inhibits the pit nucleation and a process that resembles a shallow localized corrosion takes place. Trigger potential is still well observable in this situation; however such corrosion doesn't present pitting characteristics, in other words, this attack is depthless. When chloride is added in greater extent the trigger potential vanishes completely from the polarization curves and the generalized corrosion aspect of the surface is evident.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aspecto da microestrutura após 20 segundos de ataque com cloreto férrico. Observam-se grãos equiaxiais e maclas de recozimento.	11
Figura 2 - Curvas de polarização para diferentes concentrações de Na_2SO_4 . Observa-se o aumento do potencial de quebra com a diluição da solução.	12
Figura 3 - Curvas de polarização para diferentes concentrações de Na_2S . Notam-se diversos máximos de densidade de corrente anódica na solução com maior teor de Na_2S e potencial de quebra bem definido para a solução mais diluída.	13
Figura 4 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Potencial de quebra em torno de $64 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	14
Figura 5 - Aspecto da morfologia de corrosão após polarização anódica em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Cavidades alongadas.	18
Figura 6 - Aspecto da morfologia de corrosão após polarização anódica em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Detalhe das cavidades alongadas.	18
Figura 7 - Detalhe da morfologia das cavidades isoladas (pites).....	18
Figura 8 - Detalhe da morfologia das cavidades isoladas (pites).....	18
Figura 9 - Aspecto da superfície da amostra após polarização em solução $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Diversos pits podem ser observados manifestando-se com geometria regular.....	19
Figura 10 - Detalhe da figura 9 mostrando o interior de uma cavidade.	19
Figura 11 - Superfície corrida após polarização em solução $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Apresenta pits com morfologia alongada e microestrutura levemente revelada.	19
Figura 12 - Detalhe da figura 11. É possível perceber que a cavidade ocorre de maneira transgranular.	19
Figura 13 - Gráfico de E_q versus concentração de Na_2SO_4	21
Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Não há potencial de quebra.	22
Figura 15 - Aspecto da superfície após polarização anódica em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$. Acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Verifica-se ataque generalizado e ausência de cavidades.	22
Figura 16 – Detalhe da mancha escura da Figura 15. Verifica-se grande quantidade de produtos depositados, porém não há cavidade.....	22

Figura 17 - Aspecto da superfície após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-1} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento superficial de 3 μ m. Verifica-se ausência de cavidades.	23
Figura 18 – Detalhe da morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-1} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento superficial de 3 μ m. Nota-se um padrão triangular nos produtos de corrosão.	23
Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmica para concentração fixa de 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adições de 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} e 0 mol.L $^{-1}$ NaCl, acabamento superficial de 3 μ m.	24
Figura 20 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento 3 μ m.	24
Figura 21 - Detalhe da morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-1} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento 3 μ m.	24
Figura 22 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento 3 μ m.	25
Figura 23 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento 3 μ m.	25
Figura 24 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-2} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento 3 μ m.	25
Figura 25 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-2} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento 3 μ m.	25
Figura 26 – Superfície após polarização potenciodinâmica. Solução 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-2} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento 1 μ m. Escassez de cavidades.	26
Figura 27 - Detalhe da cavidade apresentada na micrografia à esquerda. Abertura da cavidade por volta de 4 μ m.	26
Figura 28 - Gráfico de E_q em função da concentração de cloreto, para uma concentração fixa de 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$	28
Figura 29 - - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na $_2$ S. É possível distinguir duas inflexões. Uma em aproximadamente 300 mV $_{ECS}$ e outra por volta de 500 mV $_{ECS}$	29
Figura 30 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na $_2$ S. Também é possível identificar duas inflexões nos potenciais característicos de 300 mV $_{ECS}$ e 500 mV $_{ECS}$	29
Figura 31 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na $_2$ S. Apesar da densidade de corrente apresentar uma região de máximo pouco usual, verifica-se também neste caso uma inflexão nas proximidades de 300 mV $_{ECS}$	30
Figura 32 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na $_2$ S. Nesta curva não é possível identificar a segunda inflexão – potencial mais alto – no entanto a primeira inflexão (300 mV $_{ECS}$) está bem caracterizada.	30
Figura 33 - Curva de polarização para a solução contendo 10^{-4} mol/L Na $_2$ S. Setas indicam os pontos onde se observou inflexão na maior parte dos ensaios nesta condição.	31

Figura 34 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . Primeira inflexão (300mV) bem caracterizada.	32
Figura 35 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . Primeira inflexão (300mV) bem caracterizada.	32
Figura 36 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . É possível distinguir as duas inflexões. Curva catódica apresenta uma reversão próxima ao potencial de circuito aberto.	32
Figura 37 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . Trecho anódico apresenta duas inflexões bem demarcadas. Trecho catódico sem reversão de corrente.	32
Figura 38 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento $3\mu\text{m}$. Polarização anódica. a) Pites arredondados. b) Pite em estágio inicial. c) Pites com e sem produtos de corrosão. d) Pite em estágio intermediário. e) Pite com produtos depositados radialmente. f) Micrografia e com maior aumento, estágio avançado do pite, entorno bastante atacado.	34
Figura 39 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento $3\mu\text{m}$. Polarização completa. a) Produtos intensamente depositados e cavidade no centro. b),c) e d) maiores aumentos da micrografia a. Observa-se morfologia de pite com microestrutura revelada no entorno.	35
Figura 40 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento $3\mu\text{m}$. Polarização completa. a),b),c) e d) Micrografias eletrônicas de elétrons secundários da mesma região apresentada na Figura 39. É possível notar que a cavidade é rasa, o ataque superficial no entorno do pite e a microestrutura revelada.	36
Figura 41 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento $3\mu\text{m}$. Polarização completa. a) e b) Interior do pite com aspecto facetado.	37
Figura 42 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol/L NaCl . Potencial de quebra em torno de $274 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	38
Figura 43 - Quatro curvas de polarização (a, b, c, d) em solução contendo 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} Mol/L NaCl	39
Figura 44 - Microscopias ópticas da superfície corroída em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol/L NaCl . Polarização anódica. Verifica-se: a) Região atacada com produtos azulados, b) Detalhe de a, não se observa pite, c) Região atacada com pontos escuros que sugerem ataque localizado, d) Detalhe da figura c, não há cavidades, e) Outra região que apresenta características de ataque localizado, f) o detalhe da figura e, não há profundidade.	40
Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários. Superfície ensiada em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol/L NaCl . Em todos os casos a,b,c e d se observa um ataque localizado mas sem profundidade. Há também uma certa quantidade de produtos depositados no entorno.	42
Figura 46 - Curva de polarização anódica. Solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} mol/L NaCl . Potencial E_q em torno de $50 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	43
Figura 47 - Curva de polarização anódica. Solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-3} mol/L NaCl . E_q em torno de $130 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	43

Figura 48 - Superfície corroída em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-3} mol/L NaCl . Polarização anódica: a) Intensa deposição de produtos de corrosão, b) Detalhe da micrografia a, c) Outra região bastante atacada, d) Maior aumento da micrografia c, não há presença de pites nestas condições. 45

Figura 49 - Superfície corroída em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} mol/L NaCl . Polarização anódica. a) Região de intensa deposição de produtos de corrosão azulados. b) Maior aumento da região apresentada na micrografia a. c) Presença intensa de produtos avermelhados e azuis. d) Mesmo em maior aumento não se observam pites. 46

Figura 50 - Gráfico de E_q vs Concentração de NaCl . O potencial de quebra cai proporcionalmente com o logaritmo da concentração. 47

Figura 51 - Gráfico de E_q vs Concentração de NaCl . Ajuste logarítmico para a curva apresentada na Figura 50. 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise química da liga utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	8
Tabela 2 – Potencial de hidrogênio medido experimentalmente para as soluções deste trabalho.	15
Tabela 3 - Potenciais de quebra (E_q) e de corrosão (E_{oc}). Solução de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	17
Tabela 4 - Potenciais E_q e E_{oc} para diferentes concentrações de Na_2SO_4	20
Tabela 5 - Potenciais E_q e E_{oc} para eletrólito contendo concentração fixa de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e variando a concentração de NaCl em valores de 10^{-1} , 10^{-2} , $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	27
Tabela 6 – Potenciais $E_{o.c.}$ e E_q em 10^{-4} mol/L com adição de $10^{-4} \text{ mol/L NaCl}$	39
Tabela 7 - Potenciais E_q e E_{oc} em solução $10^{-4} \text{ mol/L Na}_2\text{S}$ com adição de $10^{-2} \text{ Mol/L NaCl}$	44
Tabela 8 - Potenciais E_q e E_{oc} em solução $10^{-4} \text{ mol/L Na}_2\text{S}$ com adição de $10^{-3} \text{ Mol/L NaCl}$	44

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 - OBJETIVOS DO TRABALHO	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 - Ligas Cuproníquel	4
3.2 - Pite.....	5
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1 - Amostras	8
4.2 - Corpos de Prova	8
4.3 - Ensaio Eletroquímico	9
4.4 - Microscopia Óptica	10
4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura	10
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
5.1 - Exame Metalográfico.....	11
5.2 - Ensaio Exploratório para a Determinação da Concentração dos Eletrólitos.....	11
5.3 - Análise do Comportamento Eletroquímico e da Morfologia de Corrosão em 10^{-2} mol.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	14
5.4 - Influência da concentração de sulfato sobre o potencial de quebra (E _q).....	20
5.5 - Efeito da adição de íon cloreto na solução 10^{-2} mol.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	21
5.6 - Análise do Comportamento Eletroquímico e da Morfologia de Corrosão em 10^{-4} mol.L ⁻¹ Na ₂ S 10^{-2}	29
5.7 - Efeito da adição de íon cloreto na solução 10^{-4} mol/L Na ₂ S	38
6 - CONCLUSÕES.....	48
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 - INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As ligas cuproníquel, em virtude de sua alta resistência à corrosão aliada às propriedades mecânicas moderadas, vêm sendo amplamente utilizadas nos projetos de componentes e equipamentos expostos à ambientes agressivos [1]. Nos ambientes marítimos as ligas cuproníquel são ainda mais vantajosas em relação aos aços e outras ligas não somente pela sua resistência à corrosão, mas por apresentarem elevada resistência a incrustações de colônias de microorganismos (*biofouling*) [1, 2].

Apesar do bom desempenho em serviço, alguns autores reportaram a ocorrência de acentuada corrosão, eventualmente com o surgimento de pites, nas tubulações ou componentes hidráulicos [3, 4] fabricados a partir de ligas cuproníquel, quando em contato com fluidos que contenham íons sulfeto (S^{2-}) e/ou sulfato (SO_4^{2-}).

Muito embora sejam conhecidos casos de perda do componente em decorrência de pites nas ligas cuproníquel, há certa dificuldade em encontrar informações na literatura a respeito das características e parâmetros da corrosão localizada ou pite nestas ligas. Também se verifica que o mecanismo responsável pela corrosão por pite das ligas cuproníquel não está completamente consolidado e ainda carece de detalhamento, sendo necessárias mais pesquisas nesta área.

Os trabalhos encontrados na literatura freqüentemente adotam abordagem tecnológica, onde os eletrólitos simulam condições de trabalho, ou seja, são utilizados eletrólitos complexos normalmente contendo cloreto e outros íons [5, 6, 7], impossibilitando, desta maneira, relacionar a influência de cada íon isoladamente, portanto, a literatura não deixa claro qual é a influência de cada íon no processo de corrosão por pite nas ligas cuproníquel. Também não se encontra na literatura estudos que relacionem a ocorrência de pite a outros

processos de corrosão que podem ocorrer em ligas cuproníquel como, por exemplo, a corrosão seletiva do níquel [8].

Tais fatos justificam o objetivo do presente trabalho em estudar os agentes promotores da corrosão por pite da liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe na condição solubilizada.

2 - OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é caracterizar a influência dos íons sulfeto e sulfato, isoladamente e posteriormente em misturas com íon cloreto, quanto à ocorrência de pite na liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Ligas Cuproníquel

O cobre, pela sua posição na série eletroquímica, possui uma resistência intrínseca à corrosão em comparação aos outros metais, apresentando normalmente taxas de corrosão muito abaixo das observadas em aços, por exemplo, para uma dada solução eletrolítica. Nas ligas cuproníquel, assim como no cobre puro, esta resistência intrínseca é ainda reforçada pela camada de óxidos que se forma na superfície, composta basicamente de Cu_2O [9], a qual protege o material com bastante eficiência.

A partir da formação da camada de óxido, a taxa de corrosão será determinada pelo transporte de íons e elétrons através da camada de óxido. North e Pryor [10] foram os primeiros a sugerir um mecanismo pelo qual as ligas cuproníquel adquirem elevada resistência à corrosão; estes autores propuseram que nas ligas cuproníquel, o níquel contribui para melhorar a resistência à corrosão na medida em que preenche as lacunas catiônicas do retículo cristalino de Cu_2O , o qual tem sua condutividade diminuída. Recentemente Burleigh e Waldeck (1999) [11] estudaram em maior profundidade a natureza do transporte de cargas na camada de Cu_2O e os mecanismos pelos quais os elementos de liga contribuem para o aumento da resistência à corrosão. Segundo seus resultados a camada de Cu_2O é um semicondutor do tipo p, a adição de elemento de liga com valências +2 ou +3 como no caso do níquel, do ferro e do alumínio dopam a camada de óxido de modo a diminuir as lacunas eletrônicas (*electron holes*), e por consequência dificultar o transporte de cargas responsável pela corrosão do material.

O modelo encontrado na literatura para a composição da camada passiva em ligas cuproníquel supõe que ela seja essencialmente constituída por Cu_2O ; contudo, muitos autores [10, 11, 12] evidenciam a complexidade desta camada,

formada não apenas de óxido cuproso, mas por diferentes fases, sendo a mais externa formada principalmente por sais básicos insolúveis, tais como $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ou outros sais de cobre, tais como $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}$, dependendo dos ânions presentes na solução. Mathiyarasu [12] ressalta que em presença de íon cloreto forma-se inicialmente CuCl_2 que posteriormente sofre hidrólise resultando Cu_2O , sendo uma reação independente do pH, mas controlada pela difusão de íon cloreto. A camada de óxidos é formada de múltiplas fases; no entanto, é consenso entre os autores que a única responsável pela resistência à corrosão da liga é a fase Cu_2O .

A formação de uma película passiva coesa e aderente, ou seja, com caráter protetor, depende essencialmente das condições do eletrólito. Certas espécies presentes no eletrólito podem interferir com o crescimento da película passiva ou alterar a atividade de outros íons importantes na solução, e conseqüentemente alterar as características de resistência à corrosão da liga. Syrett et al. [13, 14] ao estudarem os aspectos da corrosão acentuada em águas marinhas contendo sulfeto, discorrem sobre a influência deste íon na formação da película de Cu_2O . Syrett et al. propõem que as altas taxas de corrosão observadas nas ligas cuproníquel que falharam em serviço estão relacionadas essencialmente ao fato de que a presença de sulfeto no eletrólito gera produtos de corrosão tais como Cu_2S , que interferem no crescimento da película de Cu_2O , tornando-a frágil e porosa em certos pontos e, portanto destituindo seu caráter protetor.

3.2 - Pite

O pite é uma forma de corrosão extremamente localizada que resulta em pequenas cavidades no metal. É uma das mais destrutivas e indesejáveis formas de corrosão. Por serem pequenos e estarem freqüentemente cobertos por produtos de corrosão, os pites são difíceis de detectar e causam o comprometimento da peça ou estrutura com apenas uma pequena porcentagem de perda de massa [15].

O pite surge pela ação de uma célula eletroquímica, que se forma nos metais que se passivam, a partir do momento em que ocorre a quebra localizada da película passiva, sendo que a região onde o metal ativo está exposto à solução atua como anodo microscópico enquanto que todo o restante da superfície metálica funciona como catodo. A diferença de potencial entre anodo e catodo faz com que a dissolução na região anódica seja muito acentuada, originando uma densidade de corrente muito alta [16].

