UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE ESCOLA DE ENGENHARIA MESTRADO PROFISSIONAL EM MONTAGEM INDUSTRIAL

NATHÁLIA MARTINS MOTA

ANÁLISE DE FALHA POR CORROSÃO DE VÁLVULA BORBOLETA DE NÍQUEL ALUMÍNIO BRONZE EM SISTEMA DE ÁGUA SALGADA

Niterói, RJ 2021

NATHÁLIA MARTINS MOTA

ANÁLISE DE FALHA POR CORROSÃO DE VÁLVULA BORBOLETA DE NÍQUEL ALUMÍNIO BRONZE EM SISTEMA DE ÁGUA SALGADA

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares

> Niterói, RJ 2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE Gerada com informações fornecidas pelo autor

M917a Mota, Nathália Martins Análise de falha por corrosão de válvula borboleta de níquel alumínio bronze em sistemas de água salgada / Nathália Martins Mota ; Sérgio Souto Maior Tavares, orientador. Niterói, 2021. 73 f. : il. Dissertação (mestrado profissional)-Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2021. DOI: http://dx.doi.org/10.22409/PMI.2021.mp.14745144725 1. Análise de falhas. 2. Níquel-Alumínio-Bronze. 3. Água salgada. 4. Corrosão seletiva. 5. Produção intelectual. I. Tavares, Sérgio Souto Maior, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia. III. Título. CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

NATHÁLIA MARTINS MOTA

ANÁLISE DE FALHA POR CORROSÃO DE VÁLVULA BORBOLETA DE NÍQUEL ALUMÍNIO BRONZE EM SISTEMA DE ÁGUA SALGADA

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Aprovada em 09 de junho de 2021.

BANCA EXAMINADORA

igio Sonto M laur

Prof. Dr. Sérgio Soutó Maior Tavares - Orientador Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dr. Fernando Benedicyo Mainier Universidade Federal Flumphense (UFF)

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva Universidade Federal do Ceará (UFC)

Niterói, RJ 2021

Dedico este trabalho aos meus pais, Edvaldo e Nilda, que, com muita luta, me ensinam a ser uma pessoa melhor a cada dia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por ser a minha fonte de paz, saúde e força para que eu levante todos os dias e consiga lutar por tudo o que desejo conquistar.

Aos meus pais, Edvaldo e Nilda, que mesmo longe estão sempre presentes me ajudando e tentando suprir qualquer necessidade.

Ao meu irmão, Matheus Mota, que apesar da diferença de idade, é um ótimo parceiro.

Ao Attila Monteiro, que é um grande incentivador da minha carreira profissional, sendo sempre paciente, um ótimo ouvinte e conselheiro.

À minha amiga e confidente Luísa de Almeida por ser meu suporte sempre que preciso.

Ao meu chefe, David Filho, por entender o meu desejo de participar deste curso e me dar todo o apoio necessário para que eu prosseguisse com esta iniciativa.

Ao engenheiro Matheus Biava, por me ajudar na escolha do tema e se mostrar sempre disposto a me oferecer qualquer amparo técnico no desenvolvimento.

À MODEC Serviços de Petróleo do Brasil, uma empresa inspiradora, que não hesita em investir em seus funcionários e tem me dado a oportunidade de associar a pesquisa e a ciência a um caso aplicado à indústria.

À Tecmetal, pela dedicação do seu corpo técnico que colaborou ativamente para que este trabalho fosse realizado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sérgio Tavares, por aceitar mais este desafio e dedicar o seu melhor a ele, compartilhando sua vasta experiência acadêmica e de vida.

Por fim, agradeço a todo o corpo docente do programa de Mestrado Montagem Industrial da UFF, que a todo o tempo acredita na capacidade dos alunos em fazer mais e melhor.

O sucesso torna as pessoas modestas, amigáveis e tolerantes; é o fracasso que as faz ásperas e ruins (W.Somerset Maugham).

RESUMO

O presente trabalho realizou uma análise de falha que caracterizou as propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga Níquel-Alumínio-Bronze UNS C95800 usada na fabricação de válvulas borboletas instaladas no sistema de água salgada de uma plataforma do tipo FPSO (Floating Production Storage and Offloading). Tais válvulas falharam por corrosão na região da sede, perdendo assim sua funcionalidade. A avaliação foi feita mediante ensaio visual, caracterização macrográfica, análise de composição química pela técnica de espectroscopia de emissão óptica, análise microesturutural através de microscópios óptico e eletrônico de varredura (MO e MEV), ensaio eletroquímico de polarização cíclica, difração de raios-X, além de ensaios de dureza, tração e impacto. Feita a análise, notou-se que uma segunda liga, o Manganês Alumínio Bronze na forma de metal de adição, foi aplicada durante a construção da válvula e ambas as ligas sofreram um processo de corrosão seletiva de suas fases β'. Ademais, a corrosão foi acelerada por um processo galvânico, visto que as ligas de cobre foram mantidas em contato com o anel de vedação feito em liga de Níquel Inconel 625, estando todas em contato com água salgada. Quanto às propriedades mecânicas, os ensaios de tração e impacto revelaram que o NAB tratado termicamente apresenta um alto potencial de encruamento e dimples em sua fractografia, apesar de mostrar características macroscópicas de fratura frágil.

Palavras-chave: Análise de Falhas, Níquel-Alumínio-Bronze, Água Salgada, Corrosão Seletiva.

ABSTRACT

This work carried out a failure analysis that characterized the mechanical and metallurgical properties of the Nickel Aluminum Bronze UNS C95800 alloy used in the manufacture of butterfly valves installed in the seawater system of an FPSO (Floating Production Storage and Offloading) platform. Such valves failed due to corrosion in the seat region, thus losing their functionality. The evaluation was made by visual test, macrographic characterization, chemical analysis by the optical emission spectroscopy technique, micrography through optical and scanning electron microscopes, cyclical potentiodynamic polarization test, X-ray diffraction , besides hardness, tensile and impact tests. After the analysis, it was noted that a second alloy, Manganese Aluminum Bronze in the form of filler metal, was applied during the construction of the valve and both alloys suffered a selective corrosion process of their β ' phases. In addition, corrosion was accelerated by a galvanic process, since the copper alloys were kept in contact with the seal ring made in Inconel 625 Nickel alloy, and all of them were in contact with salt water. Regarding the mechanical properties, the tensile and impact tests revealed that the thermally treated NAB presents a high potential for work hardening and dimples in its fractography, despite showing macroscopic characteristics of fragile fracture.

Keywords: Failure Analysis, Nickel Aluminum Bronze, Seawater System, Selective corrosion.

SUMÁRIO

FOLHA DE ROSTO, p. 1

FOLHA DE APROVAÇÃO, p.3

DEDICATÓRIA, p.4

AGRADECIMENTOS, p.5

EPÍGRAFE, p.6

RESUMO NA LÍNGUA VERNÁCULA, p.7

RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA, p.8

SUMÁRIO, p.9

LISTA DE ILUSTRAÇÕES, p.11

LISTA DE TABELAS, p.14

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS, p. 15

1. INTRODUÇÃO, p. 16

- 1.1. MOTIVAÇÃO, p.16
- 1.2. OBJETIVOS, p.17
- 1.3. ESTUDO DE CASO, p.17
- 1.4. ESCOPO, p.21

2. REVISÃO REFERENCIAL TEÓRICO, p. 21

- 2.1. NÍQUEL ALUMÍNIO BRONZE, p.21
- 2.1.1 Contexto histórico, p. 21
- 2.1.2 Propriedades mecânicas e químicas do NAB, p. 22
- 2.1.3 Metalurgia do NAB, p. 23
- 2.1.4 Resistência à corrosão do NAB, p. 26
- 2.1.4.1 Corrosão Preferencial, p. 26
- 2.1.4.2 Formação da Camada protetora em serviços com água salgada, p. 28
- 2.1.4.3 Corrosão Erosão, p. 29
- 2.1.4.4 Bioincrustração, p. 29
- 2.1.4.5 Corrosão por pites, p. 29

- 2.1.4.6 Corrosão por Frestas, p. 30
- 2.1.4.7 Corrosão Galvânica, p. 30
- 2.1.4.8 Resistência a Sulfetos, p. 31
- 2.1.4.9 Corrosão Sob Tensão, p. 31

2.1.5 Soldagem de ligas NAB, p. 32

- 2.2. MANGANÊS ALUMÍNIO BRONZE, p.32
- 2.3. SISTEMA DE ÁGUA DE INJEÇÃO, p.34

3. METODOLOGIA DA PESQUISA, p. 35

- 3.1. MATERIAIS, p.35
- 3.2. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, p.36
- 3.3. CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL, p.37
- 3.4. ENSAIO ELETROQUÍMICO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA, p.38
- 3.5. ENSAIO DE TRAÇÃO, p.39
- 3.6. ENSAIO DE IMPACTO, p.40
- 3.7. ENSAIO DE DUREZA, p.41
- 3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X, p.41

4. RESULTADOS, p. 42

- 4.1. ENSAIO VISUAL, p.42
- 4.2. CARACTERIZAÇÃO MACROGRÁFICA, p.44
- 4.3. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, p.45
- 4.4. CARACTERIZAÇÃP MICROESTRUTURAL, p.46

4.4.1 Corpo da Válvula, p. 46

- 4.4.2 Anel, p. 48
- 4.4.3 Solda, p. 49
- 4.4.4 Desaluminificação, p. 51
- 4.5. ENSAIO ELETROQUÍMICO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA, p.52
- 4.6. ENSAIO DE TRAÇÃO, p.58
- 4.7. ENSAIO DE IMPACTO, p.62
- 4.8. ENSAIO DE DUREZA, p.63
- 4.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X, p.65
- 5. CONCLUSÃO, p. 67

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 69

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1.1	Fluxograma mostrando posição da válvula a ser estudada no sistema, f. 18
Fig. 1.2	Arranjo de tubulação evidenciando a posição da válvula a ser estudada, f. 18
Fig. 1.3	Desenho de projeto da válvula, f. 20
Fig. 2.1	Microestrutura de uma liga de NAB como fundida, f. 24
Fig. 2.2	Representação esquemática das estruturas cristalinas dos precipitados k, f. 25
Fig. 2.3	Diagrama de fases Cu – Al – Ni – Fe (5% de Ni e 5% de Fe), f. 26
Fig. 2.4	Série Galvânica em Água Salgada a 10 °C, f. 31
Fig. 2.5	Microestrutura verificada por MO da liga MAB UNS95700 e EDS dos precipitados $k_{\rm I},f.34$
Fig. 2.6	Esquema de um sistema típico de Injeção de água em uma FPSO, f. 35
Fig. 3.1	Válvulas borboletas tri-excêntricas, f. 36
Fig. 3.2	Aspecto das falhas por corrosão, f. 36
Fig. 3.3	Analisador de metais por espectrometria de emissão óptica marca SpectroMaxx da Tecmetal, f. 37
Fig. 3.4	Microscópio Tescan, modelo Vega 3 similar ao usado nas análises, f. 38
Fig. 3.5	Célula eletroquímica utilizada para o levantamento de curvas de polarização, f. 39
Fig. 3.6	Corpo de prova para ensaio de Tração, f. 39
Fig. 3.7	Corpos de prova para ensaio de impacto tipo Charpy, f. 40
Fig. 3.8	Máquina para ensaio Charpy da empresa Tecmetal, f. 41
Fig. 4.1	Identificação das faces da válvula estudada, f. 42
Fig. 4.2	Identificação do sentido de fluxo na válvula, f. 42
Fig. 4.3	Identificação dos lados da válvula em que o primeiro sofreu processo corrosivo mais acentuado, f. 43
Fig. 4.4	Dano por corrosão no Lado 1, f. 43
Fig. 4.5	Indicação das regiões para análise macrográfica, f. 44
Fig. 4.6	Macroestrutura evidenciando cordões de solda ao longo da sede da válvula, f. 44
Fig. 4.7	Efeito do teor de Manganês na corrosão por fresta, f. 46

