

CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO SELETIVA DE LIGAS CUPRONÍQUEL 90-10 (Cu10Ni) COM ADIÇÕES DE FERRO E ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO 0,01M NaCl¹

Rodrigo César Nascimento Liberto²

Rodrigo Magnabosco³

Neusa Alonso-Falleiros⁴

Resumo

O presente trabalho tem o objetivo de caracterizar o processo de corrosão seletiva do níquel (desniquelação) da liga cuproníquel 90-10 (Cu10Ni), com adições de ferro e alumínio, em solução aquosa 0,01M NaCl. As ligas Cu10Ni, Cu10Ni-1Al, Cu10Ni-3Al, Cu10Ni-1,3Fe e Cu10Ni-3Al-1,3Fe foram fundidas especialmente para este trabalho. Os ensaios de polarização foram realizados sob superfície polida com início após 5 minutos de imersão, 300 mV abaixo do potencial de corrosão. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s, e término quando atingida a densidade de corrente de 10^{-3} A/cm². Após os ensaios de polarização as amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, para posteriormente serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Nas regiões atacadas também foram realizadas análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) pontuais e em linha. Os resultados mostraram que todas as ligas apresentaram um potencial de quebra de passividade, que caracteriza o início do processo de corrosão seletiva. As ligas mais resistentes ao início deste processo foram justamente as que se apresentaram mais atacadas e com as maiores perdas de níquel no centro das regiões atacadas. No entanto, ensaios de polarização levados até densidades de corrente da ordem de 10^{-1} A/cm², mostraram que o processo não evolui, pois estas regiões são recobertas por produtos ricos em cobre que impedem a evolução do processo de corrosão seletiva.

Palavras-chave: Ligas cuproníquel; Corrosão seletiva; Ensaios eletroquímicos.

¹ Apresentado no 60º Congresso Internacional Anual da ABM – 25 a 28 de julho de 2005 – Belo Horizonte

² Engenheiro Mecânico – Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela EPUSP, rodrigo.liberto@poli.usp.br.

³ Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrimagn@fei.edu.br.

⁴ Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, neusa.alonso@poli.usp.br.

1 INTRODUÇÃO

O cobre e suas ligas são caracterizados por apresentarem resistência mecânica moderada associada à alta ductilidade. Entre as ligas de cobre encontram-se materiais adequados a diversas aplicações, onde se necessita de resistência mecânica aliada a propriedades físicas especiais, como alta condutibilidade térmica e elétrica, ou propriedades físico-químicas, como alta resistência à corrosão.^[1,2]

Devido a essas excelentes propriedades, aliadas a boa conformabilidade, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão microbiológica (*biofouling*), as ligas de cobre apresentam uma longa história de utilização em trocadores de calor e condensadores em sistemas de resfriamento, que utilizam tanto água doce quanto água do mar.^[3] Entre as ligas de cobre, as que apresentam a melhor resistência à corrosão, de uma forma geral, são chamadas de cuproníquel. A resistência à corrosão destas ligas é atribuída ao efeito benéfico da adição de níquel. Dentre as ligas comercialmente importantes e mais resistentes à corrosão aquosa, a liga cuproníquel 90-10 (90%Cu-10%Ni em massa) é a mais utilizada, pois oferece boa resistência mecânica aliada a menor custo.^[1,3-8]

Apesar das boas características de resistência à corrosão, com a crescente utilização de tubos de ligas cuproníquel em sistemas de resfriamento, começaram a surgir problemas de corrosão, sobretudo corrosão localizada como pites. O processo de corrosão localizada das ligas cuproníquel tem sido relacionado com a presença de depósitos no interior dos tubos, conhecida como corrosão por depósitos. Estes depósitos são freqüentemente de origem orgânica, o que propicia a fixação e o crescimento de colônias de microorganismos. Começou-se a observar, também, alguns casos de corrosão seletiva do níquel (desniquelação), à medida que estas ligas passaram a ser utilizadas em condições mais severas, como gradientes elevados de temperatura, baixas velocidades de escoamento e na presença de depósitos.^[7] Estes problemas prejudicam o rendimento das usinas hidroelétricas e diminuem a confiabilidade de fornecimento de energia.^[9] Trabalhos recentes mostraram que o início do processo de corrosão seletiva ocorre a partir de um potencial bem definido, onde há a quebra de passividade. Estes estudos mostraram, ainda, que ensaios em 0,01M NaCl são eficientes para determinar estes potenciais para as ligas cuproníquel.^[10]

Assim, o presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de corrosão seletiva em 0,01M NaCl em ligas cuproníquel 90-10 (Cu10Ni), com e sem adição de alumínio e ferro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas Cu10Ni, Cu10Ni-1Al, Cu10Ni-3Al, Cu10Ni-1,3Fe e Cu10Ni-3Al-1,3Fe foram fundidas em um forno poço com atmosfera controlada a temperatura de 1200°C. As ligas obtidas foram analisadas por espectroscopia de emissão atômica e os resultados de composição química estão apresentados na Tabela 1. A seguir as ligas sofreram tratamento térmico de solubilização em um forno tubular *Lindberg* (com variação máxima de temperatura de $\pm 2^\circ\text{C}$), a 900°C por 3 horas, sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N₂), para evitar oxidação excessiva da superfície, seguido de resfriamento em água.

