

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CLORETO DE SÓDIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE TUBOS DA LIGA DE COBRE ASTM C12200 (99,9%Cu-0,015-0,040%P) .

A. C. N. de Jesus¹, R. Magnabosco², I. Costa¹
email:acnetoj@yahoo.com.br

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP),
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – 05422-970 – São
Paulo – SP;

²Centro Universitário da FEI
Av. Humberto A. Castelo Branco, 3972
São Bernardo do Campo - SP - 09850-901

RESUMO

A maior causa de vazamentos em tubulações de cobre liga ASTM C12200 (99,9%Cu-0,015-0,040%P) é a corrosão por pite, causada pela qualidade da água, que contém íon cloreto originado do cloro, utilizado para a desinfecção da água. A literatura é controversa quanto à participação dos íons cloretos na corrosão destes tubos. O objetivo deste trabalho é investigar a influência do teor de NaCl na corrosão de tubos de cobre usados comercialmente (ABNT/NBR-13206). A resistência à corrosão foi investigada por meio de ensaios eletroquímicos em soluções de NaCl em quatro concentrações: 0,012M, 0,06 M, 0,12 M NaCl, e 0,6 M NaCl meios naturalmente aerados a 25°C. Os resultados indicaram que o mecanismo de corrosão observado em soluções com teores de NaCl correspondentes a 0,06 M e 0,12 M foi o de ataque localizado, já para a concentração de 0,6 M NaCl houve uma indicação de mudança de mecanismo para ataque generalizado.

Palavras chave: Corrosão, Ligas de cobre, Ataque localizado, Efeito do cloreto, Técnicas eletroquímicas.

INTRODUÇÃO

Tubos de cobre fabricados com a liga ASTM C12200 (99,9%Cu –0,015%-0,040% P) são utilizados mundialmente no transporte de água potável. A resistência a corrosão destes tubos em água potável é geralmente garantida pela formação de uma camada homogênea, escura e compacta, constituída basicamente de óxido cuproso (Cu₂O). Este produto forma um filme aderente e protetor cuja cinética de crescimento é parabólica⁽¹⁻⁶⁾. A formação da camada de óxido protetor sobre cobre

ocorre em potenciais entre - 250 mV/SCE e + 25,0 mV/SCE, em água potável da região de Bruxelas contendo íons cloretos⁽⁷⁾.

Apesar das características protetoras do óxido cuproso formado sobre os tubos de cobre para transporte de água, estes são muito susceptíveis à corrosão por pite, sendo esta a maior causa de vazamentos nos tubos⁽⁸⁾.

Em 1971, Campbell⁽⁷⁾ definiu dois tipos de pite comuns em tubos de cobre; o tipo I que geralmente ocorre em águas frias e duras e causa perfurações em 1 a 2 anos de utilização do sistema, caracterizado por formar perfurações bem abertas e definidas, contendo cristais de óxido de cobre e, freqüentemente, cloreto de cobre.

Este tipo de pite é recoberto com depósitos de produtos esverdeados de carbonato de cobre e cálcio, de difícil remoção. O tipo II ocorre em águas aquecidas a 60 ° C e moles, é caracterizado por profundos pites de secção mais fechada, e contém cristais de óxido de cobre que podem estar recobertos com pequenos depósitos de produtos escuros ou verde escuro de óxido de cobre ou sulfato de cobre.

A norma BS EN 12502-2:2004⁽⁹⁾ e outros autores^(2,7,8,10) também classificam a corrosão por pite em tipos I e II, e a sua classificação também está relacionada com a morfologia do pite, produtos de corrosão formados, temperatura e características da água.

As características da água são decisivas para a ocorrência de corrosão por pite. Um dos parâmetros da água muito estudado atualmente é a participação do cloreto proveniente do cloro residual usado para desinfecção de água⁽¹⁰⁻¹⁹⁾. Outros trabalhos mostram que o cloreto também tem origem no fluxo utilizado para soldagem dos tubos, sendo também um dos maiores causadores de pites em tubulações de cobre^(20, 21).

