

CORROSÃO POR PITE EM CONDIÇÃO EROSIVA DA LIGA Cu10Ni-3Al-1,3Fe ENVELHECIDA A 550°C, EM MEIO CONTENDO SULFATO

Rodrigo Nascimento Liberto ¹
Rodrigo Magnabosco ²
Neusa Alonso-Falleiros ³

Resumo

O presente trabalho avalia o efeito do envelhecimento a 550°C sobre a corrosão por pite da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe, através de ensaios de polarização em solução aquosa 0,01 M Na₂SO₄ em condição erosiva. Após laminação a frio, as amostras foram solubilizadas a 900°C por 1 hora, e envelhecidas a 550°C por até 1.032 horas. A investigação foi realizada por polarização potenciodinâmica, em eletrólito constituído de 0,01 M Na₂SO₄ com 10% em massa de partículas abrasivas de Al₂O₃. As amostras ensaiadas foram analisadas pelas técnicas de microscopia óptica (MO) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de se examinar a morfologia da degradação. Os resultados mostram que todas as condições de tratamento térmico apresentam um potencial de quebra de passividade (E_q), que caracteriza o início do processo de corrosão por pite. No entanto, não se observam alterações significativas do valor de E_q em função do tempo de envelhecimento. O mecanismo de corrosão por pite na liga estudada pode ter ocorrido pela quebra da passividade por ação do íon sulfato, seguida de crescimento do pite por ação galvânica e/ou dissolução do cobre em íons cuprosos e cúpricos e com formação de membrana de óxido cuproso sobre do pite.

Palavras-chave: Liga cobre-níquel-ferro; Corrosão por pites; Corrosão por erosão.

PITTING CORROSION IN EROSIVE CONDITION OF AGED 550°C Cu10Ni-3Al-1,3Fe ALLOY IN 0,01 M Na₂SO₄

Abstract

This study evaluates the effect of aging at 550°C on pitting corrosion of Cu10Ni-3Al-1.3Fe alloy, after potentiodynamic polarization test in 0.01 M Na₂SO₄ in erosive condition. Cold rolled sheet specimens were solution treated at 900°C for 1 hour, and aged at 550°C until 1,032 hours. The investigation was carried out by potentiodynamic polarization in electrolyte consisted of 0.01 M Na₂SO₄ with 10 wt. (%) of Al₂O₃ abrasive particles. After the polarization tests, specimens were analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy techniques to examine the morphology of the corroded regions. Result show that all samples present a passivity break potential (E_q) that characterizes the initiation of pitting corrosion. However, it is not observed any significant change in the value of passivity break potential as a function of aging time. The mechanism of pitting corrosion in the studied alloys can be the passivity breakdown by the action of sulfate ion, followed by growth of pit by galvanic action or dissolution of the copper in cupric and cuprous ions and membrane formation of cuprous oxide over the pit.

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

¹Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Villares Metals S.A, Rua Alfredo Dumond Villares, 155, Cep 13178-902, Sumaré, SP, Brasil. E-mail: rodrigo.liberto@villaresmetals.com.br

²Engenheiro Metalurgista, Professor Doutor do Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros – FEI, Av. Humberto A. Castelo Branco, 3972, sala K5-09, Cep 09850-901, São Bernardo do Campo, SP, Brasil. E-mail: rodrigmagn@fei.edu.br

³Engenheiro Metalurgista, Professor Doutor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: neusa.alonso@poli.usp.br

I INTRODUÇÃO

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

A adição de outros elementos também pode provocar efeitos benéficos na liga cuproníquel 90-10. Um exemplo é o alumínio, que promove aumentos significativos no limite de escoamento e de resistência, e melhora a resistência à corrosão em água do mar. Uma das ligas comerciais que utiliza o alumínio é a liga Nibron (Cu14,5Ni-3Al-1,3Fe-0,3Mn), que é empregada em instalações marinhas. Os excelentes valores de resistência mecânica dessas ligas estão associados à presença de precipitados de Ni_3Al .⁽¹⁰⁻¹²⁾

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

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

Observa-se desses fatos que ainda não estão totalmente esclarecidas as causas das falhas associadas à corrosão das ligas cuproníquel, por exemplo, corrosão por pite. Além disso, destaca-se uma preocupação no que se refere à resistência à corrosão e à corrosão-erosão. Já é consagrado o efeito benéfico da adição de certos elementos de liga, em particular, de ferro e alumínio, mas os efeitos de tratamentos térmicos sobre a resistência à

corrosão e a corrosão-erosão não são encontrados na literatura especializada. O presente trabalho de pesquisa investiga a corrosão por pite da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe em meio de sulfato, através de ensaios de polarização potenciodinâmica em condição erosiva.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A liga foi fundida em forno do tipo mufla, a 1.400°C, em cadinho de grafite e vazada em molde de areia, obtido em processo *shell molding*. A liga obtida foi analisada por espectroscopia de emissão atômica e o resultado de composição química é Cu-10,76Ni-3,16Al-1,34Fe. Posteriormente, o lingote sofreu tratamento térmico de solubilização em forno tubular a 900°C por 3 horas, sob atmosfera de nitrogênio (99,99% N_2) para evitar oxidação excessiva da superfície, seguido de resfriamento em água. A seguir, o lingote teve suas faces lixadas até obtenção de uma superfície isenta de óxidos e porosidades, para posterior laminação a frio, com redução média de 90% da área da seção transversal do lingote, obtendo-se uma chapa de aproximadamente 2 mm de espessura, 60 mm de largura e 1.800 mm de comprimento. A chapa laminada foi tratada a 900°C por 1 hora, com a mesma atmosfera e mesmo resfriamento do tratamento de solubilização, para garantir que a liga apresentasse apenas fase α . A partir da chapa solubilizada foram retiradas amostras para os tratamentos de envelhecimento de até 1.032 horas a 550°C, no mesmo forno utilizado para o tratamento de solubilização e sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N_2). Os tratamentos de envelhecimento tiveram como objetivo promover a formação de precipitados de Ni_3Al .

