

# EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 550°C SOBRE A CORROSÃO SELETIVA DA LIGA Cu10Ni-3Al-1,3Fe EM 0,01M NaCl<sup>1</sup>

Rodrigo César Nascimento Liberto<sup>2</sup>

Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

Neusa Alonso-Falleiros<sup>4</sup>

## Resumo

O presente trabalho avaliou o efeito do envelhecimento a 550°C sobre a corrosão seletiva da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe (desniquelação), após ensaio de polarização em solução aquosa 0,01M NaCl. A liga foi fundida em forno do tipo mufla, e solubilizada a 900°C por 3 h. A seguir, foi laminada e novamente solubilizada a 900°C por 1 h, para então ser envelhecida a 550°C por até 1032 h. A polarização foi realizada em superfície polida, após 5 minutos de imersão, partindo 300 mV abaixo do potencial de circuito aberto com término quando atingida a densidade de corrente de  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. Após os ensaios de polarização as amostras foram analisadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura; nas regiões atacadas também foram realizadas análises de EDS. As avaliações mostraram que todas as amostras apresentaram um potencial de quebra de passividade, que caracteriza o início do processo de corrosão seletiva, e estes potenciais apresentam seus maiores valores nos tempos de 2 h e 1032 h (amostra superenvelhecida). Tal fato pode ser relacionado à fração e morfologia dos precipitados observados nas amostras, e ao aumento do teor de ferro em solução na matriz metálica. No entanto, os diferentes potenciais de quebra não estão diretamente relacionados com o grau de desniquelação das amostras.

**Palavras-chave:** Ligas cuproníquel; Corrosão seletiva; Ensaio eletroquímico.

## EFFECT OF 550°C AGING ON SELECTIVE CORROSION IN SODIUM CHLORIDE AQUEOUS SOLUTION OF CU10Ni-3Al-1.3Fe ALLOY

### Abstract

This work evaluated the resistance to nickel selective corrosion (denickelification) of Cu10Ni-3Al-1.3Fe cupronickel alloy, through potentiodynamic polarization tests in 0.01M NaCl aqueous solution. The alloy was casting and solution treated, and after that cold rolled. From cold rolled sheet specimens were solution treated at 900°C for 1 h, and aged at 550°C until 1032 hours. The polarization tests had been carried out over polished surfaces after 5 min of immersion. The scan rate used was 1 mV/s, with scanning stopped at a current density of approximately  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. The corroded sample surfaces were examined by optical microscopy and scanning electron microscopy using secondary electron image. The corroded regions were analyzed by x-ray energy dispersive analysis. The results showed that all samples presented a break passivity potential, which characterizes the beginning of the selective corrosion process, and this potential presented the highest values in the samples aged for 2 h and 1032 h. This fact can be related to the fraction and morphology of the observed precipitates and to the increase of iron in solution in the matrix phase. These potential values, however, were not related to the loss of nickel (denickelification) of the samples.

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

---

*Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

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

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

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

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de ligas cuproníquel em trocadores de calor e condensadores em sistema de resfriamento e refrigeração, que normalmente utilizam águas de reservatórios ou água do mar, teve início em meados de 1920, quando se descobriu que estas apresentavam maior resistência à corrosão que os latões normalmente utilizados nesta aplicação; a elevada resistência à corrosão foi atribuída ao efeito benéfico causado pela adição de níquel.<sup>[1,2-4]</sup> No entanto, com o uso surgiram os primeiros problemas, pois estas eram susceptíveis 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 à resistência à corrosão-erosão.<sup>[2,5,6]</sup>

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 em alguns casos tem sido relacionado à presença de depósitos no interior dos tubos. Estes depósitos podem ocasionar falhas prematuras, que não ocorrem por mecanismos de corrosão isolados, isto é, existe uma interação dos mecanismos.<sup>[7]</sup> A presença destes mecanismos pode também estar associada aos problemas de corrosão-erosão, os quais 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<sup>®</sup> (Cu14,5Ni-3Al-1,3Fe-0,3Mn). No entanto, estes valores de resistência mecânica estão associados à liga tratada termicamente, que apresenta precipitados de Ni<sub>3</sub>Al.<sup>[8-11]</sup> 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.<sup>[12]</sup>