Fig. 4.8	Microestrutura do corpo da válvula observada por MO, f. 47
Fig. 4.9	Microestrutura do corpo da válvula observada por MEV, f. 48
Fig. 4.10	Microestrutura do anel soldado à válvula observada por MO, f. 48
Fig. 4.11	Microestrutura do anel soldado à válvula observada por MEV, f. 49
Fig. 4.12	Microestrutura da região do cordão de solda observada por MO, f. 50
Fig. 4.13	Microestrutura da região do cordão de solda observada por MEV, f. 50
Fig. 4.14	Manchas no metal de solda mostrando o mecanismo de desaluminificação, f. 51
Fig. 4.15	Interface entre a região onde β ' foi corroída e não corroída no metal de solda (MAB) observada por MEV, f. 51
Fig. 4.16	Mecanismo de desaluminificação na região do anel (NAB) observada por MO, f. 52
Fig. 4.17	Curva de Polarização comparando o Inconel 625 e o corpo da válvula (NAB), f. 53
Fig. 4.18	Polarização potencio dinâmica cíclica de uma liga de Latão em solução de 1% de $\rm H_2SO_4,f.54$
Fig. 4.19	Curva de Polarização comparando o Inconel 625 e o metal de solda (MAB), f. 54
Fig. 4.20	Imagens do MEV da área corroída mostrando pites de pouca profundidade depois dos ensaios de polarização no metal de solda (MAB), f. 57
Fig. 4.21	Imagens do MEV da área corroída mostrando pites de diferentes tamanhos e morfologias depois dos ensaios de polarização no corpo da válvula (NAB), f. 57
Fig. 4.22	Espectro do EDS e quantificação dos elementos de liga na área corroída do NAB depois do ensaio de polarização, f. 58
Fig. 4.23	Espectro do EDS e quantificação dos elementos de liga na área corroída do MAB depois do ensaio de polarização, f. 58
Fig. 4.24	Curvas Tensão de Engenharia x Deformação de engenharia (a) e Tensão Verdadeira x Deformação verdadeira (b) extraídas a partir do ensaio de tração realizado em amostra do corpo da válvula, f. 59
Fig. 4.25	Corpo de Prova depois do ensaio de tração deixando evidente a falta de empescoçamento e a ruptura no plano normal à tensão, f. 60
Fig. 4.26	Superfície de Fratura do corpo de prova que passou por ensaio de Tração, f. 61
Fig. 4.27	Superfície de Fratura dos corpos de prova de Charpy com regiões de micro <i>dimples</i> circuladas., f. 62

- Fig. 4.28 EDS das partículas de MnS, f. 63
- Fig. 4.29 Pontos onde as medidas de dureza foram tiradas, f. 64
- Fig. 4.30 Diferença de tamanhos de grãos entre ZTA (a) e corpo da válvula, f. 65
- Fig. 4.31 Difractograma de Raio X mostrando fases α, Fe₃Al e NiAl, f. 65

LISTA DE TABELAS

- TABELA 2.1 Composição química do NAB C95800 em peso, f.22
- TABELA 2.2 Propriedades Mecânicas do NAB C95800, f. 22
- TABELA 2.3 Composição química das fases encontradas na liga NAB (medida pelo método Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X), f. 24
- TABELA 2.4 Cristalografia e composição química das fases presentes em ligas MAB, f. 33
- TABELA 4.1 Composição química (peso %) dada por análise de Espectroscopia de Emissão Óptica, f. 45
- TABELA 4.2 Propriedades Mecânicas obtidas do ensaio de Tração, f. 60
- TABELA 4.3 Resultados das equações 4.3 e 4.4, f. 61
- TABELA 4.4 Resultados obtidos do ensaio de Charpy realizado à temperatura ambiente, f. 62
- TABELA 4.5 Dureza Brinell (carga de 62,5 kg), f. 64
- TABELA 4.6 Quantificação de fases pelo método Rietveld (percentuais volumétricos), f. 66

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbica de Corpo Centrada
CE	Contra eletrodo
CFC	Cúbica de Face Centrada
COD	Crystallography Open Database
СР	Corpo de Prova
CRA	Corrosion Resistent Alloys
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EOR	Enhanced Oil Recovery
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
FPSO	Floating Production Storage and Offloading
GPES	General Purpose Electrochemical System
GRP	Glass fiber reinforced plastics
НС	Hexagonal Compacta
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MAB	Manganese Aluminum Bronze
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
МО	Microscópio Óptico
NAB	Nickel Aluminum Bronze
PCA	Potencial de Circuito Aberto
UNS	Unified Numbering System

1 INTRODUÇÃO

Plataformas de petróleo do tipo FPSOs são unidades marítimas que, como o nome permite pressupor, possuem as funções de produção, armazenamento e transferência de óleo. Unidades como estas são equipadas com sistemas de captação de água salgada, a qual é utilizada para diversos fins na planta.

Esta água em questão pode ser retirada do mar e tratada passando por diversos filtros, além de uma unidade de retirada de sulfato e por uma torre de desaeração para que se torne um fluido propício para injeção nos reservatórios. Este fluido, chamado agora de água de injeção, é utilizado para manter a pressão estável dos reservatórios, bem como pode aumentar a pressão de recuperação do óleo quando necessário.

Além do sistema de Injeção de água, plataformas deste tipo também usam água salgada, mas nesse caso aerada, como fluido de resfriamento em diversos trocadores de calor. Quando ela é usada com esta finalidade, diz-se que ela faz parte do sistema de utilidades.

A água salgada também é captada do mar com a finalidade de alimentar o sistema de incêndio, o qual deve ser mantido cheio e pressurizado, preparado para ser usado imediatamente em caso de emergência.

Neste contexto, ligas de NAB (*Nickel Aluminum Bronze*) têm sido vastamente exploradas pela indústria, principalmente na produção de válvulas, visto seu alto desempenho contra a corrosão, erosão-corrosão e à cavitação em redes de águas marinhas. Porém, essas ligas podem sofrer corrosão seletiva, a depender da qualidade da sua fabricação e dos tratamentos térmicos previamente impostos a ela.

1.1. MOTIVAÇÃO

Doze válvulas do tipo borboleta construídas em NAB fundido UNS 95800 instaladas no sistema de água salgada de uma plataforma FPSO falharam sistematicamente em suas sedes (não sendo possível fazer o bloqueio completo). Seis destas apresentaram ineficiência com aproximadamente três meses de operação, sendo que a vida esperada era de quinze a vinte anos. Tal ocorrência intriga a engenharia quanto à aplicação deste material nestas condições. Assim, investigações foram realizadas para que o motivo das falhas fossem entendidos e ações de mitigação fossem propostas de forma a atender a demanda operacional.

1.2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são analisar as falhas apresentadas pelas válvulas borboletas no sistema de água salgada, levantar e identificar os possíveis mecanismos que as levaram a falhar, realizar uma caracterização tanto mecânica quanto metalúrgica e, a partir do conhecimento adquirido, propor ações corretivas no que tange à filosofia de seleção de materiais para sistemas como estes, tão comuns em plataformas de petróleo.

1.3. ESTUDO DE CASO

Segundo Silva Telles (2003), válvulas do tipo borboleta tem sido cada vez mais empregadas na indústria por serem leves e de baixo custo. Elas ainda apresentam a vantagem de poderem atuar tanto como válvula de controle como de bloqueio.

Válvulas borboletas como a estudada neste trabalho eram usadas como válvulas de bloqueio à jusante e à montante de trocadores de calor no sistema de injeção de água. À montante, tais válvulas eram usadas para fazer o alinhamento com o sistema de alimentação, que poderia vir de duas fontes diferentes: água tratada para injeção ou água salgada sem tratamento.

À jusante elas funcionavam da mesma forma, faziam o alinhamento da saída dos resfriadores para descarga para o mar (caso a água salgada sem tratamento estivesse sendo usada) ou injeção nos poços para a condição normal de operação.

A válvula usada para este estudo estava instalada à jusante de um destes trocadores no sistema de água salgada, por isso, também tinha interface com o sistema de água de injeção. Como na maior parte do tempo o sistema de água de injeção esteve funcionando, esta válvula somente funcionava aberta cerca de 5 dias por mês, os outros 25 ela era mantida fechada.

Sendo assim, quando esta válvula operava aberta, estava sujeita apenas ao contato com a água do mar, porém, quando operava fechada, em um dos seus lados havia estagnação da água do sistema de injeção e do outro circulava água salgada.

As Figura 1. e a Figura 1.2 mostram um esquema do fluxograma e arranjo de tubulação ilustrando o que foi descrito nos parágrafos anteriores e a posição da válvula que foi submetida a ensaios laboratoriais no decorrer deste trabalho.



Figura 1.1 - Fluxograma mostrando posição da válvula a ser estudada no sistema Fonte: Elaboração própria



Figura 1.2 - Arranjo de tubulação evidenciando a posição da válvula a ser estudada Fonte: Elaboração própria

A válvula submetida aos ensaios apresentados por este trabalho estava sujeita à pressão e temperatura do sistema de água salgada, que valiam respectivamente 350 kPa e 40°C. Quanto às condições no sistema de injeção, o qual fazia fronteira com o primeiro através desta válvula, as condições eram as seguintes: 430 kPa de pressão de operação e 50°C de temperatura. Destaca-se ainda que a água de injeção era livre de cloro, enquanto que a água salgada continha cerca de 0,6 ppm do mesmo.

Vale ressaltar que o material da tubulação na qual a válvula estava instalada era GRP (*Glass fiber reinforced plastics*).

Estas válvulas foram instaladas na linha em outubro de 2018 e começaram a apresentar ineficiência três meses a partir disso.

No decorrer do estudo foi identificado que houve um processo de corrosão galvânica gerado pelo contato entre o próprio NAB do corpo da válvula e o anel de selagem, o qual foi feito em liga de Níquel 625 e PTFE. A identificação dessas partes fica clara no desenho de projeto da válvula apresentado pela Figura 1.3.

As análises apresentadas adiante também evidenciaram que o corpo da válvula, identificado com o número 1 na Figura 1.3, na verdade não se trata de uma peça única e maciça, mas na região onde é realizada a selagem foi soldado um anel metálico também em NAB, mas cuja composição química e histórico de tratamento térmico eram diferentes. O metal de adição aplicado neste processo de soldagem, por sua vez, foi uma liga rica em Manganês que se aproxima mais das ligas Manganês Alumínio Bronze que das de Níquel Alumínio Bronze. Por isso, um breve referencial teórico também será apresentado a respeito dela.







PART NUMBER	DESCRIPTION		
Body	ASTM B148 C95800		
Disc	ASTM B148 C95800		
Sealring	Inconel 625 /PTFE		
Shaft	Monel K500		
Coverplate	ASTM B148 C95800		
Bracket	ASTM A182 F316		
Retainingring	ASTM B148 C95800		
Thrust-Bearing	Bronze RG7		
Cover plate Seal	Klingersil C4430+		
Glandbus	ASTM A182 F316		
Glandplate	ASTM A182 F316		
Sealring Gasket	PTFE		
Glandring	Bronze RG7		
Gland packing	PTFE/Graphite		
Bearing	Bronze RG7		
Bearing	Bronze RG7		
Gearbox	GGG 40		
Handwheel	ASTM A182 F316		
	PART NUMBER Body Disc Sealring Shaft Coverplate Bracket Retainingring Thrust-Bearing Cover plate Seal Glandbus Glandplate Sealring Gasket Glandring Gland packing Bearing Bearing Gearbox Handwheel		

Figura 1.3 – Desenho de projeto da válvula estudada

1.4. ESCOPO

O desenvolvimento da dissertação foi feito em 6 capítulos, contando com este primeiro, o qual contém a introdução.

No Capítulo 2 são apresentados referenciais teóricos principalmente a respeito da liga estudada, o NAB, mas também relacionados ao sistema no qual as válvulas estavam instaladas.

O Capítulo 3 detalha as condições de recebimento do material a ser analisado. A metodologia aplicada no desenvolvimento dos testes laboratoriais e a descrição dos equipamentos usados também foram apresentados neste capítulo.

No Capítulo 4 há a apresentação dos resultados encontrados, bem como a discussão a respeito dos mesmos.

A Conclusão é elaborada no Capítulo 5. E, por fim, as referências bibliográficas usadas no decorrer deste trabalho encontram-se no Capítulo 6.

2 REVISÃO REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. NÍQUEL ALUMÍNIO BRONZE

De todos os sistemas citados acima, o mais agressivo aos materiais é o que transporta água salgada clorada. Geralmente adiciona-se o Cloro no sistema de utilidades visando evitar a bioincrustração nessas redes. E até mesmo para sistemas como estes com temperatura de operação de até 75°C, o recomendado por norma é a utilização de válvulas construídas em NAB, inclusive para regiões de fresta (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2010).