As amostras utilizadas para confecção dos corpos-de-prova de microdureza e caracterização microestrutural tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulção 600 mesh. Em seguida, as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura quente (baquelite), gerando corpos-de-prova com superfície de observação, conforme apresentado na Figura 1.

Para revelação da microestrutura, as amostras foram polidas utilizando pasta de diamante com granulções 6 μm , 3 μm e 1 μm . A seguir, foram polidas com suspensão de sílica. Utilizou-se o reativo *Grade 7*, cuja composição é 25 mL de ácido clorídrico, 200 mL de água destilada e deionizada e 8 g de cloreto férrico. Para as amostras envelhecidas o reativo foi diluído com água destilada. Os ataques foram conduzidos por no máximo 15 segundos de imersão e interrompidos com água. Após o ataque, os corpos-de-prova foram observados em microscópio óptico (MO) LEICA DMLM, com luz polarizada e prisma de contraste de fase por interferência diferencial (Nomarski).

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

Após o polimento, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secos com álcool etílico absoluto e ar seco e quente; em seguida, foram imersos na solução, que foi preparada com reagente padrão analítico, sulfato de sódio, e água destilada e deionizada, na concentração de 0,01 M Na_2SO_4 .

O ensaio de polarização teve início após 60 segundos de imersão, partindo de -10 mV abaixo do potencial de circuito aberto (E_{corr}), realizando uma varredura com velocidade de 0,25 mV/s, com término quando

atingida a densidade de corrente anódica de 10^{-3} A/cm². A partícula utilizada nos ensaios foi Al_2O_3 , com granulometria entre 150 μm e 200 μm , na concentração de 10% em peso. O ângulo de impacto utilizado foi de 15° entre a amostra e a partícula. A velocidade do disco de agitação foi de 2.500 RPM, que proporcionou uma velocidade de impacto da partícula na amostra de 1 m/s. As velocidades foram determinadas por meio de simulações realizadas no software CFX ANSYS®. A temperatura dos ensaios foi mantida a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. O equipamento utilizado para realização dos ensaios de polarização em condição erosiva está apresentado na Figura 2.

Para os ensaios de polarização foi utilizado um potenciostato PAR 273A da Princeton Applied Research, conectado a um microcomputador controlado pelo programa *Electrochemistry PowerSuite* do mesmo fabricante, que realizou, controlou e coletou os resultados dos experimentos. O contra-eletródo utilizado foi o de platina e, como eletródo de referência, utilizou-se o eletródo de calomelano saturado (ECS).

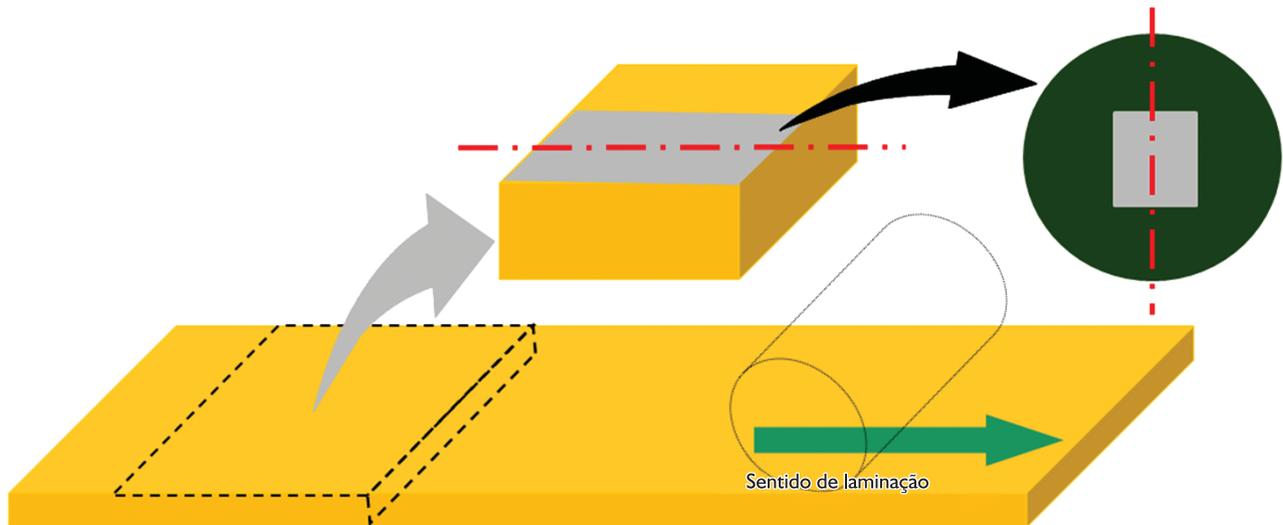


Figura 1. Ilustração mostrando como foram retirados os corpos-de-prova utilizados no ensaio de corrosão-erosão assistida por polarização.

