

EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 550°C NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS CUPRONÍQUEL COM ADIÇÕES DE ALUMÍNIO E FERRO ¹

Rodrigo César Nascimento Liberto ²

Rafael Nobre ³

Calebe Bandeira Roquim ⁴

Rodrigo Magnabosco ⁵

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do envelhecimento a 550°C por até 720 horas nas propriedades mecânicas de ligas cuproníquel Cu10Ni e Cu14Ni com adições de 2% de alumínio e 1,1% de ferro. Para tanto, as ligas foram fundidas e laminadas a frio, de onde foram retiradas amostras, que sofreram solubilização a 900°C por 1 h, e envelhecimento a 550°C por até 720 h. Corpos-de-prova para ensaios de tração e ensaios de microdureza Vickers (carga de 1 Kgf) foram produzidos a partir das amostras tratadas. Os ensaios de tração foram conduzidos na amostra apenas solubilizada, em duas amostras tratadas por tempos onde a curva de dureza apresentou aumento de dureza (2h e 4h de envelhecimento), em amostra onde se atingiu a máxima dureza por envelhecimento (após 16 h a 550°C) e em uma amostra superenvelhecida. As microestruturas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que a solubilização gerou estrutura monofásica de grãos equiaxiais, conferindo dureza de 99HV e 109HV para as ligas Cu10Ni e Cu14Ni respectivamente. O máximo endurecimento das ligas foi obtido após 16 horas de envelhecimento (235 HV na liga Cu10Ni e 257 HV na liga Cu14Ni). Nas amostras envelhecidas foi observada formação de precipitados nos contornos de grão, caracterizados inicialmente como NiAl em simulação no "Thermo-Calc" e por análise de EDS em regiões ricas em precipitado.

Palavras-chave: Ligas cuproníquel; Envelhecimento; Propriedades mecânicas.

EFFECT OF 550°C AGING ON MECHANICAL PROPERTIES OF CUPRONICKEL ALLOYS WITH ADDITIONS OF IRON AND ALUMINUM

Abstract

This work evaluated the effect of 550°C aging on mechanical properties of the Cu10Ni and Cu14Ni cupronickel alloys with additions of 2% aluminum and 1.1% iron. The alloys had been casting and cold rolled. From cold rolled samples of tension and hardness test were prepared by solution treatment at 900°C for 1 h, and aging at 550°C until 720 hours. Tension tests were carried out with the solution-treated sample, two aged samples treated where the hardness curve presented hardness increase (2 h and 4 h of aging), one sample at the maximum hardness (16 h of aging) and in overaged samples. The microstructural characterization was performed using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy using secondary electron image (MEV). The solution-treated sample consisted in a solid solution microstructure of equiaxial grains, with hardness the 99HV (alloy Cu10Ni) and 109HV (alloy Cu14Ni). The maximum hardness for the alloys aged was obtained after 16 hours (235 for alloy Cu10Ni and 235 for alloy Cu14Ni). Aged samples presented NiAl precipitation in grain boundaries and intragranular precipitation.

Key words: Cupronickel alloys; Aging; Mechanical properties.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Mestre, Engenheiro Mecânico – Doutorando do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, rodrigo.liberto@poli.usp.br.

³ Aluno de graduação do curso de engenharia mecânica do Centro Universitário da FEI – Bolsista PBIC/FEI, rafanobre@gmail.com.

⁴ Aluno de graduação do curso de engenharia metalúrgica do Centro Universitário da FEI – Bolsista PBIC/FEI, calebe_fei@br.inter.net.

⁵ Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrigmagn@fei.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

As ligas cuproníquel apresentam uma longa história de utilização em trocadores de calor e condensadores em sistema de resfriamento e refrigeração, que normalmente utilizam águas de reservatórios ou água do mar.⁽¹⁾ Sua história de utilização teve início em meados de 1920, quando se descobriu que estas apresentavam maior resistência à corrosão que os latões normalmente utilizados nesta aplicação, atribuída ao efeito benéfico causado pela adição de níquel.⁽²⁻⁴⁾ No entanto, com o uso surgiram os primeiros problemas, pois estas eram suscetíveis à corrosão-erosão devido à turbulência causada pela alta velocidade da água do mar. Em 1930 foi descoberto que pequenas adições de ferro e manganês provocavam efeitos benéficos em relação a resistência à corrosão-erosão.^(2,5,6)

