

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO NA CORROSÃO SELETIVA DE LIGAS CUPRONÍQUEL 90-10 (Cu10Ni) COM ADIÇÕES DE FERRO E ALUMÍNIO¹

Rodrigo César Nascimento Liberto²
Rodrigo Magnabosco³
Neusa Alonso-Falleiros⁴

Resumo

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar a resistência à corrosão seletiva de níquel (desniquelação) da liga cuproníquel 90-10 (Cu10Ni), com adições de ferro e alumínio, através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em soluções aquosas de 0,01M, 0,1M e 0,6M NaCl. As ligas Cu10Ni, Cu10Ni-1Al, Cu10Ni-3Al, Cu10Ni-1,3Fe e Cu10Ni-3Al-1,3Fe foram fundidas em forno poço, solubilizadas a 900°C por 3 horas, laminadas a frio com 87,5% de redução e novamente solubilizadas a 900°C por 1 hora. Os ensaios de polarização em NaCl, foram realizados sob superfície com acabamento polido (1µm). A polarização teve início após 5 minutos de imersão, 300 mV abaixo do potencial de corrosão estabelecido. Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura de 1 mV/s, com reversão de sentido quando atingida a densidade de corrente de 10⁻³ A/cm² e término no potencial de corrosão. Os resultados mostraram que todas as ligas apresentaram um potencial de quebra de passividade, nas soluções em estudo. Estes potenciais estão relacionados com início do processo de corrosão seletiva, e representam um parâmetro de avaliação da resistência destas ligas a este tipo de ataque. Nas soluções 0,01M e 0,1M NaCl, o processo de corrosão foi mais localizado, e as superfícies das ligas nestas concentrações foram mais atacadas. Os resultados mostraram, ainda, que as ligas mais resistentes ao início do processo de desniquelação são justamente as que se apresentaram mais atacadas.

Palavras-chave: Liga cuproníquel; Corrosão seletiva; Ensaios eletroquímicos; Cloreto.

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 e refrigeração, 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 sob depósitos.^[7] Sabe-se, ainda, que a adição de outros elementos de liga pode melhorar a resistência à corrosão das ligas cuproníquel, e um exemplo é adição de ferro, que proporciona excelentes resultados em relação à corrosão-erosão.^[6,8,10] Atualmente, a liga cuproníquel 90-10 comercial (UNS C70600), que apresenta em sua composição pequenas adições de ferro, é utilizada na maioria dos sistemas abertos de resfriamento que envolvem trocadores de calor ar/água, nos geradores das usinas hidrelétricas, onde a água utilizada é a própria água do reservatório, que é apenas submetida a uma filtragem antes de entrar nos trocadores de calor. No entanto, caso o sistema de resfriamento não opere adequadamente, há um aumento da temperatura do gerador, o que automaticamente conduz ao desligamento do mesmo. Em caso de perfurações dos tubos dos trocadores de calor, pode ocorrer vazamento de água no gerador, com possibilidade de acarretar um curto-circuito capaz de danificar seriamente a máquina geradora.^[11]

Assim, o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da concentração de cloreto no processo de corrosão seletiva 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% N_2), 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.^[12]

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 $0,42 \text{ cm}^2$. 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 $1 \mu\text{m}$; 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. As soluções 0,01M, 0,1M e 0,6M (3,5%) NaCl foram preparadas 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 (E_{corr}), realizando uma varredura contínua, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente anódica de 10^{-3} A/cm^2 , 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 $25 \pm 2^\circ\text{C}$. 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. Para estes ensaios foi utilizado um potenciostato PAR 273A da *Princeton Applied Reserch*, 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-eletrodo utilizado foi o de platina e como eletrodo de referência o eletrodo 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.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Para avaliar a influência da concentração de cloreto na resistência à corrosão seletiva das ligas cuproníquel em estudo, primeiramente foram conduzidos ensaios em 0,6M NaCl, que é uma solução comum devido às aplicações em água do mar. Os resultados nesta solução não indicaram diferenças significativas entre as ligas Cu10Ni, Cu10Ni-1Al e Cu10Ni-1,3Fe, aparentemente devido à elevada agressividade do eletrólito (Figura 1). Por tal motivo, optou-se por realizar novos ensaios nas soluções em concentrações menores (0,1M e 0,01M NaCl), tentando, assim, minimizar a agressividade da solução, o que poderia destacar os verdadeiros efeitos dos elementos de liga. De fato com a diminuição da concentração para 0,01M NaCl, foi possível distinguir as diferenças de resistência à corrosão, bem como a comprovação do mecanismo atuante (desniquelação), que está discutido mais adiante. A Figura 2 apresenta uma curva típica para cada uma das ligas em solução 0,01M NaCl. Observa-se, novamente, que todas as curvas apresentam um potencial de quebra de passividade (E_q). Tal fato foi observado em todas as concentrações, e a partir destes valores de E_q foi construído o gráfico apresentado na Figura 3, onde se observa primeiramente que o aumento do teor de cloreto na solução diminui os valores de E_q , e em segundo lugar, que as ligas com 3% de alumínio, em todos os casos, apresentam os potenciais mais baixos entre as ligas em estudo.