2.1.1. Contexto histórico

O primeiro produto em Alumínio Bronze foi feito por volta dos anos 1850, desde então, diversas pesquisas foram desenvolvidas a fim de melhorar tanto as propriedades mecânicas, quanto a resistência à corrosão destes materiais (RICHARDSON, 2016)

As primeiras ligas eram binárias, formadas apenas por Cu e Al, sendo o percentual do Al entre 6 a 11%. Até 9% de Alumínio a liga ainda apresentava apenas uma fase depois de solidificada e percebia-se também que com o aumento do teor de Al, a resistência mecânica melhorava progressivamente (RICHARDSON, 2016).

Em 1907, pesquisas mostravam que uma liga binária de Al Bronze contendo 10% de alumínio resfriada lentamente apresentavam uma estrutura semelhante a agulhas, que apenas em partes eram transformadas em estrutura lamelar. Mais tarde esta estrutura ficou conhecida

como γ_2 e percebeu-se que ela era extremamente prejudicial à resistência à corrosão, mas que poderia ser evitada adicionando mais elementos à liga (MEIGH, 2008).

Desta forma, em 1910 um estudo foi feito para analisar os efeitos da adição de outros elementos à composição química da liga. A pesquisa começou pelo Manganês por causa do seu efeito desoxidante e de aumento da resistência mecânica (MEIGH, 2008). Por volta de 1914 a primeira liga de NAB foi reconhecida. Já nesta época fez-se o acréscimo de Fe a fim de evitar-se a formação de fases secundárias indesejadas. Esta foi a base para o desenvolvimento das ligas de NAB mais utilizadas em aplicações com água salgada nos dias de hoje (RICHARDSON, 2016).

2.1.2. Propriedades mecânicas e químicas do NAB

O material analisado por este trabalho atende à especificação UNS C95800. Todas as propriedades físicas e químicas requeridas para esta liga estão descritas na ASTM B148 - *Standard Specification for Aluminum-Bronze Sand Castings*.

As Tabela 2.1 e 2.2 apresentam, respectivamente, a composição química e as propriedades mecânicas esperadas deste material.

Liga	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	AI (%)	Mn (%)	Si (%)	Pb (%)
C95800	79,0 – 81,3	4,0 - 5,0	3,5 – 4,5	8,5 - 9,0	0,8 – 1,5	0,10	0,03
						(max)	(max)

Tabela 2.1 - Composição química do NAB C95800 - em peso.

Fonte: ASTM B148 (2014), adaptada pelo autor.

Tabela 2.2 - Propriedades Mecânicas do NAB C95800

Liga	Tensão de Ruptura (Mpa)	Tensão Limite de Escoamento (Mpa)	Alongamento (%)
C95800	585	240	15

Fonte: ASTM B148 (2014), adaptada pelo autor.

Cada elemento atua de uma forma na liga. O aumento do teor de Al aumenta a resistência mecânica do NAB, assim como a dureza. O Mn é adicionado como desoxidante, é um estabilizador da fase β e também atua no aumento da resistência mecânica da liga, porém em uma proporção muito menor que o Al, sendo preciso 6% de Mn para fornecer o mesmo

efeito que apenas 1% de Al proporciona às propriedades mecânicas do material. O Ni torna o material ainda mais resistente à corrosão e erosão e também facilita a estabilização do microconstituinte β . Por fim, o Fe atua no refino de grão e também no aumento da resistência mecânica devido à sua baixa solubilidade que causa precipitação das fases intermetálicas (MEIGH, 2008; RICHARDSON, 2016).

O Silício por sua vez, assim como o Mn, pode agir como um substituto do Al melhorando a resistência mecânica da liga, sendo 1% de Si equivalente a 1,6% de Al. Por isso, quando Si é adicionado intencionalmente, o teor de Al deve ser diminuído. Quando o silício está presente em uma liga de determinado teor de alumínio, a resistência à tração é aumentada, mas há uma queda acentuada no alongamento. O silício também melhora as propriedades de usinabilidade e dureza, mas reduz a tenacidade ao impacto (MEIGH, 2008).

Um importante aspecto na especificação de ligas NAB é o limite de impurezas. Elementos de baixo ponto de fusão como o Pb, Mg e P devem ser minimizados o máximo possível, pois podem influenciar negativamente em propriedades como soldabilidade, ductilidade e tenacidade. O Pb costuma ser limitado a 0.05%, pois ele pode causar trincas a quente em peças soldadas. O Mg é usado em alguns casos como desoxidante antes da adição de Al na liga, o seu limite costuma ser de a 0.05%. No entanto, caso combinado com o Pb, mesmo em 0.01% pode ser prejudicial à ductilidade. O P também pode gerar trincas a quente e seu limite deve ser de pelo menos 0,01% (RICHARDSON, 2016).

2.1.3. Metalurgia do NAB

Ligas de NAB sofrem um complexo processo de transformação de fase durante o resfriamento no processo de fundição. Pequenas variações na composição química ou no tratamento térmico aplicado podem resultar no aparecimento de diferentes microestruturas, o que pode acabar impactando na resistência à corrosão em meios marinhos (WHARTON et al., 2005).

A microestrutura final do NAB depois da fundição é composta por uma solução sólida formada por uma fase rica em cobre com estrutura CFC (Widmanstätten - α); uma fase martensítica com célula unitária aproximadamente igual a uma HC chamada β ' gerada a partir de β , que é encontrada essencialmente sob altas temperaturas e possui estrutura cristalina CCC e fases intermetálicas (k) formadas por Fe₃Al e NiAl (HASAN et al., 1982; JAHANAFROOZ et al., 1983; SONG et al., 2015; MEIGH, 2008).

As fases intermetálicas são ainda subdivididas em quatro tipos: k_I – são globulares ou em forma de roseta e compostas por Fe₃Al, tendo em média de 20 a 50 µm de diâmetro; k_{II} -

possui uma morfologia parecida com a do k_I , porém em menores dimensões, apresentando diâmetros por volta de 5 a 10 µm e são, em sua maioria, encontrados próximos às regiões onde ocorrem as transformações eutetóides ; k_{III} - possui forma lamelar, é composto por NiAl e é formada geralmente nos limites entre α e β ' e, para finalizar, k_{IV} - é rica em Fe e é caracterizada por precipitar dentro da fase α . A Figura 2.1 apresenta a distribuição destas fases e a ordem de grandeza das suas dimensões (JAHANAFROOZ et al, 1983; HASAN et al., 1982). Os autores revelaram a microestrutura utilizando um ataque químico com solução aquosa de 10% de nitrato férrico



Figura 2.1 - Microestrutura de uma liga de NAB como fundida. Fonte: JAHANAFROOZ et al. (1983)

Richardson (2016) ainda descreve quimicamente essas fases e os resultados de porcentagem em peso estão descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição química das fases encontradas na liga NAB (medida pelo) método
Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X)	

				1	1
Fase	AI (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (%)	Cu (%)
α	7,9	0,2	2,58	2,91	86,41
β'	8,51	0,52	2,20	2,58	86,19
kı	17,35	1,25	35,69	18,07	27,64
kıı	19,09	0,93	26,60	26,04	27,34
kııı	18,87	0,45	12,86	26,80	41,03
k ıv	8,12	0,84	42,70	35,32	13,01

Fonte: Richardson (2016), adaptada pelo autor

De acordo com Hasan et al. (1982), há uma grande similaridade entre as estruturas cristalinas das fases ricas em NiAl (k_{III}) e Fe₃Al (k_{II} e k_{IV}). Sendo todas CCC, nas estruturas de NiAl todas as posições do centro do cubo são ocupadas pelo Al, enquanto que nas de Fe₃Al, metade dessas posições são ocupadas pelo Al e a outra metade por elementos de transição. A Figura 2.2 mostra os esquemáticos das estruturas cristalinas de cada fase.



Figura 2.2 – Representação esquemática das estruturas cristalinas dos precipitados k.
(a) Fe₃Al: Posições A são ocupadas por Fe (ou Ni, Cu, Mn) e posições B por Al (ou Si).
(b) NiAl: Posições A são ocupadas por Ni (ou Fe,Cu, Mn) e posições B por Al.
Fonte: Hasan et al. (1982), adaptada pelo autor

A sequência de transformação de fases do NAB foi estudada por Jahanafrooz et al., 1983 e é descrito a seguir. A liga se solidifica como CCC (β), conforme a temperatura cai a fase α na forma de Widmanstätten começa se precipitar em β . A partir da temperatura de 940°C, precipitados de k_{II} começam a nuclear-se em β . Com o decréscimo da temperatura a fase α se expande e passa a englobar os precipitados de k_{II}. Em temperatura ainda mais baixa, a solubilidade do Ferro é excedida e pequenas partículas de k_{IV} também começam a nuclear-se. Em seguida (um pouco acima de 800°C), β sofre decomposição eutetóide e transforma-se em α + k_{III}, no entanto, a partir de 660°C esta transformação cessa e assim, em condições normais de resfriamento, a reação eutetóide não se completa e a fase β remanescente sofre transformação martensítica. Finos precipitados de NiAl também são encontrados dispersos na martensita, os quais Culpan e Rose (1978) e Brezina (1982) designam como k_V. Quando o teor de ferro é maior que 5%, a fase k_I aparece no começo da solidificação, antes ainda da nucleação de α (JAHANAFROOZ et al., 1983; BÖHM et al., 2016; MEIGH, 2008).

A Figura 2.3 ilustra o diagrama de fases do NAB considerando transformações termodinamicamente estáveis.



Figura 2.3 - Diagrama de fases Cu – Al – Ni – Fe (5% de Ni e 5% de Fe, Cu - balanço) Fonte: MEIGH, (2008), adaptada pelo autor

2.1.4. Resistência à corrosão do NAB

A resistência à corrosão das ligas de NAB é dada por uma camada de óxidos de alumínio (Al₂O₃) e cobre (Cu₂O) de aproximadamente 900 nm de espessura, que mesmo em ambientes pobres em O₂ são auto reparáveis. As camadas internas são mais ricas em óxido de alumínio enquanto que as mais externas são mais ricas em óxido de cobre. Existem também óxidos de níquel e ferro, que juntos com sais e hidrocloretos de cobre podem formar uma camada bastante resistente à corrosão depois de um longo período de exposição do material a meios marinhos (ATEYA et al., 1994; WHARTON et al., 2005; WHARTON e STOKES, 2007).

2.1.4.1. Corrosão Preferencial

A fase retida β ' é geralmente não desejada, devido a sua susceptibilidade à corrosão preferencial, no entanto é difícil evitar a sua formação, mesmo em taxas de resfriamento muito baixas. A sua estabilização em baixas temperaturas é explicada pelo alto teor de Al presente em sua composição. A concentração de Ni e Al na fase β é máxima antes do começo da formação do k_{III}. Quando a transformação eutetóide começa a acontecer ($\beta \rightarrow \alpha + k_{III}$) o Ni é removido da solução para formar NiAl, enquanto o Al remanescente é ainda suficiente para estabilizar a fase β . Assim, a única maneira de evitar a formação deste microconstituinte indesejado seria submetê-lo a um tratamento por tempo suficiente na temperatura eutetóide de modo a completar a decomposição.

Este é o motivo pelo qual a ASTM B148, (2014) recomenda que para serviços em água salgada, o NAB passe por um tratamento térmico no qual o material é submetido a um aquecimento até 675 °C \pm 10°C por 6h seguido por resfriamento rápido. Este tratamento garante a decomposição completa de β em α + k_{III}, eliminando assim, a possibilidade da remanescência da fase β ', anódica em relação às demais. No entanto a taxa de resfriamento não é bem definida, só deve ser tal que não provoque distorções ou trincas. Ademais, Dharmendra et al. (2019) e Richardson (2016) também afirmam que este tratamento térmico melhora a resistência à corrosão através da globalização da fase lamelar k_{III}.