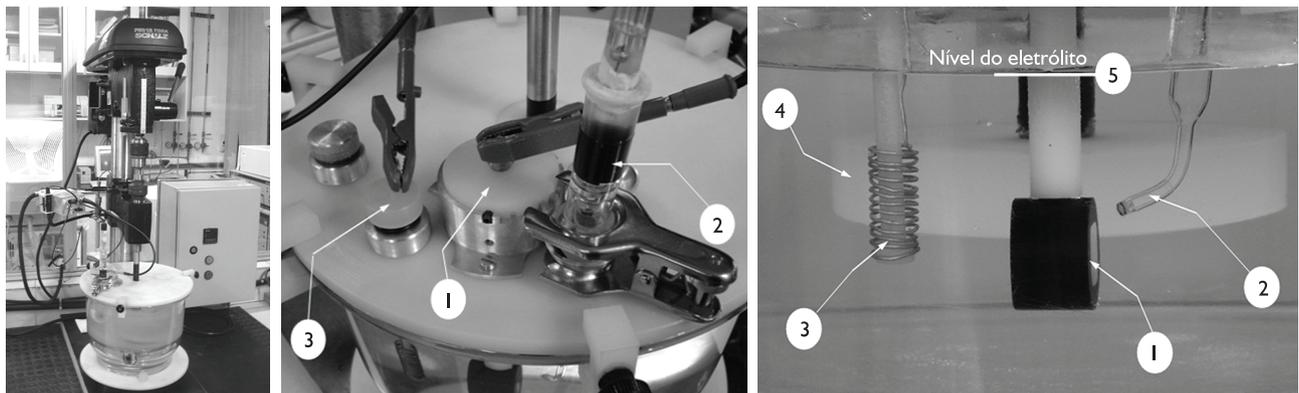


Figura 2. Visão geral do equipamento utilizado nos ensaios de polarização com agitação e partículas e os detalhes da célula de utilizada no presente trabalho: (1) eletródo de trabalho, (2) capilar de Luggin e eletródo de calomelano saturado, (3) contra-eletródo de platina (4) disco de agitação, (5) nível de eletrólito na célula eletroquímica.

Ao final dos ensaios os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e ar seco e quente. Para observação das superfícies obtidas após os ensaios eletroquímicos utilizaram-se as técnicas de MO e MEV. Foram realizadas, também, análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para auxiliar na caracterização das áreas atacadas após os ensaios eletroquímicos.

3 RESULTADOS

As micrografias apresentadas na Figura 3 mostram que, na condição solubilizada, a microestrutura é formada por grãos equiaxiais e maclas, distribuídos de forma homogênea. Já nas condições envelhecidas é possível observar evidências de transformação de fase (precipitação de Ni_3Al). Em várias regiões observa-se uma nova fase que nucleia a partir dos contornos de grão e cresce preferencialmente para o interior de um dos grãos.

O efeito da precipitação sobre a dureza da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe está apresentado na Figura 4, pelos valores médios de dureza para vinte medidas, em escala Vickers (HV). Nota-se que o efeito endurecedor provocado pela precipitação de Ni_3Al já ocorre nos tratamentos de 15 minutos, mas o máximo valor de dureza é atingido para 16 horas de tratamento; a partir deste ponto verifica-se a diminuição da dureza, isto é, ocorre o superenvelhecimento da liga.

A Figura 5 apresenta uma curva de polarização típica para a condição solubilizada e para as condições envelhecidas por 2 horas, 16 horas e 1.032 horas, na presença de partículas e agitação em solução 0,01 M Na_2SO_4 . Observa-se pelas curvas a existência de um trecho passivo seguido de um potencial de quebra de passividade (E_p). A partir desse potencial ocorre um aumento da densidade de corrente, que posteriormente mostra densidade de corrente limite. Nota-se, da Figura 6, que os valores dos E_{corr} e E_p não apresentam diferenças significativas, apesar dos valores de E_p diminuir com o tempo de