A literatura sobre o efeito do cloreto na corrosão por pite de tubos de cobre, todavia, é controversa. Alguns trabalhos^(9,15) mencionam que o aumento do teor de íons cloreto diminui a probabilidade de ocorrência de corrosão por pite. Segundo Panossian⁽²⁾ os íons cloretos participam do mecanismo de corrosão, mas nada se pode afirmar sobre a sua influência na probabilidade de ocorrência de corrosão. Fischer⁽¹⁶⁾ e Leidheiser⁽¹⁷⁾, por outro lado, afirmam que existe participação do cloreto na formação de pites.

Estudos adicionais são, portanto, necessários para uma mais abrangente contribuição sobre o tema. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito

do teor de cloreto, sendo este adicionado à água em concentrações na faixa de 0,012 M a 0,6 M, na resistência à corrosão de tubos de cobre.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As amostras ensaiadas neste trabalho, com 10 mm de altura, foram obtidas de um tubo de cobre com diâmetro externo de 15 mm e espessura de parede de 0,5 mm, cuja composição química é dada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do tubo de cobre usado neste estudo.

Elemento	(% massa)
Cu	99,97
P	0,03

2.2 Preparação das amostras para ensaios (eletrodos de trabalho)

Um tubo com 15 mm de diâmetro externo e 0,5 mm de espessura de parede foi seccionado na transversal, obtendo-se assim um anel com 10 mm de comprimento. A superfície externa do anel de cobre foi envolvida com fio de cobre, para contato elétrico, e, em seguida, esta superfície foi recoberta com resina epóxi de cura a frio. As áreas laterais do anel de cobre foram recobertas com resina epóxi.

Uma amostra do tubo de cobre após ter sido seccionada e preparada na forma de eletrodo é apresentada na Figura 1.

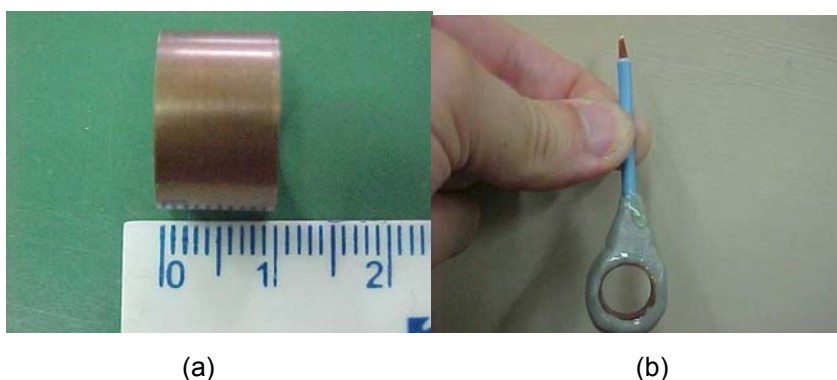


Figura 1. (a) Amostra de tubo de cobre utilizada para confecção do eletrodo de trabalho, com 15 mm de diâmetro externo 0,5 mm de espessura de parede, após ter sido seccionada com comprimento de 10 mm e (b) eletrodo de trabalho pronto com área superficial exposta ao eletrólito de 4,7 cm².

2.3 Métodos

Para investigar o comportamento eletroquímico dos tubos foram realizadas medidas do potencial a circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo de imersão no meio de ensaio, e determinadas curvas de polarização anódicas e catódicas, obtidas potenciodinamicamente. Foram também obtidas curvas de polarização cíclica, desde o potencial de corrosão até um limite de corrente de 5 mA, quando a direção de polarização foi revertida, para avaliar a tendência à repassivação da superfície do tubo de cobre.