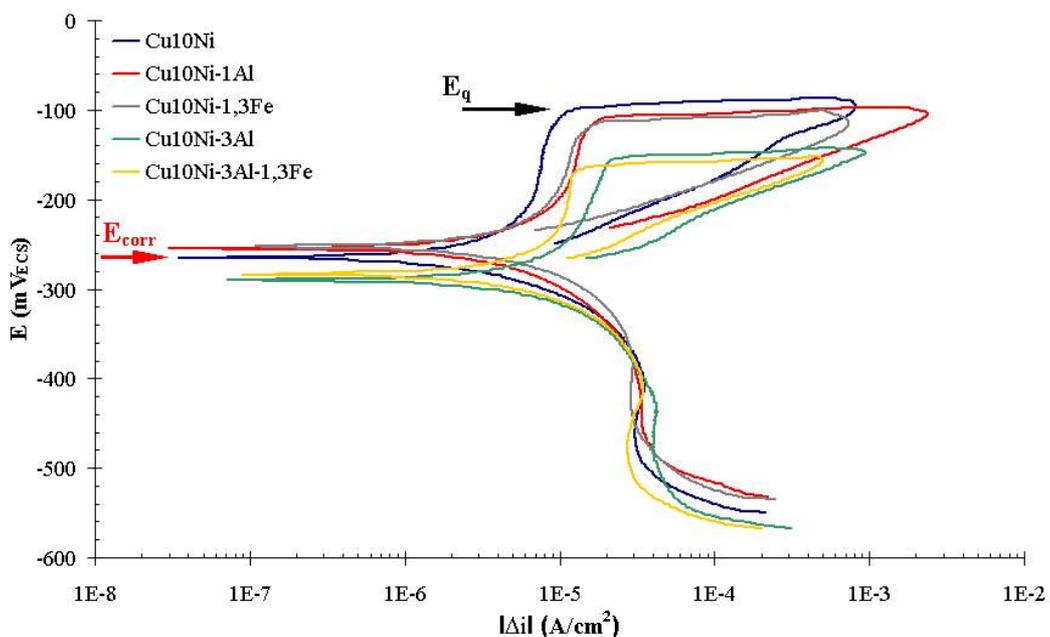


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl, para as ligas em estudo. A seta preta indica o potencial de quebra de passividade (E_q) e a seta vermelha, o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga Cu10Ni.