Atualmente, entre as ligas cuproníquel comercialmente importantes, a liga Cu10Ni (UNS C70600) é a mais utilizada por oferecer boa resistência à corrosão aliada a menor custo. Apesar das boas características de resistência à corrosão, com a crescente utilização de tubos da liga UNS C70600 em sistemas de resfriamento começaram a surgir problemas de corrosão localizada, que tem sido relacionados a presença de depósitos no interior dos tubos. A presença destes depósitos pode ocasionar falhas prematuras, e estas falhas não ocorrem por mecanismos de corrosão isolados, isto é, existe uma interação dos mecanismos.⁽⁷⁾ A presença destes mecanismos pode também estar associada aos problemas de corrosão-erosão, que estão diretamente relacionados com as propriedades mecânicas da liga. A literatura apresenta ainda que a adição de alumínio promove grandes efeitos na resistência mecânica e melhora a resistência à corrosão, e um exemplo disto é a liga Nibron (Cu14,5Ni-3Al-1,3Fe-0,3Mn). No entanto, estes valores de resistência mecânica estão associados à presença de precipitados de NiAl.⁽⁸⁻¹⁰⁾ Estes resultados não são encontrados na literatura para ligas Cu10Ni na condição envelhecida, bem como os parâmetros dos tratamentos de envelhecimento. Estudos recentes mostram que a adição de 3% de alumínio junto com 1,3% de ferro, em ligas Cu10Ni na condição monofásica, provocam um efeito benéfico na resistência à corrosão seletiva do níquel e nas propriedades mecânicas.⁽¹¹⁾

Assim, este trabalho teve como objetivo estudar o efeito do envelhecimento a 550°C nas propriedades mecânicas de ligas cuproníquel com adições de alumínio e ferro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas Cu10Ni e Cu14Ni com adições de 2% de alumínio e 1,1% de ferro 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. Posteriormente sofreram tratamento térmico de solubilização em um forno tubular a 900°C por 3 h, sob atmosfera de nitrogênio (99,99% N₂) para evitar oxidação excessiva da superfície, seguido de resfriamento em água. A seguir os lingotes, com suas faces lixadas até obtenção de uma superfície isenta de óxidos e porosidades, sofreram laminação a frio, com redução média de 90% da área da seção transversal dos lingotes, obtendo-se chapas de aproximadamente 2 mm de espessura, 60 mm de largura e 1800 mm de comprimento. As chapas laminadas foram tratadas termicamente à 900°C por uma hora, com a mesma atmosfera e mesmo resfriamento do tratamento térmico de solubilização, para garantir que as ligas

apresentassem apenas fase α . A partir das chapas solubilizadas foram retiradas amostras para o tratamento térmico de até 720 horas à temperatura de 550°C, no mesmo forno utilizado para o tratamento de solubilização e sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N₂). Os tratamentos de envelhecimento tiveram como objetivo promover a formação de precipitados de NiAl.

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

Ligas	Cu	Ni	Al	Fe
Cu10Ni	bal.	10,68	2,27	1,15
Cu14Ni	bal.	13,74	2,02	1,13

As amostras utilizadas para confecção dos corpos-de-prova de microdureza e caracterização microestrutural tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 600 *mesh*. Em seguida as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura quente (baquelite), gerando corpos-de-prova com superfície de observação correspondente a seção longitudinal da lâmina. Em seguida as amostras utilizadas nos ensaios de microdureza foram polidas utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm , 3 μm e 1 μm . A carga utilizada nas medidas de microdureza *Vickers* foi de 9,8N (1 kgf), e cada amostra foi submetida a 20 medidas de microdureza.

Para revelação da microestrutura, primeiramente as amostras foram polidas utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm , 3 μm e 1 μm . A seguir, as amostras foram polidas com sílica coloidal. Utilizou-se o reativo *Grade 7*, cuja composição é 25 mL de ácido clorídrico, 200 mL de água destilada e deionizada e 8 g de cloreto férrico. Para as amostras envelhecidas o reativo foi diluído com água destilada. Os ataques foram conduzidos por no máximo 15 s de imersão e interrompidos com água. Após o ataque os corpos-de-prova foram observados em um microscópio óptico (MO) LEICA DMLM, com luz polarizada e prisma de contraste de fase por interferência diferencial (Nomarski) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS modelo XL30.