As medidas de E_{ca} em função do tempo foram realizadas durante 24 horas, em meios naturalmente aerados com concentrações de 0,012 M, 0,06 M, 0,12 M e 0,6 M de NaCl, em temperatura de 25 °C, usando como referência o eletrodo de Ag/AgCl. Após a estabilização do E_{ca} foi realizada a polarização cíclica dos eletrodos com taxa de varredura de 1 mV/s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Medidas de potencial a circuito aberto (E_{ca})

A Figura 2 mostra curvas típicas da variação do potencial a circuito aberto do cobre nas soluções de ensaio adotadas (0,012 M, 0,06 M, 0,12 M e 0,6 M de NaCl). Os resultados mostram que em todos os eletrólitos usados o potencial apresentou inicialmente uma pequena queda, provavelmente relacionada com o ataque parcial do filme óxido formado durante exposição da amostra ao ar. Esta pequena queda é seguida pelo aumento do potencial para valores cada vez mais nobres, até atingir uma razoável estabilização após cerca de 6 horas, em todos os meios. Os valores de potencial após estabilização foram em geral maiores que os obtidos após imersão, indicando que a imersão das amostras nos vários eletrólitos, após causar um ligeiro ataque do óxido naturalmente formado, deve ter favorecido o crescimento do filme superficial.

Apesar da relativa estabilização, pequenas variações do potencial foram observadas em todos os meios, observando-se que a frequência com que estas apareceram aumentou com o teor de cloreto no meio. Na solução de

menor concentração (0,012 M) as variações de potencial aparecem na forma de ondulações suaves, sugerindo que o filme formado neste meio apresenta maior resistência ao ataque pelo cloreto. Os valores mais nobres de potencial obtidos neste meio também apóiam a indicação da formação de um filme mais protetor em relação aos formados nas demais soluções. Estes resultados indicam que o teor de cloreto no meio afeta as propriedades eletroquímicas da interface cobre-eletrólito. Apesar da maior frequência de oscilações no meio correspondente a 0,6M de cloreto, estas não são típicas de nucleação de pites seguida pela repassivação destes, uma vez que nestes casos o aumento do potencial apresenta uma relação logarítmica em função do tempo. A variação na razão entre área anódica e catódica na superfície do tubo de cobre com o tempo de imersão na solução 0,6M de NaCl, devido à deposição de produtos de corrosão e, ocasionalmente, a remoção destes da superfície, pode ter causado as variações observadas no potencial a circuito aberto neste meio. Maior quantidade de produtos de corrosão foi de fato associada com as amostras ensaiadas nesta solução.

Os valores de potencial após estabilização diminuíram com o aumento da concentração de cloreto no meio. Os valores médios obtidos nos diversos meios após 24 horas de imersão são apresentados na Tabela 2.