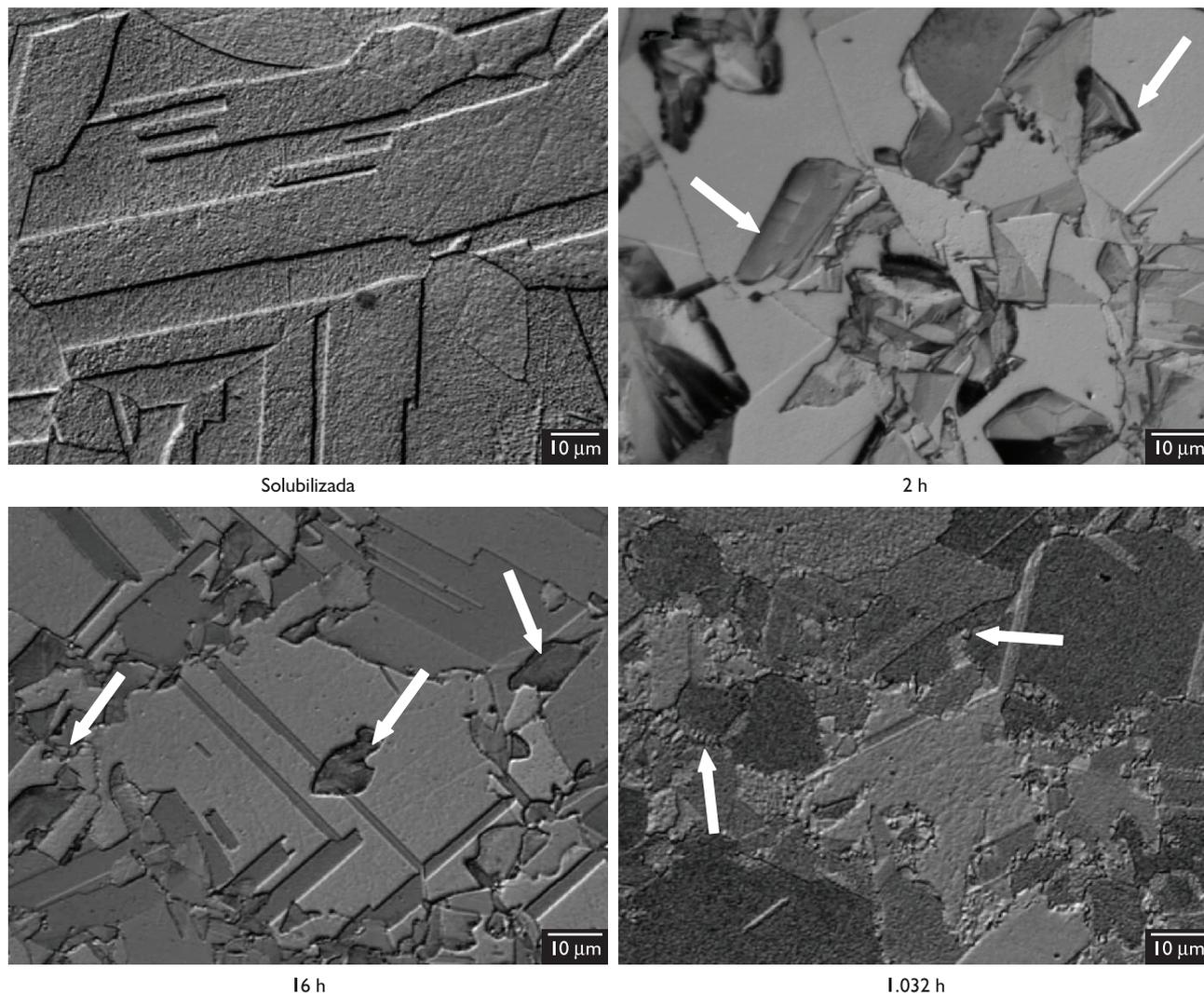


Figura 3. Microestruturas da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe nas condições solubilizada e envelhecida. A taque: reativo Grade 7 (MO). As setas brancas indicam os precipitados.

envelhecimento. Esta diminuição pode estar relacionada com as alterações na composição química da matriz, que foi comprovada das simulações realizadas no *software* ThermoCalc®, similar ao que acontece com as ligas de cuproníquel em outros eletrólitos.⁽¹⁸⁾

Após os ensaios, as amostras foram examinadas por microscopia óptica (MO), onde são observados ataques localizados, com cavidades com crescimento no sentido de laminação (Figura 7). Este comportamento lembra o processo de corrosão por pite. As imagens feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitem observar que estas cavidades têm aspecto raso e apre-

sentam produtos de corrosão (Figura 8). Foram realizadas, também, análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), que não indicam nenhuma alteração química dentro ou fora das cavidades.

4 DISCUSSÃO

As imagens da Figura 3 mostram que a morfologia dos precipitados de Ni₃Al encontrados nas amostras envelhecidas por até 16 horas são semelhantes e indicam um processo de precipitação intergranular.

A distribuição dos precipitados de Ni₃Al gerados pelos tratamentos a 550°C altera a dureza, conforme pode ser observado na Figura 4. Este mecanismo de endurecimento aplica-se às condições de envelhecimento de até 16 horas. A partir de 16 horas de envelhecimento ocorre o coalescimento dos precipitados que leva à redução de dureza.⁽¹⁹⁾

Os valores de E_q observados nos ensaios de polarização potenciodinâmica realizados com agitação e partículas não apresentam variações significativas com os diferentes tratamentos térmicos, o que sugere que as características não são alteradas pelos tempos de envelhecimento da liga (Figura 7). O valor de E_q está diretamente relacionado com a nucleação dos pites, e não com outros processos, por exemplo, corrosão seletiva, conforme é observado em outros eletrólitos.⁽²⁰⁾ Tal fato é comprovado por meio das análises de EDS realizadas dentro e nas proximidades dos pites, que não mostram alteração na composição da química da liga.

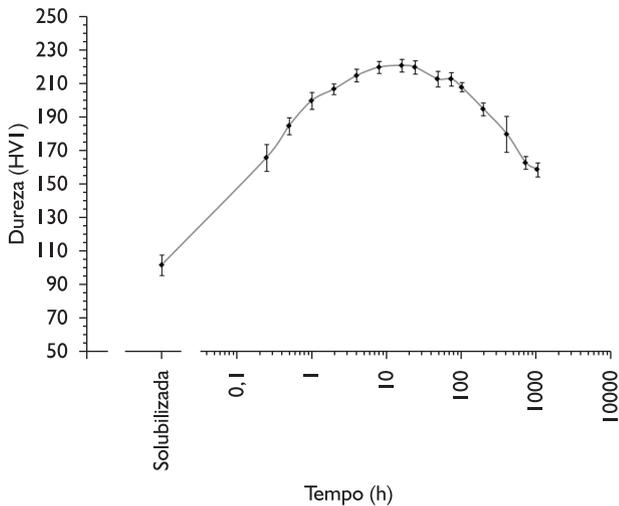


Figura 4. Efeito do tratamento de envelhecimento a 550°C sobre a dureza da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe.