Os corpos-de-prova de tração foram usinados a partir das lâminas tratadas, e os ensaios foram realizados em um equipamento MTS servo-controlado de 250 kN de capacidade máxima.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

As microestruturas das amostras das ligas Cu10Ni e Cu14Ni nas condições solubilizada e em envelhecida por 2, 4, 16 e 720 h podem ser observadas na Figura 1. As microestruturas mostram que as amostras solubilizadas são soluções sólidas, formadas por grãos recristalizados distribuídos de forma homogênea por toda a amostra. Já nas micrografias das amostras envelhecidas é possível observar a presença dos precipitados nos contornos de grãos, que foram caracterizadas como NiAl pelas simulações realizadas no programa *Thermo-Calc*, como mostra a Figura 2. Observa ainda, através das micrografias das amostras envelhecidas, que as amostras envelhecidas por 720 h apresentaram uma microestrutura diferente das observadas para os tempos de envelhecimento menores, onde a presença dos precipitados é menos evidente. O menor teor de Al da liga Cu14Ni (Tabela 1) é provavelmente a principal causa para a menor fração em massa de NiAl calculada na Figura 2 (que a 550°C é de 3,9% de NiAl para a liga Cu14Ni e de 4,4% para a liga Cu10Ni).

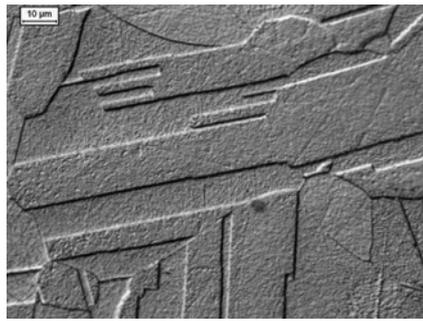
Para auxiliar a caracterização das amostras envelhecidas utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes exames podem ser observados na Figura 3, que apresenta as imagens de elétrons secundários das amostras envelhecidas por 2, 16 e 720 h da liga Cu10Ni.

As imagens apresentadas na Figura 3(a-d) mostram que a morfologia dos precipitados encontrados nas amostras envelhecidas por até 16 horas são semelhantes, indicando um processo de precipitação descontínua. Segundo a simulação em *Thermo-Calc* (Figura 2), o único precipitado formado é o NiAl, que se forma em temperaturas abaixo de 768°C para a liga Cu10Ni em estudo. Já nas amostras envelhecidas por 720 h (Figura 3-e e 3-f) observa-se que a microestrutura apresenta coalescimento da fase inicialmente precipitada nos contornos de grão, e nota-se também a formação de precipitados intragranulares, cuja cinética de formação é mais lenta, considerando a maior facilidade de difusão de Ni e Al pelos contornos de grão. Análise de EDS em regiões de aproximadamente 4 μm^2 contendo tanto precipitados intra e intergranulares indica proporção atômica entre Ni e Al 1:1, reforçando a simulação anteriormente realizada.

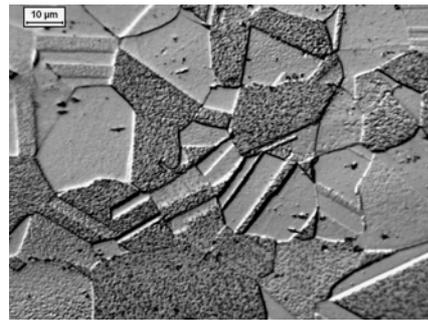
O efeito da precipitação sobre a resistência mecânica das ligas pode ser observado na Figura 4, que apresenta as curvas de envelhecimento das ligas Cu10Ni e Cu14Ni tratadas termicamente à temperatura de 550°C. Os valores de dureza apresentados são os valores médios de dureza para vinte medidas, em escala *Vickers* (HV), com carga de 9,8 N, com respectivos desvios-padrão. A Figura 4 mostra que o máximo valor de dureza foi atingido para o tempo de tratamento de 16 horas para as duas ligas, e a partir deste ponto verifica-se a diminuição dos valores de dureza, isto é, ocorre o superenvelhecimento das ligas, constatado pela alteração microestrutural mostrada na Fig 3(f). Observa-se ainda que a variação entre a composição das ligas não provocou modificações no perfil da curva de envelhecimento.