Assim, este trabalho teve como objetivo estudar o efeito do envelhecimento a 550°C no comportamento da liga cuproníquel Cu10Ni-3Al-1,3Fe na condição solubilizada e envelhecida durante a polarização em solução 0,01M NaCl, avaliando desta forma se o efeito benéfico causado pela presença dos precipitados de Ni<sub>3</sub>Al na resistência mecânica,<sup>[13]</sup> também ocorre para resistência à corrosão seletiva.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe foi fundida em forno do tipo mufla a temperatura de 1400°C, utilizando-se cadinho de grafite, e vazada em molde de areia obtido em processo “*shell molding*”. A liga obtida foi analisada por espectroscopia de emissão atômica e o resultado de composição química está apresentado na Tabela 1. Posteriormente sofreu tratamento térmico de solubilização em um forno tubular a 900°C por 3 h, sob atmosfera de nitrogênio (99,99% N<sub>2</sub>) para evitar oxidação excessiva da superfície, seguido de resfriamento em água. A seguir o lingote, teve suas faces lixadas até obtenção de uma superfície isenta de óxidos e porosidades, a seguir o mesmo sofreu laminação a frio, com redução média de 90% da área da seção transversal do lingote, obtendo-se uma chapa de aproximadamente 2 mm de espessura, 60 mm de largura e 1800 mm de comprimento. A chapa laminada foi tratada termicamente a 900°C por uma hora, com a mesma atmosfera e mesmo resfriamento do tratamento térmico de solubilização, para garantir que a liga apresentasse apenas fase  $\alpha$ . A partir da chapa

solubilizada foram retiradas amostras para os tratamentos envelhecimento de até 1032 h a 550°C, no mesmo forno utilizado para o tratamento de solubilização e sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>). Os tratamentos de envelhecimento tiveram como objetivo promover a formação de precipitados de Ni<sub>3</sub>Al.

**Tabela 1:** Composição química (% em massa) da liga em estudo.

Cu	Ni	Al	Fe
bal.	10,74	3,16	1,34

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.

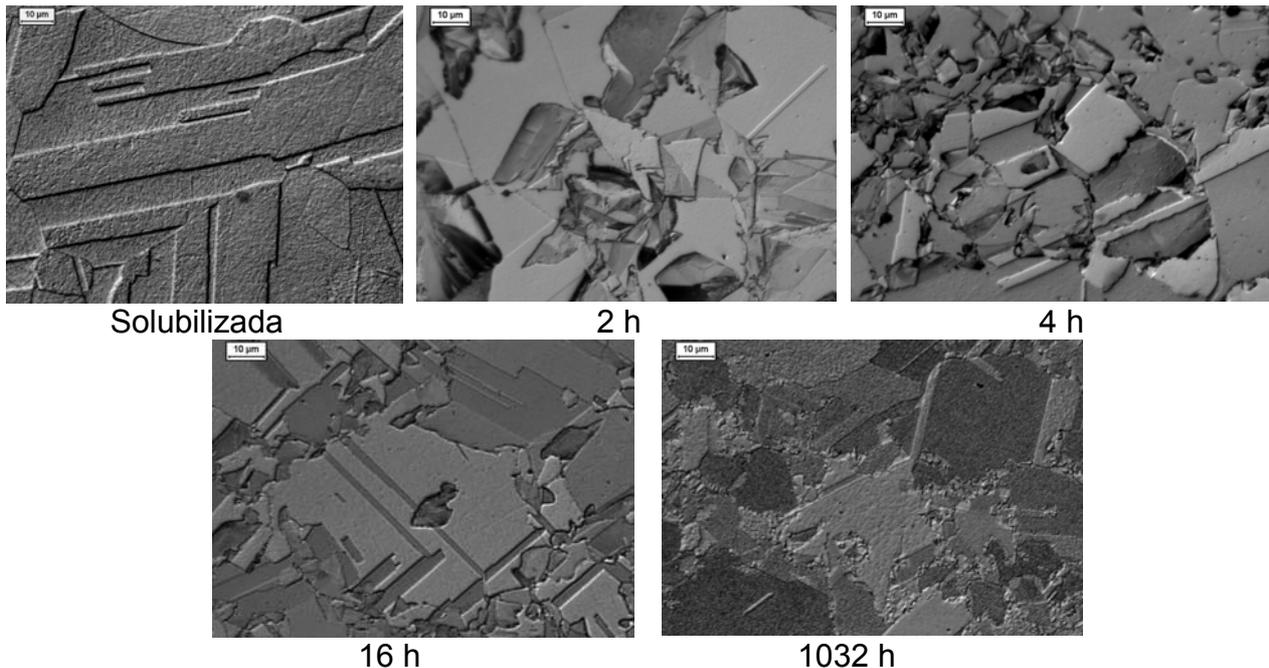
Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 1200 *mesh*, permitindo boa adesão à resina termofixa de cura a quente, com o intuito de evitar corrosão localizada na interface metal/resina. 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 0,30 cm<sup>2</sup>. As superfícies dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram lixadas até 1200 *mesh*, e em seguida foram polidas utilizando pasta de diamante de 6 µm; foi utilizado álcool etílico hidratado como lubrificante durante as etapas de polimento.