De acordo com o estudo de Olszewski (2008), neste tipo de corrosão preferencial é notória a perda na concentração de alumínio na liga na região atacada. Meigh (2008) explica que essa dissolução se dá da seguinte maneira: o Al, sendo o elemento preferencialmente removido do metal vai para a solução em forma de íons, os quais são conduzidos ao catodo, os íons de cobre, por sua vez, se redepositam então na região da fase anódica corroída, mas a nova camada de cobre depositada é porosa e não se torna eficaz o suficiente para diminuir a taxa de corrosão. Este processo de dissolução chamado desaluminificação desencadeia ainda a redução da resistência mecânica e à corrosão do material (OLSZEWSKI, 2008; TANABE, 1964).

Além de a fase β ' ser anódica em relação as demais, um outro fenômeno também pode ocorrer nesta liga. Estudos têm provado que alguns constituintes podem mudar sua polaridade com o passar do tempo. A fase α , por exemplo, é inicialmente anódica em relação à k_{III}, portanto, consumida preferencialmente, porém sob uma baixa taxa de corrosão. Conforme o teor de Hidrogênio aumenta, o pH do eletrólito cai e as polaridades são invertidas, levando a k_{III} a ser corroída preferencialmente (RICHARDSON, 2016).

Além disso, a corrosão preferencial é um mecanismo observado principalmente em fundidos, onde os grãos são maiores, não refinados e há maior susceptibilidade de segregação (RICHARDSON, 2016).

CHEN et al. (2007) provaram através de ensaios do tipo "salt spray" que a resistência à corrosão de tais ligas pode ser classificada da pior para a melhor na seguinte ordem de tratamento térmico aplicado: envelhecimento, têmpera, normalização e recozimento. Caracterizações metalúrgicas mostraram que durante o envelhecimento há a formação dos precipitados k; na têmpera a fase β transforma-se completamente em β '; a normalização permite a transformação de β em β ', α e fases k; enquanto que o recozimento provoca a transformação de β ' em α + fases k. 2.1.4.2. Formação da Camada Protetora em Serviços com Água Salgada

Em ambientes aerados ricos em cloretos, a corrosão de ligas de cobre se dá pela seguinte reação anódica (WHARTON E STOKES, 2007):

 $Cu + 2Cl^{-} \rightarrow CuCl_{2}^{-} + e^{-}$

E a reação catódica, da seguinte maneira (Wharton e Stokes, 2007).:

 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

O Óxido Cuproso pode ser formado de diversas maneiras em ambientes que contêm Cl⁻. A Extensão da formação do Cu₂O depende basicamente da concentração dos íons de Cl⁻ e do pH, sendo que pH mais elevados favorecem a formação deste óxido. Depois da formação das primeiras camadas de proteção, o Cu₂O é formado pelo seguinte processo de dissolução (Wharton e Stokes, 2007):

$$2CuCl_2 + 2OH \rightarrow Cu_2O + H_2O + 4Cl^2$$

Conforme o tempo de imersão aumenta, o Cu₂O é ainda mais oxidado para formar hidróxidos de cloreto de cobre, como mostrado na reação abaixo (SABBAGHZADEH et al., 2014):

$$Cu_2O + Cl^- + 2H_2O \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl + H^+ + 2e^-$$

Porém, ambientes com alta concentração de íons de cloreto podem afetar a estabilidade do filme protetor Cu₂O, tendendo a formar CuCl₂⁻ preferencialmente. Desta forma, filmes gerados em ambientes ricos em cloretos podem permitir processos eletroquímicos, como a redução de O₂ e a dissolução anódica do cobre, tornando tais filmes menos eficientes que os formados em ambientes com ausência de Cl⁻. As camadas de óxido formadas nestas condições podem ser mais susceptíveis a defeitos, aumentando as chances de corrosão localizada (Wharton e Stokes, 2007).

A resistência à corrosão de ligas de Al- Bronze é atribuída também à formação de um filme de óxido de alumínio., que em água salgada se regenera rapidamente quando danificado.

Esta camada protetora se dá pelas seguintes reações (WHARTON E STOKES, 2007; QIN, ZHENBO et al., 2018):

 $Al + 4Cl^{-} \rightarrow AlCl_{4}^{-} + 3e^{-}$ $AlCl_{4}^{-} + 3H_{2}O \rightarrow Al(OH)_{3} + 3H^{+} + 4Cl^{-}$ $2Al(OH)_{3} \rightarrow Al_{2}O_{3} + 3H_{2}O$

2.1.4.3. Corrosão Erosão

NAB é uma das ligas de cobre mais resistente à corrosão-erosão causada por altas velocidades dos fluidos. Tal resistência é dada pelas camadas de óxido protetoras que se formam na superfície do material, as quais se mostram bem aderentes e tenazes (SCHÜSSLER e EXNER, 1993). Porém há um limite para esta velocidade. O NAB é susceptível à perda da camada protetora quando exposto a uma velocidade de fluido igual ou acima de 4,3 m/s em serviço de água salgada, causando corrosão localizada na região desprotegida (WHARTON et al., 2005).

Contudo, Francis (2016) informa que excessivas dosagens de cloro podem agravar problemas de erosão-corrosão em ligas de cobre. Para aplicações com NAB, o sugerido é que a concentração de cloro residual não ultrapasse a média de 0,5 mg/L, podendo alcançar limites de 1 mg/L esporadicamente.

2.1.4.4. Bioincrustração

Segundo Richardson (2016), a disponibilidade de íons de Cobre na superfície do material oferece boa resistência à biocolonização, evitando a aderência e crescimento de organismos marinhos.

Porém, de acordo Videla (2005) e Wharton et al (2005), algumas ligas de cobre, mesmo com suas propriedades antiincrustrantes, podem ser colonizadas por bactérias se expostas à água do mar por longos períodos. Segundo ele, após vários meses de exposição, bactérias podem ser encontradas entre as camadas de óxido, o que acaba por prejudicar a aderência das camadas passivas. A Bioincrustração também tem por consequência a formação de células de aeração diferencial.

2.1.4.5. Corrosão por Pites

Este tipo de fenômeno pode ocorrer devido a uma condição de aeração diferencial causada por danos no filme ou defeitos internos provenientes dos processos de fabricação, como

inclusões de óxido, escória, porosidade, etc. Caso haja possibilidade de colisões de partículas menos nobres no sistema, isto também pode causar danos localizados no filme protetor, sendo um ponto preferencial para a formação de pites (RICHARDSON, 2016).

Porém, de forma geral, ligas de NAB apresentam boa resistência à corrosão por pites, principalmente as forjadas (RICHARDSON, 2016).

Proteção catódica é uma alternativa quando pretende-se reduzir o risco de corrosão nessas ligas, no entanto o material perde a propriedade de proteção anti-bioincrustração, por isso deve ser bem avaliada (RICHARDSON, 2016).

2.1.4.6. Corrosão por Frestas

De acordo com Richardson (2016), ligas de NAB serão susceptíveis se não protegidas catodicamente ou se não conectadas a materiais menos nobres.

Por outro lado, de acordo com Wharton e Stokes (2007), condições de fresta podem estabelecer um alto risco de corrosão seletiva ao longo da estrutura lamelar resultante da transformação eutetóide (α + k_{III}). Eles explicam que a corrosão por frestas em ligas de cobre se dá geralmente nas áreas adjacentes às frestas porque a região com maior concentração de íons de Cobre acaba atuando como catodo em relação às demais regiões com íons mais dispersos. Contudo, para as ligas de NAB, este tipo de corrosão tende a ocorrer dentro da região de fresta e ocorre sob a forma de corrosão seletiva, onde inicialmente a fase rica em cobre α é atacada, por ser anódica em relação a k_{III}. No decorrer do processo corrosivo, quando o eletrólito passa a possuir características mais ácidas, há uma inversão de polaridade e a fase k_{III} passa a ser então atacada preferencialmente. É importante ressaltar que as amostras usadas nos testes desenvolvidos por Wharton e Stokes tinham sido recozidas a 675 °C, portanto a fases β ' não era esperada em suas microestruturas.

As taxas de corrosão por frestas das ligas de NAB em água do mar sem tratamento podem variar de 0,7 a 1 mm/ ano, comparadas a apenas 0,25 mm/ ano para aço inoxidável do tipo UNS S30400 (MEIGH, 2008).

2.1.4.7. Corrosão Galvânica

Quando um metal é imerso em um líquido condutor, como água do mar, ele adota um potencial de eletrodo que geralmente é medido em relação a um eletrodo de referência, como o eletrodo de calomelano saturado (SCE), conforme mostrado na Figura 2.4. Quando dois metais com potenciais diferentes são conectados, uma corrente flui para equalizar os potenciais. Esta

corrente causará corrosão no metal mais eletronegativo e menos corrosão do metal mais eletropositivo. Essa corrosão é conhecida como corrosão galvânica (RICHARDSON, 2016).

O NAB tem um potencial próximo ao de outras ligas de Cobre, desta forma, quando conectados ao Ferro, alumínio ou zinco, age como catodo e estimula a corrosão, caso a razão entre as áreas catódicas e anódicas seja grande (RICHARDSON, 2016).

A Figura 2.4 ilustra a posição do NAB quanto ao potencial de oxidação em relação a algumas outras ligas muito importantes.





2.1.4.8. Resistência a Sulfetos

Como visto anteriormente, a resistência à corrosão do NAB se deve principalmente à camada passiva formada através do filme de óxidos. No entanto, também é sabido que tal camada pode ser danificada por ataque induzido por Sulfetos. Além disso, a presença de sulfetos impede a formação de óxidos hidratados de cobre e alumínio, que normalmente repassivariam a área exposta. Portanto, o uso de NAB não é recomendado em águas poluídas com sulfeto, ou sob condições em que pode haver a presença de bactérias capazes de gerar sulfetos (RICHARDSON, 2016).

2.1.4.9. Corrosão Sob Tensão

NAB apresenta boa resistência à corrosão sob tensão na presença de amônia, mas não é imune a isto. No entanto, apresenta imunidade à corrosão sob tensão em ambientes com cloretos (RICHARDSON, 2016).

2.1.5. Soldagem de ligas NAB

A soldagem de ligas de NAB não é complicada, inclusive, cordões de solda podem ser considerados como uma peça fundida em menor escala (RICHARDSON, 2016).

Richardson (2016) afirma ainda que sempre que possível, os metais de adição devem possuir composição química o mais próximo possível do metal de base.

2.2. MANGANÊS ALUMÍNIO BRONZE

Ligas de Manganês Alumínio Bronze (MAB) são compostas por fases com nomenclaturas similares às encontradas no NAB, apesar de serem diferentes no que diz respeito à composição química, morfologia e cristalografia (MEIGH, 2008).

A microestrutura do MAB fundido consiste em uma fase de solução sólida rica em cobre com uma estrutura CFC α , uma fase β ' rica em cobre com estrutura CCC baseada em Cu₃Al contendo aproximadamente duas vezes mais Alumínio que α , e as fases intermetálicas (k), sendo todas ricas em Ferro e Manganês. Estas partículas intermetálicas caem em duas categorias distintas: (a) k_I e k_{IV}, em que ambas são baseadas em γ (Fe) com um arranjo CFC e (b) k_{II} e k_{III}, que são dotadas de estrutura CCC baseadas em Fe₃Al (MEIGH, 2008).

Os precipitados intermetálicos k_I são grandes partículas em forma dendrítica com base em γ (Fe) com um arranjo CFC, normalmente apresentam de 20 a 40 μ m de diâmetro e são localizadas no centro dos grãos de α (MEIGH, 2008).

Por sua vez, os precipitados k_{II} começam a aparecer na fase β , mas são envolvidos pela fase α à medida que esta cresce com o resfriamento. Eles são menores do que k_I , tendo de 5 a 10 µm de diâmetro e também são compostos principalmente de ferro e manganês, mas com consideravelmente mais alumínio do que as partículas maiores. Elas são estruturas baseadas em um arranjo CCC formado por Fe₃Al (MEIGH, 2008).

Os intermetálicos k_{III} são partículas globulares que começam a aparecer na fronteira entre α e β e, à medida que a temperatura cai, são envolvidas pela fase α . Eles têm formato dendrítico pequeno e suas estruturas também são baseadas em um arranjo de CCC formado por Fe₃Al, como os k_{II} (MEIGH, 2008).

Por fim, os precipitados k_{IV} têm forma cubóide distribuída nos grãos de α . Sua composição é semelhante à do k_{III} , mas com pequenas diferenças no teor de Al e Fe. Eles são baseados em γ (Fe) com uma cristalografia CFC , assim como $k_{I.}$ (MEIGH, 2008).