Tabela 1. Composição química (% em massa) das ligas em estudo.

Ligas	Cu	Ni	Al	Fe
Cu10Ni	89,44	10,56	---	---
Cu10Ni-1Al	87,78	11,30	0,92	---
Cu10Ni-3Al	85,53	11,29	3,18	---
Cu10Ni-1,3Fe	87,79	10,84	---	1,37
Cu10Ni-3Al-1,3Fe	84,52	11,11	3,01	1,36

Após o tratamento de solubilização os lingotes tiveram suas faces lixadas até obtenção de uma superfície isenta de óxidos e porosidades, sofrendo laminação a frio, com redução média de 87,5% da área da seção transversal dos lingotes, obtendo-se chapas de aproximadamente 2 mm de espessura, 30 mm de largura e 500 mm de comprimento. As chapas laminadas foram tratadas termicamente a 900°C por uma hora, com a mesma atmosfera e mesmo resfriamento do tratamento térmico de solubilização.^[11]

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 1.200 *mesh*, permitindo boa adesão à resina termofixa de cura a quente, com o intuito de evitar corrosão localizada na interface metal/resina. As amostras embutidas geraram corpos-de-prova com superfície de observação correspondente à seção transversal da chapa laminada. A área exposta das amostras foi de 0,42 cm². As superfícies dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram lixadas até 1.200 *mesh*, e em seguida foram polidas utilizando pasta de diamante de 6, 3 e 1 µm; foi utilizado como lubrificante durante as etapas de polimento álcool etílico hidratado.

Após o polimento os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e ar seco e quente; em seguida, foram imersos na solução. A solução 0,01M NaCl foi preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada. Os ensaios foram realizados em condições de aeração natural, e cada solução foi no máximo utilizada duas vezes, para evitar contaminações. A polarização teve início após 5 minutos de imersão, partindo 300 mV abaixo do potencial de circuito aberto (ou E_{corr}), realizando uma varredura contínua, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a de corrente anódica de 10⁻⁴ A/cm², e término no potencial de corrosão. Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura de 1 mV/s e repetidos pelo menos 5 vezes por liga. A temperatura de ensaio foi mantida a 25 ±2°C. Ao final dos ensaios os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e ar seco e quente. Com intuito de avaliar a evolução do processo de corrosão seletiva nas ligas cuproníquel foram realizados também ensaios de polarização potenciodinâmica, com término em 500 e 1.000 mV_{ECS}. Para estes ensaios foi utilizado um potenciostato PAR 273A da *Princeton Applied Research*, conectado a um microcomputador controlado pelo programa *Corrosion Measurement Software M-352* (versão 3.11) do mesmo fabricante, que realizou, controlou e coletou os resultados dos experimentos. O contra-eletródo utilizado foi o de platina e como eletródo de referência o eletródo de calomelano saturado (ECS).

Para observação das superfícies obtidas após os ensaios eletroquímicos utilizou-se microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizadas também análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para auxiliar na caracterização dos produtos de corrosão e das

superfícies obtidas após os ensaios eletroquímicos. Realizaram-se, ainda, análises de EDS em linha nas áreas atacadas para avaliar os perfis de concentração de níquel.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta uma curva de polarização típica para cada uma das ligas, mostrando comportamento à polarização potenciodinâmica cíclica. O trecho catódico pode ser explicado pela reação de oxigênio.