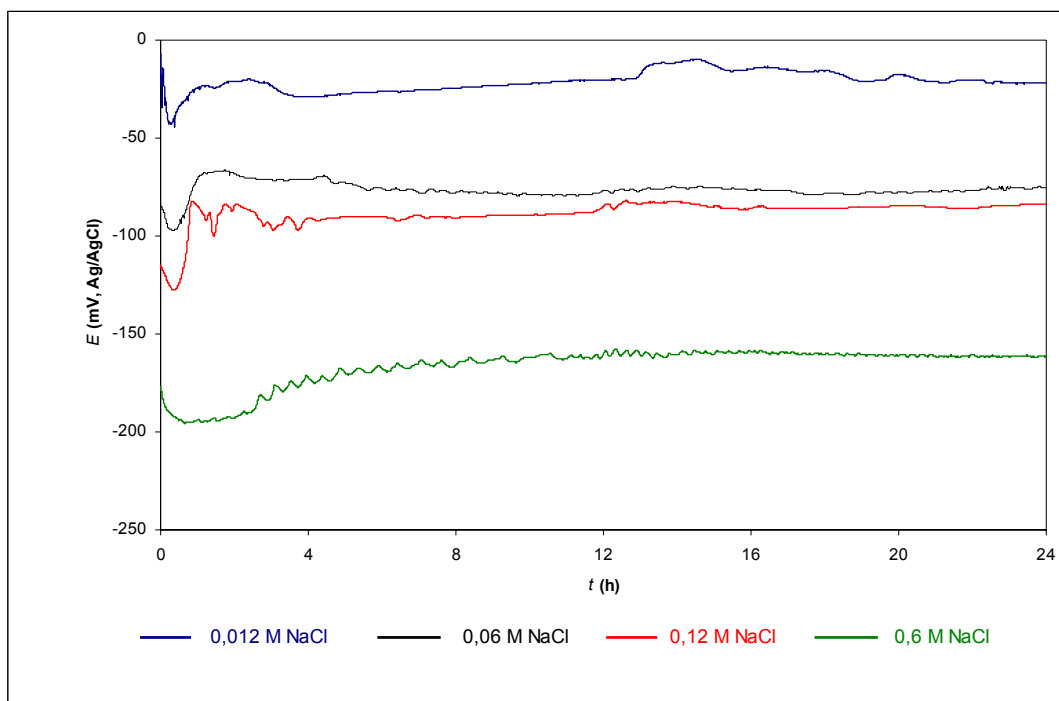


Figura 2. Potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão de tubos de cobre em soluções com diversas concentrações de NaCl.

3.2 Polarização cíclica.

Curvas de polarização típicas dos tubos na concentração de 0,012 M e nas concentrações de 0,06 M, 0,12M e 0,6 M, são mostradas nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Nestas figuras nota-se valores mais nobres de potencial de corrosão para as menores concentrações de NaCl (0,012 M, 0,06 M, 0,12M). As correntes de corrosão aumentaram e o potencial de corrosão diminuiu com o aumento na concentração de cloreto no meio.

Nas concentrações de 0,012 M, 0,06 M, e 0,12 M as amostras apresentaram aumento significativo de corrente em potenciais da ordem de 200 mV, o que pode estar relacionado com a quebra do óxido superficial, seguido por um trecho onde a corrente se mantém relativamente estável, caracterizando um segundo trecho de estabilidade da corrente com o aumento de potencial, mas que, devido aos relativamente altos valores de densidade de corrente associados, pode ser causado pela precipitação de produtos de corrosão insolúveis na superfície dos tubos, os quais ofereceriam alguma resistência ao transporte das espécies reagentes ou aos produtos da reação da interface para o meio da solução.

A indicação de quebra de um filme óxido superficial foi observada na maioria dos meios, com exceção do meio com maior concentração de cloreto, para o qual esta quebra não é facilmente identificada. O potencial de quebra do óxido superficial diminuiu com a concentração de cloreto, sugerindo que a presença destes íons favorece a quebra do óxido protetor sobre cobre.

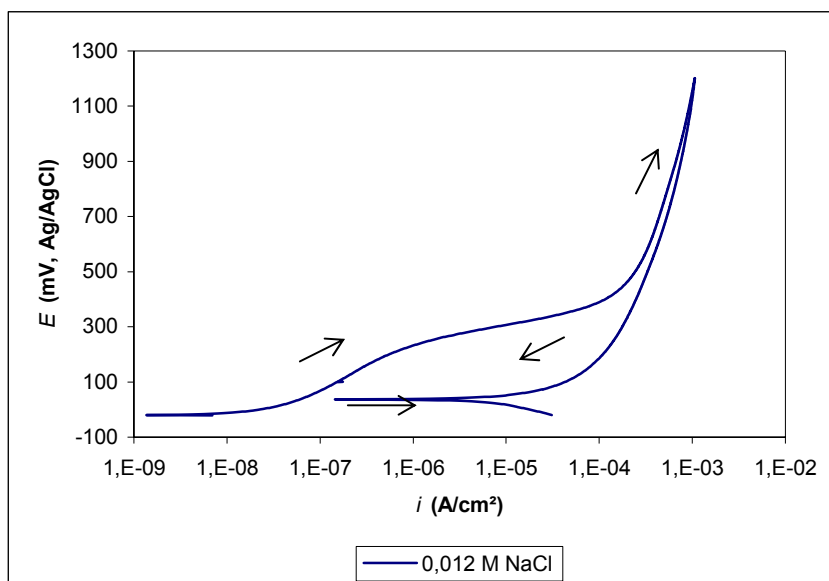


Figura 3. Curva de polarização cíclica em eletrólito de NaCl 0,012 mol L⁻¹. As setas indicam o sentido de polarização.