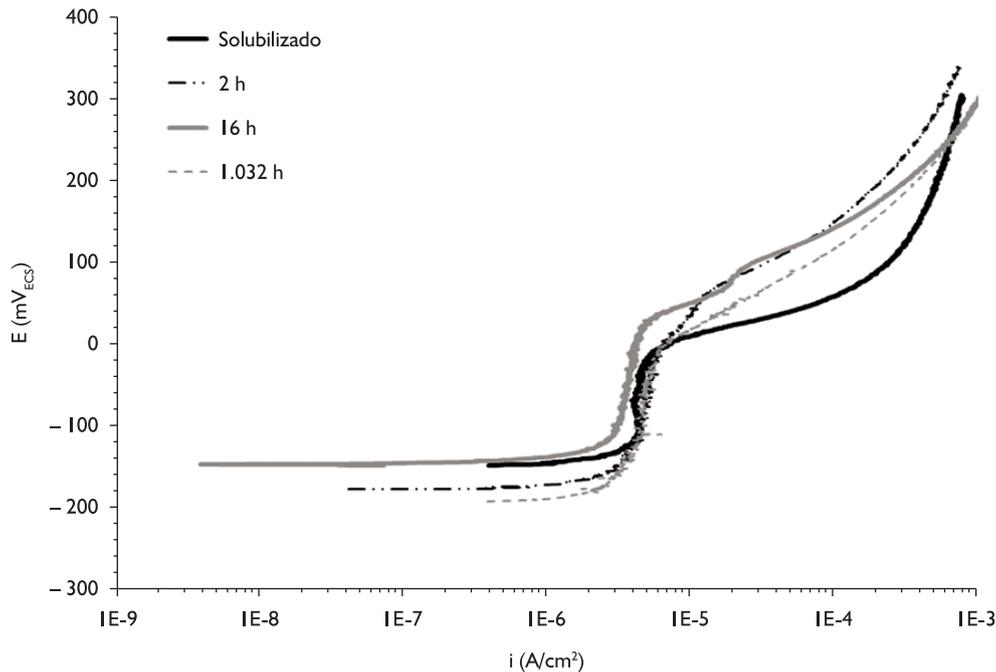


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica, em 0,01 M Na₂SO₄, com agitação e partículas, com término ao ser atingida a densidade de corrente de 10⁻³ A/cm². Velocidade de varredura: 0,25 mV/s. Ângulo: 15°.

Para explicar este comportamento pode-se utilizar inicialmente um mecanismo de pite genérico, onde o processo de corrosão por pite ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento. A nucleação ocorre pela quebra da passividade em algum ponto da superfície do metal. Esta quebra provoca a formação de uma célula eletroquímica, onde o anodo é uma área microscópica do metal ativo e o catodo é toda a área macroscópica restante do material. O papel do íon SO_4^{-2} seria o de romper localmente a película de Cu_2O gerando a pequena área anódica que crescerá por efeito galvânico. No entanto, o efeito galvânico não é suficiente para explicar o crescimento do pite, conforme se discute a seguir.

Nos processos comuns, uma vez iniciado, o pite cresce por um processo auto-catalítico, isto é, no interior do pite são criadas condições que o mantêm em atividade. No entanto, no caso de cobre e suas ligas esse comportamento pode ser diferente, pois dentro do pite ocorre o acúmulo de íons de cobre associado ao empobrecimento

de oxigênio no eletrólito. Essa combinação pode tornar o pite uma região catódica comparativamente à região externa quando as curvas de polarização anódica (do pite e da matriz) e catódica do oxigênio (para o pite e para a matriz) atingem determinadas posições. O acúmulo de íons de cobre aumenta o potencial de equilíbrio, levando a curva anódica do pite para potenciais mais altos. O empobrecimento em oxigênio no interior do pite diminui o potencial de corrosão desta pequena região (Figura 9). Caso o acúmulo de íons de cobre no interior do pite seja suficiente para colocar o seu potencial de corrosão numa posição mais nobre do que o restante da matriz, a região da matriz sofrerá corrosão enquanto o pite fica protegido, parando de crescer. Isso pode explicar a ausência de pites de grande profundidade. Em condições contrárias, o efeito galvânico ajuda o crescimento do pite. No entanto, nota-se que o efeito galvânico, no caso do cobre, é pequeno e pode mudar de sentido várias vezes no decorrer do processo.

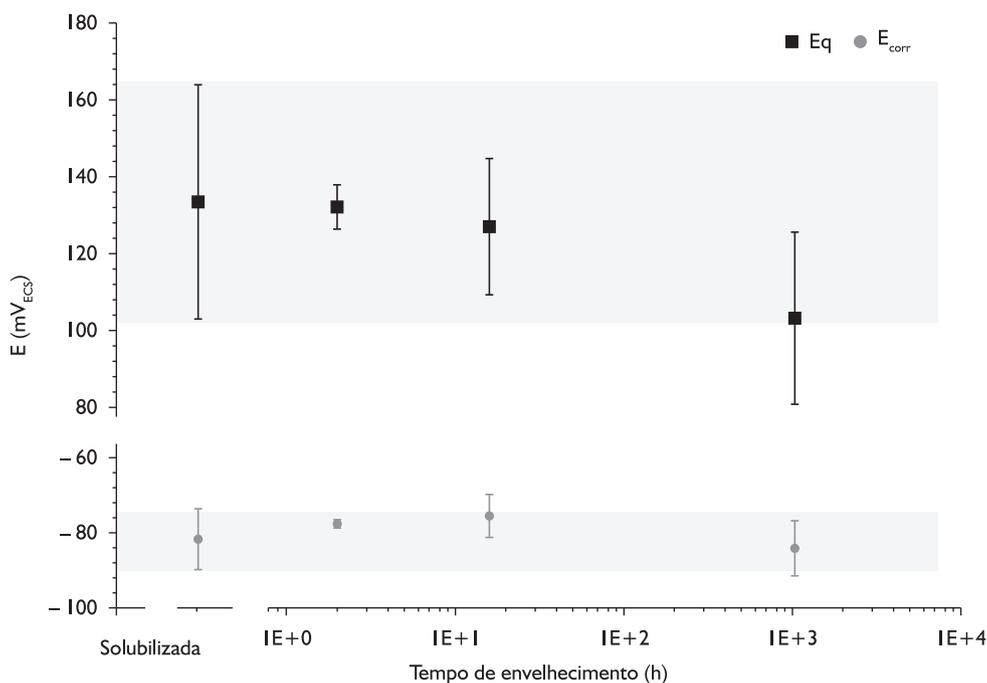


Figura 6. Efeito do tempo de envelhecimento sobre o potencial de quebra de passividade (E_q) e o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe. Para comparação, são apresentados nos retângulos cinzas os valores para a condição solubilizada.