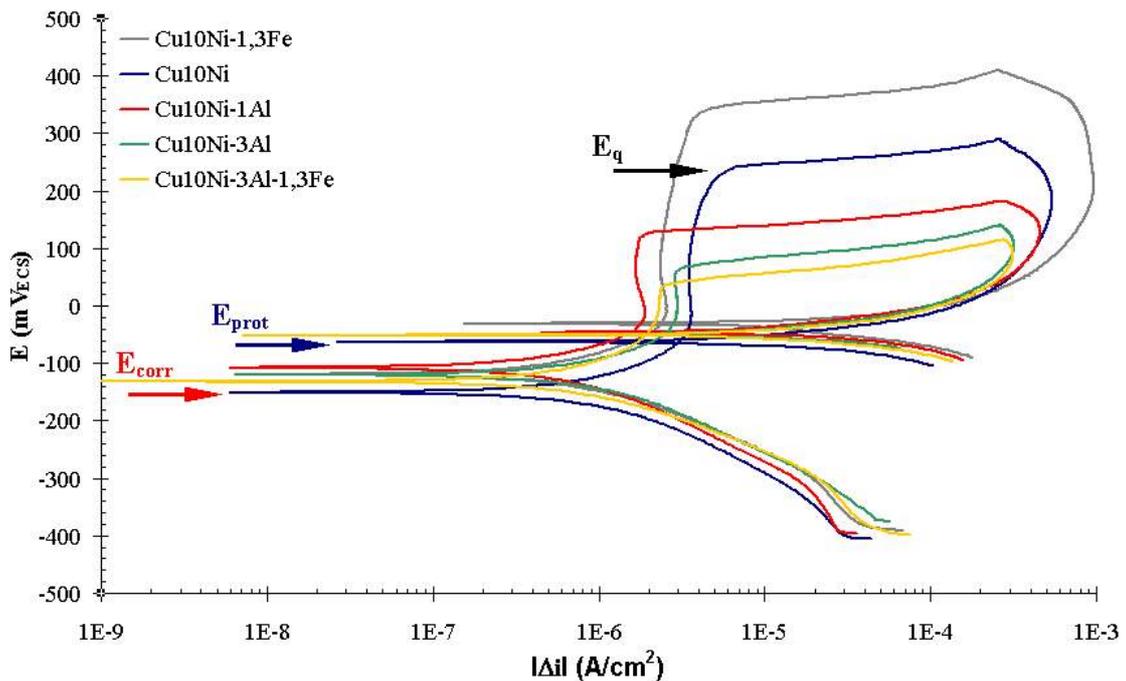


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, em solução 0,01M NaCl, para as ligas em estudo. A seta preta indica o potencial de quebra de passividade (E_q), a seta azul, o potencial de corrosão final ($E_{corr\ final}$) e a seta vermelha, o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga Cu10Ni.

No trecho anódico, primeiramente se observa um comportamento passivo, com densidades de corrente da ordem de 10^{-6} A/cm². Após o trecho passivo, as ligas apresentam um aumento brusco nos valores de densidade de corrente, caracterizando um potencial de quebra de passividade (E_q). Este potencial lembra, inicialmente, o potencial de pite que indica que um metal passivo sofre uma quebra localizada da película passiva. Este será discutido mais adiante, onde é mostrado que não se trata de um potencial de formação de pites. Nota-se que a adição de alumínio (com ou sem ferro) diminui o E_q , comparativamente à liga Cu10Ni sem adição, enquanto que a adição apenas de ferro gerou valor de E_q maior. Voltando às curvas, quando se atinge o valor de densidade de corrente de 10^{-3} A/cm², faz-se a reversão do sentido de varredura de potencial, onde um dos objetivos, quando se tem a formação de pites, é a determinação de um possível potencial de proteção.

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, os corpos-de-prova foram observados em microscópio óptico, onde se verificou que todas as ligas tiveram suas superfícies recobertas de produtos de corrosão, não sendo possível distinguir diferenças de morfologia entre eles. Por tal motivo, foram levantadas novas curvas de polarização potenciodinâmica, sem a reversão, de modo que as amostras fossem

polarizadas por menos tempo. O exame destas amostras mostrou um processo de corrosão localizada (Figura 2), mas que não gerou pite. Observou-se, ainda, que dentro dessas regiões atacadas de forma localizada, o processo de corrosão é generalizado (Figura 3).