Lorimer et. al (1986) também estabeleceu que no MAB os precipitados k_I e k_{IV} são vulneráveis à corrosão seletiva. Esses dois tipos de precipitados baseados em Fe γ são anódicos

em comparação com α , enquanto k_{II} e k_{III} , baseados em Fe₃Al, são catódicos. É interessante perceber que todas as fases k baseadas em Fe₃Al em ligas NAB atuam também como catodo.

Assim como nas ligas de NAB, a fase β ' atua como anodo em contato com α na microestrutura das ligas de MAB e, por isso, também é corroído preferencialmente (AGNANI, 2017).

A Tabela 2.4 mostra a composição típica de cada fase presente em ligas MAB, bem como a cristalografia de cada uma.

Tabela 2.4 - Cristalografia e composição química das fases presentes em ligas MAB

Fonte: MEIGH, (2008), adaptada pelo autor

A Figura 2.5 mostra a microestrutura do UNS C95700, uma liga de MAB cuja composição química é a seguinte: 72,75% de Cu;13% de Mn; 7,2 % de Al; 2,7% de Ni; 3,4% de Fe; 0,04% de Pb; 0,8% de Si; 0,01% de Zn; 0,02% de P; 0,05% de Cr e 0,02% de S. O espectro de EDS realizado nos precipitados k_I também é apresentado na mesma imagem.



Figura 2.5 – Microestrutura verificada por MO da liga MAB UNS95700 e EDS dos precipitados k_I Fonte: RAHNI, (2017)

2.3. SISTEMA DE ÁGUA DE INJEÇÃO

Água de injeção é uma das técnicas aplicadas para a recuperação melhorada de petróleo (EOR – Enhanced Oil Recovery). Basicamente a sua função consiste na introdução de água nos reservatórios com o objetivo de aumentar a pressão de recuperação do óleo ou apenas mantê-la estável. Porém, antes de ser injetada, esta água capturada do mar precisa ser tratada para remoção do sulfato e oxigênio. O sulfato é retirado a partir de membranas de nano filtração e esta etapa precisa ser feita para que se evite incrustação do reservatório preenchido com tal fluido. O oxigênio, por sua vez, é retirado através da torre de desaeração, que é um vaso de pressão vertical onde a água salgada entra por cima e na parte de baixo há um compartimento de ar conectado à uma bomba a vácuo. Este processo precisa ser feito porque o alto teor de oxigênio na água causaria corrosão nas tubulações. A Figura 2.6 mostra um fluxograma deste sistema (PORTAL PETRÓLEO E ENERGIA, 2012).



Figura 2.6 - Esquema de um sistema típico de Injeção de água em uma FPSO Fonte: PORTAL PETRÓLEO E ENERGIA (2012)

Considerando a água a ser injetada como sendo produto da captação do mar, a remoção do O₂ deveria garantir a não ocorrência de corrosão em materiais ferrosos neste sistema, no entanto o que se observa é que no decorrer da operação é difícil manter a concentração deste gás tão baixa quanto a estabelecida pelo projeto. Por isso, em muitos casos, opta-se pela utilização de ligas resistentes à corrosão para esta aplicação.

Em alguns casos, o fluxo da água é utilizado para circular por resfriadores da planta antes de ser injetado a fim de se aproveitar esta energia para troca térmica.

3 METODOLOGIA DA PESQUISA

3.1. MATERIAIS

As amostras analisadas são um trecho de uma válvula lug borboleta tri-excêntrica de 10" construída em NAB que apresentou corrosão. A tri-excentricidade pode ser compreendida ao observar a Figura 3.1.


Figura 3.1 - Válvulas borboletas tri-excêntricas Fonte: API 609 (2021)

Logo que a passagem da válvula foi confirmada, uma inspeção visual foi feita, a partir da qual foi identificada a corrosão na sede que tinha o aspecto mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Aspecto das falhas por corrosão Fonte: Elaboração própria

De acordo com o Fabricante, as válvulas não passaram pelo tratamento térmico de recozimento recomendado pela ASTM B 148, (2014) quando o serviço é água salgada.

Em contrapartida, os certificados de composição química e propriedades mecânicas apresentados pelo mesmo atendem as exigências da norma de fabricação.

3.2. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUIMICA

Tanto o corpo da válvula como regiões da sua sede foram submetidos a ensaios de espectrometria de emissão óptica para determinação da composição química.

Esta caracterização química foi realizada em um espectrômetro de emissão ótica da marca SpectroMaxx pertencente à empresa Tecmetal, tal como apresentado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Analisador de metais por espectrometria de emissão óptica marca SpectroMaxx da Tecmetal

Fonte: Elaboração própria

3.3. CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL

As amostras para macrografias foram preparadas e atacadas para observação a olho nu, enquanto as microestruturas do material da válvula foram investigadas através de microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).

As amostras foram lixadas com lixas #80, #100, #200, #320, #400 e #600, nesta ordem, sendo posteriormente polidas com pastas de diamante seguindo a seguinte ordenação de granulação: 15 μ m, 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m. O ataque foi realizado com uma solução de 5g de FeCl₃ + 10mL HCl + 30mL H₂O + 50mL de glicerina.

A caracterização por microscopia óptica foi realizada em microscópio de marca Zeiss e modelo Axioskop 50 e pelo Olympus SZ61, ambos da empresa Tecmetal.

Para as caracterizações metalúrgicas realizadas em MEV, o microscópio da marca Tescan, modelo Vega 3 pertencente ao laboratório de metalurgia da COPPE – UFRJ foi o equipamento utilizado. A Figura 3.4 ilustra um aparelho semelhante ao empregado nas análises. As análises químicas pontuais feitas por EDS também foram realizadas a partir deste microscópio.



Figura 3.4 - Microscópio Tescan, modelo Vega 3 similar ao usado nas análises Fonte: The Hong Kong Polytechnic University (2019)

3.4. ENSAIO ELETROQUÍMICO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA

Este teste visa basicamente demonstrar a resistência de uma liga à corrosão localizada. Os ensaios foram executados no LABMETT da UFF, o qual possui o potenciostato Autolab® Type III, que é um dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula. Ao realizar este controle, o potenciostato atua como um catalisador ou inibidor de reações eletroquímicas, ou seja, com um equipamento destes é possível controlar, através do potencial elétrico, estas reações. Acoplado ao potenciostato tinha-se também um computador com o software *General Purpose Electrochemical System* (GPES). Este ensaio foi conduzido de acordo com as recomendações da ASTM G61, (2009).

A célula eletroquímica empregada consiste do eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um fio de platina como contra-eletrodo e o eletrólito que trata-se de uma solução 3,5% NaCl à temperatura ambiente, como mostra o esquema na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Célula eletroquímica utilizada para o levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo. Fonte: NETO et al. (2004)

Os eletrodos de trabalho (ETs) foram preparados com amostras da junta soldada encontrada entre o corpo e o anel da sede da válvula, bem como do próprio corpo da válvula. Eles foram presos a um fio de cobre para contato elétrico e embutidos em resina epóxi. Posteriormente, as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante (6 e 3 μ m). Após a imersão da amostra na célula eletroquímica, foi necessário estabilizar o sistema por uma hora até que ele atingisse o valor do potencial de circuito aberto (PCA). Logo, a varredura iniciouse um pouco abaixo deste potencial com uma taxa de 1mV_{ECS}/s. O potencial foi revertido ao ser atingida a densidade de corrente de aproximadamente 10mA/ cm².

3.5. ENSAIOS DE TRAÇÃO

O corpo de prova para ensaio de tração foi retirado da região do corpo da válvula e foi usinado a fim de atingir dimensões próximas às recomendadas pela ASTM A370, (2014) para padrões circulares (12,5 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento da seção reduzida). Na Figura 3.6 observa-se uma foto do mesmo:



Figura 3.6 – Corpo de prova para ensaio de Tração Fonte: Elaboração própria

Tal ensaio foi executado na máquina universal da marca EMIC, linha DL pertencente à empresa Tecmetal.

3.6. ENSAIOS DE IMPACTO

A tenacidade ao impacto sob temperatura ambiente foi avaliada a partir de três corpos de prova retirados do corpo da válvula. Os corpos de prova Charpy foram usinados com entalhe em V e até que fossem atingidas as dimensões de 55 x 10 x 10 mm, conforme estabelecidas na norma ASTM E-23, (2018). A Figura 3.7 mostra uma foto destes CPs. Vale ressaltar que as superfícies de fratura resultantes do ensaio foram posteriormente observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Figura 3.7 – Corpos de prova para ensaio de impacto tipo Charpy Fonte: Elaboração própria

A máquina utilizada para os testes foi fabricada pela empresa Alemã Losenhausenwerk e pertence à empresa Tecmetal. A mesma é apresentada na figura Figura 3.8.



Figura 3.8 - Máquina para ensaio Charpy da empresa Tecmetal Fonte: Elaboração própria

3.7. ENSAIOS DE DUREZA

Foram levantadas medidas de dureza Brinell aplicando-se carga de 62,5 kgf com esfera de 2,5 mm de diâmetro nas regiões do corpo e sede da válvula. O durômetro no qual essas medições foram realizadas é da marca Heckert.

3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O Método Rietveld foi aplicado para este estudo, o qual é um recurso para refinamento de estruturas cristalinas baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado, sendo estes ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Este método permite também a análise quantitativa de fases (KNIESS et al, 2010).

A análise de difração de raios X foi realizada em difratômetro de raios X Seifert modelo 3000 com radiação CoK α (comprimento de onda: 1,7890 Å) usando 30 kV e 30 mA. O tamanho do passo foi de 0,02°, tempo de 1s e intervalo angular de 45° - 105°. A identificação de fase e o método de refinamento Rietveld foram feitos com o software Panalytial HighScore Plus® usando o Crystallography Open Database (COD) e o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4 **RESULTADOS**

4.1. ENSAIO VISUAL

A Figura 4.1 abaixo identifica as faces da válvula.



Figura 4.1 – Identificação das faces da válvula estudada Fonte: Elaboração própria

A foto mostrada na Figura 4.2 identifica o sentido de fluxo do fluido na válvula. A partir dela é possível notar que o lado B ficava posicionado na parte de cima da mesma quando instalada, já que ela ficava numa linha vertical. Os lados em relação à sua face foram identificados na Figura 4.3.



Figura 4.2 – Identificação do sentido de fluxo na válvula Fonte: Elaboração própria



Figura 4.3 – Identificação dos lados da válvula em que o primeiro sofreu processo corrosivo mais acentuado

Fonte: Elaboração própria

Após mais um ano e oito meses em serviço depois que as fotos mostradas no item 3.1 foram tiradas, o dano por corrosão se mostrou ainda mais severo na válvula. Como ilustra a Figura 4.4.



Figura 4.4 – Dano por corrosão no Lado 1 Fonte: Elaboração própria

4.2. CARACTERIZAÇÃO MACROGRÁFICA



Duas regiões da sede da válvula foram analisadas macrogaficamente. A Figura 4.5 indica as regiões cortadas para esta análise:

Figura 4.5 - Indicação das regiões para análise macrográfica Fonte: Elaboração própria

Depois de polimento e ataque químico, notou-se que ao invés de um corpo maciço incorporando a sede, ao longo da circunferência interna da válvula havia um anel de vedação unido ao corpo por dois cordões de solda, como evidencia a Figura 4.6.



Figura 4.6 - Macroestrutura evidenciando cordões de solda ao longo da sede da válvula. a) Macros lado 1 e 2. b) Seção transversal da Macro do Lado 1 mostrando danos por corrosão e defeitos de soldagem

Fonte: Elaboração própria

4.3. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUIMICA

Tendo em vista que o processo de fabricação da válvula não consistiu apenas em fundição, mas também na soldagem de um segundo material na região de selagem, todos estes pontos (corpo, vedação e solda) foram analisados no que concerne às suas composições químicas. Os resultados obtidos foram conforme resumido pela Tabela 4.1.