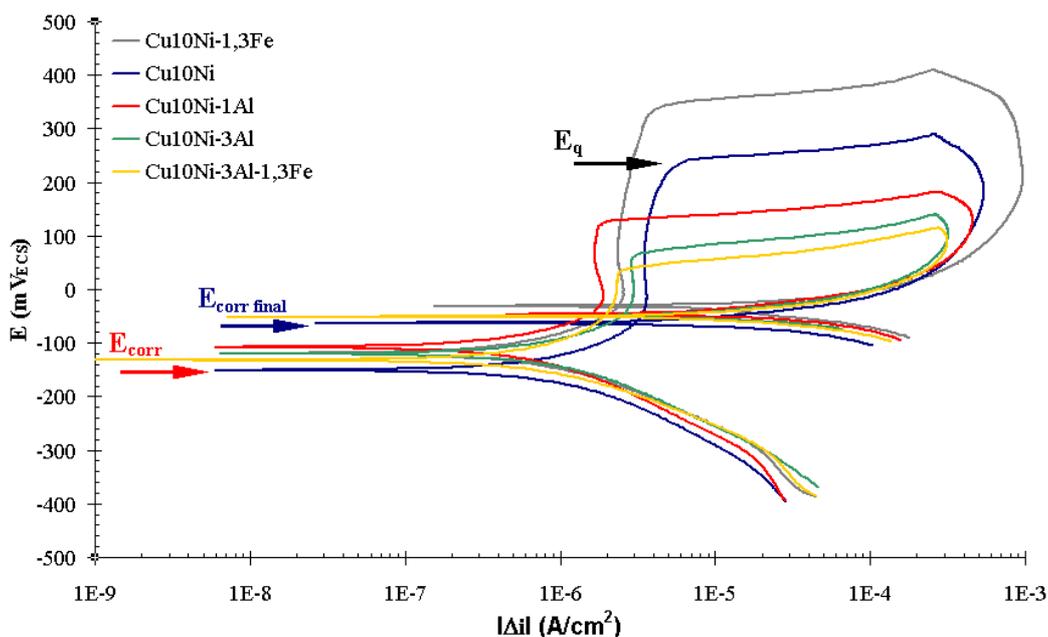


Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, em solução 0,01M NaCl, para as ligas em estudo. A seta preta indica o potencial de quebra de passividade (E_q), a seta azul, o potencial de corrosão final ($E_{corr\ final}$) e a seta vermelha, o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga Cu10Ni.

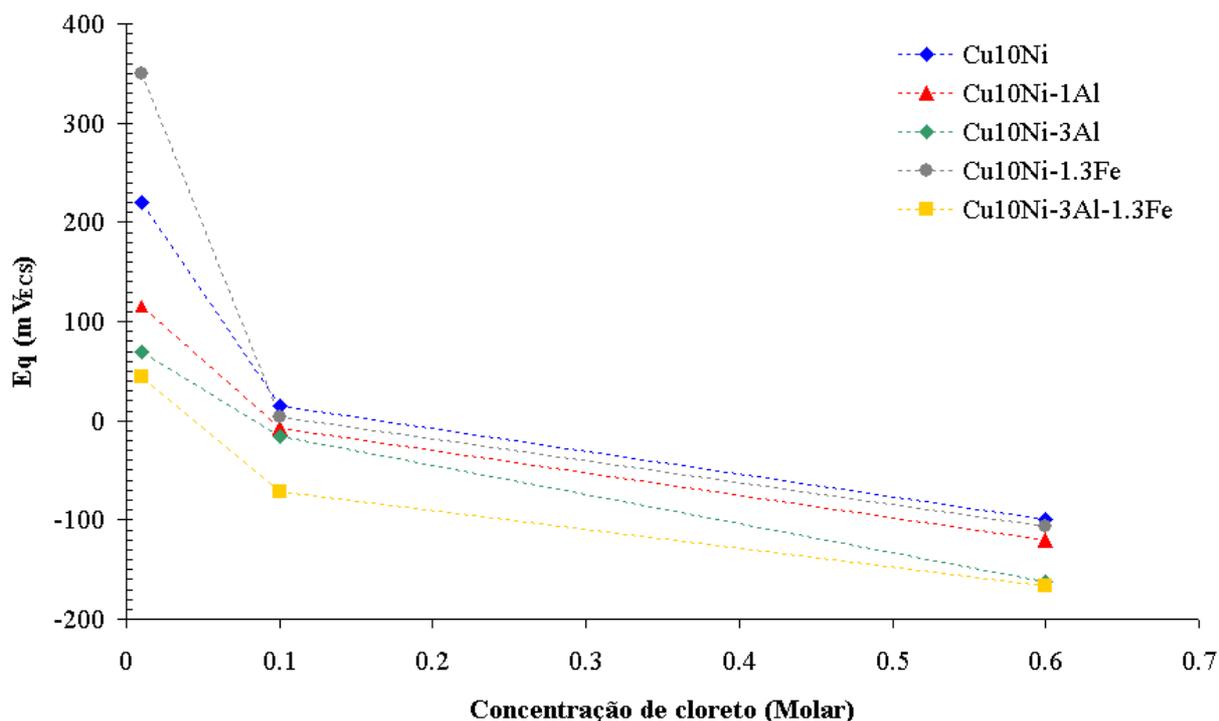


Figura 3. Efeito da concentração de cloreto no potencial de quebra de passividade (E_q), para as ligas em estudo.