Após o polimento os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secos com álcool etílico absoluto e ar seco e quente; em seguida, foram imersos na solução. A solução foi preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada. Os ensaios foram realizados em condições de aeração natural, e cada solução foi utilizada no máximo 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, com término quando atingida a densidade de corrente anódica de 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>. Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura de 1 mV/s e repetidos pelo menos 5 vezes por condição de histórico térmico. 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. Para estes ensaios foi utilizado um potenciostato PAR 273A da *Princeton Applied Research*, conectado a um microcomputador controlado pelo programa *Electrochemistry PowerSuite* 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 das áreas atacadas após os ensaios eletroquímicos.

### 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

As microestruturas das amostras da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe nas condições solubilizada e envelhecida por 2, 4, 16 e 1032 h podem ser observadas na Figura 1. A figura mostra que a amostra solubilizada é solução sólida, formada por grãos recristalizados distribuídos de forma homogênea por toda a amostra. Já nas micrografias das amostras envelhecidas é possível observar a presença dos precipitados. Observa-se ainda, através das micrografias das amostras envelhecidas, que o coalescimento dos precipitados em contorno de grão inicia-se com 4 h de envelhecimento.

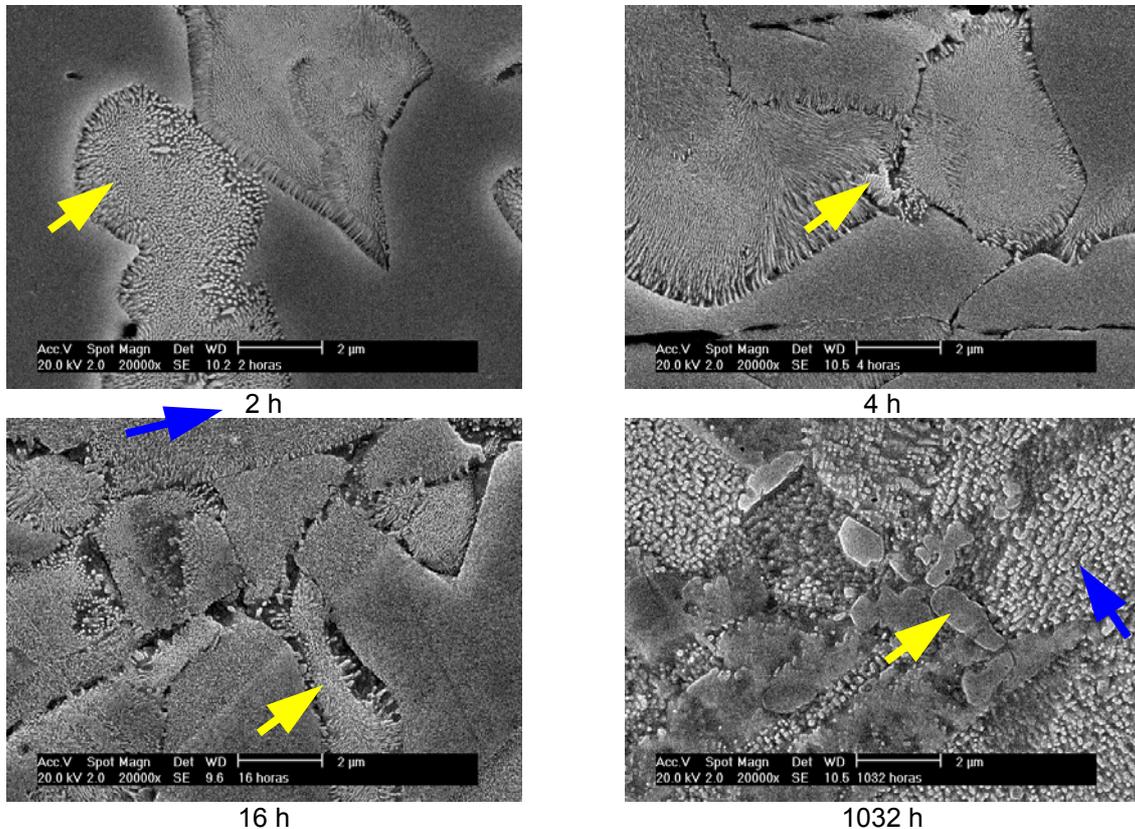


**Figura 1:** Microestruturas da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe nas condições solubilizada e envelhecida. Ataque com reativo *Grade 7* (MO). Aumento: 500x.

Para auxiliar a caracterização das amostras envelhecidas utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes exames podem ser observados na Figura 2, que apresenta as imagens de elétrons secundários das amostras envelhecidas por 2, 4, 16 e 1032 h.