Cada metal apresenta um mecanismo diferente de corrosão por pite, envolvendo diferentes eletrólitos e diferentes reações. Tal é a complexidade de se estudar e determinar o mecanismo pelo qual há a formação de pites, que em alguns casos os mecanismos ainda estão mal resolvidos, ou mesmo não há nenhum proposto.

Para o cobre puro May apud Lucey [17] propôs que o processo anódico consiste na dissolução do cobre formando cloreto cuproso (CuCl) que posteriormente sofre hidrólise resultando em óxido cuproso (Cu_2O) e ácido clorídrico (HCl). O processo catódico proposto por May é a redução do oxigênio dissolvido na solução resultando íons hidroxila (OH^-).

Uma alternativa ao mecanismo proposto por May foi apresentada por Lucey [17]. Este mecanismo explica com maiores detalhes a estrutura do pite e os produtos de corrosão que aderem à superfície e ao interior do pite, e a diferença fundamental em relação ao modelo mais antigo está na reação catódica. Segundo Lucey, o processo catódico não se dá pela redução do oxigênio dissolvido em regiões afastadas do pite e sim pela redução dos íons cúpricos (Cu^{2+}) a íons cuprosos (Cu^+) na superfície externa do filme de óxido cuproso localizado logo acima do pite.

Embora se perceba a carência de mecanismos que expliquem satisfatoriamente o processo de corrosão por pite em ligas cuproníquel, existem outros

mecanismos já consagrados na literatura para explicar a formação de pites em certos metais. Alguns destes mecanismos são descritos para um metal genérico, todavia não se espera que a sua aplicação possa abranger todos os casos de corrosão, mas pode servir como ponto de partida para inferências quando não se dispõe de maiores detalhes sobre um mecanismo particular.

Atualmente alguns pesquisadores estão levantando dados sobre o fenômeno de corrosão por pite em cobre puro. Em seu trabalho recente Yabuki e Murakami [20] avaliaram as condições em que a corrosão do cobre puro sofre transição de mecanismo, indo de uma corrosão generalizada para corrosão por pite. Estes autores sustentam em seu trabalho que o cloreto pode ser um agente causador de corrosão por pite, desde que em concentrações abaixo de $0,034 \text{ mol.L}^{-1}$, acima desta concentração tem-se corrosão generalizada.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Amostras

As amostras utilizadas nos ensaios foram obtidas a partir da liga fundida em forno poço do CDMatM/FEI¹, sob vácuo, a temperatura de 1200°C, vazada numa lingoteira e em seguida solubilizada a 900°C por três horas em forno tubular com atmosfera controlada de nitrogênio puro, em seguida a liga foi submetida à laminação a frio com redução de aproximadamente 90% e novamente submetida a tratamento térmico a 900°C por 1 hora, com posterior resfriamento em água.

A análise química feita por espectrometria de emissão atômica (plasma acoplado indutivamente) retornou a seguinte composição:

Tabela 1 – Análise química da liga utilizada nos ensaios eletroquímicos. Espectrometria de emissão atômica

Cu	Ni	Al	Fe
84,50	70,74	3.16	1.34

Todo este procedimento e tratamentos térmicos são baseados no trabalho de Liberto [18], o qual mostrou garantir uma estrutura homogênea de grãos recristalizados de fase CFC.

4.2 - Corpos de Prova

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos constituem-se de uma amostra embutida em resina termofixa de cura quente (baquelite) de modo que a área exposta seja a da seção transversal. Para efetuar o embutimento, todas as amostras foram lixadas até 1200 mesh para evitar frestas na interface entre o

¹ CDMatM/FEI – Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI sob responsabilidade do Prof. Rodrigo Magnabosco.

metal e o baquelite. Após o embutimento, o baquelite foi perfurado lateralmente para o acoplamento do contato elétrico.

Preparou-se cada amostra para ensaio eletroquímico de acordo com a seguinte rotina:

- Lixamento de 320 mesh até 1200 mesh (320, 400, 600, 1200 mesh).
- Polimento com pasta de diamante de 6 μ m.
- Polimento com pasta de diamante de 3 μ m.

Este acabamento garantiu uma superfície polida para a plena observação da morfologia da corrosão.

4.3 - Ensaios Eletroquímicos

O método utilizado para avaliação da resistência à corrosão por pite foi o método potenciodinâmico, seguindo a seguinte configuração:

- Tempo de imersão de 300s antes do início da polarização.
- Velocidade de varredura de potencial 1 mV/s.
- Potencial inicial de 300 mV abaixo do potencial de circuito aberto (E_{oc}).
- Término da polarização na densidade de corrente de 1 mA/cm².

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato PAR 273A da Princeton Applied Research. O controle e aquisição de dados foram efetuados pelo software Electrochemistry PowerSuite v.2.58, do mesmo fabricante. As células eletrolíticas foram montadas e ensaiadas no LPE-Poli², constituindo-se de recipiente de vidro contendo 500 mL do eletrólito; foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina enrolado em espiral como contra-eletrodo. As soluções eletrolíticas foram preparadas a partir de reagentes padrão analítico, a saber: sulfato de sódio

² LPE/Poli – Laboratório de Processos Eletroquímicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

(Na_2SO_4), sulfeto de sódio (Na_2S) e cloreto de sódio (NaCl), além de água destilada e deionizada.

4.4 - Microscopia Óptica

Após os ensaios de corrosão as superfícies dos corpos-de-prova de todas as condições ensaiadas (diversos eletrólitos) foram observadas e registradas em microscópio óptico (MO) pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Alguns corpos-de-prova, aqueles considerados mais importantes, foram submetidos ao exame em microscópio eletrônico de varredura (MEV) pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Exame Metalográfico

Foi feita a caracterização microestrutural mediante ataque com cloreto férrico 2% durante aproximadamente 20 segundos. O ataque foi feito na seção transversal de laminação em amostra previamente embutida, lixada e polida até 1 μm . A Figura 1 ilustra o aspecto microestrutural da liga após ataque metalográfico.

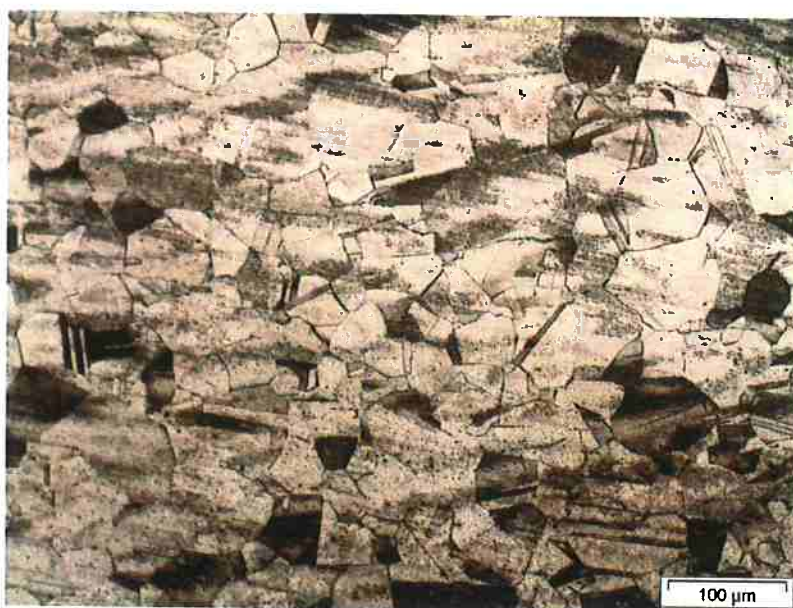


Figura 1 - Aspecto da microestrutura após 20 segundos de ataque com cloreto férrico. Observam-se grãos equiaxiais e maclas de recozimento.

5.2 - Ensaios Exploratórios para a Determinação da Concentração dos Eletrólitos

Inicialmente foram realizados ensaios de caráter investigativo com o objetivo de determinar quais os eletrólitos mais apropriados, ou seja, quais seriam os teores de sulfato e sulfeto presentes nas soluções que possibilitam uma boa caracterização do potencial de pite ou de outros fenômenos envolvidos. Basicamente tais ensaios consistiram do levantamento de curvas de polarização

em soluções contendo 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol.L⁻¹ Na₂SO₄. Para o sulfeto foram investigadas as concentrações 10^{-4} mol.L e 10^{-3} mol.L⁻¹ Na₂S.

Os resultados indicaram que:

Para o Na₂SO₄:

Para soluções contendo unicamente íon sulfato em concentrações de 10^{-3} mol.L⁻¹, 10^{-2} mol.L⁻¹ e 10^{-1} mol.L⁻¹ foram obtidas três curvas de polarização para cada condição de concentração. A Figura 2 apresenta apenas uma curva característica de cada condição. As curvas assim obtidas apresentaram reprodutibilidade em todos os casos e potencial de quebra bem definido. Chama-se aqui, potencial de quebra (E_q), o valor do potencial de eletrodo onde a densidade de corrente aumenta abrupta e acentuadamente, indicando a perda de passividade, geralmente, localizada.

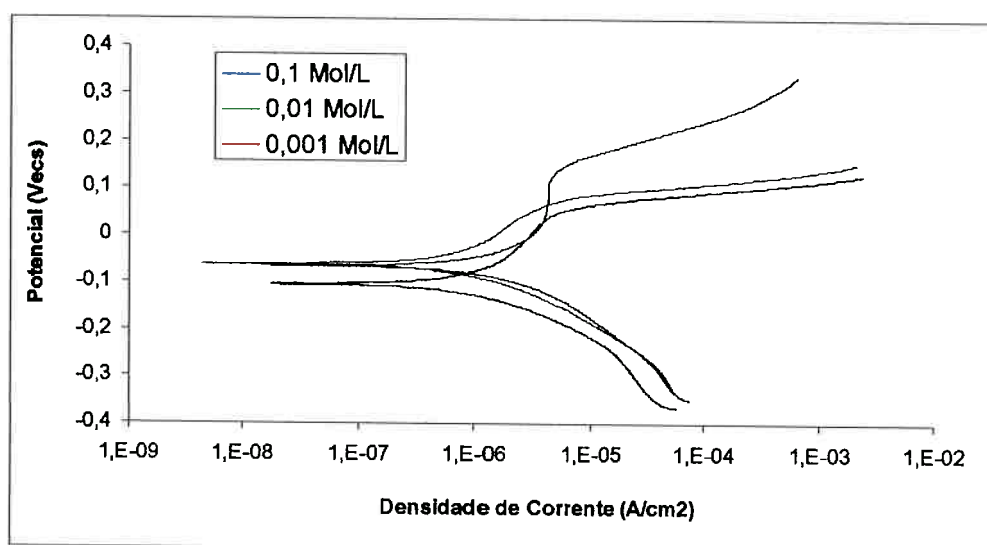


Figura 2 - Curvas de polarização para diferentes concentrações de Na₂SO₄. Observa-se o aumento do potencial de quebra com a diluição da solução.

Escolheu-se a concentração 10^{-2} mol.L⁻¹, para prosseguir nas investigações com adições de cloreto, por apresentar reprodutibilidade e pelo fato de que o potencial de quebra é mais alto em relação à solução 10^{-1} mol.L⁻¹, o que

possibilita avaliar melhor o efeito da adição de cloreto, uma vez que tal adição (resultados apresentados mais adiante) diminui o potencial de quebra.

Para o Na_2S :

O sulfeto em concentrações iguais ou acima de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ mostrou-se demasiado agressivo e não produziu curvas de polarização com definição dos potenciais de quebra (Figura 3). Os ensaios investigativos demonstraram que para $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfeto inúmeras reações ocorrem durante a polarização: as curvas apresentam vários máximos de densidade de corrente, sendo necessário mais estudo para a identificação das causas destes máximos. Trabalhou-se então com a solução de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, que apesar de bastante diluída é a concentração que melhor se adequou aos ensaios potenciodinâmicos (Figura 3). Soluções ainda mais diluídas como $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ foram descartadas, pois nestas concentrações a pesagem dos reagentes é dificultada, o que acarreta erro na concentração do eletrólito.

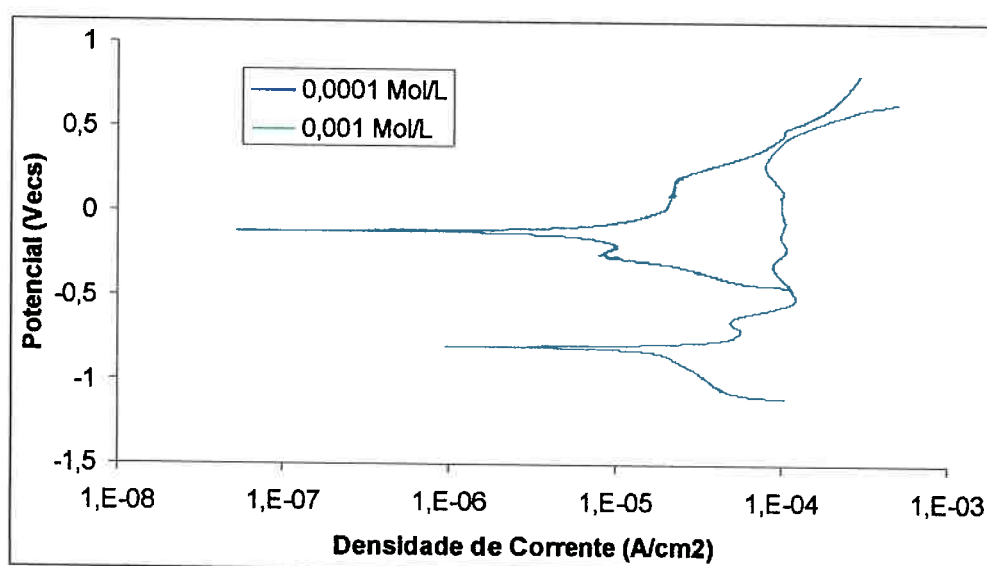


Figura 3 - Curvas de polarização para diferentes concentrações de Na_2S . Notam-se diversos máximos de densidade de corrente anódica na solução com maior teor de Na_2S e potencial de quebra bem definido para a solução mais diluída.

5.3 - Análise do Comportamento Eletroquímico e da Morfologia de Corrosão em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

A Figura 4 apresenta uma curva de polarização típica para o eletrólito de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. A curva catódica não define claramente um trecho linear – trecho de Tafel – nem tão pouco uma densidade de corrente limite. Como se trata de eletrólito aquoso, as reações catódicas principais são a de hidrogênio e oxigênio. A verificação do tipo de controle é feita a partir da determinação do potencial de equilíbrio destas duas reações eletroquímicas.