Valores próximos de potencial de corrosão E_{corr} (- 70 mV), e taxas de corrosão (i_{corr}) da ordem de 10^{-8} A/cm² foram obtidos para o cobre nas soluções de concentrações correspondentes a 0,06 M e 0,12 M indicando que o comportamento eletroquímico é bastante similar para o cobre nestes dois meios. Potenciais em circuito aberto muito próximos foram também obtidos nestes dois meios.

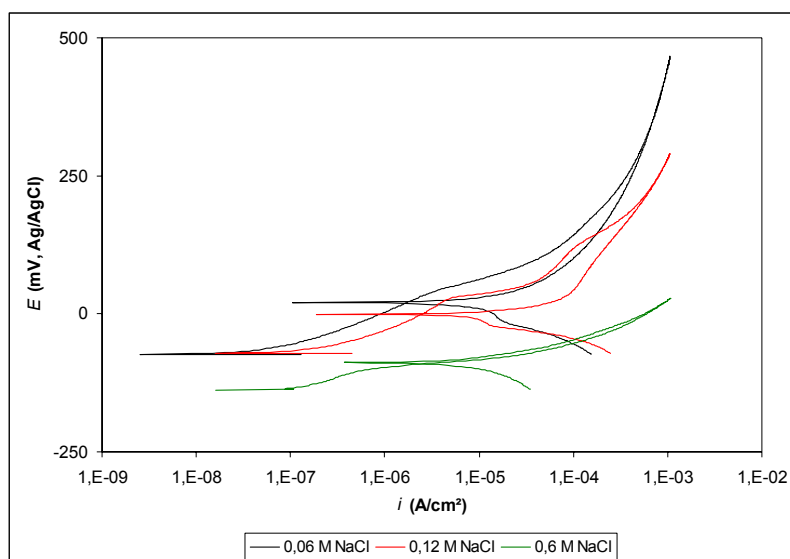


Figura 4. Curvas de polarização cíclica obtidas nos eletrólitos 0,06 M, 0,12 M, e 0,6 M de NaCl.

3.3 Curvas de polarização anódica e catódica

Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas separadamente a partir do potencial de circuito aberto, são mostradas nas Figuras 5 e 6. Estas curvas mostram que a taxa de corrosão i_{corr} aumentou e o valor de E_{corr} diminuiu com a concentração de NaCl. Valores estimados de i_{corr} para um potencial 100 mV acima do potencial de corrosão em cada solução são mostrados na Tabela 2 e Figura 7 em função da concentração da solução. Os maiores valores de i_{corr} foram de fato obtidos na solução com concentração de 0,6 mol L⁻¹, sendo da ordem de 10^{-5} A/cm². Na solução de menor concentração (0,012M), as taxas de corrosão foram muito baixas, típicas de materiais passivos, em toda a faixa de polarização, indicando que não ocorre a quebra do filme protetor superficial. Já para as concentrações de 0,06 M e 0,12 M, nota-se o aumento da corrente em potenciais da ordem de 50 mV, o que poderia estar relacionado com a quebra

do filme passivo, até o estabelecimento de uma densidade de corrente limite da ordem de 10^{-4} A/cm².