As curvas de tração típicas das amostras da liga Cu10Ni na condição solubilizada e nas condições envelhecidas por 2, 4, 16 e 720 h são mostradas na Figura 5. Já as curvas da liga Cu14Ni não serão apresentadas, pois os corpos-de-prova apresentaram trincas decorrentes do processo de laminação da liga (Figura 6), e por isso apenas os valores de limite de escoamento (LE) e módulo de elasticidade (E) da liga Cu14Ni serão considerados na discussão dos resultados, sendo os demais resultados apresentados somente com caráter ilustrativo, já que a fratura ocorreu induzida por estas trincas criadas na laminação. As propriedades mecânicas obtidas para liga Cu10Ni e Cu14Ni estão apresentadas na Tabela 2, que mostra o efeito bastante significativo do envelhecimento na resistência mecânica das ligas em ambas as ligas. É importante destacar ainda que as amostras envelhecidas tiveram uma diminuição significativa da ductilidade.

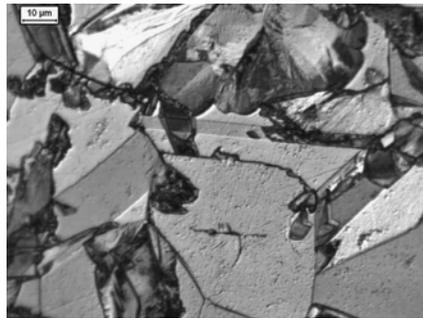
Apesar da menor quantidade de precipitados de equilíbrio na liga Cu14Ni (Figura 2), devido ao menor teor de Al nesta (Tabela 1), a resistência mecânica desta liga é sempre superior à da liga Cu10Ni. Tal fato indica que a presença de Ni em solução sólida é um mecanismo de endurecimento atuante, indicando que nas amostras envelhecidas o endurecimento se dá por dois mecanismos distintos: a presença de fase NiAl precipitada e a presença de Ni em solução sólida na matriz.