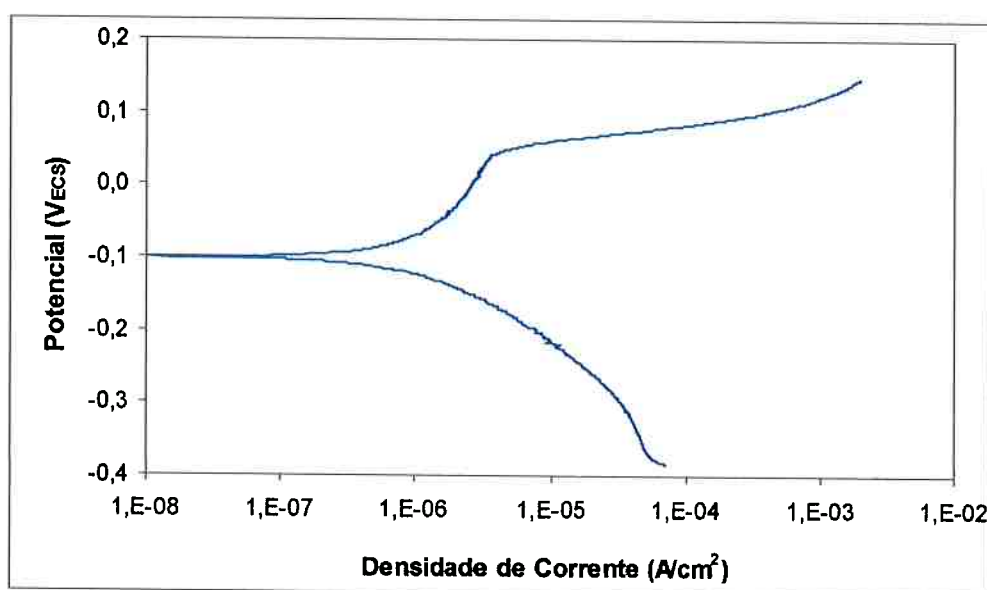


Figura 4 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Potencial de quebra em torno de $64 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Utilizando o pH da respectiva solução, indicado na Tabela 2 ($\text{pH} = 5,55$), e a equação de Nernst, obtém-se o valor do potencial de eletrodo de equilíbrio para as reações de oxigênio e hidrogênio. Para a medida do pH foi utilizado o pHmêtro Digimed, modelo DM-21.

Tabela 2 – Potencial de hidrogênio medido experimentalmente para as soluções deste trabalho.

Solução	pH	Solução	pH
Sulfato $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	6,01	Sulfato $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + Cloreto $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	5,72
Sulfato $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,55	Sulfato $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + Cloreto $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,59
Sulfato $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	6,41	Sulfato $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + Cloreto $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,68

Reação de eletrodo do Hidrogênio

Para a reação do hidrogênio (Equação 1) tem-se a equação de Nernst (Equação 2) em termos da atividade de H^+ e da pressão de H_2 .



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad \text{Equação 2}$$

Uma vez que a pressão necessária para a formação da bolha de H_2 é igual a 1 atm, a temperatura é de 298K, a constante de Faraday (F) vale $9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$, e a constante dos gases (R) é igual a $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, pode-se então simplificar a Equação 2 para:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log(a_{\text{H}^+}) \quad \text{Equação 3}$$

O padrão para a reação de formação é igual a zero, então $E_0 = 0 \text{ V}$ e de acordo com a Equação 1, $z = 1$, portanto:

$$E = -0,059\text{pH} \quad \text{Equação 4}$$

Substituindo o pH pelo seu valor medido experimentalmente e sendo:

$E_{\text{ECS}} = V_{\text{EH}} - 0,243 \text{ V}$, tem-se:

$$E_{\text{H}^+/\text{EH}} = -0,325V_{\text{EH}} = -0,568V_{\text{ECS}}$$

Reação de eletrodo do Oxigênio

Analogamente ao hidrogênio considera-se a reação de formação de OH^- (Equação 5) e têm-se a equação de Nernst para esta reação (Equação 6):



$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{OH}^-})^4}{P_{\text{O}_2}} \quad \text{Equação 6}$$

Novamente substituindo os valores das constantes F e R, considerando a temperatura igual a 298K e atribuindo o valor de $z = 4$ conforme explícito na reação dada pela equação 5, têm-se:

$$E = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad \text{Equação 7}$$

Substituindo o pH medido experimentalmente, finalmente obtém-se:

$$E_{\text{O}/\text{OH}^-} = +0,905 \text{ V}_{\text{EH}} = +0,662 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

Voltando à Figura 4, observa-se que os potenciais de equilíbrio calculados explicam a curva catódica como sendo a da reação de redução de oxigênio, uma vez que a curva catódica de hidrogênio inicia-se em valor de potencial inferior aos presentes na curva; por sua vez, a reação de oxigênio inicia-se em $+0,662 \text{ V}_{\text{ECS}}$, isto significa que o potencial de corrosão (E_{oc}) é definido pelo cruzamento da curva da reação catódica de oxigênio com a curva anódica da liga. A reação de oxigênio pode apresentar densidade de corrente limite, o que explica a ausência de trecho linear de Tafel. No presente caso, o sistema encontra-se numa situação intermediária, pois não ocorre o trecho linear nem tão pouco ocorre uma densidade de corrente constante, que seria seu valor limite.

Examinando os potenciais maiores que E_{oc} , como era de se esperar, houve a formação de camada (provavelmente de óxidos de cobre) o que implica um trecho de relativa passividade na curva anódica. No entanto, surge um potencial onde se observa aumento drástico da densidade de corrente (E_q). A densidade de corrente atinge rapidamente valores da ordem de 1 mA/cm^2 . Trata-se de um comportamento típico de corrosão localizada, no entanto não é possível relacionar este fato imediatamente com a formação de pites, pois o processo de corrosão seletiva [18,19] também apresenta uma curva com potencial de quebra bem definido. Somente com a observação em microscópio óptico é que foi possível averiguar a natureza da corrosão. A Tabela 3 relaciona E_q e E_{oc} , para dez ensaios em solução $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Tabela 3 - Potenciais de quebra (E_q) e de corrosão (E_{oc}). Solução de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Ensaio	$E_q \text{ (mV}_{ECS})$	$E_{OC} \text{ (mV}_{ECS})$
1	75	-82
2	49	-92
3	52	-84
4	62	-63
5	54	-69
6	62	-85
7	83	-68
8	41	-74
9	76	-80
10	89	-67
Média	64	-76
Desvio Padrão	15,9	9,6

Nota-se pela tabela um desvio padrão da ordem de 16 mV_{ECS} para E_q e de 10 mV_{ECS} para E_{oc} , o que demonstra a reprodutibilidade dos ensaios. O potencial de quebra, cujo valor está em torno de $64 \pm 16 \text{ mV}_{ECS}$, é obtido no ponto onde se tem o drástico aumento na densidade de corrente. Após polarização as amostras foram observadas em MO. A morfologia de corrosão está apresentada nas Figuras 5 a 8.



Figura 5 - Aspecto da morfologia de corrosão após polarização anódica em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Cavidades alongadas.



Figura 6 - Aspecto da morfologia de corrosão após polarização anódica em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, acabamento superficial de $3\mu\text{m}$. Detalhe das cavidades alongadas.



Figura 7 - Detalhe da morfologia das cavidades isoladas (pites).

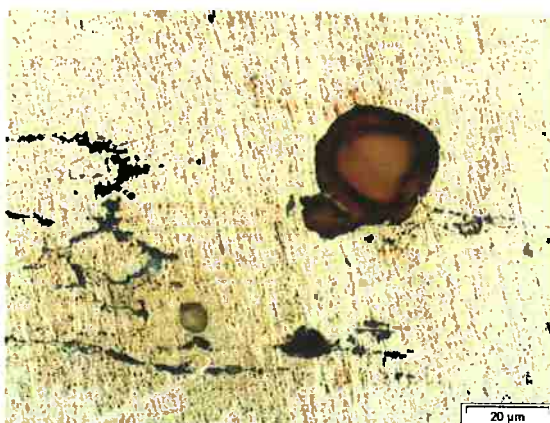


Figura 8 - Detalhe da morfologia das cavidades isoladas (pites).

Na Figura 5 nota-se a presença de cavidades aglomeradas, das quais, aparentemente verteu solução e/ou produtos de corrosão. A figura 6 detalha a morfologia alongada das cavidades.

Algumas vezes a morfologia se apresenta alongada na direção transversal de laminação, como mostrado nas Figuras 5 e 6, e outras vezes se apresentam como cavidades equiaxiais e isoladas, como nas figuras 7 e 8. Em todos os casos a profundidade desta cavidade não é muito maior do que o seu diâmetro, ou espessura no caso das morfologias alongadas.

Nota-se, nas Figuras 5 a 8 claramente a ocorrência de corrosão localizada do tipo pite. Ao que tudo indica a presença isolada de sulfato em concentração 10^{-2} mol/L inicia um processo de corrosão localizada quando o potencial atinge valores próximos de 64 mV_{ECS}.

Foram feitas micrografias em MEV para melhor avaliar a morfologia da cavidade. As Figuras 9 e 10 mostram uma característica geométrica regular, enquanto que as Figuras 11 e 12 refletem o outro comportamento característico, cavidades alongadas.



Figura 9 - Aspecto da superfície da amostra após polarização em solução 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄. Diversos pites podem ser observados manifestando-se com geometria regular.



Figura 10 - Detalhe da figura 9 mostrando o interior de uma cavidade.



Figura 11 - Superfície corrida após polarização em solução 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄. Apresenta pites com morfologia alongada e microestrutura levemente revelada.



Figura 12 - Detalhe da figura 11. É possível perceber que a cavidade ocorre de maneira transgranular.

5.4 - Influência da concentração de sulfato sobre o potencial de quebra (E_q)

Estudou-se a influência da concentração de Na_2SO_4 no potencial de quebra E_q nas concentrações de 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} mol.L $^{-1}$. Verificou-se que o potencial de quebra decresce com o aumento da concentração de íon sulfato. A Tabela 4 lista os valores nas diversas condições e a Figura 2 ilustra o comportamento das curvas.

Tabela 4 - Potenciais E_q e E_{oc} para diferentes concentrações de Na_2SO_4 .

10^{-1} mol.L$^{-1}$ Na_2SO_4			10^{-2} mol.L$^{-1}$ Na_2SO_4			10^{-3} mol.L$^{-1}$ Na_2SO_4		
Ensaio	E_q (mVECS)	O.C. (mVECS)	Ensaio	E_q (mVECS)	O.C. (mVECS)	Ensaio	E_q (mVECS)	O.C. (mVECS)
1	37	-98	1	75	-82	1	46	-92
2	39	-85	2	49	-92	2	95	-116
3	62	-113	3	52	-84	3	88	-120
4	32	-101	4	62	-63	4	113	-91
5	46	-104	5	54	-69	5	92	-66
6	56	-115	6	62	-85	6	87	-98
7	24	-92	7	83	-68	7	180	-61
8	59	-70	8	41	-74	8	128	-66
9	37	-118	9	76	-80	9	212	-79
10	29	-91	10	89	-67	10	202	-72
Média	42	-99	Média	64	-76	Média	124	-86
Desvio			Desvio			Desvio		
Padrão	13,1	14,9	Padrão	15,9	9,6	Padrão	55,5	20,9

Na condição mais diluída obteve-se o maior valor de E_q , em torno de 124 mV $_{ECS}$, no entanto o desvio padrão para esta concentração foi substancialmente elevado em comparação com outras concentrações ensaiadas.

O gráfico da Figura 13 mostra que para concentrações da ordem de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ Na_2SO_4 a disponibilidade do íon sulfato na solução tem influência na nucleação do pite, uma vez que nesta concentração a variação do potencial E_q com a concentração do eletrólito é bastante elevada. Em todos os casos foram observados pites na superfície corroída, estando o potencial de quebra associado à nucleação e crescimento dos pites.

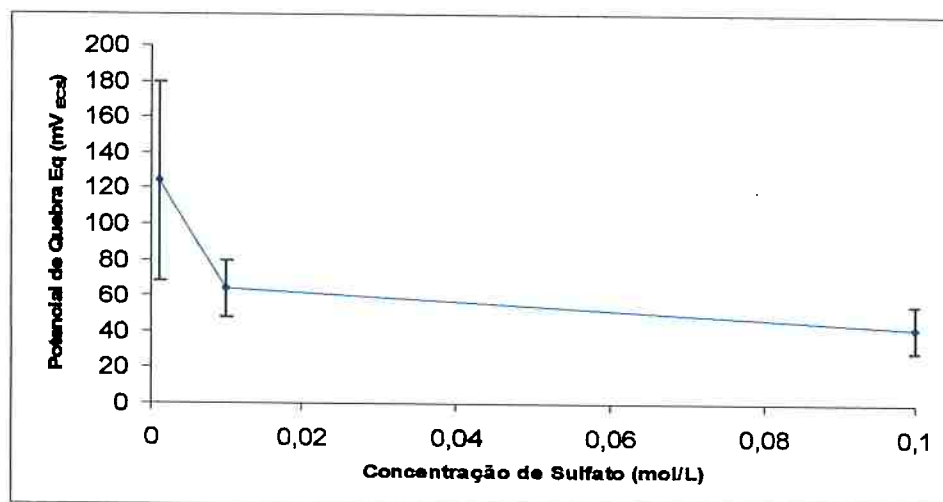


Figura 13 - Gráfico de E_q versus concentração de Na_2SO_4 .

5.5 - Efeito da adição de íon cloreto na solução $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Uma vez determinado que a solução de concentração $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ gera pites na liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe procedeu-se à determinação do efeito da presença de íon cloreto nesta solução. Foram realizados ensaios adicionando diferentes concentrações de NaCl, nos quais foram determinadas as curvas de polarização e os respectivos potenciais de interesse: E_q e E_{oc} . Foram preparadas soluções contendo uma concentração fixa de sulfato, precisamente $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, e as adições de cloreto variaram entre 10^{-1} , 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$ e $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solução $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$

A solução com maior concentração de íon cloreto apresentou um comportamento diferente das demais soluções. Embora o trecho catódico tenha se mantido similar às outras soluções o trecho anódico não apresentou potencial de quebra E_q , a corrente aumenta constantemente a partir do potencial de corrosão até atingir densidades de correntes muito altas como se pode observar na Figura 14.

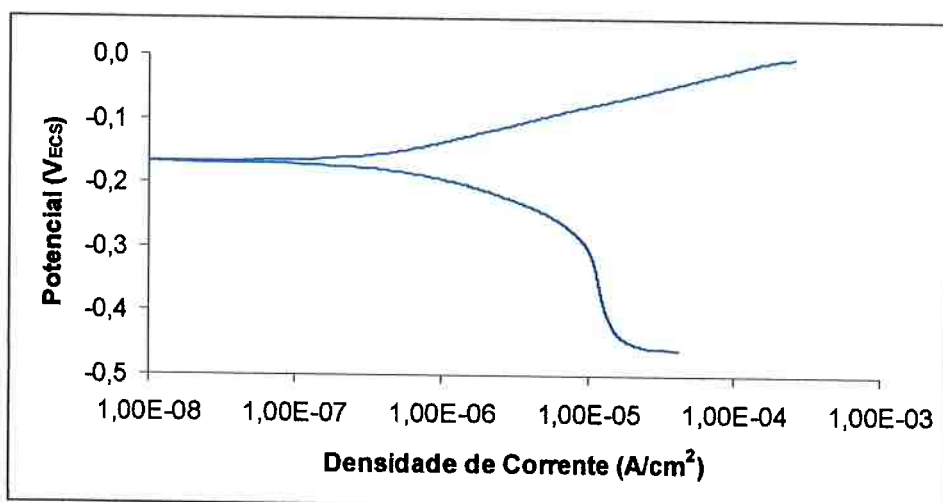


Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de 10^{-1} mol.L⁻¹ NaCl, acabamento superficial de 3µm. Não há potencial de quebra.

Este comportamento do trecho anódico da curva de polarização é característico de corrosão generalizada, sendo também observado quando a nucleação de pites já se inicia a partir do potencial de circuito aberto. No presente caso, como se vê nas Figuras 15 e 16, a superfície da amostra foi intensamente atacada, no entanto não foram observadas cavidades.



Figura 15 - Aspecto da superfície após polarização anódica em 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de 10^{-1} mol.L⁻¹ NaCl. Acabamento superficial de 3µm. Verifica-se ataque generalizado e ausência de cavidades.