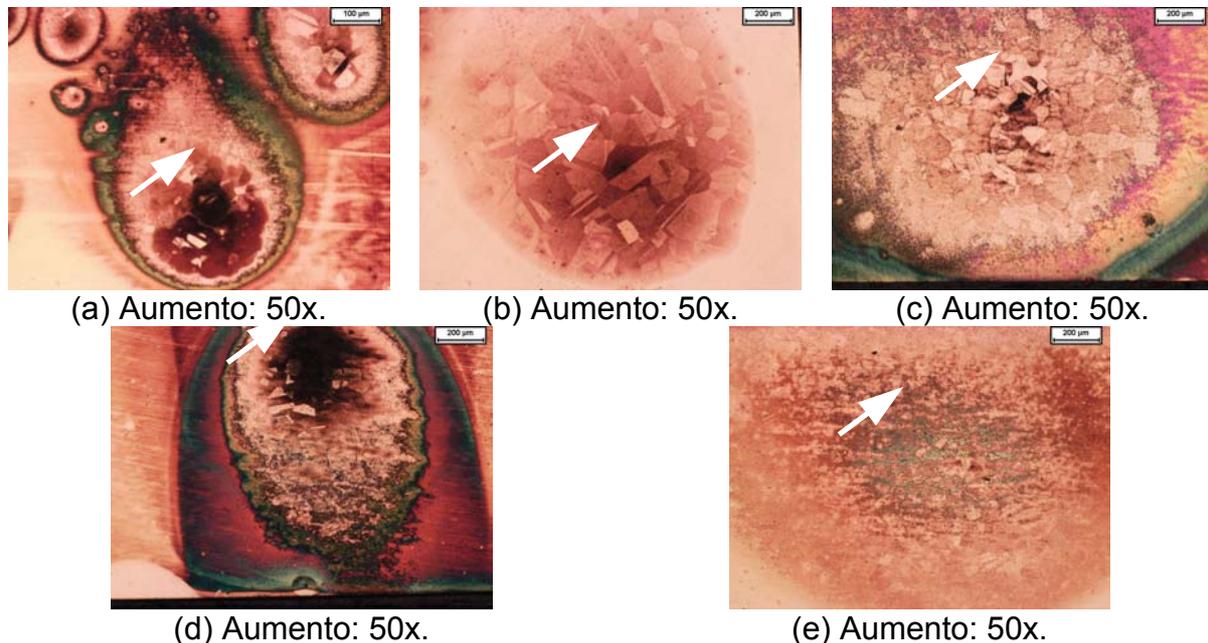


Figura 2. Aspecto das superfícies das amostras após ensaio de polarização potenciodinâmica, em solução 0,01M NaCl, com término ao ser atingido o valor de densidade de corrente de 10^{-3} A/cm². (a) Cu10Ni, (b) Cu10Ni-1Al, (c) Cu10Ni-3Al, (d) Cu10Ni-1,3Fe e (e) Cu10Ni-3Al-1,3Fe. As setas brancas indicam as regiões onde a desniquelação foi mais acentuada.

Após a análise realizada em microscópio óptico, as amostras foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), para auxiliar a caracterização das regiões corroídas mostradas na Figura 2. Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela 2, que mostra os menores teores de níquel encontrados nas regiões indicadas pelas setas brancas na Figura 2. Estas análises mostraram que dentro destas regiões atacadas ocorre um processo de corrosão seletiva do níquel, processo este que se inicia de forma localizada. Dentre as ligas em estudo, aquelas com 3% de alumínio foram as que apresentaram o processo de desniquelação menos acentuado.

Como todas as ligas ensaiadas apresentaram produtos bem definidos e valores de desniquelação mais acentuados em determinadas regiões, foram realizadas análises de EDS em linha, para avaliar o perfil de concentração da liga nas áreas atacadas. Através destas análises foi possível comprovar que o processo de corrosão seletiva do níquel apresentou-se de forma localizada em todas as ligas. Observou-se, também, que o processo de desniquelação foi mais acentuado no centro das áreas atacadas, com exceção da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe. A Figura 4 apresenta o resultado desta análise para a liga Cu10Ni.

Examinando os resultados obtidos verifica-se que o valor de E_q realmente representa o início do processo de corrosão seletiva do níquel, e este potencial quantifica a resistência das ligas em relação ao processo de nucleação da corrosão seletiva. No entanto, as ligas com maior valor de E_q apresentam também as maiores perdas de níquel.