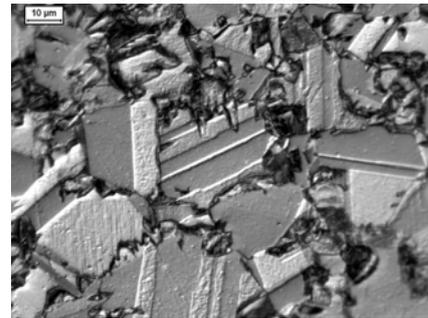
Cu10Ni - Solubilizada



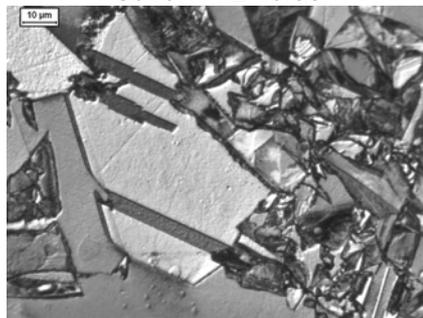
Cu14Ni - Solubilizada



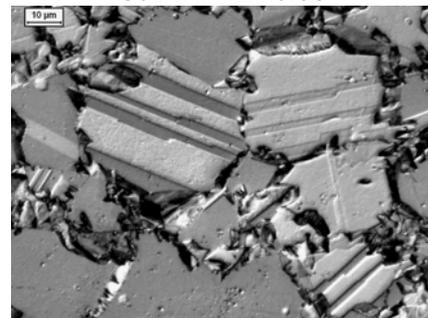
Cu10Ni - 2 horas



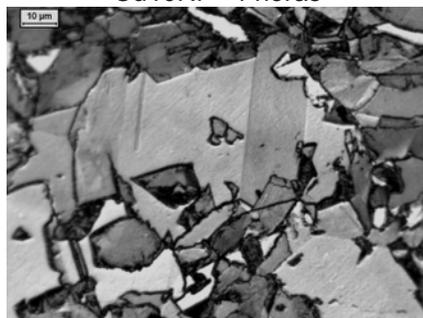
Cu14Ni - 2 horas



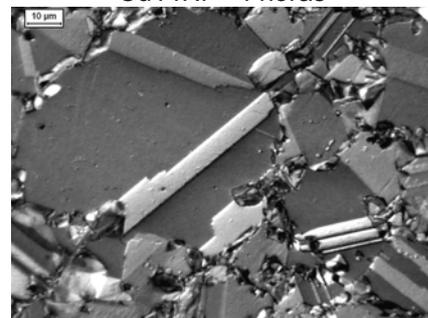
Cu10Ni - 4 horas



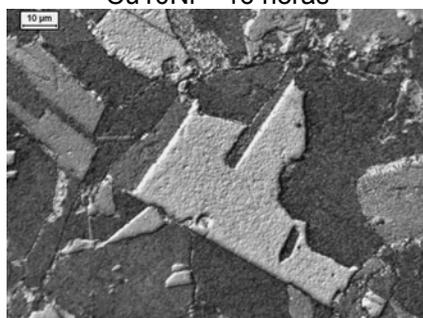
Cu14Ni - 4 horas



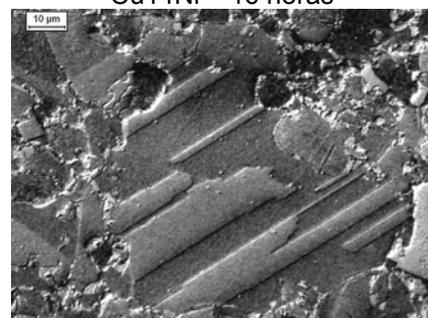
Cu10Ni - 16 horas



Cu14Ni - 16 horas



Cu10Ni - 720 horas



Cu14Ni - 720 horas

Figura 1. Microestruturas das ligas Cu10Ni e Cu14Ni nas condições solubilizada e em envelhecida. Ataque com reativo *Grade 7* (MO). Aumento: 100x.

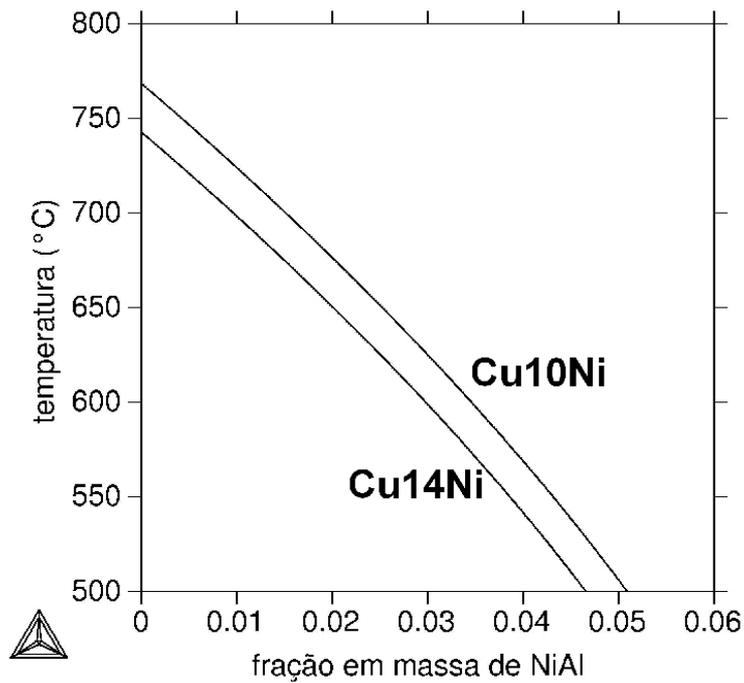


Figura 2. Fração em massa de fase NiAl calculada com auxílio do programa *Thermo-Calc* para as duas ligas em estudo.