A observação das superfícies das amostras, após o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, mostrou que as amostras apresentavam produtos de corrosão de forma generalizada sobre toda a superfície da amostra. Tal fato só não foi observado nas ligas com 3% alumínio em solução 0,6M NaCl. Assim, para melhor investigar o mecanismo de corrosão atuante, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica até ser atingida a densidade de corrente de 10^{-3}

A/cm^2 , isto é, sem a reversão de potencial. Com isso obteve-se um ataque menos intenso das superfícies, que auxiliou no entendimento do mecanismo de corrosão. Os exames nas superfícies mostraram que os ataques se iniciam de forma localizada. Tal fato só não foi observado para as ligas com 3% de alumínio em solução 0,6M NaCl, que praticamente não sofreram ataques. É importante destacar, ainda, que apesar do caráter localizado, os exames em microscópio óptico (MO) das superfícies ensaiadas revelaram que estes ataques não eram pites. Para efeito de comparação a Figura 3.4 apresenta os exames em MO das ligas em estudo para as três soluções. Voltando às curvas de polarização, pode-se dizer que o potencial E_q está associado a algum tipo de corrosão localizada.

Após os exames em microscópio óptico, as amostras foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), para auxiliar a caracterização destes produtos de corrosão com morfologia localizada. As análises destas regiões mostraram uma diminuição do teor de níquel.

Estes resultados mostram que o valor de E_q representa o início (nucleação) do processo de corrosão seletiva, ou desniquelação destas ligas. Este é um fato importante no presente trabalho, pois identifica um parâmetro que quantifica a resistência ao início da desniquelação, semelhante ao que acontece com o potencial de pite em aços inoxidáveis. Esta conclusão pode levar a algumas hipóteses, como supor que esta maior resistência ao início da desniquelação se prolongue por todo o processo, o que geraria uma corrosão menor, ao final do ensaio, nestas ligas. Entretanto, as análises de EDS, mostraram que as ligas com maior E_q foram justamente as que apresentaram as maiores perdas de níquel. Examinando a Figura 4 pode-se dizer também que as ligas com 3% de alumínio foram às menos atacadas, sendo estas as que possuem os menores valores de E_q . Este paradoxo mostra que a resistência ao início da desniquelação não se prolonga por todo o processo.

Com a finalidade de compreender o processo que ocorre a partir do potencial E_q , foram examinadas as curvas de polarização dos eletrodos individuais do sistema. Os potenciais de equilíbrio para os eletrodos de cobre e níquel foram calculados considerando comportamento ideal para liga Cu10Ni, e as concentrações iônicas foram consideradas $10^{-6}M$. Estas curvas esquemáticas estão apresentadas na Figura 5, onde se observa o intervalo dos E_q para as soluções em estudo. Através da Figura 5 nota-se nestes intervalos de potencial, a reação catódica do oxigênio e que a reação do eletrodo de cobre pode ocorrer no sentido anódico, com densidade de corrente muito baixa, ou pode ocorrer no sentido catódico. Por sua vez, a reação do níquel ocorre com densidade de corrente anódica cada vez mais elevada quanto maior o valor de E_q . Desse modo, fica claro porque as ligas com maior E_q , apesar da maior resistência ao início da desniquelação, apresentam um ataque corrosivo muito mais acentuado do que aquelas com menor E_q .