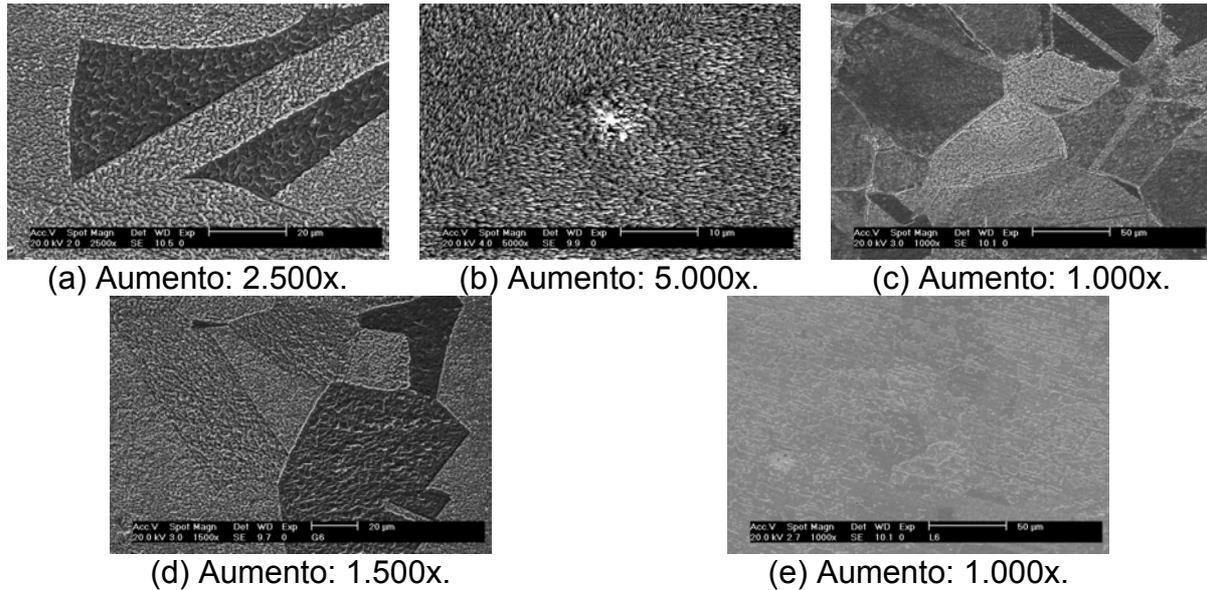


Figura 3. Imagens de elétrons secundários das regiões com menor concentração de níquel indicadas na Figura 3.2 pelas setas brancas. (a) Cu10Ni, (b) Cu10Ni-1Al, (c) Cu10Ni-3Al, (d) Cu10Ni-1,3Fe e (e) Cu10Ni-3Al-1,3Fe.

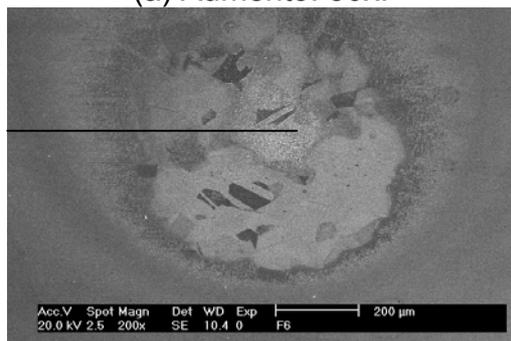
Tabela 2. Resultados das análises de EDS das regiões corroídas mostradas na Figura 2.

Ligas	Composição química (% massa)	
	Cu	Ni
Cu10Ni	93,4	6,6
Cu10Ni-1Al	93,5	6,3
Cu10Ni-3Al	90,9	8,4
Cu10Ni-1,3Fe	91,7	7,1
Cu10Ni-3Al-1,3Fe	87,7	9,8

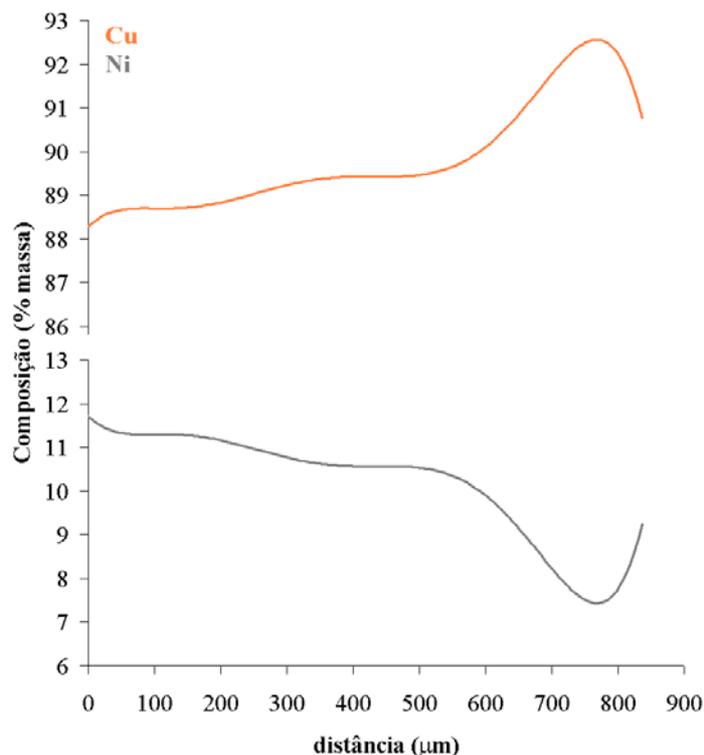
Com objetivo de examinar a evolução do processo de corrosão seletiva, e assim verificar a profundidade do ataque, foram realizados novos ensaios de polarização potenciodinâmica para a liga Cu10Ni. As amostras foram polarizadas até os valores de potencial de 500 e 1.000 mV_{ECS}. A Figura 5 apresenta a curva de polarização até 1.000 mV_{ECS}, onde se verifica que para os valores de densidade de corrente superiores a 10⁻³ A/cm², o processo de corrosão passa a ser controlado pela polarização por concentração. O mesmo comportamento foi observado para a curva de polarização potenciodinâmica até o valor de potencial de 500 mV_{ECS}.