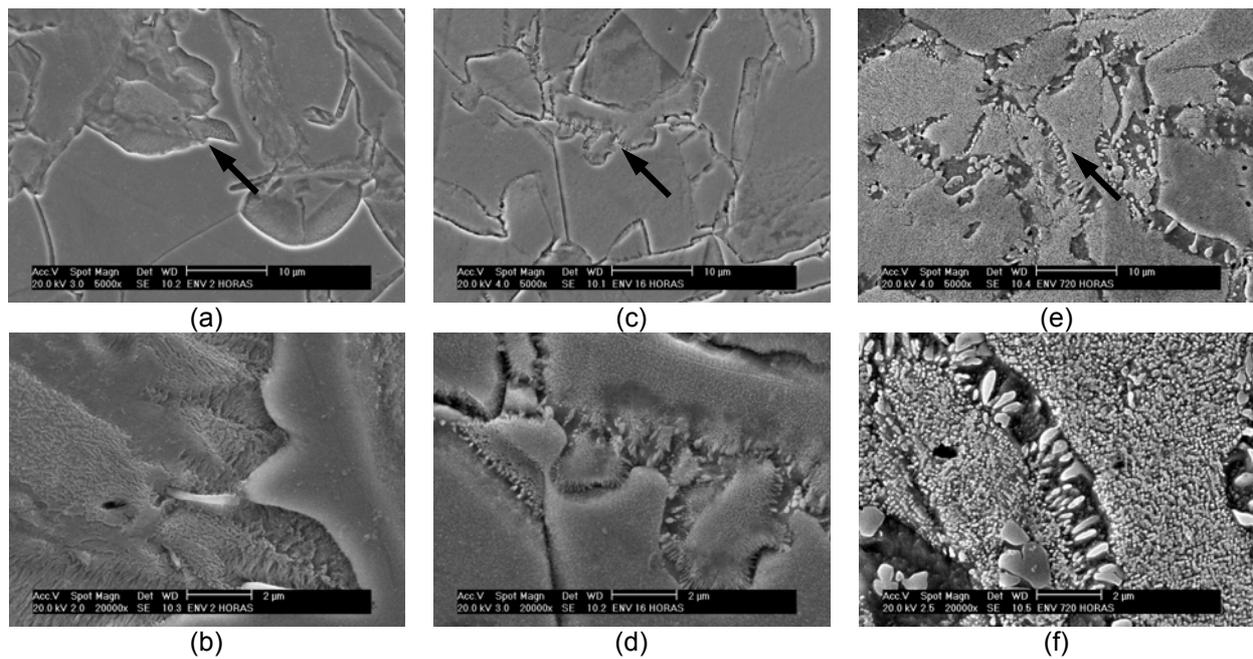


Figura 3. Imagens de elétrons secundários das amostras envelhecidas por (a) e (b) 2 h, (c) e (d) 16 h e (e) e (f) 720 h da liga Cu10Ni. As setas pretas indicam as regiões observadas com maior aumento.

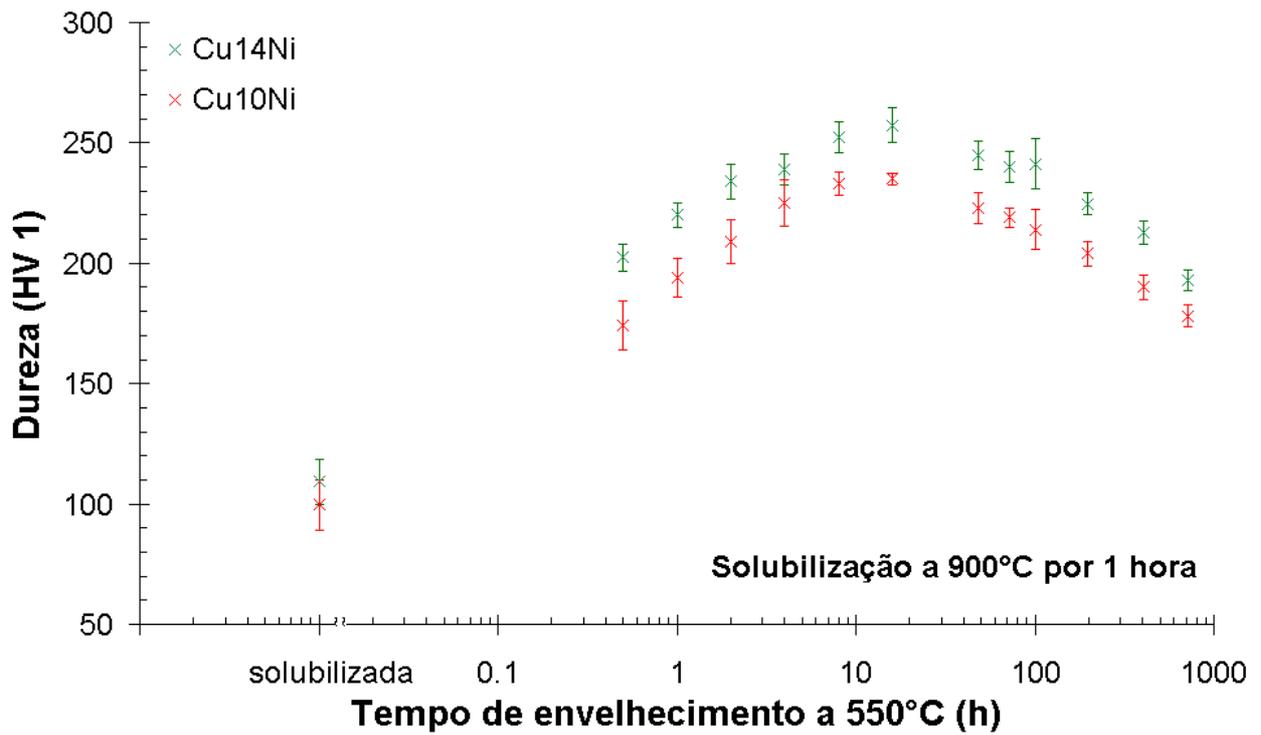


Figura 4. Efeito do tratamento de envelhecimento na dureza das ligas Cu10Ni e Cu14Ni.