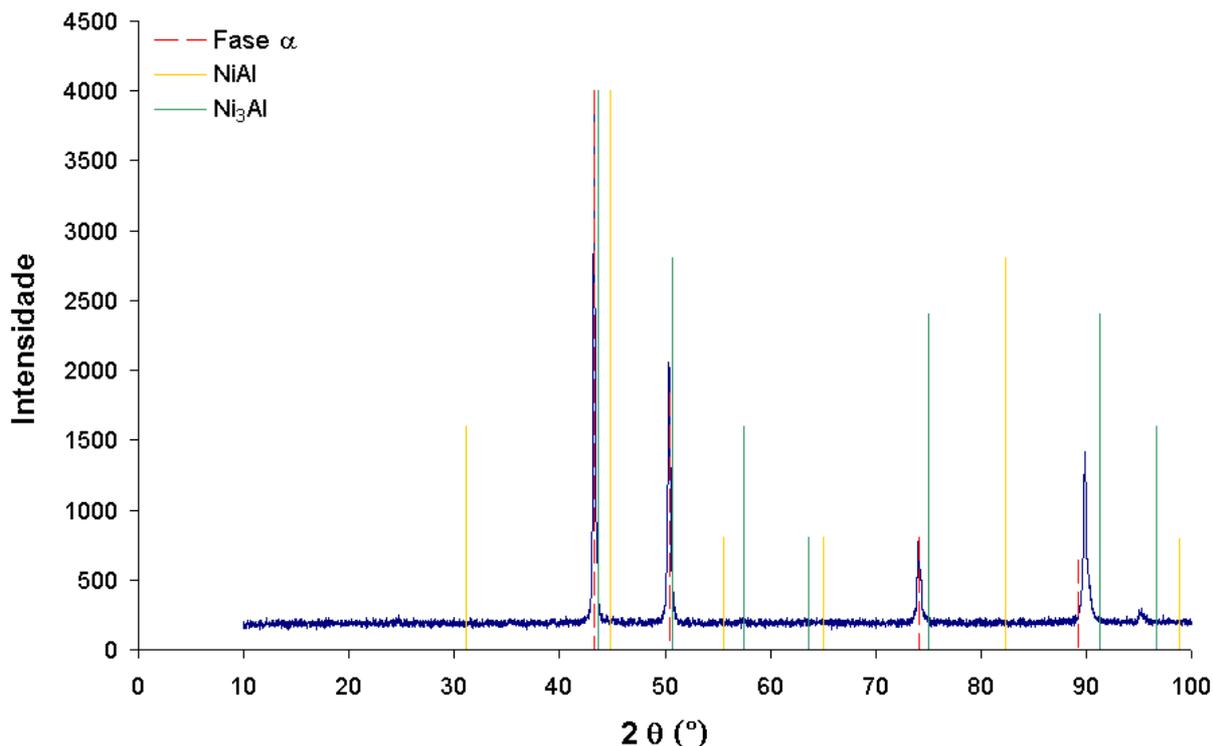
As imagens apresentadas na Figura 2 mostram que a morfologia dos precipitados encontrados nas amostras envelhecidas por até 16 h são semelhantes e indicam um processo de precipitação intergranular que lembra um processo de precipitação descontínua, que precisa ser mais estudado. Já a amostra envelhecida por 1032 h deixa evidente que a microestrutura apresentou coalescimento da fase inicialmente precipitada, 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. Simulações realizadas no *software* Thermo-Calc<sup>®</sup>, indicam que o precipitado formado pelo tratamento térmico de envelhecimento é o Ni<sub>3</sub>Al. Para comprovar se a fase precipitada é o Ni<sub>3</sub>Al, foi realizada difração de raios-X na amostra envelhecida por 1032 h, que pode ser observado no espectro apresentado na Figura 3. O espectro mostra que alguns picos da fase Ni<sub>3</sub>Al

coincidem com os picos da fase  $\alpha$ , o que não acontece para fase NiAl. O fato dos picos da fase  $\alpha$  e da fase Ni<sub>3</sub>Al serem coincidentes dificulta a caracterização, no entanto, por exclusão pode-se dizer que a fase precipitada é Ni<sub>3</sub>Al.



**Figura 2:** Imagens de elétrons secundários das amostras envelhecidas por 2 h, 4 h, 16 h e 1032 h da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe. Ataque com reativo *Grade 7*. As setas amarelas indicam os precipitados intergranulares e as setas azuis indicam regiões de precipitação intragranular. Aumento: 20.000x.