Região	Cu	Ni	Fe	AI	Mn	Si	Pb	Zn	Р	Sb	С
Vedação	79,5	4,96	3,81	8,59	1,71	0,23	0,18	0,59	0,03	0,08	0,07
Corpo	81,8	4,73	4,02	7,96	1,25	0,03	0,04	0,05	0,01	0,07	0,07
Solda	77,6	3,89	2,51	6,37	8,67	0,54	0,06	0,13	0,02	0,07	0,07

Tabela 4.1 – Composição química (peso %) dada por análise de Espectroscopia de Emissão Óptica

Fonte: Elaboração própria

Quanto ao corpo e ao anel, é possível perceber que existem alguns pequenos desvios comparando-os ao que é estabelecido pela norma ASTM B148, (2014). Os teores de Mn, Si e Pb do anel excederam os limites máximos. No corpo, os teores de Cu e Pb também são maiores que o limiar definido e o Al apresentou um teor abaixo do determinado.

Além disso, a análise de composição química da região soldada mostra que o metal de enchimento utilizado não corresponde a uma liga de NAB, uma vez que o percentual de Mn se mostrou elevadíssimo. Como as ligas de NAB são caracterizadas por possuírem até 1,5% Mn em sua composição, a liga encontrada pode ser melhor descrita como Manganês alumínio Bronze, a qual pode conter até 14% deste elemento (RICHARDSON, 2016).

Meigh (2008) afirma que mesmo as ligas que contém baixos teores de Mn são mais susceptíveis a corrosão por fresta. Segundo este autor, isto se deve ao fato de o Manganês estabilizar a fase β , retardando a decomposição eutetóide em α + k. Por isso, ele ainda recomenda que em ligas de NAB o teor deste elemento não deve exceder 2%. A Figura 4.7 mostra a relação entre a perda de espessura localizada devido a corrosão por fresta e o percentual de Mn na liga.





Por outro lado, o mesmo autor também afirma que caso o Manganês seja o principal elemento de liga (em torno de 8 a 15%), como é o caso das ligas MAB, o efeito é contrário e a liga acaba ganhando resistência à corrosão.

Meigh (2008) também informa que ligas de alto teor de Mn têm uma queda na ductilidade caso o percentual de Ni exceda 2%, como é o caso da região de solda estudada.

4.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.4.1. Corpo da Válvula

A Figura 4.8 mostra imagens obtidas por microscopia ótica (MO) das microestruturas presentes no corpo da válvula. As regiões mais claras revelam a matriz em solução sólida de α (CFC) e as regiões mais escurecidas mostram as fases intermetálicas k_{II}, k_{III} e k_{IV}.



Figura 4.8 - Microestrutura do corpo da válvula observada por MO Fonte: Elaboração própria

A Figura 4.9 mostra também a microestrutura encontrada no corpo da válvula, mas dessa vez observada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV). Na Figura 4.9 (b) é possível observar alguns precipitados k_{III} na forma globular. Segundo Jahanafrooz (1983), alguns deles ganham esta morfologia durante o resfriamento, por volta de 800 °C quando β começa a se decompor em α + k_{III}. Depois disso, a maioria se desenvolve na forma lamelar. Ainda nesta figura, é possível observar a ausência dos precipitados ricos em Fe, k_I, isto porque eles são esperados apenas em ligas que contenham um teor de Fe acima de 5% (JAHANAFROOZ, 1983). Além disso, o fato de a fase β ' não ter sido detectada a partir das análises de MO e MEV na região do corpo sugere que o tratamento térmico a 675°C recomendado pela ASTM B148, (2014) foi aplicado a este trecho da válvula.

Na Figura 4.9 (b) também é possível notar que alguns dos pequenos precipitados de k_{IV} foram corroídos formando micro pites.



Figura 4.9 - Microestrutura do corpo da válvula observada por MEV Fonte: Elaboração própria

4.4.2. Anel

Embora a composição química do material do anel seja semelhante à do corpo, a microestrutura é bastante diferente, conforme mostrado na Figura 4.10. Neste caso, a fase β ' é observada, o que é uma evidência de que o tratamento térmico a 675 ° C não foi aplicado nesta peça.



Figura 4.10 - Microestrutura do anel soldado à válvula observada por MO Fonte: Elaboração própria

A Figura 4.11 mostra imagens capturadas a partir do MEV da região do anel. A partir dela é possível perceber pequenos precipitados dispersos dentro de β '. De acordo com Meigh (2008), estas partículas são compostas por NiAl e formadas entre as temperaturas de 660 °C e 415 °C durante o resfriamento depois da transformação eutetóide ($\beta \rightarrow \alpha + k_{III}$). Elas também podem ser os finos precipitados globulares mencionados por Culpan e Rose (1978) designados como k_V por estes autores.



(a) (b) Figura 4.11 - Microestrutura do anel soldado à válvula observada por MEV Fonte: Elaboração própria

4.4.3. Solda

Como apresentado na Tabela 4.1, a composição química do material de enchimento usado para soldar os anéis se distinguiu em muito das demais áreas analisadas. A análise feita por espectrometria de emissão ótica identificou que o teor de Mn era superior a 7,2%. Posteriormente, em uma análise feita por EDS, o percentual de 8,67% de Mn foi confirmado para esta região. Desta forma, a liga do metal de solda não pode ser tratada como NAB e sim como MAB.

A microestrutura da solda se mostrou muito mais refinada que as apresentadas pelo corpo e anel, como é possível perceber a partir da Figura 4.12. Segundo Rahni et al. (2017), este refinamento se deve aos elementos de liga presentes no metal de adição. A matriz α aparece nesta região com morfologia Widmanstatten, o que indica que uma baixa energia de soldagem foi aplicada no processo de fabricação (AGNANI, 2017). Além disso, como o Mn favorece a

estabilização de β , quanto maior o seu teor na liga, maior a proporção desta fase em relação a α na microestrutura final (RAHNI et al., 2017).



Figura 4.12 – Microestrutura da região do cordão de solda observada por MO Fonte: Elaboração própria

Ainda no cordão de solda, mas observando através do MEV, a Figura 4.13 evidencia pequenos precipitados em α e β '. Rahni et al. (2017) também encontrou pequenas partículas similares a essas em β ' estudando microestruturas soldadas onde metais de adição com alto teor de manganês foram usados.



Figura 4.13 - Microestrutura da região do cordão de solda observada por MEV Fonte: Elaboração própria

4.4.4. Desaluminificação

Nas amostras analisadas, algumas manchas foram observadas na superfície do metal de solda. A Figura 4.14 mostra uma interface entre uma área manchada e não manchada. A partir desta imagem, é possível perceber que o processo corrosivo ocorre preferencialmente na fase β ' na área manchada, que apresenta uma coloração escura nas micrografias, mas quando o Al se dissolve torna-se avermelhado (cor típica das ligas de cobre).



Figura 4.14 – Manchas no metal de solda mostrando o mecanismo de desaluminificação Fonte: Elaboração própria

A mesma região pode ser observada através da Figura 4.15 capturada pelo MEV.



Figura 4.15 – Interface entre a região onde β' foi corroída e não corroída no metal de solda (MAB) observada por MEV

Fonte: Elaboração própria

Punburi et al. (2018) relataram que nas ligas MAB a fase β ' é preferencialmente consumida devido aos seus maiores teores de Al e Mn e baixo Cu em comparação com a fase α . Assim, micro - células galvânicas são formadas ao longo dos limites α / β '.

Manchas semelhantes às mostradas na região de solda também foram encontradas no anel, onde a liga usada foi o NAB. A micrografia da Figura 4.16 evidencia a semelhança do processo corrosivo entre as duas ligas.



Figura 4.16 – Mecanismo de desaluminificação na região do anel (NAB) observada por MO Fonte: Elaboração própria

Qin (2018) afirma que as diferenças na química e na cristalografia de cada fase são a causa da disparidade de nobreza entre elas nas ligas NAB. Como a composição química de α e β ' são muito semelhantes neste material, subentende-se que a principal causa para as micro células galvânicas reside na diferença cristalográfica entre estas fases. Este estudo também defende que quanto maior o teor de Al do microconstituinte, maior a resistência à corrosão devido à formação da camada protetora de Al₂O₃, que é mais estável que o filme de Cu₂O. Esta seria a razão pela qual β ' e α são corroídos preferencialmente em vez dos precipitados k.

4.5. ENSAIO ELETROQUÍMICO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA

A curva de polarização da liga de Níquel Inconel 625 foi comparada com as curvas das regiões da válvula aqui estudada a fim de determinar a susceptibilidade de corrosão galvânica da mesma quando em contato com esta liga mais nobre. De acordo com Richardson (2016), o Inconel 625 tem um potencial de corrosão cerca de 250 mV mais alto que ligas NAB em água salgada a uma temperatura de 10 °C.

Depois de cerca de uma hora estabilizando, o potencial de circuito aberto foi verificado para cada material analisado e os resultados foram os seguintes: $-0,193 V_{ECS}$ para a liga 625, $-0,311 V_{ECS}$ para o corpo da válvula em NAB e $-0,270 V_{ECS}$ para o metal de solda em MAB.

Os resultados dos potenciais de circuito aberto deixam clara a influência da corrosão galvânica no processo de perda de massa da válvula. Richardson (2016) afirma que apenas 50mV de diferença de potencial entre dois metais imersos em um eletrólito pode ser suficiente para causar um dano, a depender de outros fatores como a razão de área entre o catodo e o anodo. Como uma diferença de 118 mV foi encontrada entre o Inconel 625 e o NAB e 77 mV entre o Inconel 625 e o MAB, um processo corrosivo já deveria ser esperado.

A Figura 4.17 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização da liga de Niquel Inconel 625 e do corpo da válvula (NAB), a qual apresentou comportamento típico de dissolução anódica.



Figura 4.17 – Curva de Polarização comparando o Inconel 625 e o corpo da válvula (NAB) Fonte: Elaboração própria

A curva de polarização do NAB se assemelha bastante à do latão imerso em solução de 1% de H₂SO₄ apresentada por Esmailzadeh et al. (2018) e reproduzida pela Figura 4.18. Em seu trabalho ele explica que a pequena histerese positiva ocorre devido à corrosão seletiva que geralmente ocorre neste material, chamada de dezincificação.



Figura 4.18 - Polarização potenciodinâmica cíclica de uma liga de Latão em solução de 1% de H₂SO₄

Fonte: ESMAILZADEH et al. (2018), adaptada pelo autor

Por outro lado, o autor também explica que quando não há histerese na curva de polarização, ou seja, quando a varredura reversa coincide com a curva de ativação, isto sugere que corrosão localizada não ocorre neste tipo de material. Ou seja, isto pode ser um sinal de que o material é mais sujeito à corrosão generalizada (ESMAILZADEH et al., 2018).

Analogamente, a Figura 4.19 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização da liga de Niquel Inconel 625 e do metal de solda (MAB), o qual apresentou uma pequena faixa de passivação com corrente de passivação da ordem de 10^{-5} A / cm² e potencial de ruptura igual a 0,120V_{ECS}.



Figura 4.19 – Curva de Polarização comparando o Inconel 625 e o metal de solda (MAB) Fonte: Elaboração própria

Analisando ainda a curva de polarização do metal de solda (MAB), é possível extrair dela o potencial de proteção, que é o potencial no qual a curva de densidade de corrente anódica intercepta a curva da polarização reversa. No ensaio realizado neste trabalho o valor para o potencial de proteção encontrado foi de -0.114 V_{ECS}. A partir deste potencial entende-se que o não há mais o crescimento de pites. Desta forma, a magnitude de corrosão localizada pode ser medida pela diferença entre o potencial de pite e o de proteção (ESMAILZADEH et al., 2018). No MAB esta quantidade de corrosão localizada é definida abaixo:

 $E_{CL} = E_{PIT} - E_{REP} = (0,120V_{ECS}) - (-0,114V_{ECS}) = 0,234V_{ECS}$ Equação 4.1

Onde:

 E_{CL} = Quantidade de Corrosão Localizada (V) E_{PIT} = Potencial no qual ocorre a ruptura do filme passivo (V). E_{REP} = Potencial de Repassivação ou de Proteção

Também é possível afirmar que quanto maior esta diferença entre $E_{PIT e}$ o E_{REP} , menor será a resistência à corrosão localizada do material. Por outro lado, nesta faixa de potenciais entre o $E_{PIT e}$ o E_{REP} apenas pites já formados previamente crescem, ou seja, nenhum novo pite se nucleia (ESMAILZADEH et al., 2018).