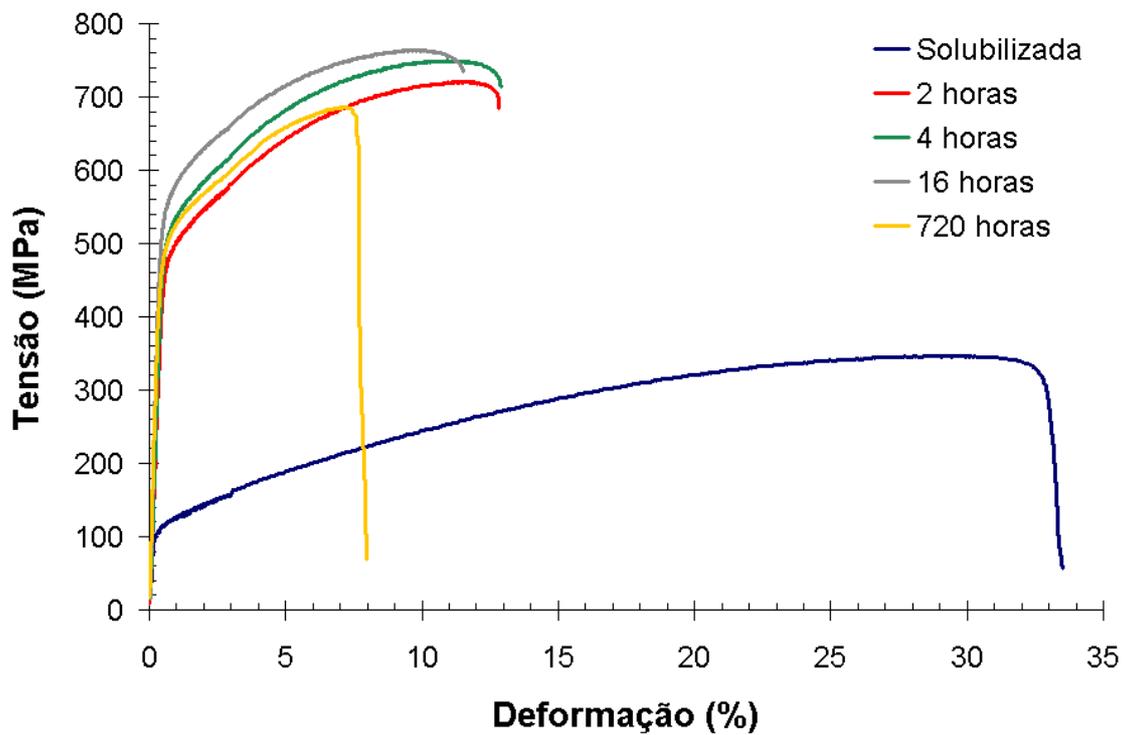


Figura 5. Curvas de tração da liga Cu10Ni nas condições solubilizada e envelhecida.

Tabela 2. Propriedades mecânicas das ligas em estudo. E é o módulo de elasticidade, LE é o limite de escoamento, LR é o limite de resistência, AT é o alongamento total em 25 mm. Os valores em itálico têm apenas caráter ilustrativo, devido a trincas pré-existentes na chapa.

Amostras		E (GPa)	LE (MPa)	LR (MPa)	AT (%)
Cu10Ni	Solubilizada	67	109	346	34,8
	2 horas	96	479	721	9,6
	4 horas	109	509	750	8,8
	16 horas	142	544	764	4,4
	720 horas	131	487	686	3,4
Cu14Ni	Solubilizada	83	155	393	39,8
	2 horas	107	567	709	6,0
	4 horas	117	570	795	16,5
	16 horas	127	605	725	4,3
	720 horas	149	517	663	4,5