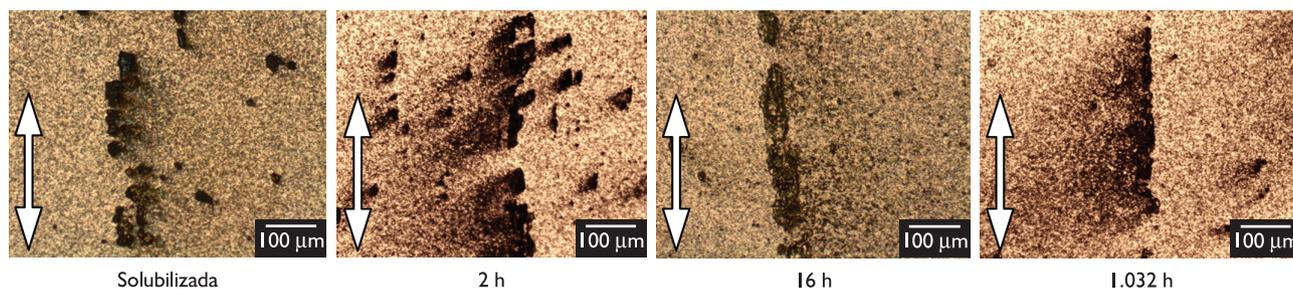


Figura 7. Aspecto das superfícies das condições solubilizada e envelhecida por 2 horas, 16 horas e 1.032 horas após ensaio de polarização potenciodinâmica, em 0,01 M Na_2SO_4 com agitação e partículas. A seta branca representa o sentido de laminação.

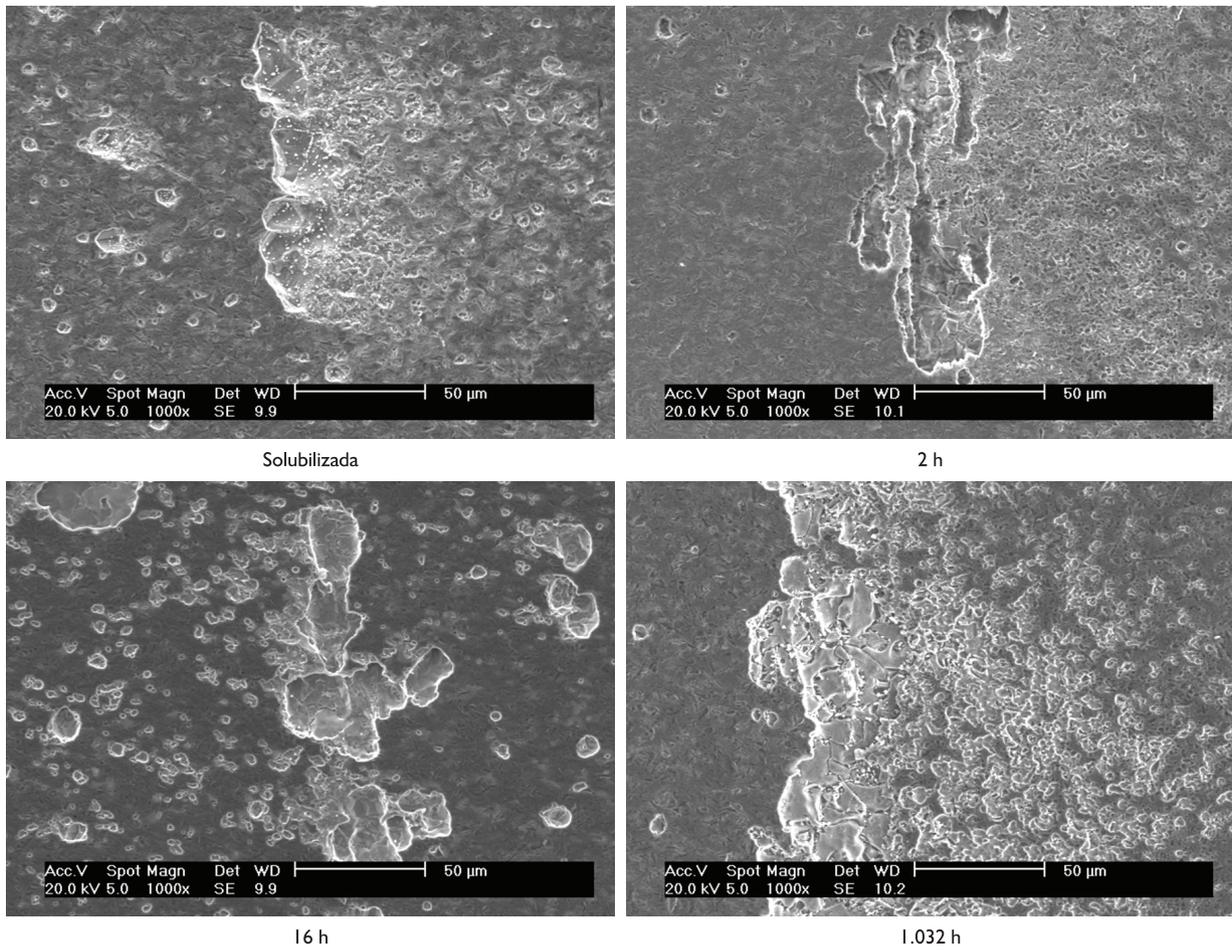


Figura 8. Imagens de elétrons secundários da superfície da condição solubilizada e envelhecida por 2 horas, 16 horas e 1.032 horas, após ensaio de polarização potenciodinâmica em 0,01 M Na_2SO_4 com agitação e partículas.