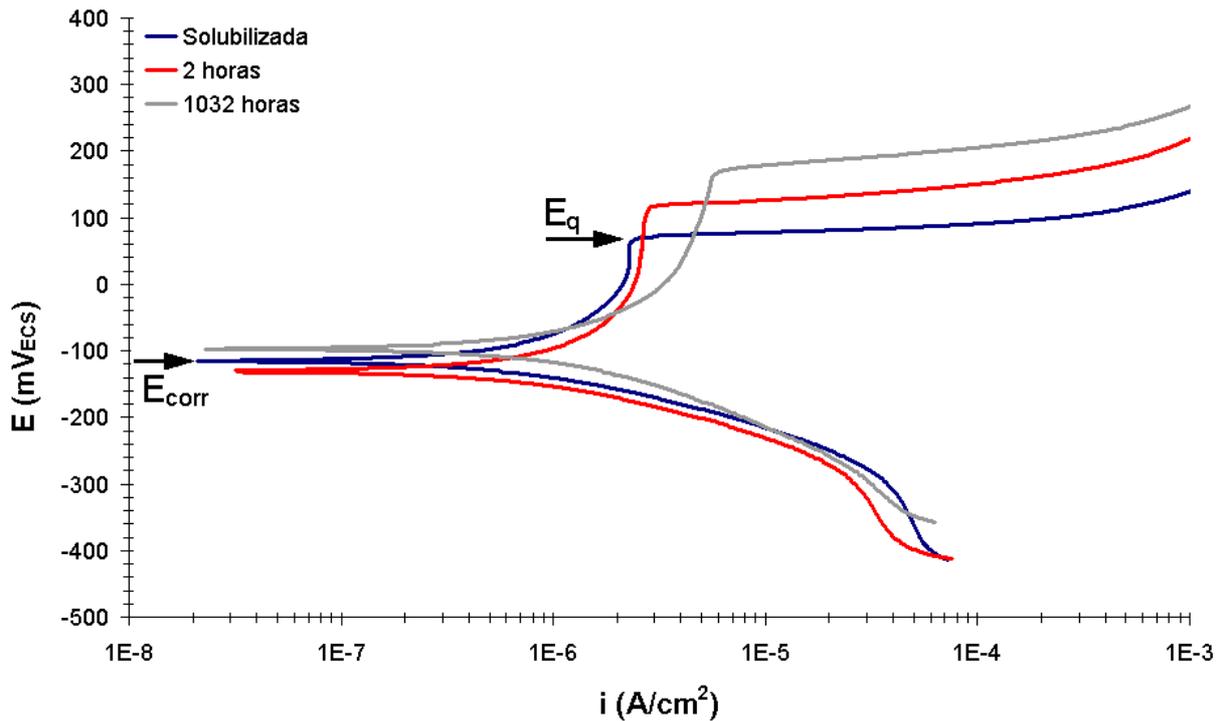
A Figura 4 apresenta uma curva de polarização típica para a amostra solubilizada e para as amostras envelhecidas por 2 e 1032 h. Nota-se no trecho anódico, primeiramente um comportamento passivo, com densidades de corrente da ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Após o trecho passivo, as amostras apresentam 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. No entanto, trabalhos recentes com ligas de cuproníquel na condição solubilizada, mostram que estes potenciais estão diretamente relacionados com um processo de corrosão seletiva do níquel (desníquelagem).<sup>[12]</sup> Voltando a discutir os resultados das curvas de polarização, nota-se através da Figura 5 que as amostras envelhecidas apresentaram valores de  $E_q$  superiores aos da amostra solubilizada, efeito este que foi mais acentuado nas amostras envelhecidas por 2 e 1032 h.