(a) Aumento: 50x.



(b) Aumento: 200x.



(c) Gráfico da análise de EDS em linha.

Figura 4. (a) Superfície corroída observada após ensaio de polarização potenciodinâmica, em solução 0,01M NaCl, com término ao ser atingido o valor de densidade de corrente de 10^{-3} A/cm², na liga Cu10Ni. (b) Imagem de elétrons secundários da região analisada. (c) Gráfico que mostra a variação da composição de cobre e níquel (% em massa) ao longo da linha marcada em (b).

A observação da superfície para o ensaio com término em 500 mV_{ECS} mostrou que algumas regiões apresentavam-se cobertas de produtos (Figura 6). A análise de uma destas regiões mostrou ainda que estas regiões indicam o local onde ocorre o processo de corrosão seletiva. Com o intuito de verificar as alterações da composição química na superfície da amostra, foram realizadas análises de EDS. Esta análise mostrou que a superfície sem produto praticamente não sofreu alteração de composição em relação à composição inicial. No entanto, na região com produto à medida que se aproxima do local indicado pela seta preta na Figura 6.b, os teores de níquel diminuem e os teores de cloreto tornam-se significativos. Por sua vez, os resultados obtidos para curva com término em 1.000 mV_{ECS}, mostram que a superfície da amostra estava totalmente recoberta de produtos de corrosão, com exceção de pequenas áreas, onde os produtos se desprenderam (Figura 7). As análises de EDS mostraram, ainda, que estas regiões onde o produto se desprende foram as que apresentaram os maiores teores de níquel (regiões com aproximadamente 9% de níquel). As análises realizadas são consideradas semiquantitativas, pois devido às limitações do método de EDS, os valores indicam a tendência do comportamento e não devem ser considerados como valores exatos da concentração real dos elementos.

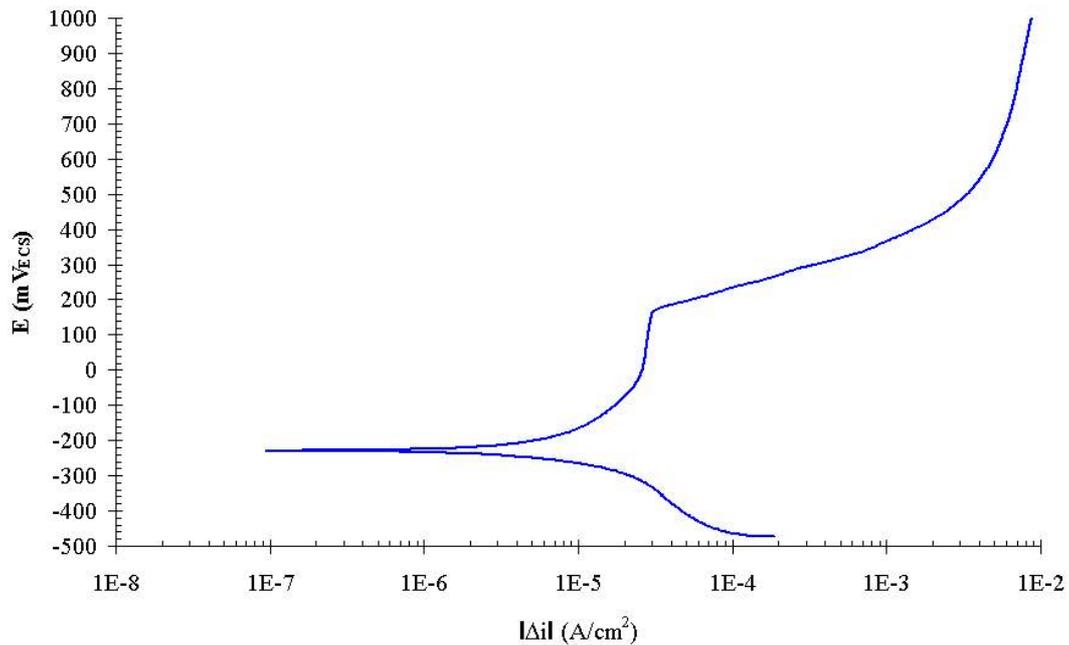


Figura 5. Curva de polarização potenciodinâmica, em solução 0,01M NaCl, para a liga Cu10Ni.