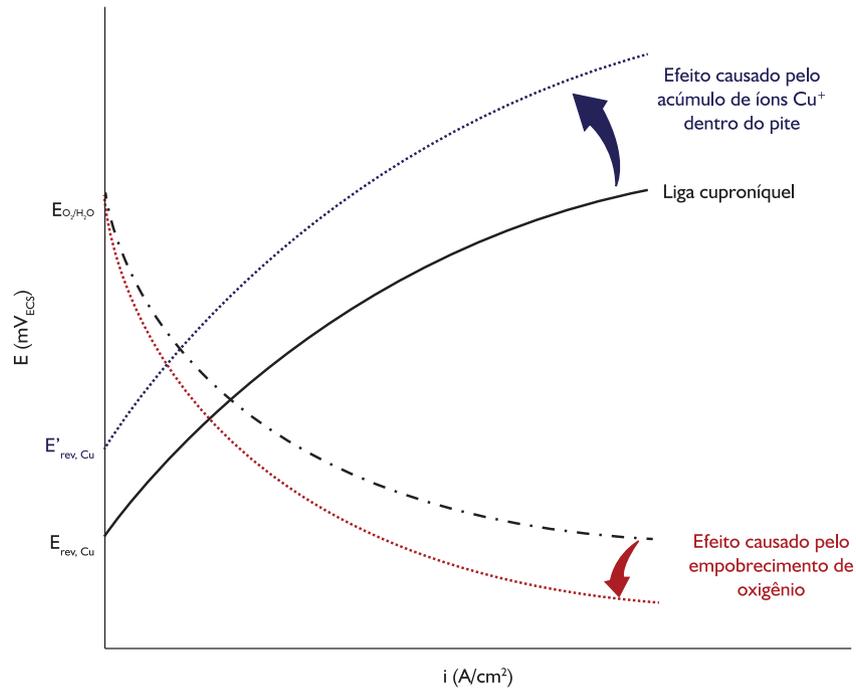


Figura 9. Curvas esquemáticas mostrando o efeito causado pelo acúmulo de íons de cobre na reação anódica dentro do pite, e o efeito causado pela redução de oxigênio na reação catódica.

Assim, para que o pite cresça é necessária a formação da membrana porosa e condutora, constituída basicamente de óxido cuproso (Cu_2O), hidróxidos e alguns sais, onde é estabelecido um bolsão de eletrólito com concentração elevada de íons cuprosos (Cu^+). Esta condição faz com que a membrana se comporte como um eletrodo bipolar, onde a oxidação ocorre na face mais próxima do cobre, e redução na face em contato com a água.⁽²¹⁾ No entanto, a agitação e as partículas acabam provocando a limpeza da superfície da amostra, eliminando a membrana de Cu_2O , bem como a ação do íon SO_4^{2-} na nucleação e estabilização do pite (Figura 10). Em princípio, isto parece contraditório uma vez que o efeito abrasivo das partículas ajuda a eliminar a membrana de Cu_2O e os íons SO_4^{2-} nele adsorvidos. Uma explicação possível é o afinamento da membrana de Cu_2O pelo processo abrasivo, onde as películas recém formadas são mais finas e,

portanto, mais facilmente dissolvidas após a adsorção de SO_4^{2-} . Disso resultaria a formação de cavidades mais rasas, pois o processo pára uma vez que a membrana é rompida.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho analisa o efeito do envelhecimento da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe sobre a resistência à corrosão por pite em condição erosiva em 0,01 M Na_2SO_4 . As principais conclusões estão destacadas a seguir:

- A liga nas condições solubilizada e envelhecida apresenta um potencial de quebra de passividade (E_q) quando polarizada, que está relacionado com a formação de pites;
- O tratamento térmico não provoca alterações nos valores de E_q , o que sugere que o comportamento eletroquímico não é alterado pelas transformações de fase impostas pelo envelhecimento; e