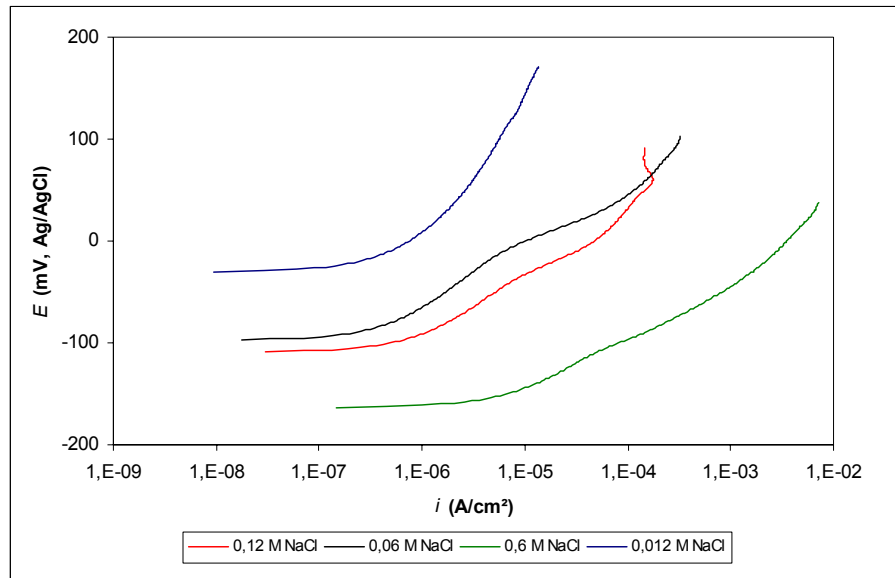


Figura 5. Curvas de polarização anódica para o cobre em meios com concentrações variadas de cloreto.

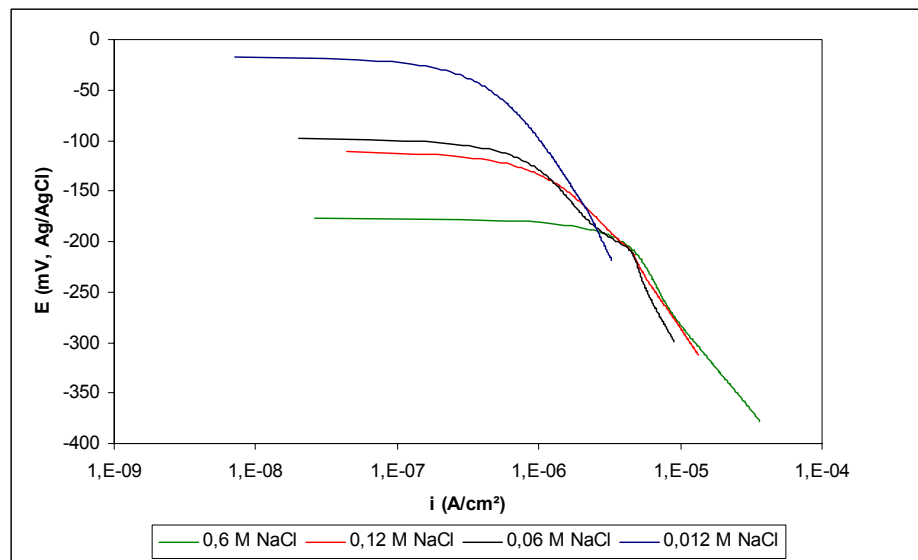


Figura 6. Curvas de polarização catódica nos eletrólitos de: 0,012 mol L⁻¹; 0,06 mol L⁻¹; 0,12mol L⁻¹; e 0,6mol L⁻¹ de NaCl.

Na solução de maior concentração (0,6 M) não se observou uma quebra bem definida do filme passivo, conforme ocorreu nas concentrações de 0,06M e 0,12 M. A ausência de um potencial definido de quebra para as amostras na

solução de maior concentração pode ter sido causada pela maior dificuldade de manutenção de um filme passivo (Cu_2O) contínuo e protetor nesta solução. Isto poderia resultar em ataque de forma generalizada, e esta indicação foi apoiada pela observação da superfície que mostrou a presença de produtos de corrosão de coloração esverdeada sobre grande parte da superfície.

Tabela 2 – Valores de E_{corr} e de i_{corr} para cada solução de ensaio. Os valores de i_{corr} foram determinados para sobretensão de 100 mV.