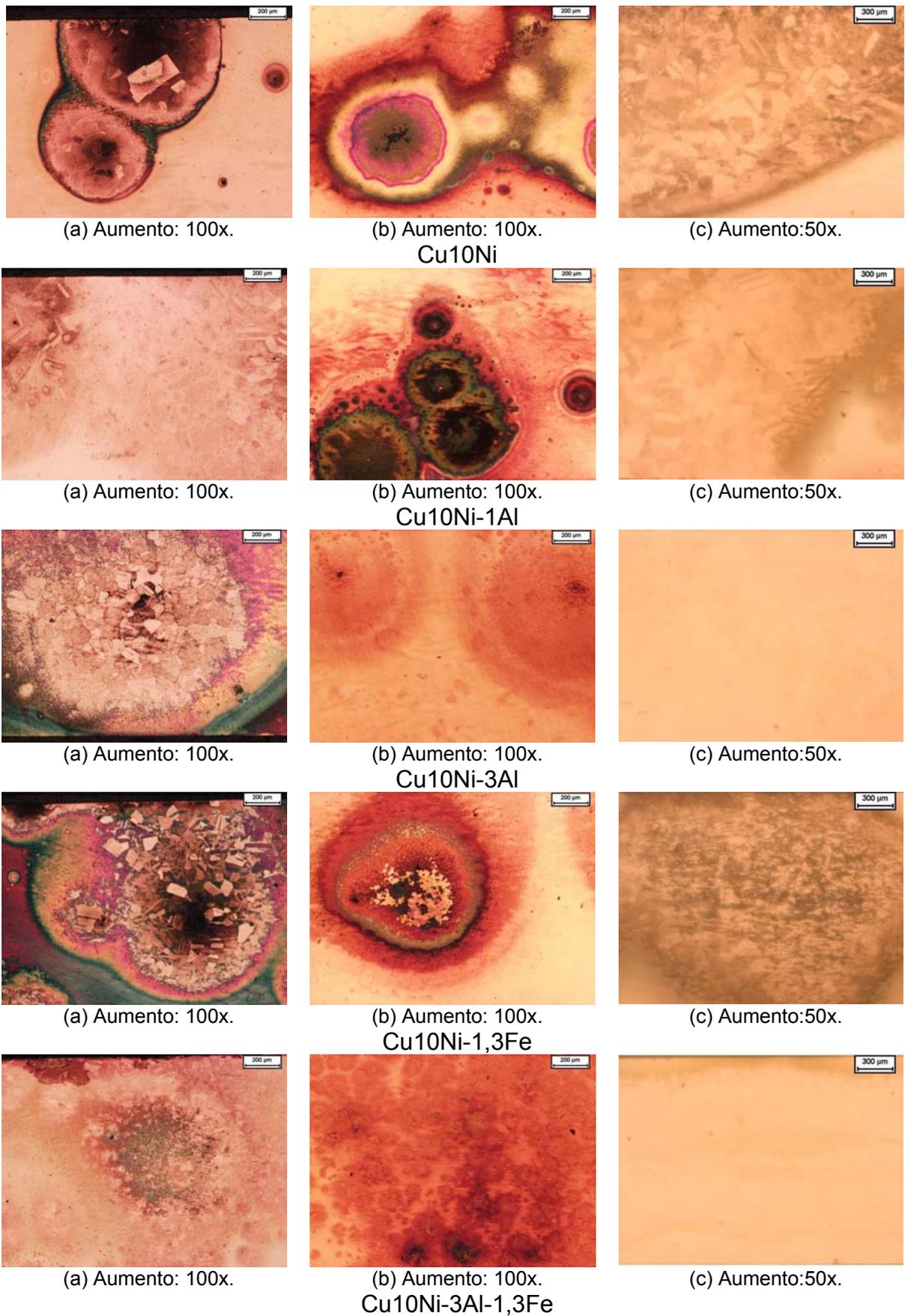


Figura 4. Comparativo do aspecto das superfícies das amostras após ensaio de polarização potenciodinâmica, em soluções contendo cloreto. (a) 0,01M NaCl, (b) 0,1M NaCl e (c) 0,6M (3,5%) NaCl.