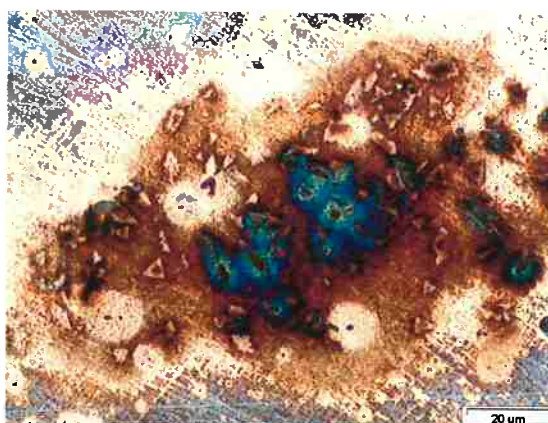


Figura 16 - Detalhe da mancha escura da Figura 15. Verifica-se grande quantidade de produtos depositados, porém não há cavidade.

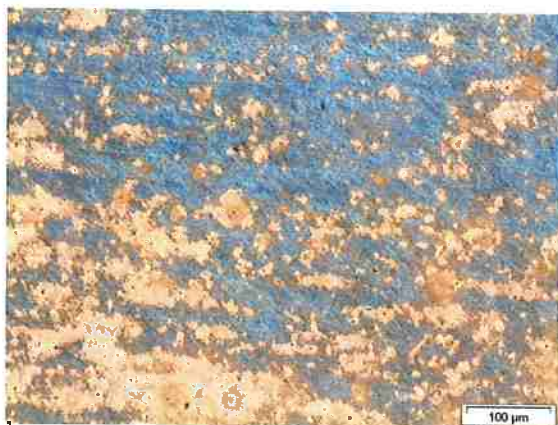


Figura 17 - Aspecto da superfície após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-1} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento superficial de 3μm. Verifica-se ausência de cavidades.

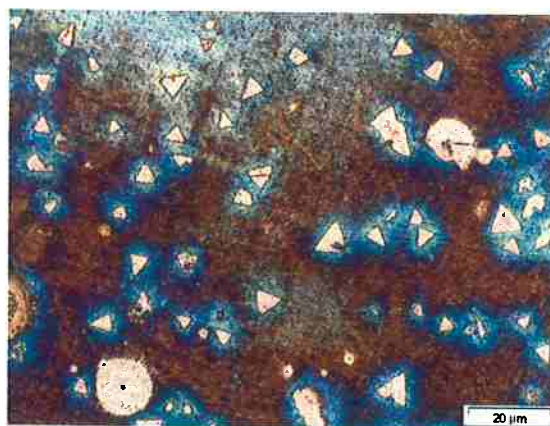


Figura 18 – Detalhe da morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-1} mol.L $^{-1}$ NaCl. Acabamento superficial de 3μm. Nota-se um padrão triangular nos produtos de corrosão.

Em maior aumento (Figuras 16 e 18) nota-se um tipo de padrão triangular na morfologia dos produtos de corrosão. No entanto não se sabe quais mecanismos são responsáveis por esta característica.

Solução 10^{-2} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ SO $_4$ com adição de 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} e 0 mol.L $^{-1}$ NaCl

As adições de cloreto menores que 10^{-1} mol.L $^{-1}$ resultaram em curvas de polarização com potencial de quebra (E_q) bem definido (Figura 19). Conforme se pode observar na Figura 19, o aumento na concentração de cloreto deslocou o potencial de corrosão e o potencial E_q para valores mais baixos.

Todos os ensaios foram interrompidos quando a densidade de corrente atingiu o valor 1 mA.cm $^{-2}$. Na ausência de cloreto foram observados pites não muito profundos como visto anteriormente nas Figuras 5 a 12. Quando adicionado 10^{-3} mol.L $^{-1}$ NaCl os pites apresentaram-se mais escassos e menores, sendo observáveis em microscópio óptico apenas nos maiores aumentos. Para as concentrações $5 \cdot 10^{-3}$ e 10^{-2} mol.L $^{-1}$ NaCl nenhum pite foi observado na superfície da amostra, o que sugere que outro processo de corrosão localizada pode ser o responsável pelo aumento na densidade de corrente nestes casos, como a desniquelação observada por Liberto [18,19].

A Figura 19 ilustra o efeito das diferentes adições de cloreto à solução $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

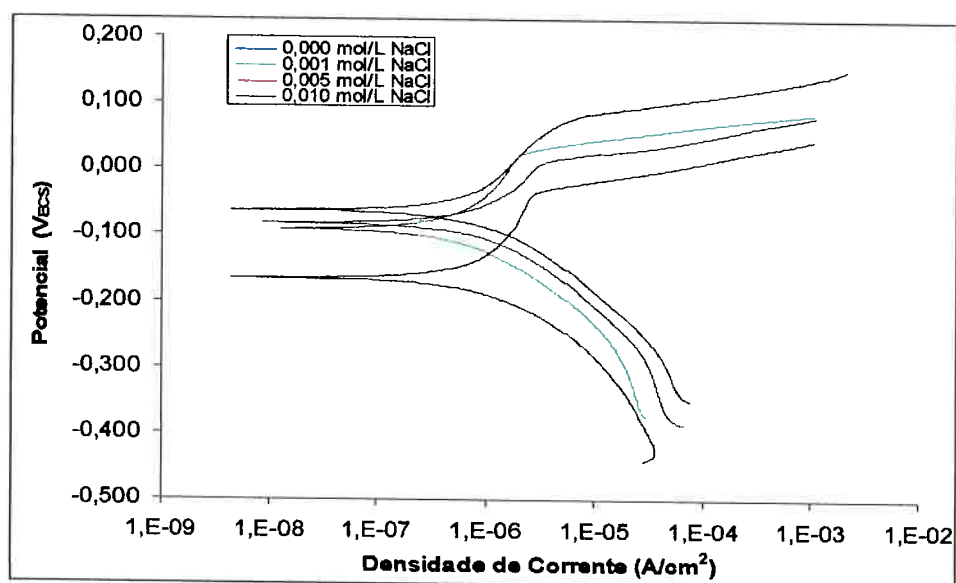


Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmica para concentração fixa de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adições de 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} e $0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, acabamento superficial de $3 \mu\text{m}$.

As Figuras 20 e 21 apresentam a morfologia de corrosão para $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$. Observam-se regiões que sugerem a presença de pites pequenos, quase no limite de resolução do MO.

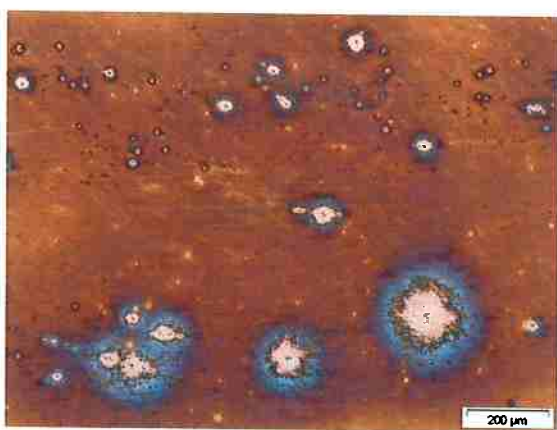


Figura 20 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$. Acabamento $3 \mu\text{m}$.



Figura 21 - Detalhe da morfologia de corrosão após polarização anódica em $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$. Acabamento $3 \mu\text{m}$.

Verifica-se também a presença de produtos de corrosão de coloração azulada, diferentemente do que se observou na solução contendo unicamente íon sulfato.

As Figuras 22 e 23 mostram a superfície de corrosão após os ensaios em eletrólito contendo 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ NaCl. Nota-se a ausência de pites e uma grande quantidade de produtos depositados.

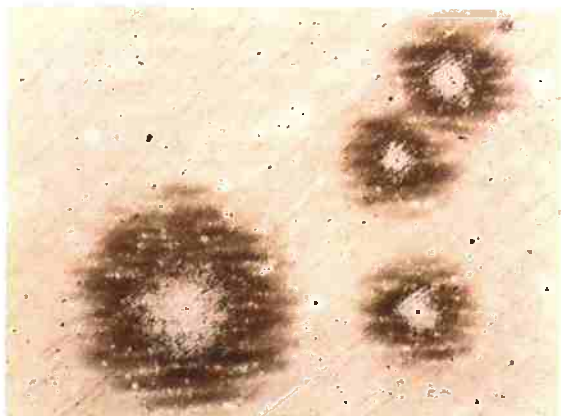


Figura 22 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ NaCl. Acabamento 3μm.



Figura 23 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ NaCl. Acabamento 3μm.

As Figuras 24 e 25 apresentam a morfologia de corrosão após os ensaios em eletrólitos contendo 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl. Observa-se ausência de pites e superfície severamente atacada.



Figura 24 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl. Acabamento 3μm.



Figura 25 - Morfologia de corrosão após polarização anódica em 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄ com adição de 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl. Acabamento 3μm.

Para melhor verificar a ocorrência de pites nesta situação, alguns ensaios foram interrompidos logo após atingido o potencial de quebra E_q , com densidade de corrente da ordem de 10^{-4} A/cm^2 . As Figuras 26 e 27 mostram que em alguns pontos da superfície encontram-se cavidades. Contudo são escassas e extremamente pequenas.



Figura 26 – Superfície após polarização potenciodinâmica. Solução $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. Acabamento $1 \mu\text{m}$. Escassez de cavidades.



Figura 27 - Detalhe da cavidade apresentada na micrografia à esquerda. Abertura da cavidade por volta de $4 \mu\text{m}$.

Tabela 5 - Potenciais E_q e E_{oc} para eletrólito contendo concentração fixa de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e variando a concentração de NaCl em valores de 10^{-1} , 10^{-2} , $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$		
Ensaio	$E_q \text{ (mV}_{ECS})$	$E_{oc} \text{ (mV}_{ECS})$
1	75	-82
2	49	-92
3	52	-84
4	62	-63
5	54	-69
6	62	-85
7	83	-68
8	41	-74
9	76	-80
10	89	-67
Média	64	-76
Desvio Padrão	15,9	9,6

$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$		
Ensaio	$E_q \text{ (mV}_{ECS})$	$E_{oc} \text{ (mV}_{ECS})$
1	26	-90
2	55	-73
3	24	-72
4	34	-85
5	46	-69
6	58	-91
7	43	-71
8	44	-69
9	18	-67
10	31	-76
Média	38	-76
Desvio Padrão	13,4	9,0

$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$		
Ensaio	$E_q \text{ (mV}_{ECS})$	$E_{oc} \text{ (mV}_{ECS})$
1	54	-64
2	13	-81
3	11	-83
4	28	-84
5	9	-90
6	46	-72
7	63	-87
8	17	-90
9	5	-80
10	-36	-88
Média	21	-82
Desvio Padrão	28,6	8,3

$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$		
Ensaio	$E_q \text{ (mV}_{ECS})$	$E_{oc} \text{ (mV}_{ECS})$
1	-32	-164
2	-56	-141
3	-65	-112
4	-41	-127
5	16	-96
6	-11	-84
7	4	-86
8	-46	-93
9	-73	-191
10	22	-101
Média	-28	-120
Desvio Padrão	34,1	36,0

Com os valores de E_q e seus respectivos desvios padrão, montou-se um gráfico de potencial de quebra em função da concentração de cloreto, para uma concentração fixa de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Com o auxílio do gráfico (Figura 28) vê-se claramente o efeito da concentração de cloreto no potencial E_q . O potencial E_q decresce conforme se aumenta a concentração de cloreto no eletrólito.

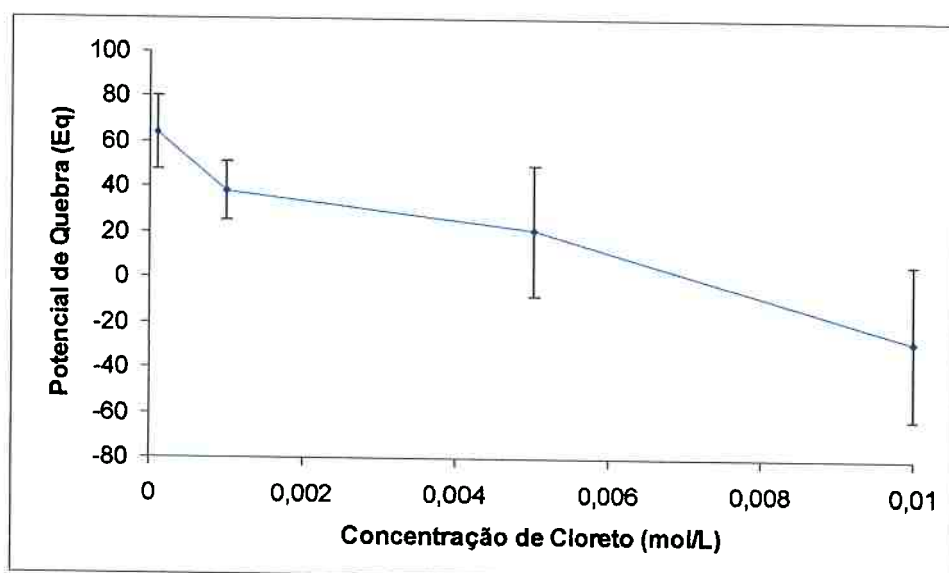


Figura 28 - Gráfico de E_q em função da concentração de cloreto, para uma concentração fixa de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Conforme mencionado anteriormente para as concentrações $5 \cdot 10^{-3}$ e $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl nenhum pite foi observado na superfície da amostra, o que sugere que outro processo de corrosão localizada pode ser o responsável pelo aumento na densidade de corrente nestes casos, como a desniquelação.

Liberto [18,19] estudou várias ligas Cu-10Ni, verificando a ocorrência de desniquelação para soluções contendo apenas cloreto, no entanto, de todas as ligas estudadas justamente a liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe, objeto de estudo do presente trabalho, foi a que apresentou a menor desniquelação.

Mais pesquisa é necessária para verificar o tipo de corrosão. A forma da curva com aumento brusco de densidade de corrente é característica de corrosão localizada, e a morfologia inicial de ataque é do tipo localizada. Isso tudo leva a inferir que o processo inicial pode ser de corrosão por pite e/ou corrosão seletiva (Ni, Al).

5.6 - Análise do Comportamento Eletroquímico e da Morfologia de Corrosão em 10^{-4} mol.L $^{-1}$ Na $_2$ S 10^{-2}

As curvas de polarização potenciodinâmica em soluções contendo Na $_2$ S apresentaram menor reprodutibilidade comparativamente às curvas para as soluções de Na $_2$ SO $_4$. Por sua vez, a concentração de 10^{-4} mol/L Na $_2$ S apresentou um comportamento mais estável do que 10^{-3} mol/L Na $_2$ S. Por tal motivo, optou-se pelo uso da concentração de 10^{-4} mol/L Na $_2$ S no presente estudo. A Figura 3 (Capítulo 5.2) ilustra a instabilidade para a maior concentração de Na $_2$ S.

Em 10^{-4} mol/L Na $_2$ S foram levantadas curvas com e sem trecho catódico, a fim de se verificar possíveis diferenças no comportamento eletroquímico e na morfologia de corrosão.

Curvas de Polarização Anódica

As Figuras 29 a 32 são curvas representativas de 10 ensaios de polarização potenciodinâmica anódica em 10^{-4} mol/L Na $_2$ S.

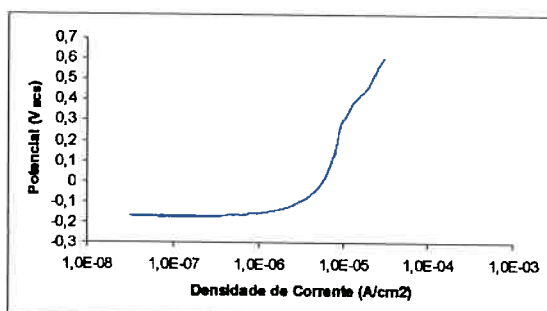


Figura 29 - - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na $_2$ S. É possível distinguir duas inflexões. Uma em aproximadamente 300 mV $_{ECS}$ e outra por volta de 500 mV $_{ECS}$

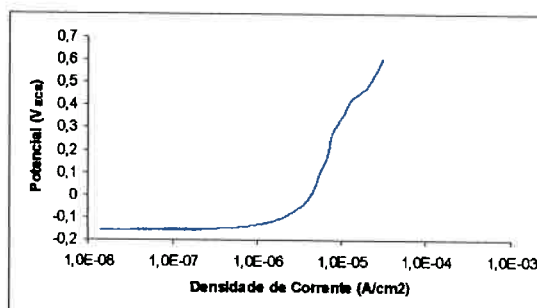


Figura 30 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na $_2$ S. Também é possível identificar duas inflexões nos potenciais característicos de 300 mV $_{ECS}$ e 500 mV $_{ECS}$.