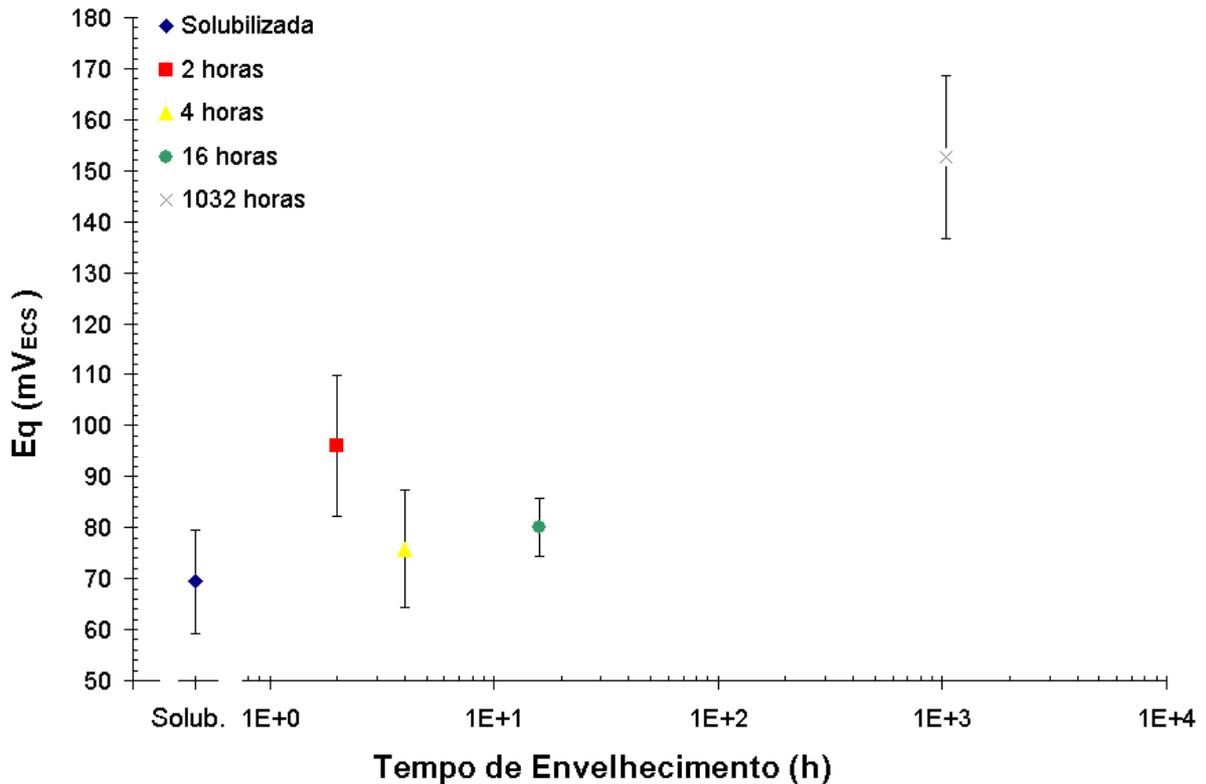
**Figura 3:** Espectro de difração de raios-X da amostra envelhecida por 1032 h, onde foram sobrepostos os picos das fases  $\alpha$ , NiAl e Ni<sub>3</sub>Al, com suas respectivas intensidades.

O comportamento observado pode ser explicado pela mudança das posições relativas das curvas anódicas do cobre e/ou do níquel, já que deve ter ocorrido alteração da composição da matriz pela formação de precipitados da fase Ni<sub>3</sub>Al, particularmente com aumento no teor de cobre e de ferro e diminuição do teor de níquel e alumínio, alterando a atividade destes no eletrodo de trabalho.