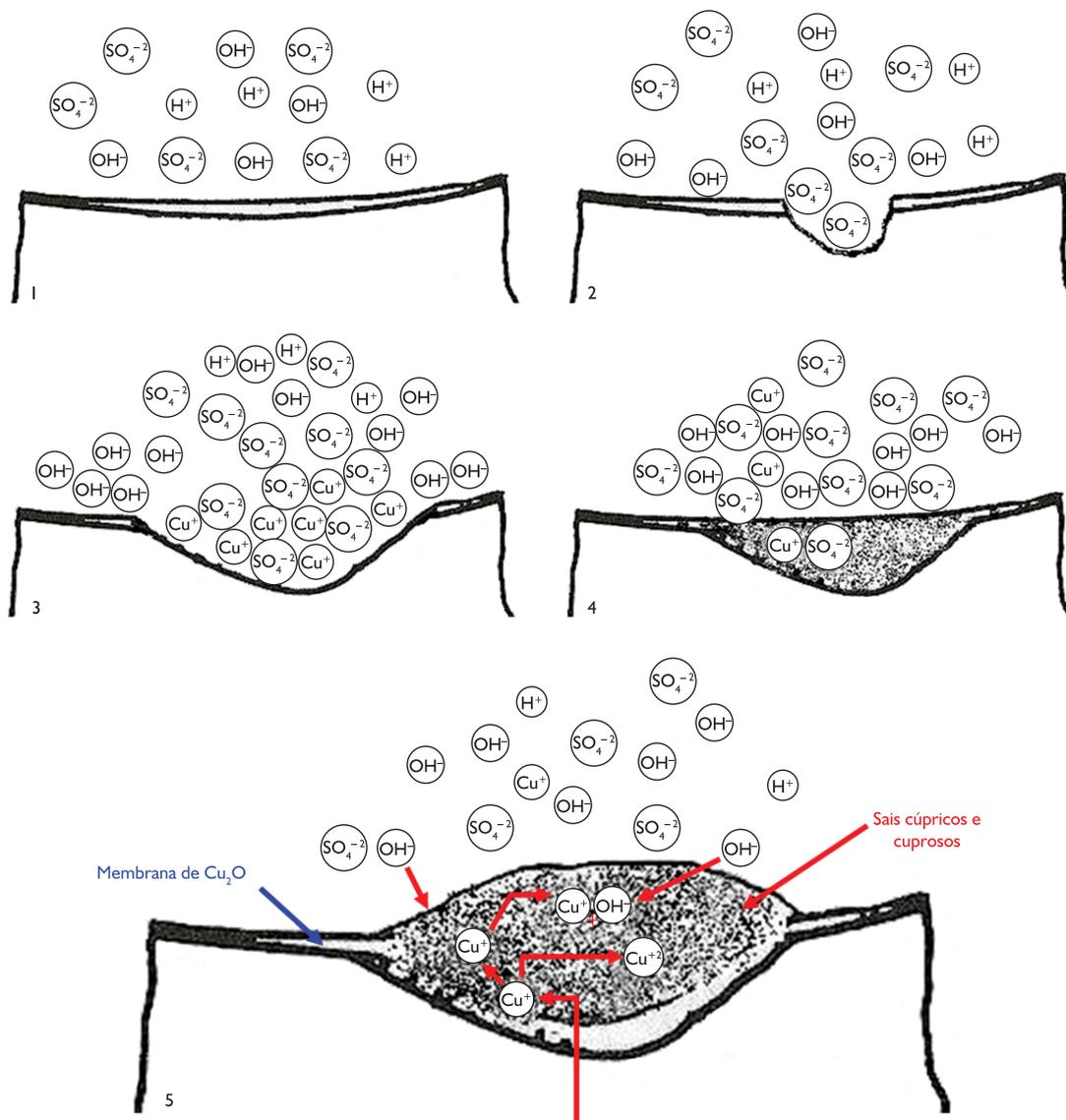


Figura 10. Representação esquemática da quebra da película de Cu_2O e da formação da camada porosa que reveste a superfície corroída.

- No caso das ligas cuproníquel os mecanismos de corrosão por pite prováveis seriam a quebra da passividade por ação do íon sulfato, seguida de crescimento do pite por ação galvânica e/ou dissolução do cobre a íon cuproso e cúprico e com formação de membrana de óxido cuproso na abertura do pite.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 BUTTS, A. *Copper: the science and technology of the metal, its alloys and compounds*. New York: Reinhold, 1954.
- 2 UHLIG, H. H. *Corrosion and corrosion control*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- 3 BAILEY, G. L. Copper-nickel-iron alloys resistant to seawater corrosion. *The Journal of the Institute of Metals*, p. 243-92, July 1951.
- 4 NEWTON, J.; WILSON, C. L. *Metallurgy of copper*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- 5 ROBINSON, P. Properties of wrought coppers and copper alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. 10. ed. Metals Park, 1992. V. 2: Properties and selection, p. 338-41.
- 6 HARRINGTON, R. L. *Marine engineering*. New York: The Society of Naval Architects and Marine Engineers, 1971.
- 7 SHREIR, L. L. *Corrosion*. 2. ed. London: Newnes-Butterworths, 1977. v. 1.
- 8 MUSSOI, C. R. S.; SERRA, E. T.; ARAÚJO, A. A. Failures in 90-10 copper-nickel heat exchangers caused by underdeposit corrosion. In: ANNUAL INTERNATIONAL CONGRESS OF ABM, 58., 2003, Rio Janeiro. *Anais...* São Paulo: ABM, 2003. p. 383-92.
- 9 BENDAL, K. C. A longer life in the ocean waves. *Materials World*, v. 5, n. 12, p. 711-3, Dec. 1997.
- 10 TUCK, C. D. S. High-strength cupronickel alloy resists corrosion. *Advanced Materials & Processes*, v. 5, n. 11, p. 8, Nov. 1996.
- 11 BARTON, E. Strong copper-nickel alloy resists marine corrosion. *Advanced Materials & Processes*, v. 153, n. 3, p. 8, 1998.
- 12 MATHIYARASU, J.; PALANISWAMY, N.; MURALIDHARAN, V. S. An insight into the passivation of cupronickel alloys in chloride environment. *Journal Chemical Sciences*, v. 113, n. 1, p. 63-76, Feb. 2001. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02708553>
- 13 SYRETT, B. A. Erosion-corrosion of copper-nickel alloys in sea water and other aqueous environments: a literature review. *Corrosion*, v. 32, n. 6, p. 242-52, 1976.
- 14 DEXTER, S. C. Localized corrosion. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. 9. ed. Metals Park, 1990. V. 13: Corrosion, p. 104-22.
- 15 SANCHEZ, S. R.; SIMISON, S.; MANFREDI, C. Selection of copper base alloys for use in polluted seawater. *Corrosion*, v. 43, n. 8, p. 458-64, 1987. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3583885>
- 16 SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. Houston, Nace, 1986.
- 17 YABUKI, A.; MURAKAMI, M. Critical ion concentration for pitting and general corrosion of copper. *Corrosion (Houston)*, v. 63, n. 3, p. 249-57, 2007. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3278349>
- 18 LIBERTO, R. C. N.; FALEIROS, N. A.; MAGNABOSCO, R. Selective corrosion in sodium chloride aqueous solution of cupronickel alloys with aluminum and iron additions. *Corrosion (Houston)*, v. 63, p. 211-9, 2007. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3278345>
- 19 LIBERTO, R. C. N.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Selective corrosion of 550°C aged Cu10Ni-3Al-1.3Fe alloy in NaCl aqueous solution. *Corrosion Science*, v. 53, n. 5, p. 1976-82, May 2011.
- 20 LIBERTO, R. C. N. Corrosão-erosão da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe em presença de íons cloreto, sulfato e sulfeto. 2010. 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- 21 LUCEY, V. F. Mechanism of pitting corrosion of copper in supply waters. *British Corrosion Journal*, v. 2, n. 5, p. 175-85, Sep. 1967. <http://dx.doi.org/10.1179/000705967798326731>

Recebido em: 30/09/2011

Aceito em: 16/03/2012