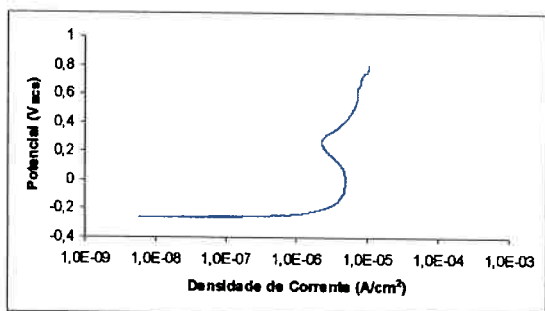


Figura 31 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na_2S . Apesar da densidade de corrente apresentar uma região de máximo pouco usual, verifica-se também neste caso uma inflexão nas proximidades de $300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

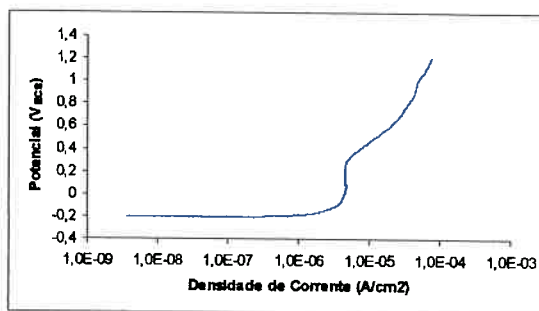


Figura 32 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na_2S . Nesta curva não é possível identificar a segunda inflexão – potencial mais alto – no entanto a primeira inflexão ($300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) está bem caracterizada.

Nota-se que nos potenciais mais baixos (até cerca de $300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) as densidades de corrente são relativamente baixas, lembrando densidade de corrente passiva (da ordem de 10^{-6} A/cm^2), mesmo nos casos onde há ocorrência de uma região de máxima densidade de corrente. A ocorrência ou não de máximo de densidade de corrente é o principal ponto que impede o ensaio de ser considerado reprodutível.

Apesar das curvas apresentarem certas diferenças, existem algumas características se que manifestam na maior parte delas. Na medida em que se aumenta o potencial, ocorre, para potenciais próximos de $300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ uma inflexão da densidade de corrente, indicando que alguma(s) reação(ões) anódica(s) estão ocorrendo.

A Figura 33 apresenta uma curva do ensaio de polarização anódica em meio contendo 10^{-4} mol/L Na_2S . Embora não seja possível dizer que se trata de uma curva típica, pois não há reprodutibilidade suficiente (Figuras 29 a 32), pode-se dizer que a curva da Figura 33 traz as principais características observadas na grande maioria dos ensaios nesta concentração de Na_2S .

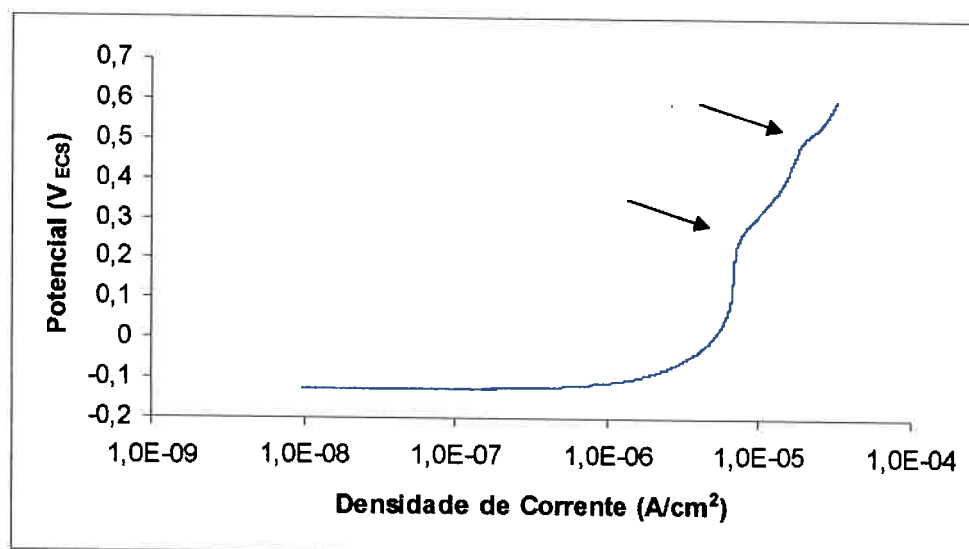


Figura 33 - Curva de polarização para a solução contendo 10^{-4} mol/L Na_2S . Setas indicam os pontos onde se observou inflexão na maior parte dos ensaios nesta condição.

É possível notar que existem dois pontos onde a curva muda de inclinação, os quais estão indicados na Figura 33 pelas setas. Este comportamento verificou-se na maioria dos ensaios, contudo, as diversas curvas referentes aos ensaios com 10^{-4} mol/L Na_2S não se sobrepõem com perfeição, sugerindo que há algum mecanismo muito susceptível a pequenas variações nas condições experimentais, tais como: a qualidade do polimento ou reações que ocorrem espontaneamente com espécies instáveis no eletrólito. No entanto, tais especulações ainda carecem de verificação e fogem do escopo do trabalho. Ainda sobre a variação das curvas de polarização outra hipótese bastante coerente é que esta variabilidade tenha relação direta com os produtos formados na superfície da amostra durante o tempo de imersão (300s). Qualquer imperfeição na formação destes produtos expõe aleatoriamente uma fração da área do corpo-de-prova, podendo ser esta a razão das curvas não coincidirem perfeitamente nos diversos ensaios, *i.e.* o caráter aleatório na deposição dos produtos no tempo de imersão determina a variabilidade dos ensaios.

Curvas de Polarização Completa (trecho catódico e anódico)

Também foram realizados 10 ensaios de polarização completa (curva com trecho catódico e anódico), partindo de 300 mV abaixo do potencial de circuito aberto. As características gerais das curvas de polarização completa não diferiram muito das curvas onde apenas a polarização anódica foi realizada.

As Figuras 34 a 37 são representativas dos 10 ensaios de polarização potenciodinâmica completa realizados.

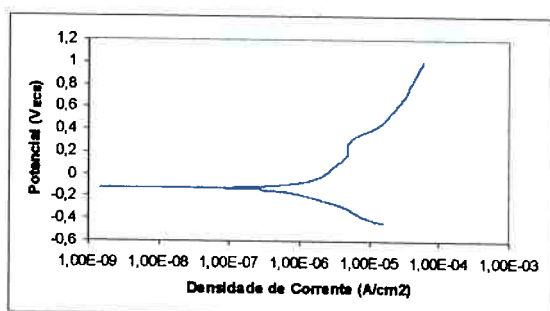


Figura 34 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . Primeira inflexão (300mV) bem caracterizada.

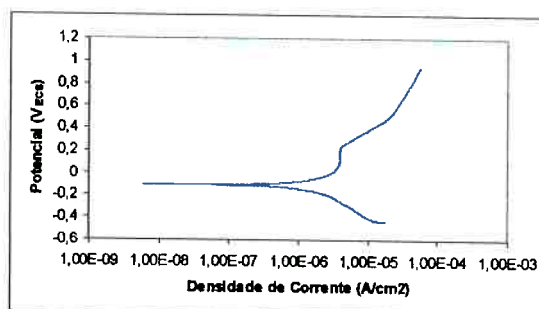


Figura 35 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . Primeira inflexão (300mV) bem caracterizada.

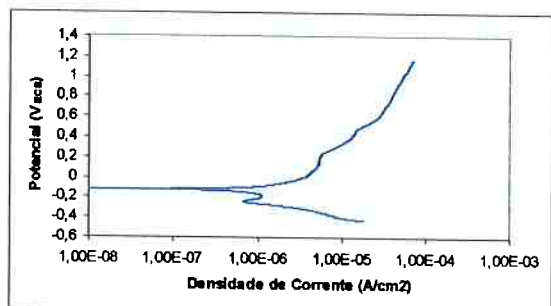


Figura 36 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . É possível distinguir as duas inflexões. Curva catódica apresenta uma reversão próxima ao potencial de circuito aberto.

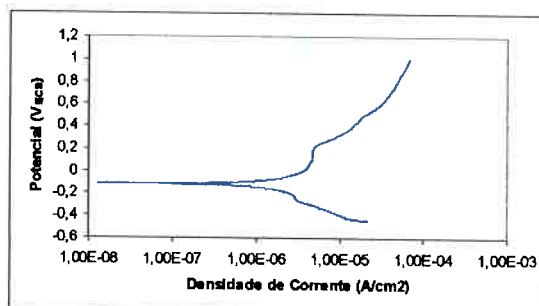


Figura 37 - Curva de polarização para 10^{-4} mol/L Na_2S . Trecho anódico apresenta duas inflexões bem demarcadas. Trecho catódico sem reversão de corrente.

Tanto nas curvas de polarização anódica como nas completas é possível notar que há uma inflexão em um potencial próximo de 300 mV_{ECS}, e eventualmente uma outra inflexão nas imediações de 500 mV_{ECS}.

Morfologia da Corrosão

Durante os ensaios se observou que os primeiros produtos de corrosão depositados de forma localizada e visíveis a olho nu manifestavam-se na superfície logo após a inflexão no potencial de 300 mV_{ECS}. Quando a polarização foi realizada com trecho catódico, o exame da superfície em microscópio óptico revelou que a formação de produtos ao redor dos pites ocorria de forma mais acentuada: o produto ao redor do pite é mais nítido e avermelhado. Com a polarização catódica tem-se a formação de gás oxigênio diretamente na superfície do corpo-de-prova, enquanto que na polarização anódica o oxigênio disponível é apenas aquele que se encontra dissolvido no eletrólito. Talvez o maior fornecimento de oxigênio durante a polarização catódica seja a razão da formação mais intensa de produto observado nesse caso (as Figuras 38 e 39 ilustram esta situação).

Em todos os ensaios, apesar das diferenças nas curvas, a superfície corroída apresentou pites. Ao microscópio óptico os pites aparentam ser cavidades de pouca profundidade, ocorrendo bem distribuídos na superfície e sempre se manifestando no centro de uma mancha decorrente da precipitação dos produtos de corrosão. As Figuras 38 e 39 apresentam os pites observados.

As micrografias da Figura 38 são oriundas de ensaios de polarização anódica. As micrografias da Figura 39 foram originadas em ensaios de polarização completa. Ressalta-se a diferença na intensidade e integridade dos produtos de corrosão nos diferentes casos.

É possível inferir que a micrografia b da Figura 38 represente um estágio inicial da formação do pite, o qual prossegue o crescimento mediante o ataque das regiões da fronteira entre a superfície polida e a cavidade, isto é, na borda do pite. A micrografia d aparenta um estágio intermediário com algum ataque na borda e finalmente nota-se a micrografia f com a borda bastante atacada de modo a abrir a cavidade.

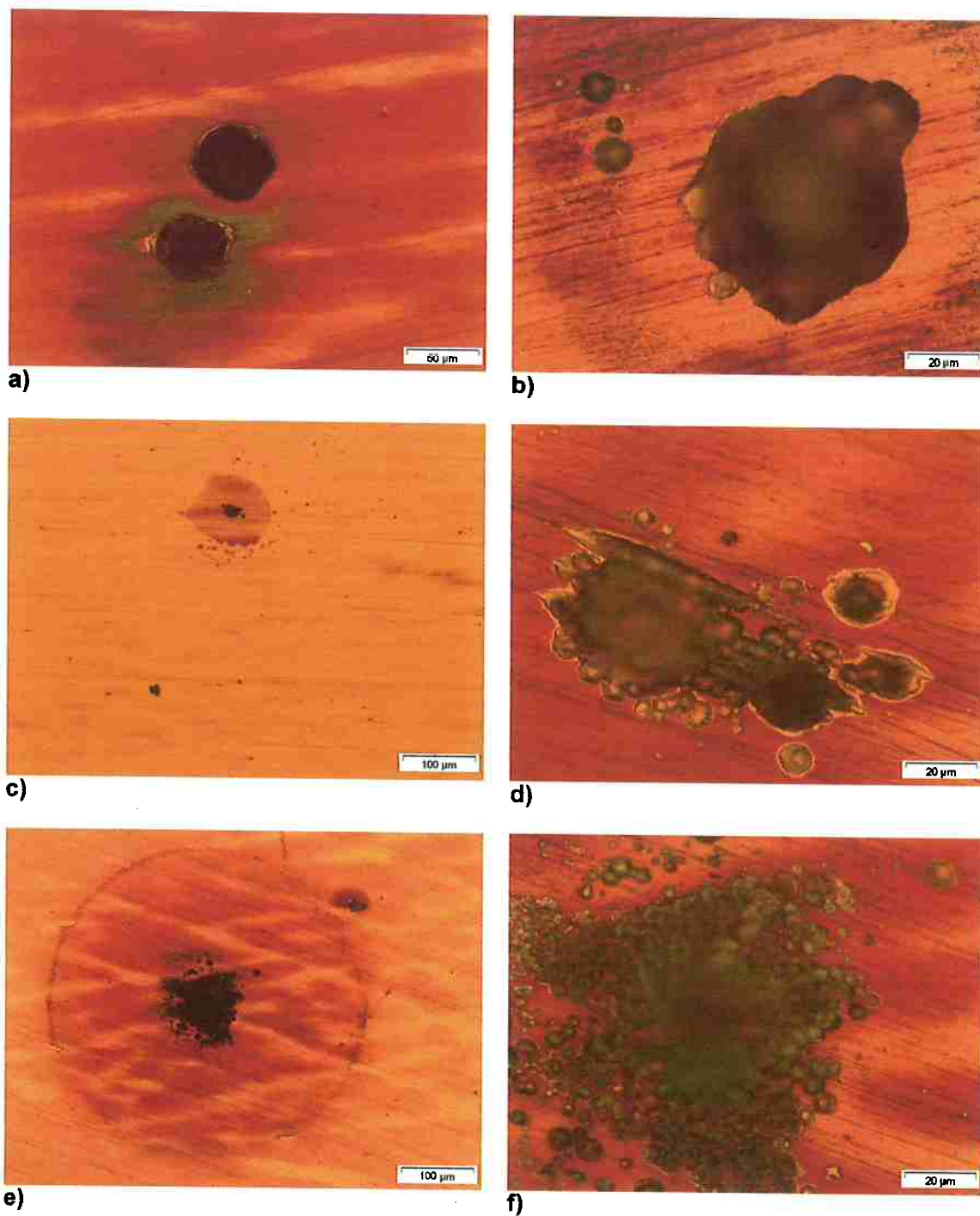


Figura 38 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento $3\mu\text{m}$. Polarização anódica. **a)** Pites arredondados. **b)** Pite em estágio inicial. **c)** Pites com e sem produtos de corrosão. **d)** Pite em estágio intermediário. **e)** Pite com produtos depositados radialmente. **f)** Micrografia e com maior aumento, estágio avançado do pite, entorno bastante atacado.

Nas imagens de microscopia óptica não é possível avaliar a profundidade da cavidade, no entanto, ao observar a superfície no microscópio é possível ter uma noção da profundidade utilizando o recurso de ajuste de foco. O que se observou foram cavidades de pequena profundidade. Estima-se que a profundidade da cavidade seja da mesma ordem do diâmetro, contudo, nenhuma técnica quantitativa para determinação da profundidade da cavidade foi empregada.