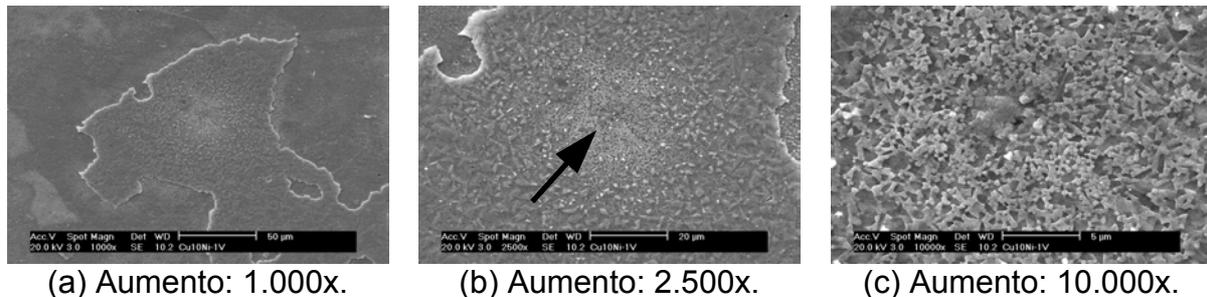


Figura 6. (a), (b) e (c) Imagens de elétrons secundários da região atacada, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da superfície corroída da liga Cu10Ni, após ensaio de polarização potenciodinâmica até o potencial de 500 mV_{ECS}, em solução 0,01M NaCl. (a) e (b) Indicam a região com produtos e (c) indica o local de início do processo de corrosão seletiva, região indicada pela seta preta em (b).

Através da análise por EDS, pode-se dizer que durante a evolução do processo ocorre a redeposição de produtos ricos em cobre, o que reforça o mecanismo de dissolução e redeposição. Em relação aos produtos redepositados na superfície da amostra, observa-se que os mesmos não apresentam um caráter protetor. Tal fato pode estar relacionado com a porosidade destes produtos, como observado nas Figuras 6 e 7. A presença destes produtos não permitiu observar a evolução do processo de corrosão seletiva na superfície da amostra. Neste momento, optou-se por cortar a amostra do ensaio de polarização potenciodinâmica com término em 500 mV_{ECS}, para observar a seção transversal das regiões onde o processo de corrosão seletiva teve início. No entanto, este exame mostrou que estas regiões não apresentam porosidade, como normalmente é observado no processo de dezincificação dos latões, o que reforça a ocorrência do mecanismo de dissolução e redeposição no fenômeno de corrosão seletiva das ligas cuproníquel. Como não foi constatada a presença de porosidade, foram realizadas análises de EDS, mostrando que o processo ocorre de forma superficial. Assim, pode-se dizer que o processo de corrosão seletiva do níquel, neste caso, não evolui por causa da redeposição dos produtos nesta região, que cria uma camada mais rica em cobre que não permite o contato da superfície atacada com o eletrólito.

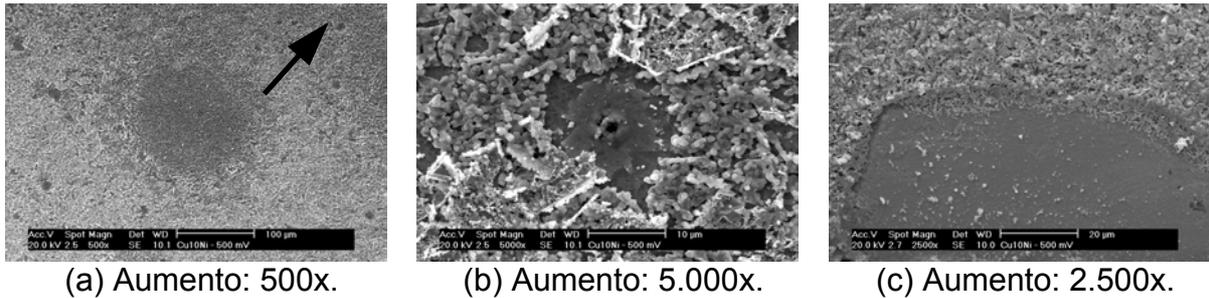


Figura 7. (a), (b) e (c) Imagens de elétrons secundários da região atacada, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da superfície corroída da liga Cu10Ni, após ensaio de polarização potenciodinâmica até o potencial de 1.000 mV_{ECS}, em solução 0,01M NaCl. (a) Indica superfície da amostra com produtos de corrosão, (b) é a região indicada pela seta preta em (a), (c) indica a região onde os produtos de corrosão se desprenderam.