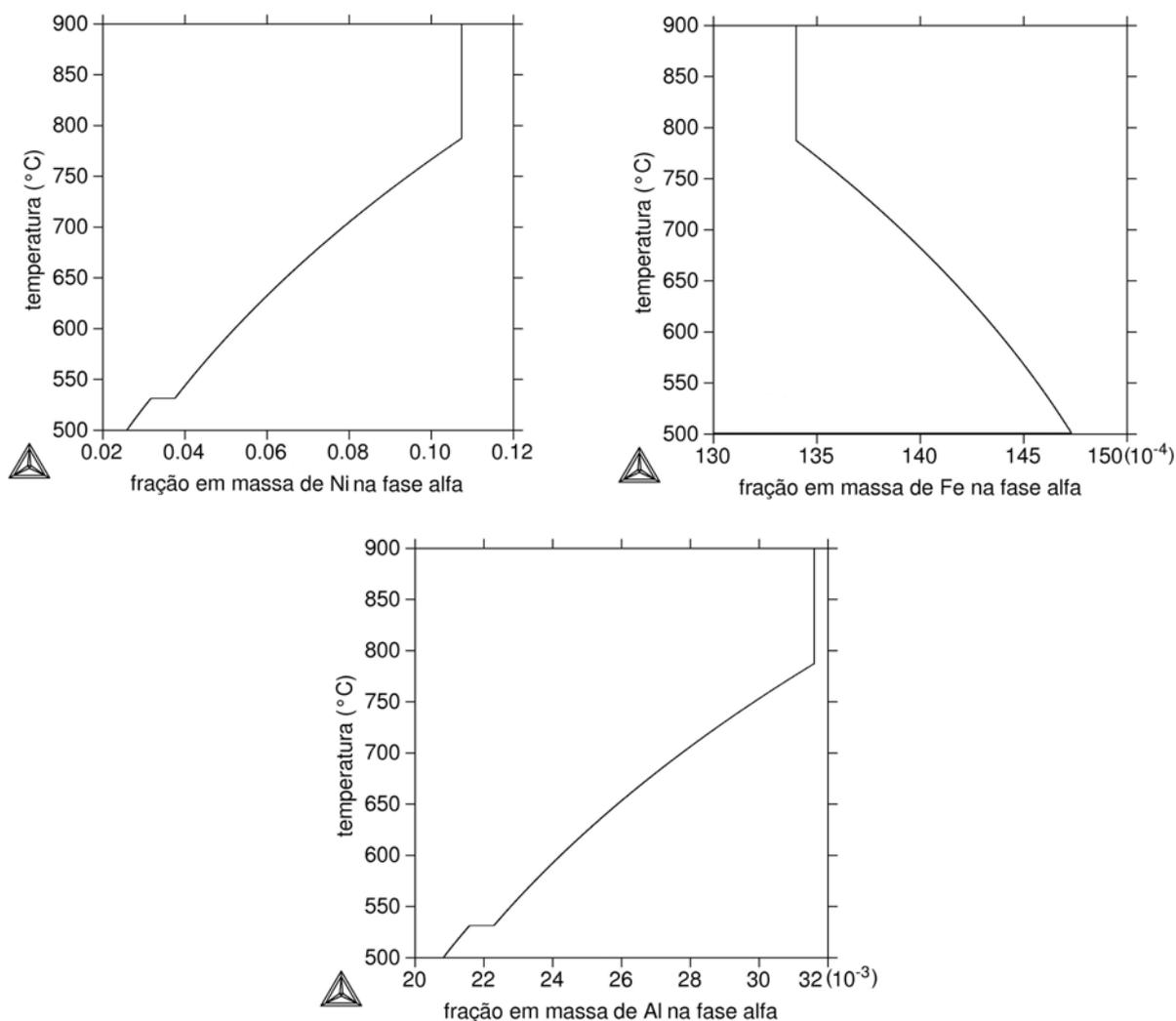
Os resultados encontrados na literatura para ligas na condição monofásica também podem ajudar nestas explicações, pois mostram que as ligas com menor teor de alumínio (Cu10Ni-Al1) na condição monofásica apresentam potenciais E<sub>q</sub> maiores que a liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe na condição solubilizada, mas inferiores à liga Cu10Ni sem adição, enquanto as ligas com apenas adições ferro (Cu10Ni-1,3Fe) apresentam potencial E<sub>q</sub> superiores à liga Cu10Ni sem adição.<sup>[12]</sup> Assim, pode-se dizer que o aumento do E<sub>q</sub> para a amostra envelhecida por 2 h pode estar relacionado com a diminuição do teor de Al em solução sólida causado pela precipitação da fase Ni<sub>3</sub>Al, fator este que em um segundo instante acaba provando um decréscimo do potencial E<sub>q</sub> devido à diminuição do teor de níquel, que começa a ser significativa. Já o aumento do E<sub>q</sub> para a amostra envelhecida por 1032 h pode estar relacionado com o aumento do teor de Fe e à diminuição do Al em solução sólida. Este raciocínio fica mais claro quando se observa a Figura 6, que foi obtida através de simulações no *software* Thermo-Calc<sup>®</sup>, onde pode-se observar as frações em massa de Ni, Fe e Al na fase  $\alpha$ , na condição de equilíbrio, em função da temperatura de envelhecimento.



**Figura 4:** Curvas de polarização potenciodinâmica, em solução 0,01M NaCl. As setas indicam o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e o potencial de quebra de passividade ( $E_q$ ) da amostra solubilizada da liga Cu10Ni3Al-1,3Fe.

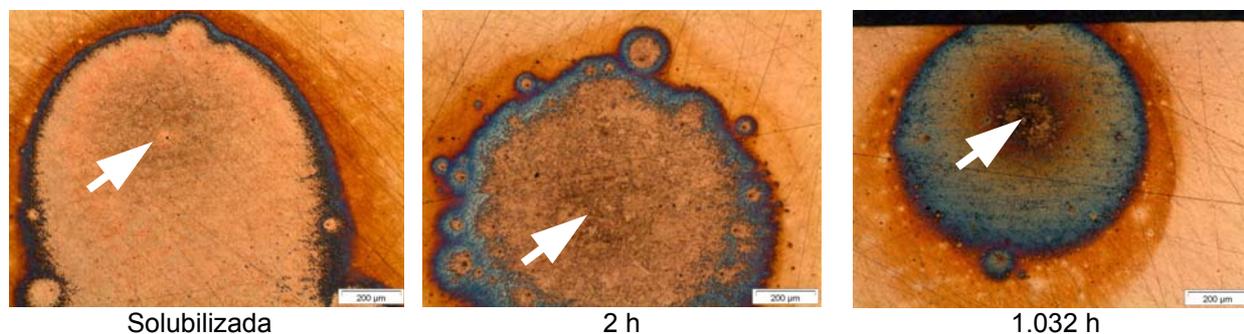


**Figura 5:** Efeito do envelhecimento no potencial de quebra de passividade das amostras da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe, nas condições solubilizada e envelhecida.