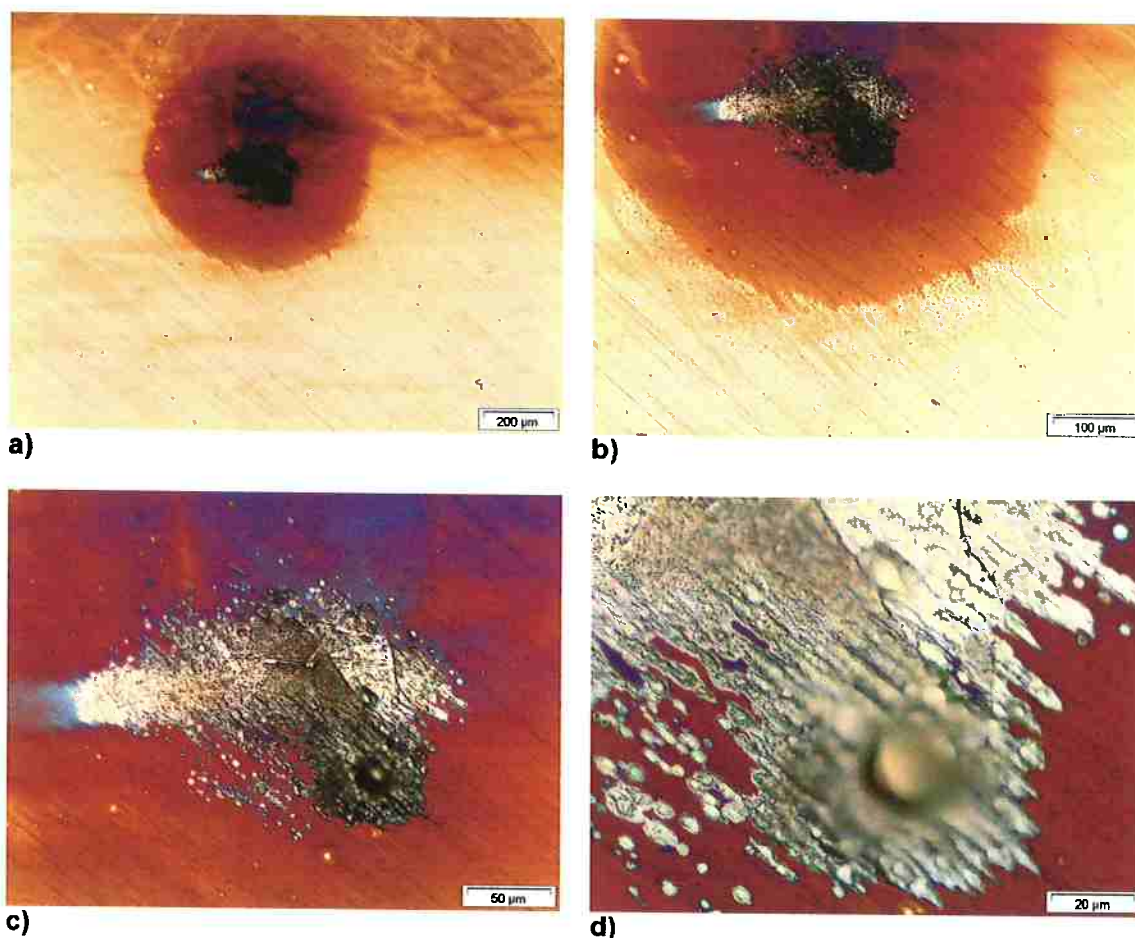


Figura 39 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento $3\mu\text{m}$. Polarização completa. **a)** Produtos intensamente depositados e cavidade no centro. **b),c)** e **d)** maiores aumentos da micrografia a. Observa-se morfologia de pite com microestrutura revelada no entorno.

A composição química dos produtos de corrosão que se depositam nas vizinhanças do pite são ainda desconhecidas, mas algumas observações qualitativas podem ser feitas.

- Os produtos aderidos na superfície corroída mostram coloração variada. Apresentam-se predominantemente em tons de vermelho, e por vezes em um tom azulado, podendo haver manifestação de ambos.
- Existe também um produto de coloração amarela que é fracamente aderido e se desprende durante a lavagem ultra-sônica.
- Algumas vezes o ensaio de polarização revelou sutilmente a microestrutura em regiões isentas de produtos de corrosão.

Para melhor visualizar a profundidade do pite, foram feitas micrografias em microscópio eletrônico de varredura, segundo a técnica de elétrons secundários (Figuras 40 e 41).

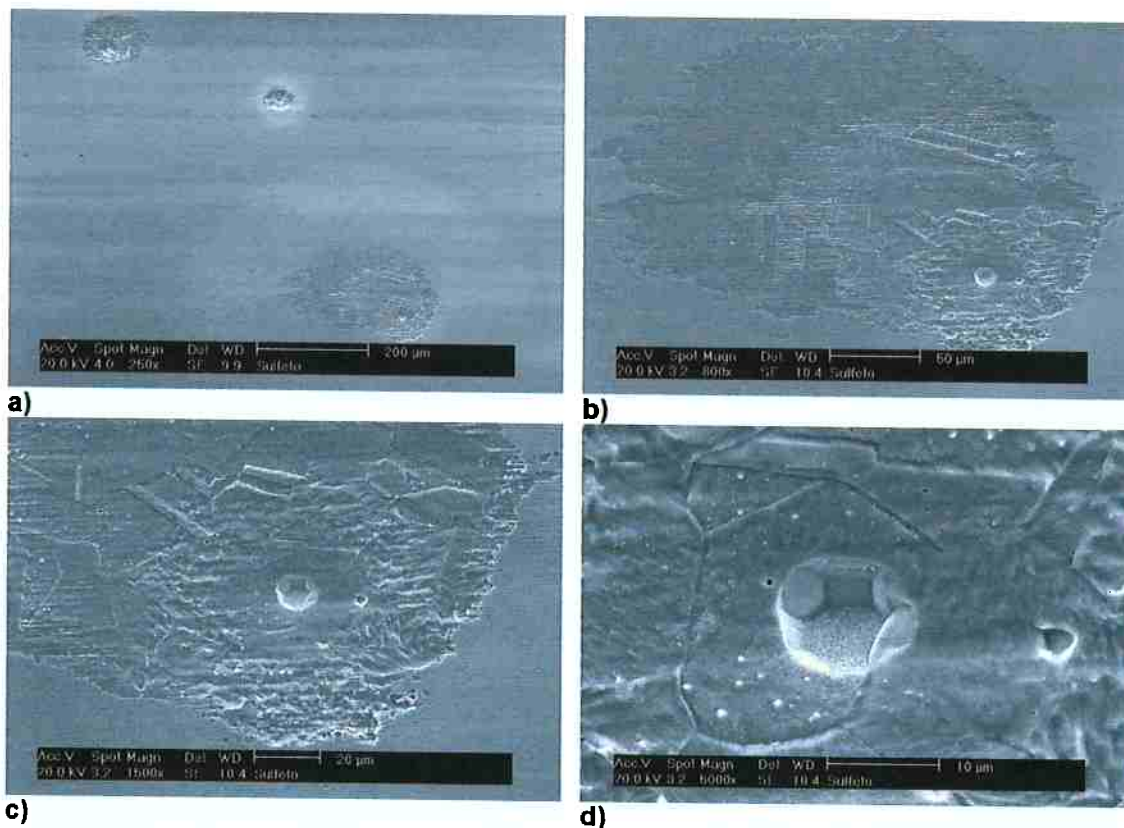


Figura 40 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento $3\mu\text{m}$. Polarização completa. a),b),c) e d) Micrografias eletrônicas de elétrons secundários da mesma região apresentada na Figura 39. É possível notar que a cavidade é rasa, o ataque superficial no entorno do pite e a microestrutura revelada.

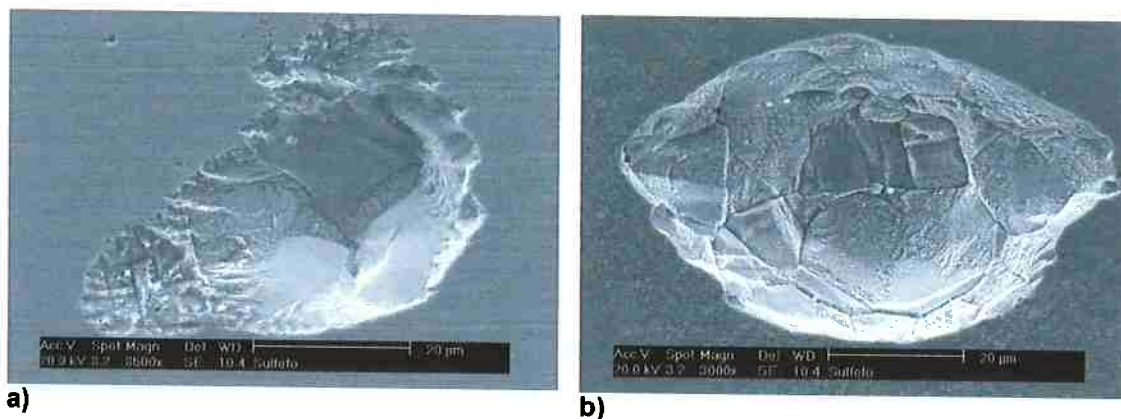


Figura 41 - Solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Acabamento 3 μm . Polarização completa. a) e b) Interior do pite com aspecto facetado.

Embora nenhuma técnica quantitativa tenha sido empregada para avaliar a profundidade do pite, é possível, somente pelo exame das micrografias em MEV, dizer que se tratam de cavidades pouco profundas. Mesmo em ensaios onde o potencial foi elevado até patamares maiores, da ordem de 1 V, não se observou cavidades mais profundas.

A Figura 40 apresenta um pite de pequena profundidade. Este pite aparentemente cresceu até certa profundidade e cessou, passando a partir de então a ocorrer a corrosão de sua vizinhança, fato que levou a exposição da microestrutura.

Na Figura 41 vê-se no interior da cavidade superfícies facetadas que aparentam ser a parede dos grãos. Há alguns pequenos pontos brancos espalhados no interior e ao redor da cavidade, imagina-se que venha ser algum composto de enxofre que atingiu limite de solubilidade e precipitou a partir da solução.

Com os resultados até aqui expostos pode-se dizer que:

- A liga Cu-10Ni-3Al-1,3Fe apresentou claramente pites quando submetida à polarização, tanto anódica quanto completa, em solução 10^{-4} mol/L Na_2S .

- Os pites, em geral, manifestam-se em regiões onde há deposição de produtos de corrosão. Podendo ocorrer a revelação da microestrutura nas vizinhanças da cavidade.

Quanto a morfologia do pite:

- Os pites são pouco profundos e as cavidades são facetadas
- Conforme o ataque prossegue há o ataque da borda do pite de modo que a cavidade se torna mais larga e rasa do que nos instantes iniciais.

5.7 - Efeito da adição de íon cloreto na solução 10^{-4} mol/L Na_2S

Solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol.L $^{-1}$ NaCl

Para a condição 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol/L NaCl foram realizados exclusivamente ensaios de polarização anódica. As respectivas curvas apresentaram melhor definição do potencial de quebra comparativamente a solução isenta de cloreto. Este potencial, como pode ser visto qualitativamente na Figura 42 e posteriormente constatado na Tabela 6, está em torno de 274 mV_{ECS}. Em todos os ensaios desta condição não se observou a segunda inflexão da curva de polarização, a qual sempre esteve presente nas curvas para 10^{-4} mol/L Na_2S isenta de cloreto.

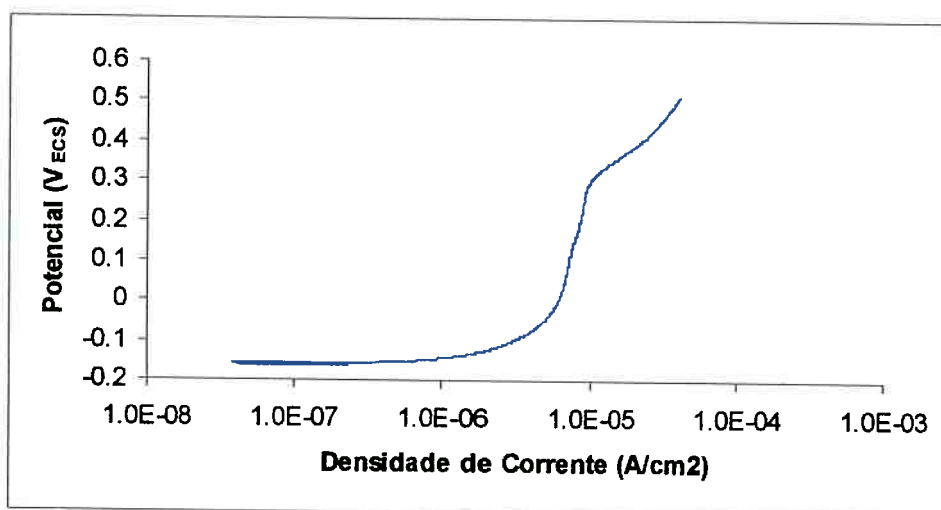


Figura 42 - Curva de polarização anódica para 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol/L NaCl . Potencial de quebra em torno de 274 mV_{ECS}.

Tabela 6 – Potenciais $E_{o.c.}$ e E_q em 10^{-4} mol/L com adição de 10^{-4} mol/L NaCl.

Ensaio	$E_{o.c.}$ (mV _{ECS})	E_q (mV _{ECS})
1	-127	267
2	-166	242
3	-160	297
4	-156	295
5	-181	268
Média	-158	273,8

A Figura 43 apresenta curvas de polarização anódica para esta condição.

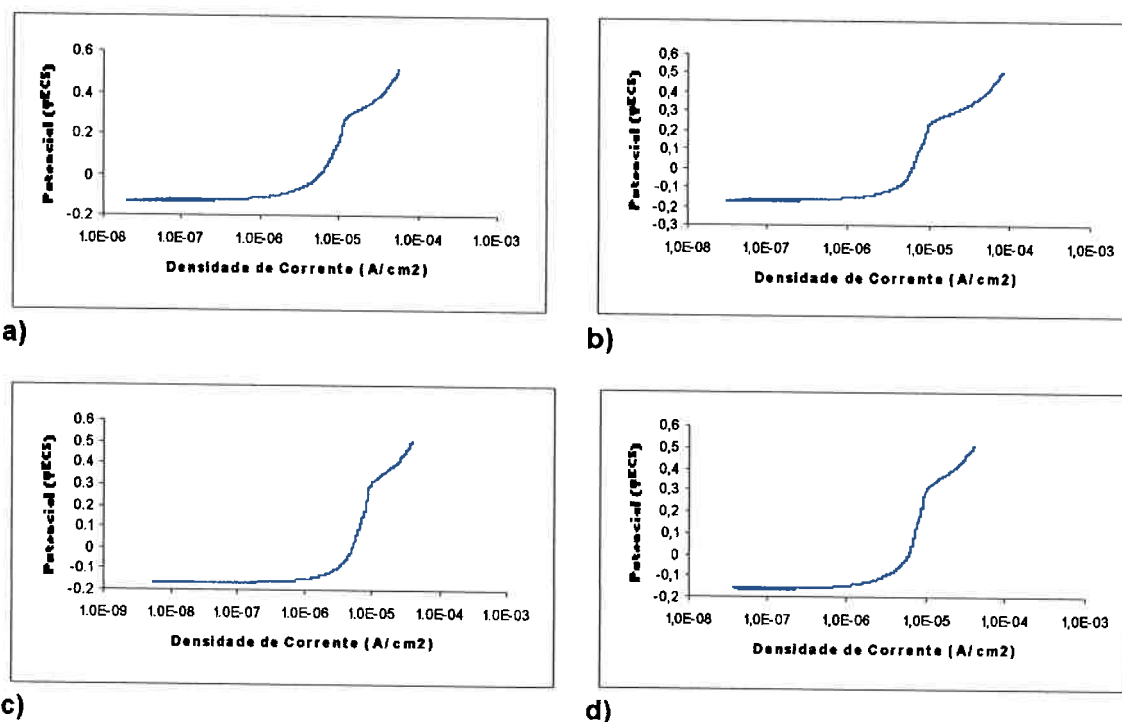


Figura 43 – Quatro curvas de polarização (a, b, c, d) em solução contendo 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} Mol/L NaCl.