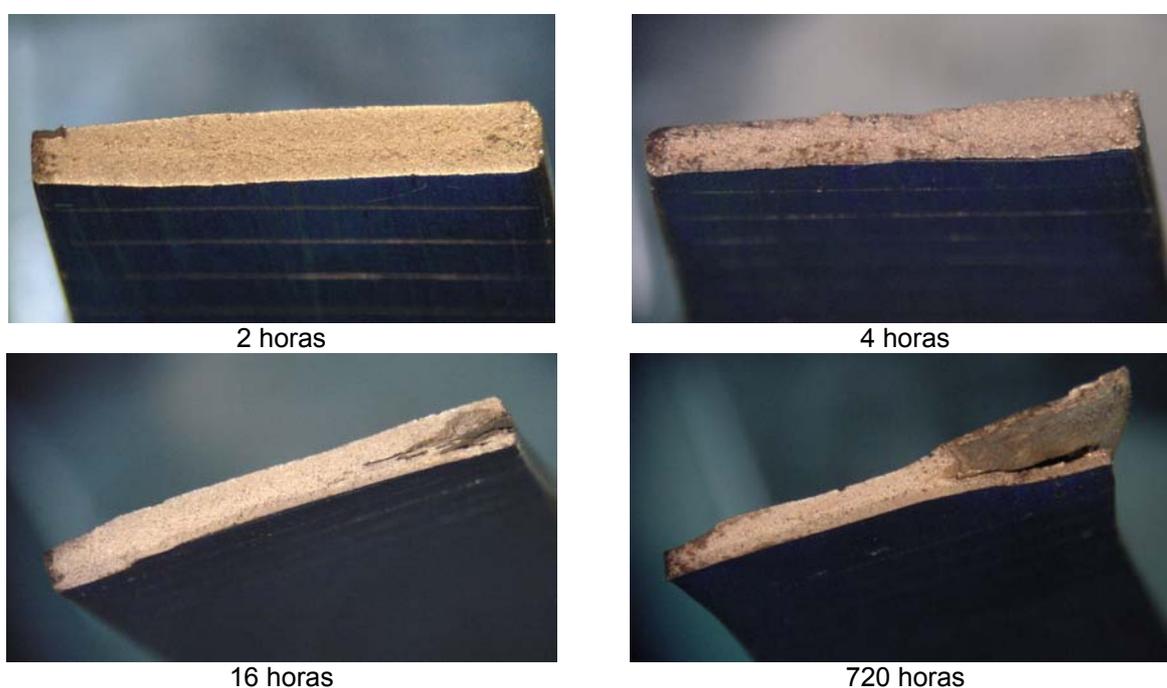


Figura 6. Trincas observadas nos corpos-de-prova de tração da liga Cu14Ni, após os ensaios de tração, mostrando trincas oxidadas, e portanto oriundas do processo de laminação.

4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- O envelhecimento por 16 h a 550°C das ligas Cu10Ni e Cu14Ni com adições de 2% de Al e 1,1% de Fe leva a máxima resistência, atingindo-se respectivamente 544 MPa e 605 MPa de limite de escoamento, devido a precipitação de fase NiAl.
- Os tratamentos térmicos de envelhecimento provocam redução significativa na ductilidade, quando esta é comparada com a condição solubilizada de ambas as ligas.

- Nas amostras envelhecidas das ligas Cu10Ni e Cu14Ni o endurecimento se dá por dois mecanismos distintos: a presença de fase NiAl precipitada e a presença de Ni em solução sólida na matriz.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FEI, a FAPESP (04/13072-0) e ao CNPq (478907/2004-4) pelo suporte na realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 ROBISON, P. *Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*. 10.ed. Metals Handbook, v.2, p.217-341.
- 2 CAIRNS, J.H.; GILBERT, P.T. *The technology of heavy non-ferrous metals and alloys*. 1967.
- 3 NORTH, R.F.; PRYOR, M.J. *The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys*. Corrosion Science, v.10, p.297-311, 1970.
- 4 UHLIG, H.H. *Electron configuration in alloys and passivity*. Zeitschrift für Elektrochemie, v.62, p.700-707, 1958.
- 5 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.
- 6 STEWART, W.C.; LAQUE, F.L. *Corrosion resisting characteristics of iron modified 90:10 cupro nickel alloy*. Corrosion, n.8, p.259-277, Aug. 1952.
- 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 BENDAL, K.C. *A longer life in the ocean waves*. Materials World, n.12, v.5. p.711-713, 1997.
- 9 TUCK, C.D.S. *High-strength cupronickel alloy resists corrosion*. Advanced Materials & Processes. n.11, 8p. , 1996.
- 10 BARTON, E. *Strong copper-nickel alloy resists marine corrosion*. Advanced Materials & Processes, n.3, 8p. , 1998.
- 11 LIBERTO, R.C.N.; *Corrosão e propriedade mecânica de ligas cuproníquel 90-10 com adição de ferro e alumínio*. 2004. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.