Concentração de NaCl (mol L^{-1})	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (mV)
0,012	$3,9 \times 10^{-6}$	70
0,06	$1,2 \times 10^{-5}$	3
0,12	$3,4 \times 10^{-5}$	-7
0,6	$5,4 \times 10^{-4}$	-60

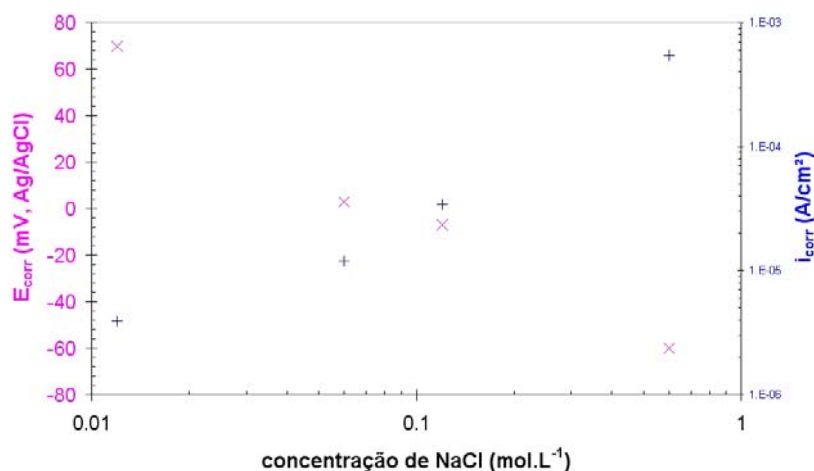


Figura 7. Dependência de E_{corr} e i_{corr} com a concentração de NaCl no meio.

As curvas de polarização catódica também indicam que para baixas sobretensões o aumento na concentração de cloreto causou aumento nas taxas das reações catódicas, o que pode estar relacionado com a diminuição do teor de oxigênio dissolvido com o aumento na concentração de cloreto. Observa-se todavia que nas concentrações de $0,12 \text{ molL}^{-1}$ e $0,06 \text{ molL}^{-1}$ os comportamentos eletroquímicos da liga de cobre C12200 são bastante similares.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram claramente que o teor de cloreto no meio tem influência na resistência à corrosão do cobre ensaiado, maiores taxas de corrosão sendo associadas com as soluções de maiores concentrações de cloreto. O teor de cloreto no meio também afetou o

potencial de quebra da camada passiva, o qual diminuiu com o aumento da concentração deste. Szklarska⁽¹⁸⁾ também observou que a quebra da camada passiva era dependente da concentração de NaCl e diminuía com o aumento da concentração. No trabalho de Szklarska⁽¹⁸⁾ o potencial de quebra da camada passiva não foi bem definido para a solução com concentração 1 M de NaCl. Similarmente, neste trabalho não se observou um potencial bem definido de quebra do filme passivo na solução de maior concentração de cloreto (0,6 M), o que pode ter sido associado com um possível ataque de forma generalizada da superfície. Esta indicação foi apoiada pela presença de produtos de corrosão de coloração esverdeada sobre grande parte da superfície interna do tubo e ausência de pites. Nas demais soluções, o potencial de quebra do filme passivo, foi mais claramente indicado, sugerindo o ataque localizado da liga de cobre.

4. CONCLUSÕES

A taxa de corrosão aumentou e o potencial de corrosão diminuiu com o aumento teor de cloreto no meio, mostrando que a concentração de cloreto influencia a resistência à corrosão dos tubos de cobre. O teor de cloreto no meio teve efeito em ambas as reações, anódica e catódica. Para a concentração mais baixa adotada (0,012 M) não houve indicação de quebra do filme passivo, enquanto para as concentrações intermediárias, esta quebra foi indicada. Os resultados obtidos na solução de maior concentração (0,6M), por sua vez, indicaram a ocorrência de ataque generalizado, sugerindo que elevados teores de cloreto podem causar uma mudança do mecanismo de corrosão de ataque localizado para corrosão generalizada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Metals Handbook**, Metals Park: ASM. 1982.
2. Panossian, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálica**. 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológica 1993. v. 2 p.497 a 501.