4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- A quebra de passividade caracteriza um processo de corrosão seletiva onde ocorre desniquelação. Este potencial representa um parâmetro de avaliação da resistência destas ligas ao início da desniquelação.
- Observa-se que a adição de ferro (liga Cu10Ni-1,3Fe) provoca um aumento na resistência ao início da desniquelação.
- Os altos valores de E_q estão associados à elevada resistência ao início da desniquelação, no entanto, foi constatado que a magnitude do ataque da corrosão seletiva é tanto maior quanto maior é este potencial.
- O processo de corrosão seletiva do níquel se inicia de forma localizada, no entanto, não evolui por causa da redeposição dos produtos ricos em cobre, que criam uma camada que não permite o contato da superfície atacada com o eletrólito.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FEI e ao CNPq pelo suporte na realização do trabalho, a CAPES pelo suporte a esta pesquisa e a Clarice Terui Kunioshi pelo auxílio com os procedimentos de microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BRESCIANI, F.E.; GOMES, R.M. *Propriedades e uso de metais não ferrosos*. São Paulo: CEBRACO, 1977. p.140-207.
- 2 NEWTON, J.; WILSON, C.L. *Metallurgy of copper*. New York: JOHN WILEY & SONS, 1987. p.379-401, 415-418.
- 3 ROBISON, P. *Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*. 10.ed. Metals Handbook, v.2, p.217-341.
- 4 MARINE ENGINEERING. New York: The Society of Naval Architects and Marine Engineers, 1971.

- 5 SHREIR, L.L. *Corrosion*. 2.ed. London: Newnes-Butterworths, 1977. v.1. Cap. 4.2.
- 6 BUTTS, A. *Copper – The science and technology of the metal, its alloys and compounds*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1954. p.383-392.
- 7 MUSSOI, C.R.S.; SERRA, E.T.; ARAÚJO, A.A. *Corrosão seletiva nas ligas cuproníquel (90-10) empregadas em trocadores de calor de usinas hidrelétricas*. In: 6º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. Salvador-Bahia, 2002.
- 8 UHLIG, H.H. *Corrosion and Corrosion Control*. 3.ed. New York: JOHN WILEY & SONS, Cap. 19, 1985.
- 9 MUSSOI, C.R.S.; SERRA, E.T.; ARAÚJO, A.A. *Falhas em trocadores de calor em cuproníquel 90-10 causadas por corrosão sob depósito*. In: 58º Congresso Anual da ABM. Rio Janeiro, 2003.
- 10 LIBERTO, R.C.N.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Corrosão por pite e propriedades mecânicas das ligas cobre-níquel (Cu10Ni) com adição de ferro e alumínio*. In: 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. Florianópolis-Santa Catarina, 2003.
- 11 LIBERTO, R.C.N.; ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGNABOSCO, R. *Propriedades mecânicas de ligas cuproníquel 90-10 (Cu10Ni) com adição de ferro e alumínio*. In: 59º Congresso Internacional Anual da ABM. São Paulo-SP, 2004.

SELECTIVE CORROSION CHARACTERIZATION OF 90-10 CUPRONICKEL ALLOYS (Cu10Ni) WITH OF IRON AND ALUMINUM IN 0,01M NaCl SOLUTIONS¹

Rodrigo César Nascimento Liberto²
Rodrigo Magnabosco³
Neusa Alonso-Falleiros⁴

Abstract

This work evaluated the resistance to nickel selective corrosion (denickelification) of the 90-10 cupronickel alloys (Cu10Ni), with additions of iron and aluminum, through potentiodynamic polarization tests in aqueous solution of 0,01M NaCl. The Cu10Ni, Cu10Ni-1Al, Cu10Ni-3Al, Cu10Ni-1,3Fe and Cu10Ni-3Al-1,3Fe alloys had been casting and solution treated, and after that cold rolled and annealed. The polarization tests, in the solution, had been carried over polished surfaces after 5 minutes of immersion, and 300 mV below of the corrosion potential. The scan rate was the 1 mV/s, with scanning reversal at current density of approximately 10^{-3} A/cm². The corroded sample surfaces were examined by optical microscopy and scanning electron microscopy using secondary electron image (MEV). The corroded regions were analyzed by x-ray energy dispersive analysis (EDS). The results showed that all alloys presented break passivity potential, which characterizes the beginning of the selective corrosion process. The most resistant alloys to the beginning of this process were the ones which presented more intense attack, showing the highest localized losses of nickel. However, the polarization tests in current density up to 10^{-1} A/cm² showed that this process were stopped by the formation of copper rich corrosion products.

Key-words: Cupronickel alloys; Selective corrosion; Electrochemical tests.

¹ Paper presented at 60th Annual International Congress of ABM – Belo Horizonte, July 25th to 28th, 2005.

² Mechanical Engineer – Master and graduate student at Metallurgical and Materials Engineering - EPUSP.

³ Assistant Professor at Mechanical Engineering Department - FEI.

⁴ Assistant Professor at Metallurgical and Materials Department –EPUSP.