Como é possível perceber nas curvas de polarização a inflexão é bem caracterizada, manifestando-se em potenciais em torno de 274 mV_{ECS}. O potencial de circuito aberto se manteve em valores próximos de -158 mV_{ECS}. Assim que ocorre a inflexão a densidade de corrente aumenta, sem contudo, ultrapassar 10^{-4} A/cm², sendo que o potencial máximo aplicado foi de 500 mV_{ECS}.

A Figura 44 apresenta algumas microscopias ópticas da superfície corroída.

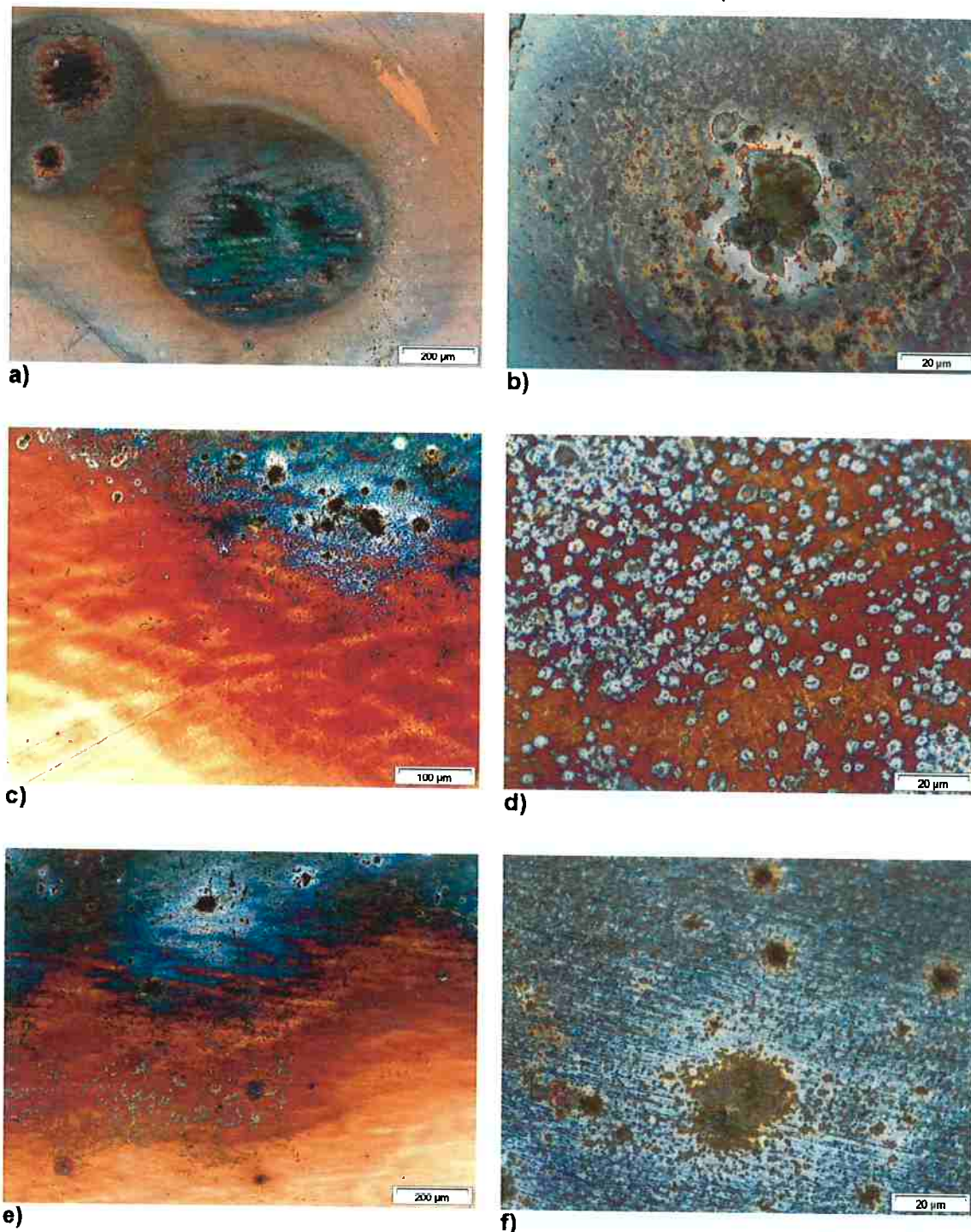


Figura 44 - Microscopias ópticas da superfície corroída em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol/L NaCl . Polarização anódica. Verifica-se: **a)** Região atacada com produtos azulados, **b)** Detalhe de **a**, não se observa pite, **c)** Região atacada com pontos escuros que sugerem ataque localizado, **d)** Detalhe da figura **c**, não há cavidades, **e)** Outra região que apresenta características de ataque localizado, **f)** o detalhe da figura **e**, não há profundidade.

A adição de 10^{-4} mol/L de NaCl não destitui completamente a característica de corrosão localizada em comparação com a condição sem adição de NaCl como se verifica na Figura 44. Contudo as cavidades observadas na condição sem NaCl desapareceram completamente, dando lugar a uma morfologia diferente para a superfície corroída. Nesta condição os produtos de coloração azulada apresentam-se de maneira mais intensa comparativamente à condição sem NaCl. No interior destas regiões azuladas observam-se sítios de corrosão localizada (pontos pretos nas micrografias ópticas), poder-se-ia imaginar que são pites, no entanto estes sítios de corrosão não têm profundidade, são regiões rasas, portanto, não são oriundos de um mecanismo de pite.

As imagens de microscopia óptica podem dar a falsa idéia de que existe uma cavidade no interior das regiões mais corroídas. Contudo ao observar as amostras utilizando o recurso de ajuste de foco é possível perceber que não se trata de uma cavidade. Apesar de ser perfeitamente possível distinguir uma cavidade no microscópio óptico, esta técnica está limitada no que concerne a resolução. Portanto a hipótese de que a adição de uma pequena quantidade de cloreto (10^{-4} mol/L NaCl) é suficiente para inibir a formação do pite ainda não poderia ser descartada, pois poderiam existir pites extremamente pequenos, em estágio inicial, que passariam despercebidos pelo microscópio óptico em virtude de seu tamanho reduzido.

Para resolver esta questão foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), segundo a técnica de elétrons secundários. A Figura 45 apresenta as microscopias de MEV da condição 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} Mol/L NaCl.

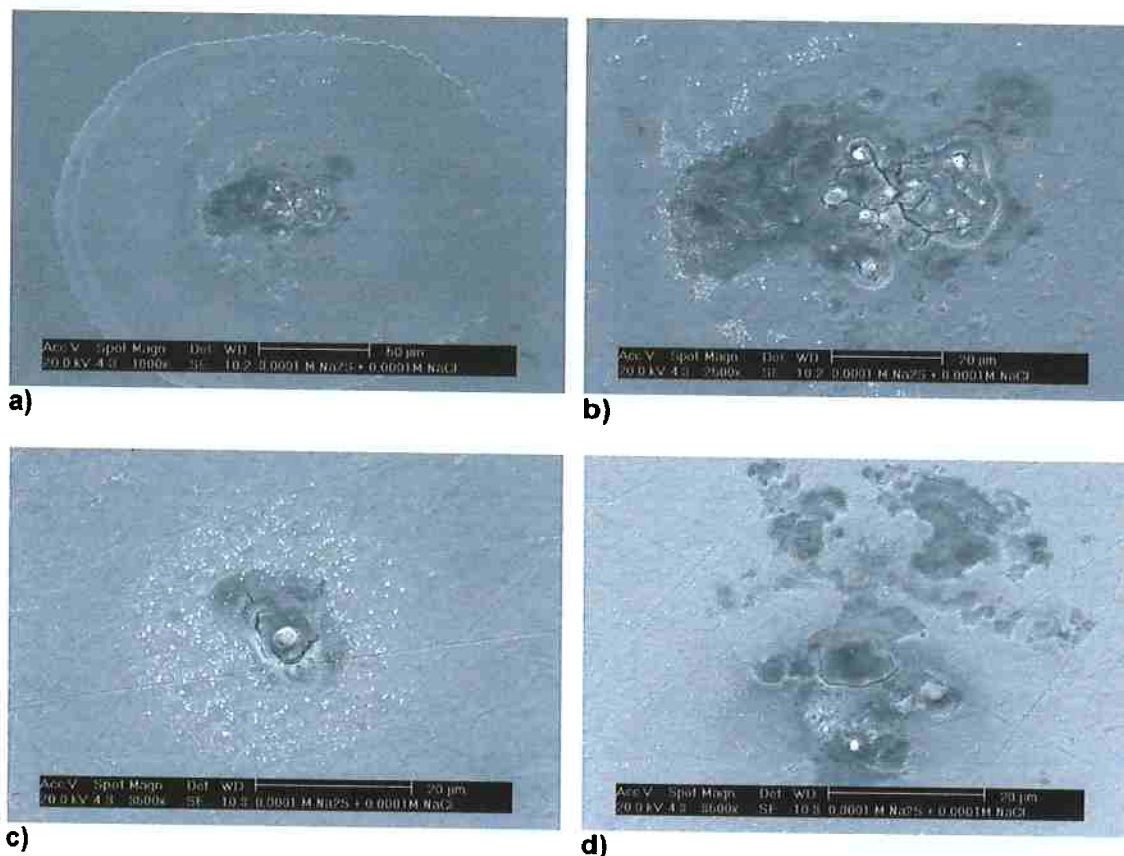


Figura 45 – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários. Superfície ensaiada em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-4} mol/L NaCl . Em todos os casos a,b,c e d se observa um ataque localizado mas sem profundidade. Há também uma certa quantidade de produtos depositados no entorno.

A Figura 45 mostra com clareza a morfologia da superfície corroída. Apesar de existir uma corrosão do tipo localizada, esta se manifesta na forma de cavidades rasas e largas, o que não caracteriza um pite. Isto sugere que para a concentração de 10^{-4} mol/L Na_2S , pequenas adições de cloreto, tal qual 10^{-4} mol/L NaCl , inibem a formação de pites, ou ainda mais provável, inicia um processo de corrosão que é dominante em relação a formação do pite. É possível que o ataque observado na Figura 45 esteja relacionado com um mecanismo de corrosão localizada, talvez seletiva, o qual se sobrepõe à formação de pites.

Apesar da curva de polarização apresentar características semelhantes à condição onde se observou pites, a presença de 10^{-4} mol/L NaCl alterou a

morfologia da superfície corroída, de modo que ainda há uma característica de corrosão localizada no entanto não há presença de pites.

Solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} e 10^{-3} mol.L $^{-1}$ NaCl

Foram avaliados os efeitos da adição de 10^{-3} e 10^{-2} mol/L NaCl na solução 10^{-4} mol/L Na_2S . Em linhas gerais a curva de polarização manteve as mesmas características apresentadas na condição onde houve adição de 10^{-4} mol/L NaCl, contudo estas maiores adições de NaCl deslocaram a curva para menores potenciais. Os potenciais E_q e E_{oc} não se mantiveram os mesmos das condições anteriores como se observa nas Figuras 46 e 47

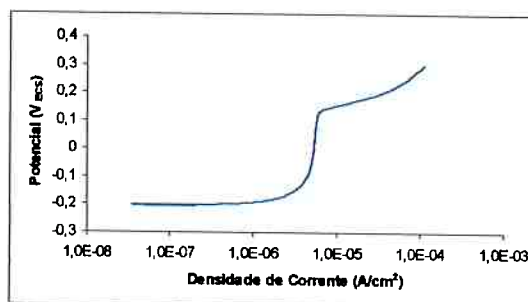
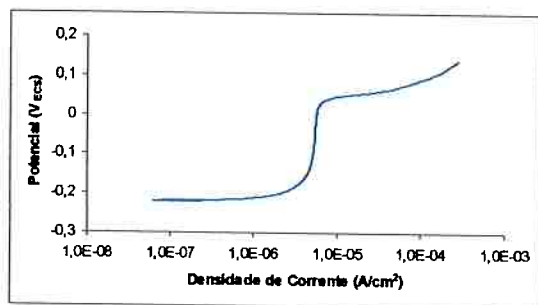


Figura 46 - Curva de polarização anódica. Solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} mol/L NaCl. Potencial E_q em torno de 50 mV_{ECS}. **Figura 47** - Curva de polarização anódica. Solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-3} mol/L NaCl. E_q em torno de 130 mV_{ECS}.

É possível distinguir dois efeitos das adições crescentes de cloreto na curva de polarização anódica. Primeiramente pode-se dizer que as crescentes adições acentuaram a inflexão observada nas curvas. Em segundo lugar observa-se que o potencial associado à inflexão, bem como o potencial de circuito aberto, diminuem com o acréscimo da concentração de cloreto (veja tabelas 7 e 8 apresentadas na sequência e tabela 6 do capítulo 5.7).

As Tabelas 7 e 8 apresentam os valores de E_{oc} e E_q para alguns ensaios de polarização anódica em solução contendo 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} Mol/L NaCl e 10^{-3} Mol/L NaCl .

Tabela 7 - Potenciais E_q e E_{oc} em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} Mol/L NaCl .

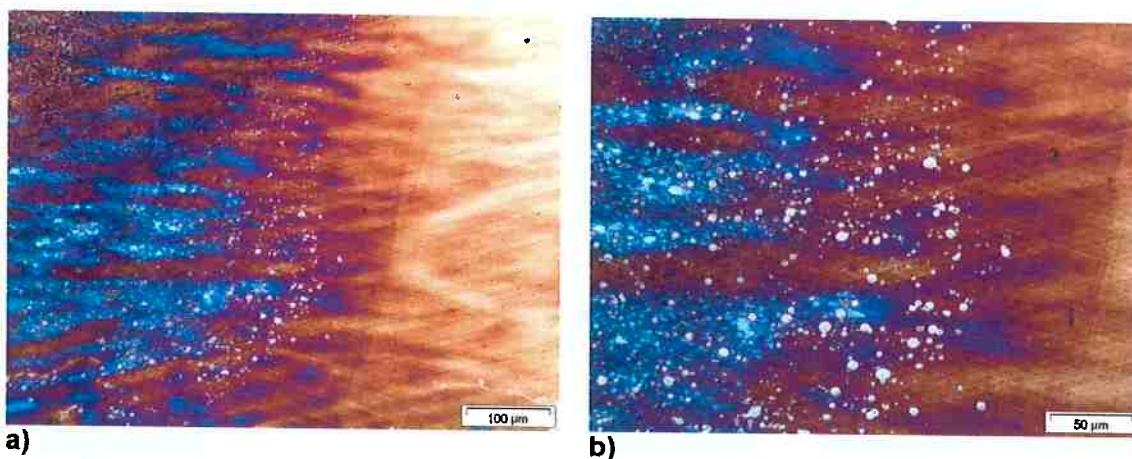
# Ensaio	E_{oc} (mVECS)	E_q (mVECS)
1	-271	46
2	-246	58
3	-198	56
4	-221	38
5	-208	49
Média	-228,8	49,4

Tabela 8 - Potenciais E_q e E_{oc} em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-3} Mol/L NaCl .