3. Souto, R. M. – Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 2619-2628, 1994.
4. Gentil, Vicente. **Corrosão**. Editora LTC. Brasil, 2003.
5. Shreir, L.L. **Corrosion**.: Newn: London, 1977.
6. Sathiyarayanan, S.; Sahre, M.; Kautek, W. In situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions, **Corrosion Science**, 41, p.1899-1909, 1999.
7. CAMPBELL, Hector S. A Review: Pitting Corrosion of Copper and its Alloys. In: EVANS, U.R. Localized Corrosion. NACE. 1971. V.3 p.625 a 643.
8. How the copper industry helps solve corrosion problems. Disponível em: <http://environment.copper.org/nace02122/intro.html#abstract> . Acesso em 26/01/04, 15:50
9. BS EN 12502-2:2004 – **Protection of Metallic Materials Against corrosion – Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems** – Part 2: Influencing factors for copper and copper alloys
10. Fujii, Tetsuo – The effect of water quality on pitting corrosion of copper tube in hot soft water, **Corrosion Science**, v. 24, n. 10, p. 901-912, 1984
11. Rushing, Jason C; Edwards, Marc – Effect of aluminium solids and chlorine on cold water pitting of copper, **Corrosion Science**, 46, p. 3069-3088, 2004
12. Suzuki, Ichiro – The prediction of pit initiation time for copper tubes in hot water from water composition, **Corrosion Science**, v.24, Nº 5, pg 429-437, 1984
13. Suzuki, Ichiro – The pitting corrosion of copper tubes in hot water, **Corrosion Science**, v. 23, Nº 10, pg. 1095-1106, 1983
14. E. Mattsson and A.M. Fredriksson. **British Corrosion Journal**. 3, 246 (1967)
15. Alhajji, J.N., Reda, M.R. - Role of solution chemistry on corrosion of copper in synthetic solutions: effect of bicarbonate ion concentration on uniform and localised attack. **British Corrosion Journal**, 31, (2), p125-131 1996
16. Fischer, W.R – Microbiologically Influenced Corrosion in Potable Water Installations – Na Engineering Approaching to Developing Countermeasures. **Materials Performance**, v.34 p. 50-54, 1995
17. Leidheiser Jr, H. **Corrosivo of copper, tin and their alloys**. New York: John Wiley, 1971.p.98-100
18. Szklarska - Smialowska Z. **Pitting Corrosion of Metals. Nacional of Corrosion Engineers**. E.UA. 1986 p.255 – 261
19. M. Pourbaix, J. Muylder, P. Laer, **Cebelcor Report Technique**, 125, 1965.

20. S. Pagotto, Z. Panossian, S. Freitas – Corrosão e tubos de cobre utilizados em redes de sprinklers, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.2, n.1, pg.24-29, 2005.
21. J.R. Myers, A. Cohen – Soldering Flux-Induced Pitting of Copper Water Lines. **Materials Performance**, V.33, n.10, pg62-63, 1994.

INVESTIGATION ON THE EFFECT OF SODIUM CHLORIDE CONTENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE ASTM C12200 COPPER ALLOY (99.9%Cu 0,015-0,040%P).

ABSTRACT

The main cause of leakage in pipes made of ASTM C12200 copper alloy (99.9%Cu-0.015-0.040%P) is pitting. This is due to chloride in the water originated from chlorines used for water disinfection. The literature on the effect of chloride ions on the copper pipes corrosion is controversial. The aim of the present work is to investigate the influence of chloride ions content on the corrosion resistance of the commercial (ABNT/NBR-13206) copper alloy. The corrosion resistance was evaluated by electrochemical tests in sodium chloride solutions with the following concentrations: 0.012M, 0.06 M, 0.12 M NaCl and 0.6 M NaCl, naturally aerated and at 25°C. The results indicated that corrosion mechanism in the solutions with concentrations corresponding to 0.06 M and 0.12 M was one of localized attack, whereas in the 0.6 M NaCl solution, there was indication of a generalized attack on the copper alloy surface.

Keywords: Corrosion, Copper alloy, Localized attack, Effect of Chloride, Electrochemical techniques.