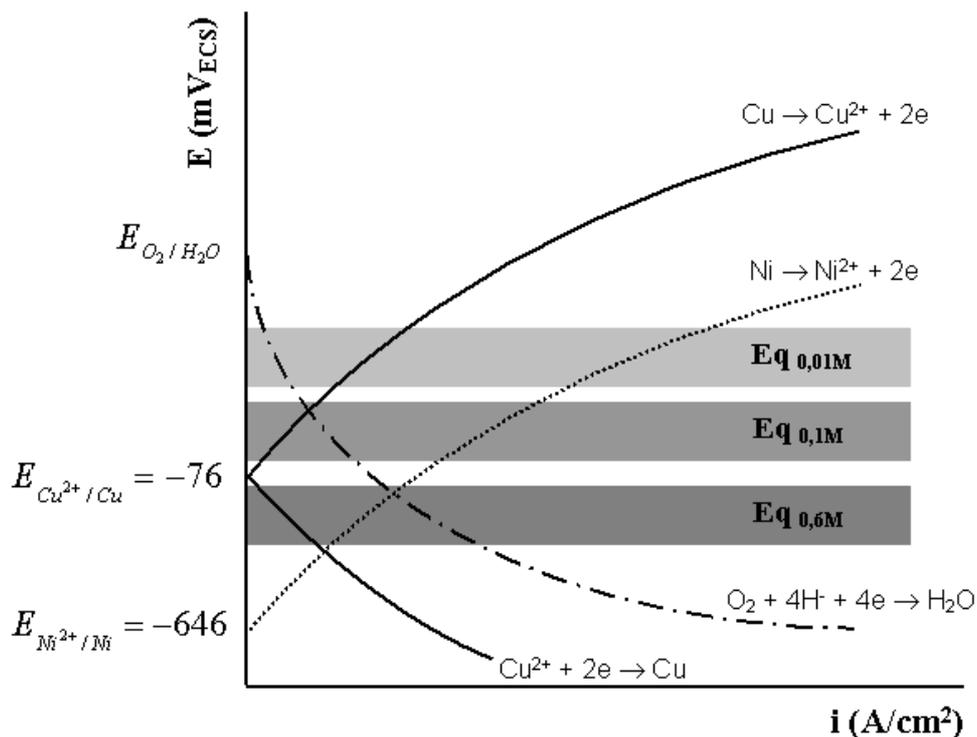


Figura 5. Curvas de polarização esquemáticas mostrando as reações anódicas do cobre e do níquel, e a reação de redução do oxigênio. As linhas tracejadas indicam a faixa de potencial de quebra de passividade (Eq) das ligas em estudo, nas soluções de NaCl.

4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- Todas as ligas apresentaram um potencial de quebra de passividade, nas soluções em estudo. Estes potenciais estão relacionados com início do processo de corrosão seletiva, e representam um parâmetro de avaliação da resistência destas ligas a este tipo de ataque.
- Nas soluções 0,01M e 0,1M NaCl, o processo de corrosão foi mais localizado, e as superfícies das ligas nestas concentrações foram mais atacadas.
- As ligas mais resistentes ao início do processo de desniquelação são justamente as que se apresentaram mais atacadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FEI e ao CNPq pelo suporte na realização do trabalho e a CAPES pelo suporte a esta pesquisa.

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 SHELDON, G.P.; POLAN, N.W. *Field Testing of Power Utility Condenser Tube Alloys*. Journal Materials for Energy Systems, n.4, v.6, p.313-319, 1985.
- 10 BAILEY, G.L. *Copper-Nickel-Iron Alloys Resistant to Sea-Water Corrosion*. The Journal of The Institute of Metals, London, p.243-292, July 1951.
- 11 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.
- 12 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.

EFFECT OF THE CHLORIDE CONCENTRATION ON THE SELECTIVE CORROSION OF 90-10 CUPRONICKEL ALLOYS (Cu10Ni) WITH IRON AND ALUMINUM¹

Rodrigo César Nascimento Liberto²
Rodrigo Magnabosco³
Neusa Alonso-Falleiros⁴

Abstract

This work evaluated the resistance to selective corrosion of nickel (denickelification) of the 90-10 cupronickel alloys (Cu10Ni), with additions of iron and aluminum, through potentiodynamic polarization tests in aqueous solutions of 0,01M, 0,1M e 0,6M NaCl. The alloys Cu10Ni, Cu10Ni-1Al, Cu10Ni-3Al, Cu10Ni-1,3Fe and Cu10Ni-3Al-1,3Fe had been casting and solution treated, and after that cold rolled and annealed. The polarization tests had been carried over polished surfaces, beginning 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 a current density of approximately 10^{-3} A/cm². The results showed that all alloys presented a passivity break potential, which characterizes the beginning of the selective corrosion process. The most resistant alloys to the beginning of this process were more attacked, with the highest localized losses of nickel. In the 0,01M and 0,1M NaCl solutions the corrosion process was more localized. The results showed that the alloys most resistant to the beginning of the denickelification process suffered more intense denickelification.

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

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.