# Ensaio	E_{oc} (mVECS)	E_q (mVECS)
1	-225	140
2	-195	130
3	-204	135
4	-259	117
5	-145	127
Média	-205,6	129,8

O comportamento das curvas de polarização nestas condições mostrou-se mais estável, implicando em uma maior reprodutibilidade. Fato que pode ser percebido examinando os valores das Tabelas 7 e 8. A dispersão dos dados é mínima em comparação a condição sem adições de cloreto (condição onde além de não possuir um E_q bem definido, havia uma dispersão muito maior).

A Figura 48 apresenta a morfologia de corrosão para a condição 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-3} mol/L NaCl .



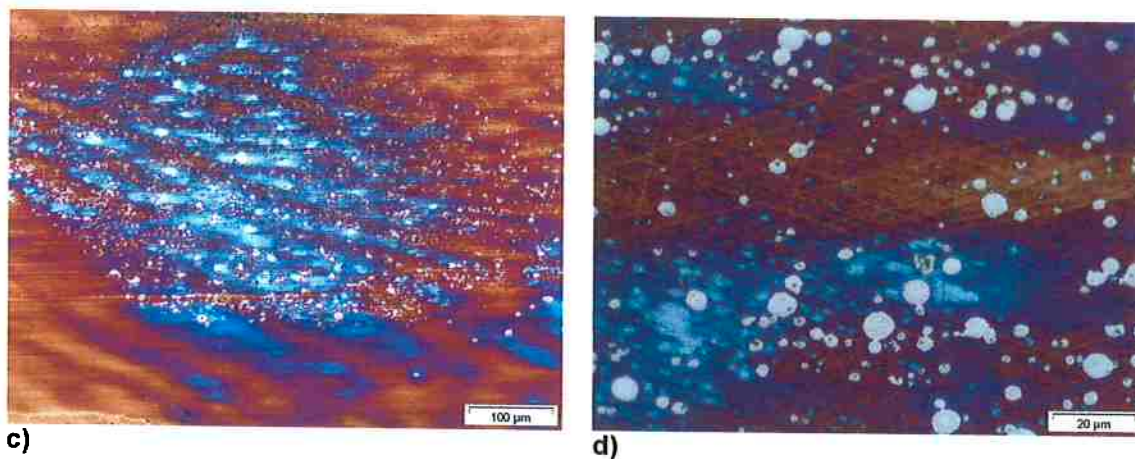


Figura 48 - Superfície corroída em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-3} mol/L NaCl . Polarização anódica: **a)** Intensa deposição de produtos de corrosão, **b)** Detalhe da micrografia **a**, **c)** Outra região bastante atacada, **d)** Maior aumento da micrografia **c**, não há presença de pites nestas condições.

Nas condições de maior adição de NaCl a morfologia de corrosão modificou-se ligeiramente, apresentando essencialmente maior quantidade de produtos aderidos, e perdendo definitivamente a característica de corrosão localizada.

Assim como na condição em que se adicionou 10^{-4} mol/L NaCl , não se observou nenhum pite em concentrações maiores, reforçando ainda mais a hipótese de que o cloreto tem um papel dominante em relação ao sulfeto na corrosão da liga em estudo. Nota-se também que existe uma abundância de produtos depositados, reflexo do aumento rápido na densidade de corrente a partir de E_q até valores da ordem de $1\text{mA}/\text{cm}^2$, lembrando que nas condições anteriores (ausência de cloreto e adição de 10^{-4} mol/L NaCl) a densidade de corrente não ultrapassou, em nenhuma circunstância, o valor de $10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$.

A coloração dos produtos divide-se em tons de azul e vermelho. Existem algumas pequenas regiões circulares, mais concentradas na região azul, onde aparentemente o metal se encontra exposto, ou seja, sem produtos de corrosão aderidos. Possivelmente estas são as regiões anódicas onde ocorreu a dissolução do metal para a solução, no entanto, sem adquirir características de pite. Isto pode ser claramente verificado na micrografia **d** da Figura 48.

A Figura 49 apresenta a morfologia de corrosão para a condição 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} mol/L NaCl .

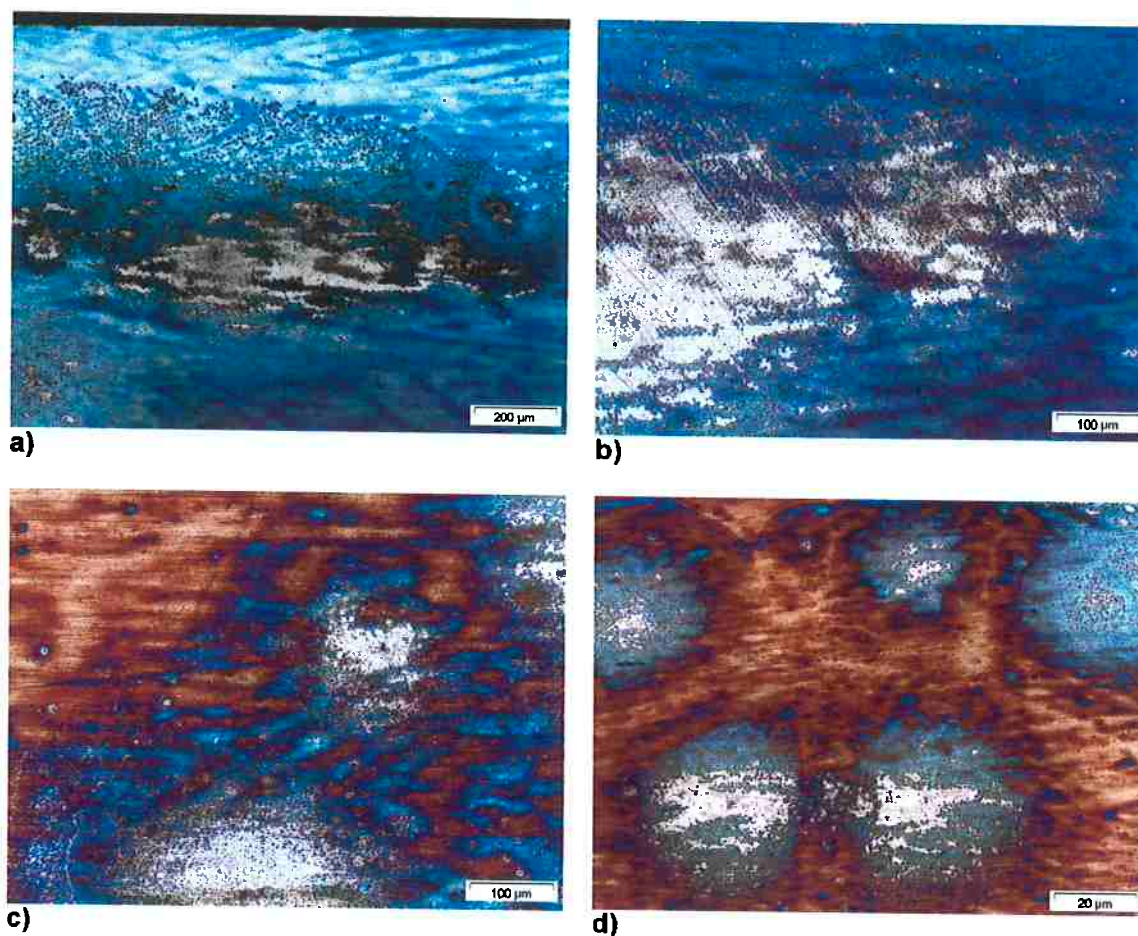


Figura 49 - Superfície corroída em solução 10^{-4} mol/L Na_2S com adição de 10^{-2} mol/L NaCl . Polarização anódica. **a)** Região de intensa deposição de produtos de corrosão azulados. **b)** Maior aumento da região apresentada na micrografia **a**. **c)** Presença intensa de produtos avermelhados e azuis. **d)** Mesmo em maior aumento não se observam pites.

Através da Figura 49 percebe-se que a adição de cloreto em grandes quantidades ($C_{\text{Cl}}/C_{\text{S}_2}=100$) destitui por completo a característica de corrosão localizada que a superfície apresentava nas condições com 10^{-4} mol/L NaCl e isenta de NaCl . Além disso, intensifica a deposição dos produtos de corrosão e, aparentemente, aumenta a fração de produtos azulados. O exame ao microscópio óptico deixa claro que a região isenta de produtos aderidos, não foi atacada de maneira localizada.

Potencial de quebra (E_q) vs concentração de NaCl

Conforme visto a adição de NaCl à solução contendo 10^{-4} mol/L Na_2S provocou uma diminuição do potencial de quebra. Com os valores de E_q obtidos nas Tabelas 6, 7 e 8 para as diferentes concentrações de NaCl, construiu-se um gráfico de E_q vs Concentração de NaCl (Figura 50).

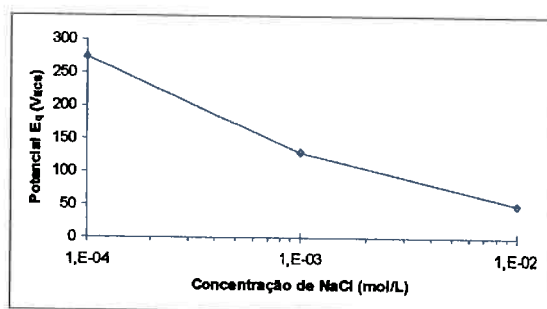


Figura 50 - Gráfico de E_q vs Concentração de NaCl. O potencial de quebra cai proporcionalmente com o logaritmo da concentração.

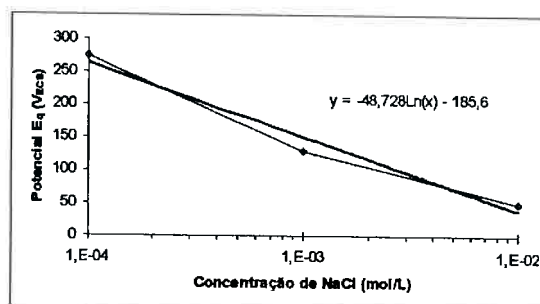


Figura 51 - Gráfico de E_q vs Concentração de NaCl. Ajuste logarítmico para a curva apresentada na Figura 50.

A Figura 51 fornece um ajuste logarítmico para o gráfico de E_q vs Concentração de NaCl. Esta aproximação sugere $E_q = -48,7 \ln(C_{\text{Cl}^-}) - 185,6$ que é equivalente a $E_q = -112,1 \log_{10}(C_{\text{Cl}^-}) - 185,6$.

6 - CONCLUSÕES

As principais conclusões da pesquisa podem ser resumidas como:

- ✓ A liga cuproníquel em estudo sofre corrosão por pite em soluções puras de sulfato de sódio e sulfeto de sódio.
- ✓ A resistência à corrosão por pite é caracterizada por um potencial de eletrodo onde se tem o aumento brusco da densidade de corrente anódica durante a polarização potenciodâmica. Teores crescentes de sulfato de sódio diminuem o potencial de nucleação de pite.
- ✓ Em soluções de sulfeto de sódio o comportamento eletroquímico varia conforme a concentração do sulfeto: teores maiores geram curvas de polarização com vários máximos de densidade de corrente anódica e os menores geram curvas semelhantes àsquelas obtidas para sulfato de sódio.
- ✓ A adição de cloreto de sódio em baixas concentrações ($\sim 10^{-4}$ mol.L⁻¹) às soluções de sulfato de sódio e sulfeto de sódio inibe a ocorrência de pites sem destituir o caráter localizado da corrosão. Há uma mudança no mecanismo de ataque, uma possível hipótese é a corrosão seletiva (desniquelação) mencionada na literatura [18,19].
- ✓ A adição de cloreto de sódio em altas concentrações ($>10^{-2}$ mol.L⁻¹) às soluções de sulfato de sódio e sulfeto de sódio iniciam um processo de corrosão generalizada que ocorre em um potencial mais baixo e é dominante em relação à corrosão por pite.
- ✓ A morfologia dos pites é diferente para a solução de sulfato de sódio e sulfeto de sódio, no entanto em ambos os casos a cavidade é pouco profunda e o pite parece não crescer além de certa profundidade, mesmo sob polarização até potenciais mais altos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CALLCUT, V.A. Expanding markets for 90/10 copper-nickel alloys. *Marine Engineering*, pg. 489-494, 1985.
2. MANTLE, E.C.; Copper alloy castings for marine applications. *Association of Bronze and Brass Founders, MER*, pg. 19-21, July, 1987.
3. LETICHEVSKY, S.; MUSSOI, C.R.S.; PINTO, A.A.C., Corrosão em trocadores de calor de cuproníquel caso da usina hidrelétrica de Balbina. In: 19º Congresso Brasileiro de Corrosão. Rio Janeiro, 1999.
4. RIBAS, L.F.F.; LETICHEVSKY, S.; MUSSOI, C.R.S. Aumento da eficiência de usinas hidráulicas caso UHE Luiz Gonzaga. In: XV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica. Foz do Iguaçu, 1999.
5. MANFREDI, C.; SIMISON, S.; SANCHEZ, S. R. Selection of copper base alloys for use in polluted seawater. *Corrosion - National Association of Corrosion Engineers (NACE)*, pg 458-464, 1987.
6. FRICK J.P.; SHARFSTEIN, L.R.; PARRIL, T.M.; HAALAND, G. Corrosion of 90-10 cupronickel alloys in seawater systems. *Journal of Metals*, pg. 28-30, March, 1985.
7. TSENG, M. D.; SHIH H.C. The corrosion behavior of 90Cu-10Ni in seawater. *Corrosion Prevention & Control*, pg. 19-21, February, 1994.
8. LIBERTO, R.C.N.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N.; Efeito da concentração de cloreto na corrosão seletiva das ligas cuproníquel 90-10 (Cu-10Ni) com adições de ferro e alumínio. In: 60º Congresso Internacional Anual da ABM, 25-28 de Julho, 2005, Belo Horizonte.
9. WEST, J.M. *Basic Corrosion and Oxidation*. 2.ed. New York: JOHN WILEY & SONS, 2.ed. p. 191-205, 1986.
10. NORTH, R.F.; PRYOR, M.J. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys. *Corrosion Science*, v.10, p.297-311, 1970.
11. BURLEIGH, T.D.; WALDECK, D.H. Effect of alloying on resistance of Cu-10%Ni alloys to seawater impingement. *Corrosion*, pg. 800-804 August, 1999

12. MATHIYARASU, J.; PALANISWAMY, N.; MURALIDHARAN, V.S. An understanding of the dissolution and passivation of 70/30 cupronickel alloy. *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 9, p. 519-525, November 2002.
13. SYRETT, B.C. The mechanism of accelerated corrosion of copper-nickel in sulphide-polluted seawater. *Corrosion Science*, vol.21, nº3, p 187-209, 1981.
14. EISELSTEIN, L.E.; SYRETT, B.C.; WING S.S.; CALIGIURI, R.D. The accelerated corrosion of Cu-Ni alloys in sulphide-polluted seawater: mechanism nº2. *Corrosion Science*, vol.23, nº3, p.223-239, 1983.
15. FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. *Corrosion Engineering*. 2.ed. Tokyo: McGraw Hill Book Company, 1978. p, 48-58.
16. WOLYNEC, S. *Corrosão de Metais não Ferrosos / Bases Eletroquímicas da Corrosão*. ABM, 2001. p.7-42
17. LUCEY, V.F. Mechanism of pitting corrosion of copper in supply waters *Br. Corrosion Journal*, vol.2, September, 1967.
18. LIBERTO, R.C.N. *Corrosão e propriedade mecânica de ligas cuproníquel 90-10 com adição de ferro e alumínio*. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2004.
19. LIBERTO, R.C.N., MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Selective corrosion in sodium chloride aqueous solution of cupronickel alloys with aluminum and iron additions. *Corrosion*, vol.63, nº3, 2007, p. 211-219.
20. YABUKI, A; MURAKAMI, M. Critical ion concentration for pitting and general corrosion of copper. *Corrosion*, vol.63, nº3, 2007, p.249-257