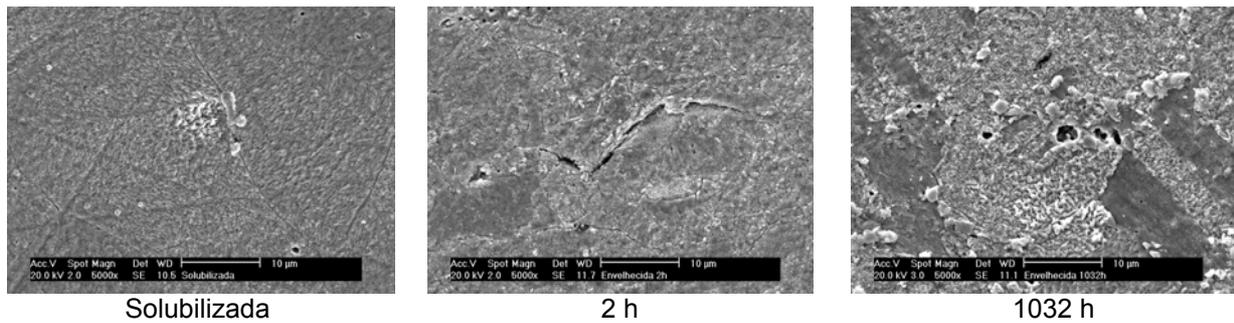


**Figura 6:** Fração em massa de Ni, Fe e Al na fase  $\alpha$ , na condição de equilíbrio, em função da temperatura de envelhecimento.

O exame das amostras após os ensaios de polarização mostrou que o processo de corrosão é localizado (Figura 7), mas que não gerou pite, conforme pode ser observado na Figura 8.



**Figura 7:** 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/cm<sup>2</sup>. As setas brancas indicam as regiões onde a desníquelção foi mais acentuada. Aumento: 50x.



**Figura 8:** Imagens de elétrons secundários das regiões com menor concentração de níquel indicadas na Figura 7 pelas setas brancas. Aumento: 5.000x.

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 8. Os resultados destas análises mostram os menores teores de níquel encontrados nas regiões indicadas pelas setas brancas na Figura 7. 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 amostras em estudo, foi observado que existe uma diferença de desniquelação entre a amostra solubilizada e as amostras envelhecidas, conforme pode ser observado na Tabela 2. Fora destas regiões (matriz) os teores de níquel observados para todas as amostras foram praticamente os mesmos para as amostras solubilizada e envelhecidas.

**Tabela 2:** Resultados das análises EDS superfícies atacadas, em solução 0,01M NaCl, das amostras solubilizada e envelhecidas.

Amostras	% Ni
Solubilizada	8,9
2 horas	8,1
4 horas	7,3
16 horas	7,3
1.032 horas	7,5

Estes resultados permitem dizer que as amostras envelhecidas sofreram um processo de desniquelação um pouco mais intenso. No entanto, resultado obtido de Eq mostra que o tratamento térmico de envelhecimento da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe aumenta a resistência ao início da desniquelação.

#### 4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- As amostras nas condições solubilizada e envelhecida apresentaram potencial de quebra de passividade quando polarizadas em solução 0,01M NaCl. Estes potenciais estão relacionados com início do processo de corrosão seletiva do níquel (desniquelação), e representam um parâmetro de avaliação da resistência destas ligas a este tipo de ataque.
- O processo de corrosão seletiva do níquel (desniquelação) ocorre de forma localizada, mas não gera pite.
- As alterações na composição da matriz da amostra envelhecida provocaram um aumento no potencial de quebra de passividade, estes valores foram mais acentuados para as amostras envelhecidas por 2 e 1032 h, provavelmente

devido ao empobrecimento do teor de alumínio em um primeiro instante e posteriormente devido ao aumento do teor de ferro em solução sólida.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FEI, a FAPESP (04/13072-0) e ao CNPq (478907/2004-4) pelo suporte na realização do trabalho e a Clarice Terui Kuniooshi pelo auxílio com os procedimentos de microscopia eletrônica de varredura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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 WALDECK, D.H.; BURLEIGH, T.D.; *Effect of alloying on the resistance of Cu-10%Ni alloys to seawater impingement*. Corrosion, n.8, v.55, p.800-804, Aug. 1999.
- 12 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.
- 13 LIBERTO, R.C.N.; NOBRE, R.; ROQUIM, C.B., MAGNABOSCO, R. *Efeito do envelhecimento a 550°C nas propriedades mecânicas de ligas cuproníquel com adições de alumínio e ferro*. In: 61º Congresso Internacional Anual da ABM. Rio de Janeiro-Rio de Janeiro, 2006