A partir deste potencial de repassivação também pode-se calcular a resistência à corrosão localizada do material, que se dá basicamente pela diferença entre o Potencial de repassivação e o de circuito aberto. Veja o cálculo abaixo para o MAB:

 $R_{PITE} = E_{REP} - PCA = (-0,114V_{ECS}) - (-0,270V_{ECS}) = 0,156V_{ECS}$ Equação 4.2

Onde:

 $R_{PITE} = Resistência à corrosão por pites (V);$

PCA = Potencial de Circuito Aberto (V);

Nesta faixa de potencial entre o PCA e o E_{REP} pode-se dizer que o filme passivo é estável e que, portanto, o material não é susceptível a nenhum tipo de corrosão localizada, como pites, corrosão por frestas ou trincas (ESMAILZADEH et al., 2018).

Em alguns estudos o valor numérico para a resistência à corrosão por pites é dado pela diferença entre o potencial de circuito aberto (PCA) e o potencial de ruptura do filme passivador (E_{PIT}). Assim, a resistência à corrosão por pites do MAB também pode ser calculada da seguinte maneira (ESMAILZADEH et al., 2018):

$$R_{PITE} = |PCA - E_{PIT}| = |(-0,270 V_{ECS}) - (0,120V_{ECS})| = 0,390V_{ECS}$$
 Equação 4.3

Na curva de polarização do Inconel 625, mostrada tanto na Figura 4.17 quanto na Figura 4.19, observa-se que na varredura reversa as densidades de corrente foram menores para os mesmos potenciais que na curva de polarização anódica. Isso significa que o grau de passivação na superfície do metal é maior em potenciais mais nobres. Este fenômeno é conhecido como histerese negativa (ESMAILZADEH et al., 2018).

Em todas as curvas observadas (Inconel, NAB e MAB), o potencial de transição anódico para catódico se deu acima do PCA, isso indica que o potencial da área corroída se tornou mais nobre que o da não corroída, os levando a agir como catodo e, portanto, paralisando a corrosão por pites. Caso este potencial de transição se desse em um valor inferior ao PCA a corrosão por pites se agravaria (ESMAILZADEH et al., 2018).

Após o teste de polarização, os corpos de prova do metal de solda e do corpo da válvula foram observados por MEV. O metal de solda apresentou muitos pites de pouca profundidade, como mostra a Figura 4.20, enquanto o corpo da válvula apresentou pites de tamanhos variados evidenciados pela Figura 4.21. Além disso, a análise EDS realizada na janela exposta ao teste de polarização mostrou que o processo de corrosão foi caracterizado por forte dissolução de alguns elementos de liga, não só do Alumínio, mas também do Níquel e do Ferro, como mostra o espectro do EDS na Figura 4.22. O MAB também se mostrou muito suscetível à dissolução de elementos de liga nos testes de polarização perdendo também um alto percentual de Mn para a solução, conforme mostra a Figura 4.23.



Figura 4.20 – Imagens do MEV da área corroída mostrando pites de pouca profundidade depois dos ensaios de polarização no metal de solda (MAB)

Fonte: Elaboração própria



Figura 4.21 - Imagens do MEV da área corroída mostrando pites de diferentes tamanhos e morfologias depois dos ensaios de polarização no corpo da válvula (NAB)

Fonte: Elaboração própria



Figura 4.22 – Espectro do EDS e quantificação dos elementos de liga na área corroída do NAB depois do ensaio de polarização.

Fonte: Elaboração própria



Figura 4.23 - Espectro do EDS e quantificação dos elementos de liga na área corroída do MAB depois do ensaio de polarização.

Fonte: Elaboração própria

4.6. ENSAIO DE TRAÇÃO

A curva de engenharia (tensão nominal versus deformação nominal) foi extraída a partir do ensaio de tração de uma amostra do corpo da válvula. Por sua vez, a curva de tensão verdadeira versus deformação verdadeira foi gerada a partir das equações e 4.4 e 4.5. As duas curvas são apresentadas pela Figura 4.24.



Onde:

σ_N: Tensão Nominal;

 ϵ_N : Deformação nominal;

σ: Tensão Verdadeira;

ε: Deformação Verdadeira;



Figura 4.24 – Curvas Tensão de Engenharia x Deformação de engenharia (a) e Tensão Verdadeira x Deformação verdadeira (b) extraídas a partir do ensaio de tração realizado em amostra do corpo da válvula

Fonte: Elaboração própria

A partir da curva de engenharia obteve-se as propriedades mecânicas expostas na

Tabela 4.2. Todas as propriedades atenderam aos valores mínimos estabelecidos pela ASTM B148 (2014), UNS C95800. Esta curva também mostra que o NAB tratado termicamente tem uma alta razão $\sigma_{Máx}$ / σ_e -0,2% equivalente a 2,5, o que indica uma alta capacidade de sofrer trabalho a frio.

Limite de Escoamento - σ _e - 0.2% (MPa)	Limite de Resistência -σ _{Máx} (MPa)	Alongamento (%)
248	639	28.6

Tabela 4.2 – Propriedades Mecânicas obtidas do ensaio de Tração

Fonte: Elaboração própria

Apesar da alta capacidade de sofrer trabalho a frio indicada acima, o material não apresentou empescoçamento no ensaio de tração e, mesmo com o alongamento total relativamente alto (28,6%), a fratura ocorreu no plano normal à tensão, sem deformação plástica macroscópica, como mostrado pela Figura 4.26 Desta forma, o NAB investigado pode ser considerado frágil.



Figura 4.25 – Corpo de Prova depois do ensaio de tração deixando evidente a falta de empescoçamento e a ruptura no plano normal à tensão

Fonte: Elaboração própria

Equação 4.7

Por outro lado, a superfície de fratura observada ao MEV revelou a presença de *dimples* de tamanho pequeno e uniforme, conforme mostrado na Figura 4.26. É interessante notar que os *dimples* foram formados sem estrangulamento.





(a) (b) Figura 4.26 – Superfície de Fratura do corpo de prova que passou por ensaio de Tração Fonte: Elaboração própria

A partir dos valores de Tensão e Deformação verdadeiros as equações de Hallomon e Ludwik foram usadas para determinação do grau de encruamento do NAB.

$\sigma = K \epsilon^n$	Equação 4.6

Onde:

 $\sigma = \sigma_0 + K\epsilon^n$

K: coeficiente que quantifica o nível de resistência mecânica do material;

n: expoente que define o grau de encruamento do material;

 σ_0 : Limite de proporcionalidade, onde a deformação plástica se inicia;

A Tabela 4.3 exibe os resultados para as duas equações:

Modelo	σ ₀ (MPa)	к	n
Hollomon	-	1236	0,308
Ludwik	241	1301	0,571

Como os valores de n costumam variar entre 0,1 e 0,5 nos metais, pode-se dizer que os valores encontrados neste trabalho são razoavelmente altos e confirmam o alta capacidade do material de sofrer trabalho a frio.

4.7. ENSAIO DE IMPACTO

A Tabela 4.4 apresenta os valores de energia medidos no ensaio Charpy dos três corpos de prova retirados do corpo da válvula.

Tabela 4.4 –	Resultados	obtidos do	ensaio d	le Charpy	realizado	à tem	peratura	ambiente
		0.000000000000						

Corpo de Prova	Corpo de Prova	Corpo de Prova	Média
1	2	3	
26 J	27 J	27 J	27 J

Fonte: Elaboração própria

Macroscopicamente, as fraturas dos corpos de prova se mostraram frágeis, com expansão lateral de apenas 0.2 mm.

A superfície de fratura foi investigada no MEV e as imagens extraídas desta análise estão evidenciadas nas Figura 4.27 (a e b). Elas mostram que a superfície da fratura é caracterizada por *dimples* de diferentes tamanhos, o que coincide com o trabalho de Chen et. al. (2007), o qual apresentou fractografia semelhante para amostras de NAB que passaram pelo tratamento térmico de recozimento. As regiões circuladas mostram alguns micro *dimples*.



(a)



(b)

Figura 4.27 - Superfície de Fratura dos corpos de prova de Charpy com regiões de micro *dimples* circuladas.

Fonte: Elaboração própria

Os *dimples* maiores foram nucleados em inclusões não metálicas, as quais foram identificadas como Sulfeto de Manganês (MnS) através das análises de EDS apresentada pela Figura 4.28.





Clivagem e fratura intergranular são os mecanismos mais comuns de fratura frágil em materiais metálicos. Contudo, a clivagem não é esperada em um metal com 83,7% de α , como é o caso do NAB, uma vez que esse mecanismo é muito raro em estruturas CFC. Por sua vez, as micro trincas mostradas pela Figura 4.27 (a) não podem ser consideradas intergranulares.

Desta forma, tanto as fraturas observadas nos ensaios de tração quanto as provenientes do ensaio de Charpy foram macroscopicamente frágeis (planas, sem estrangulamento e expansão lateral), mas na imagem de MEV, revelaram predominância de *dimples*.

Em algumas ligas o processo de fragilização pode estar associado à diminuição do tamanho dos *dimples*, como apresentado por Hilders e Santana (1988), onde a tenacidade à fratura de um AISI 304 era proporcional à raiz quadrada da média de tamanho dos *dimples*. Ou seja, no presente trabalho, as regiões de micro *dimples* podem ser um indicativo de fragilidade.

4.8. ENSAIO DE DUREZA

A Figura 4.29 mostra os pontos onde as durezas foram medidas e a Tabela 4.5 apresenta seus respectivos valores. A partir dos resultados obtidos, é possível notar que há um

aumento de dureza nas regiões do metal de solda e do anel, o que pode ser explicado pela presença da fase β ' nestas regiões. (CHEN et. al., 2007). Além disso, a solda contou com a contribuição de mais elementos de liga e de refinamento de grão.



Figura 4.29 – Pontos onde as medidas de dureza foram realizadas Fonte: Elaboração própria

Ponto	Dureza (HB)	Ponto	Dureza (HB)
1	164	9	218
2	164	10	159
3	174	11	218
4	159	12	197
5	159	13	197
6	169	14	204
7	159	15	204
8	150	16	204

Tabela 4.5 – Dureza Brinell (carga de 62,5 kg)

Fonte: Elaboração própria

O trabalho de Rahni et al. (2017) corrobora com os resultados aqui encontrados. Nele uma liga de MAB foi soldada com diversas combinações de consumíveis, dentre eles, o ERCuNiAl e o ERCuMnNiAl. Lá, os perfis de dureza na seção transversal levantados mostram que a amostra soldada com consumível rico em Mn apresentam os mais altos valores de dureza.

Por outro lado, a ZTA mostrou resultados de dureza inferiores ao do próprio corpo, isto pode estar associado ao aumento dos grãos nesta região. A Figura 4.30 mostra micrografias da região do corpo e da ZTA evidenciando a diferença de granulometria.



(a)

(b)

Figura 4.30 - Diferença de tamanhos de grãos entre ZTA (a) e corpo da válvula (b) Fonte: Elaboração própria

O difractograma de raios X realizado no corpo da válvula é mostrado na Figura 4.31. Os picos da fase CFC α foram facilmente identificados. Os demais picos coincidem com as reflexões das fases secundárias NiAl e Fe₃Al, ambas com estrutura CCC. Ding et al. (2016) e Shen et al. (2018) mostraram resultados de Difração de Raio X semelhantes em seus trabalhos, os quais analisaram amostras de NAB fabricadas pelo método de Manufatura Aditiva por deposição à arco elétrico.



Figura 4.31 -Difractograma de Raio X mostrando fases α, Fe₃Al e NiAl Fonte: Elaboração própria

A modelagem com o software Panalytial HighScore Plus® foi usada para quantificar as fases de NiAl e Fe₃Al. O software ajusta um difractograma baseado no método de Rietveld e quantifica as fases consideradas. A Tabela 4.6 mostra os resultados desta análise e a aplicabilidade do coeficiente de adequação (χ 2). O ajuste é considerado perfeito quando este coeficiente é 1.

Tabela 4.6 – Quantificação de fases pelo método Rietveld (percentuais volumétricos)

α	Fe3Al (kII and kIV)	NiAl (km)	χ^2	
83.7	7.4	8.8	3.64	

Fonte: Elaboração própria

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho no qual foi estudado o processo de fabricação, microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão da Liga NAB aplicada na construção de uma válvula borboleta que falhou por corrosão durante operação em um sistema de água salgada de uma FPSO permite concluir que:

- Um anel de NAB foi soldado ao corpo da válvula usando uma liga de MAB como metal de adição, a qual não é recomendada para esta aplicação tendo em vista a diferença de composição química com relação ao metal de base.
- A solda empregada no processo de fabricação foi de baixíssima qualidade, apresentando muitos defeitos como poros e falta de penetração.
- As metalografias das regiões do anel e do metal de solda revelaram a presença de fases β', que são anódicas em relação às demais presente em ambas microestruturas, o que favorece um acelerado processo corrosivo preferencial tanto das ligas de NAB quantos das ligas de MAB.
- A ausência de fases β' na microestrutura do corpo da válvula sugere que o tratamento térmico à 675°C recomendado pela ASTM B148, (2014) para esta liga foi empregado durante seu processo de fabricação.
- O contato entre as ligas ricas em cobre (NAB e MAB) e o Inconel 625 presente no anel de selagem da válvula gerou um processo corrosivo galvânico que acelerou a perda de massa por corrosão seletiva nas ligas menos nobres. O potencial de circuito aberto foi verificado para cada liga e obteve-se uma diferença de 118 mV entre o Inconel 625 e o NAB e 77 mV entre o Inconel 625 e o MAB, o que indica que um processo corrosivo já deveria ser esperado.
- A composição química do NAB do anel e do corpo não atende aos requisitos estabelecidos pela ASTM B148 UNS 95800. Os teores de Mn, Si e Pb do anel excederam os limites máximos. No corpo, os teores de Cu e Pb também são maiores que o limiar definido e o Al apresentou um teor abaixo do determinado.
- A curva de polarização do NAB mostrou que este material é mais susceptível à corrosão generalizada que à localizada. Por sua vez, o MAB evidenciou uma pequena faixa de passivação com corrente da ordem de 10⁻⁵A / cm² e potencial de pite igual a 0,120V_{ECS.}

- O EDS realizado após os ensaios de polarização revelou que o processo corrosivo tanto no NAB como no MAB se caracteriza pela dissolução de alguns elementos da liga, como o Alumínio, Níquel, Manganês e Ferro.
- O ensaio de tração revelou que as propriedades mecânicas do NAB do corpo da válvula atendem aos requisitos estabelecidos pela ASTM B148, (2014). O mesmo ensaio também evidenciou que esta liga possui uma alta capacidade de sofrer trabalho a frio, apesar de o corpo de prova romper no plano normal à tensão e sem empescoçamento, o que são normalmente evidências macroscópicas de uma fratura frágil. Posterior investigação no MEV mostrou a presença de pequenos *dimples*.
- Analogamente ao ensaio de tração, os corpos de prova de NAB apresentaram características macroscópicas de fratura frágil no ensaio de Charpy, com discreta expansão lateral, apesar de também apresentarem *dimples* quando observados com o MEV. Desta forma, a fragilização da liga pode estar associada a *dimples* de tamanhos muito pequenos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNANI, Milan. Wire and Arc Additive Manufacturing of Manganese Aluminium Bronze: Microstructure control for corrosion resistance. Netherlands, 2017. Mater of Science Thesis – Department of Materials Science and Engineering – Delfty University of Technology, 2017.

API 609. Butterfly Valves: double-flanged, lug and wafer-type, and butt-welding ends. API Standards, 2021.

ASTM A370. Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products, ASTM standards. Philadelphia, PA: ASTM, 2014.

ASTM B148-14. Standard Specification for Aluminum-Bronze Sand Castings, ASTM International, West Conshocken, PA, 2014.

ASTM E23. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, ASTM standards. Philadelphia, PA: ASTM, 2018.

ASTM E3-11. Standard test methods for Sample grounding and Polishing, 2004.

ASTM E407. Standard practice for microetching metals and alloys, 2007.

ASTM G61-86. Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys, ASTM standards. Philadelphia, PA: ASTM, 2009.

ATEYA, Badr G.; ASHOUR, Elsayed A.; SAYED, Sayed M. Corrosion of α -al bronze in saline water. Journal of the Electrochemical Society, Cairo, v. 141, n. 1, p. 71, 1994.

AULT, J. P. Erosion corrosion of nickel aluminum bronze in flowing seawater. NACE International, Houston, TX (United States), 1995.

BOHM, J.; LINHARDT, P.; STROBL, S.; HAUBNER, R.; BIEZMA, M. V. Microstructure of a heat treated nickel-aluminum bronze and its corrosion behavior in simulated fresh and sea water. Materials Performance and Characterization, [S. l.], v. 5, n. 5, p. 689-700, 11 ago. 2016. DOI: <u>10.1520/MPC20160029</u>.

BREZINA, P. Heat treatment of complex aluminium bronzes. International Metals Reviews, v. 27, n. 1, p. 77-120, 1982. DOI: <u>https://doi.org/10.1179/imr.1982.27.1.77</u>.

CHEN, Rui-Ping; LIANG, Ze-qin; ZHANG, Wei-wen; ZHANG, Da-Tong; LUO, Zong-qiang, LI, Yuan-yuan. Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-aluminum bronze. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 17, n. 6, p. 1254-1258, 2007. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60258-1</u>.

CULPAN, E. A.; ROSE, G. Microstructural characterization of cast nickel aluminium bronze. Journal of Materials Science, v. 13, n. 8, p. 1647-1657, 1978. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/BF00548728</u>.

DHARMENDRA, C; AMIR, H.; BABAK, S. A. Microstructural evolution and mechanical behavior of nickel aluminum bronze Cu-9Al-4Fe-4Ni-1Mn fabricated through wire-arc additive manufacturing. Additive Manufacturing, v. 30, p. 100872, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100872.

DING, Donghong; PAN, Zengxi; DUIN, Stephen Van; LI, Huijun. Fabricating superior NiAl bronze components through wire arc additive manufacturing. Materials, v. 9, n. 8, p. 652, 2016. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma9080652</u>.

ESMAILZADEH, Samaneh; ALIOFKHAZRAEI, Mahmood; SARLAK, Hossein. Interpretation of cyclic potentiodynamic polarization test results for study of corrosion behavior of metals: a review. Protection of metals and physical chemistry of surfaces, v. 54, n. 5, p. 976-989, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S207020511805026X</u>.

FRANCIS, Roger. Copper Alloys in Seawater: Avoidance of Corrosion. Copper Development Association, 2016.

HASAN, F; JAHANAFROOZ, A; LORIMER, G. W.; RIDLEY, N. The morphology, crystallography, and chemistry of phases in as-cast nickel-aluminum bronze. Metallurgical Transactions A, v. 13, n. 8, p. 1337-1345, 1982. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/BF02642870</u>.

HILDERS, O. A.; SANTANA, M. G. Toughness and fractography of austenitic type 304 stainless steel with sensitization treatments at 973 K. Metallography, v. 21, n. 2, p. 151-164, 1988. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0026-0800(88)90013-4</u>.

ISO 21457. Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries—Materials Selection and Corrosion Control for Oil and Gas Production Systems. 2010.

JAHANAFROOZ, A.; HASAN, F.; LORIMER, G. W.; RIDLEY, N. Microstructural development in complex nickel-aluminum bronzes. Metallurgical Transactions A, v. 14, n. 10, p. 1951-1956, 1983. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/BF02662362</u>.

KNIESS, C. T.; PRATES, P. B.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N.C; DE LIMA, J. C. Refinamento de estruturas cristalinas através do método de rietveld. CEP, v. 88040, p. 970, 2010.

LORIMER, G. W; HASAN, F. IQBAL, J.; RIDLEY, N. Observation of microstructure and corrosion behaviour of some aluminium bronzes. British Corrosion Journal, v. 21, n. 4, p. 244-248, 1986. DOI: <u>https://doi.org/10.1179/000705986798272046</u>.

MEIGH, Harry. Cast and wrought aluminium bronzes: properties, processes and structure. CRC Press, 2008.

NETO, Alcides de Oliveira Wanderley; VALE, Túlio Ytérbio Fernandes; DE CASTRO, Tereza Neuma. Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos. 2004.

OLSZEWSKI, Albert M. Dealloying of a nickel–aluminum bronze impeller. Journal of failure analysis and prevention, v. 8, n. 6, p. 505-508, 2008. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11668-008-9181-2</u>.

PORTAL PETRÓLEO E ENERGIA,2012. Água de Injeção – Membranas de Nanofiltração removem sulfato da água do mar para melhorar extração em plataformas offshore. Disponível

em: < https://www.petroleoenergia.com.br/agua-de-injecao-membranas-de-nanofiltracaoremovem-sulfato-da-agua-do-mar-para-melhorar-extracao-em-plataformas-offshore/2/> Acesso em: 07 mar 2020.

PUNBURI, P.; TAREELAP. N; SRISUKHUMBOWORNCHAI, N; YORDSRI, V. Dealloying corrosion in the heat-affected zone in Mn-Al bronze weld. Materials Chemistry and Physics, v. 212, p. 471-478, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.065</u>.

QIN, Zhenbo; ZHANG, Qi; LUO, Qin; WU, Zhong; SHEN, Bin; LIU, Lei; HU, Wenbin. Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickelaluminum bronze. Corrosion Science, v. 139, p. 255-266, 2018. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.043</u>.

RAHNI, Mirzadeh; BEIDOKHTI, B; HADDAD-SABZEVAR, M. Effect of filler metal on microstructure and mechanical properties of manganese–aluminum bronze repair welds. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 27, n. 3, p. 507-513, 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60057-8.

RICHARDSON, Ivan. Guide to nickel aluminum bronze for engineers. Copper Development Association, 2016.

SABBAGHZADEH, Behnam et al. Corrosion evaluation of multi-pass welded nickelaluminum bronze alloy in 3.5% sodium chloride solution: A restorative application of gas tungsten arc welding process. Materials & Design, v. 58, p. 346-356, 2014. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.019</u>.

SCHÜSSLER, A.; EXNER, H. E. The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater—I. Protective layer formation and the passivation mechanism. Corrosion science, v. 34, n. 11, p. 1793-1802, 1993. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90017-B</u>.

SHEN, Chen et al. The influence of post-production heat treatment on the multi-directional properties of nickel-aluminum bronze alloy fabricated using wire-arc additive manufacturing process. Additive Manufacturing, v. 23, p. 411-421, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.008.

SILVA TELLES, Pedro Carlos. Tubulações industriais: Materiais, projeto e montagem. Livros Técnicos e Científicos (LTC) Editora SA 10^a ed., 2003.

SONG, Q. N. et al. Characterization of the corrosion product films formed on the as-cast and friction-stir processed Ni-Al bronze in a 3.5 wt% NaCl solution. Corrosion, v. 71, n. 5, p. 606-614, 2015. DOI: <u>https://doi.org/10.5006/1391</u>.

SONG, Q. N. et al. Studies of the nobility of phases using scanning Kelvin probe microscopy and its relationship to corrosion behaviour of Ni–Al bronze in chloride media. Corrosion science, v. 92, p. 95-103, 2015. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.039</u>.

TANABE, Zen-ichi. Effect of metal composition and heat treatment on de-aluminification of Cu - Al alloys. Corrosion Science, v. 4, n. 1-4, p. 413-423, 1964. DOI: https://doi.org/10.1016/0010-938X(64)90042-3.
THE HONG KONG POLYTECHNIC UNIVERSITY (China). Scanning Electron Microscope (Tescan VEGA3). Hong Kong, 15 set. 2019. Disponível em: https://www.polyu.edu.hk/umf/facility/mrc/82-scanning-electron-microscope-tescan-vega3/. Acesso em: 12 out. 2020.

VIDELA, Héctor A.; HERRERA, Liz K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. International microbiology, v. 8, n. 3, p. 169, 2005.

WHARTON, J. A.; BARIK, R.C.; KEAR, G.; WOOD, R. J. K.; STOKES, K. R. WALSH, F. C. The corrosion of nickel–aluminium bronze in seawater. Corrosion science, v. 47, n. 12, p. 3336-3367, 2005. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.053</u>.

WHARTON, J. A.; STOKES, K. R. The influence of nickel–aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion. Electrochimica Acta, v. 53, n. 5, p. 2463-2473, 2008. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.047</u>.