

MEDIDAS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PARA LIGAS CUPRONÍQUEL 90-10 (Cu10Ni) COM ADIÇÕES DE FERRO E ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO¹

Rodrigo César Nascimento Liberto²
Rodrigo Magnabosco³
Neusa Alonso-Falleiros⁴

Resumo

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar a resistência de polarização (R_p) da liga cuproníquel 90-10 (Cu10Ni), com adições de ferro e alumínio, através de ensaios de polarização em solução aquosa de 0,1M HCl. As ligas utilizadas neste estudo foram fundidas em forno poço, e solubilizadas a 900°C por 3 horas. A seguir, foram laminadas e novamente solubilizadas a 900°C por 1 hora. Os ensaios de polarização foram realizados sob superfície com acabamento por pasta de diamante de 1 μ m. A polarização teve início após 5 minutos de imersão, 300 mV abaixo do potencial de corrosão estabelecido. A velocidade de varredura de 1 mV/s. O valor de R_p foi determinado segundo a equação de Stern e através do programa *Corrosion Measurement Software* (versão 3.11). Os resultados mostraram que existem diferenças significativas entre os valores de R_p para os métodos propostos. Assim, foi necessário avaliar os critérios de cálculo do valor de R_p , para que fosse possível verificar o verdadeiro efeito da adição dos elementos de liga. Esta avaliação mostrou que o método de Stern é melhor, pois minimiza os erros devido às aproximações. Os resultados deste método mostraram que as adições de 3% de alumínio e 1,3% de ferro aumentam a resistência à polarização da liga Cu10Ni, no entanto, adições inferiores a 3% de alumínio podem prejudicar a resistência de polarização.

Palavras-chave: Ligas cuproníquel; Resistência de polarização; 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 normalmente utilizados em trocadores de calor em sistemas de resfriamento, por apresentarem boa condutibilidade térmica e conformabilidade.^[1,2] Dentre as ligas de cobre, as que apresentam a melhor resistência à corrosão são chamadas de uma forma geral de cuproníquel. Este efeito benéfico se deve a adição do níquel. Entre as ligas cuproníquel, a mais utilizada neste tipo de serviço é a liga cuproníquel 90-10, pois oferece boa resistência à corrosão aliada a um menor custo.^[1,3-8] Atualmente a liga comercial com 10% de níquel em massa (UNS C70600), apresenta em sua composição adições de ferro, que proporciona efeitos benéficos em relação à corrosão-erosão.^[6,8,10]

Apesar das boas características, durante o funcionamento do equipamento ocorre a formação de produtos de corrosão, que podem provocar um efeito negativo na eficiência térmica do equipamento. Para evitar esta perda de eficiência, são realizadas periodicamente limpezas com ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido clorídrico (HCl), nesta situação normalmente se utiliza inibidores de corrosão para evitar ou minimizar o efeito destrutivo indesejável e prevenir a dissolução do metal.^[11,12]

Com a crescente utilização dos tubos de cuproníquel em sistemas de resfriamento, começaram a surgir problemas de corrosão, onde se observou em alguns casos o processo de corrosão seletiva do níquel. Estes fenômenos são cada vez mais observados, à medida que estas ligas passaram a ser utilizadas em condições mais severas, como gradientes de temperatura, baixas velocidades de resfriamento e a presença de depósitos. Em caso de falhas nos tubos, pode ocorrer desligamento automático da unidade geradora ou curto-circuito, no caso de perfurações. Estas falhas diminuem a confiabilidade do fornecimento de energia.^[13]

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão através de medidas de resistência de polarização (Rp) da liga cuproníquel 90-10 (Cu10Ni), com adições de ferro e alumínio, através de dois métodos, em solução de 0,1M HCl.

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 ±2°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.^[14]

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, para a realização do ensaio. A solução 0,1M HCl 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, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente anódica de 10⁻³ A/cm², e término no potencial de corrosão, para os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica realizados em solução 0,1M HCl. Os ensaios foram realizados com velocidade de varredura de 1 mV/s e repetidos pelo menos 10 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. 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-eletrodo utilizado foi o de platina e como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Para cálculo da resistência de polarização (R_p) foram utilizados dois métodos, onde primeiramente o valor de R_p foi determinado pelo programa *Corrosion Measurement Software M-352* (versão 3.11) e depois foi calculado através da equação de Stern.^[15] O método de Stern propõe que o declive da tangente no potencial de corrosão seja substituído pelo declive de uma reta unindo um ponto (ΔE , Δi) à origem, visto que próximo à origem a curva $\Delta E=f(\Delta i)$ é aproximadamente linear (Equação 1).

$$R_p \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (\text{Eq. 1})$$

No entanto, para minimizar o erro da aproximação, recomenda-se que sejam realizadas duas medidas, uma com aplicação de potencial ΔE e outra com aplicação de potencial $-\Delta E$ (Figura 1). Nessas condições o valor de R_p passa a ser calculado através da Equação 2.^[16]

$$R_p = \frac{2 \cdot \Delta E}{\Delta i_1 - \Delta i_2} \quad (\text{Eq. 2})$$

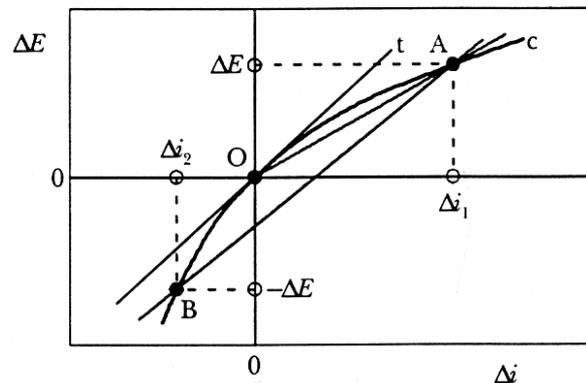


Figura 1. Ilustração do efeito das aproximações dadas pelas Equações 1 e 2. *t* é a tangente a curva de polarização no potencial de corrosão ($\Delta E=0$). Nota-se que o declive da reta AB (Eq. 2) é muito mais próxima do declive da tangente *t* do que o declive da reta AO (Eq. 1).^[16]

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o comportamento à polarização cíclica das ligas em estudo. Nota-se que as curvas apresentam duas reações no trecho catódico, onde nos potenciais mais baixos tem-se a reação de redução do hidrogênio, e nos potenciais mais elevados a reação de redução do oxigênio. Nestes potenciais mais elevados observa-se a presença de um trecho onde ocorre a corrente limite (i_L), o que permite dizer que o processo corrosivo é controlado pela reação catódica do oxigênio. Quando se menciona i_L espera-se que a densidade de corrente apresente um valor constante num intervalo relativamente longo de potencial. No entanto, no presente caso o i_L encontra-se entre os valores aproximadamente de $-350 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, com uma pequena inclinação. Não se trata aqui de valor constante porque a reação catódica de hidrogênio, para pH 1,6, na escala ECS tem início em aproximadamente $-337 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. A partir deste potencial a corrente do hidrogênio é somada à corrente limite do oxigênio originando a forma inclinada da curva catódica resultante, mascarando o valor i_L da reação de oxigênio.

No trecho anódico, primeiramente observa-se na curva a ocorrência de corrosão ativa, não apresentando sinais de passivação. Pode-se observar, também, na reversão, que os potenciais de corrosão finais ($E_{\text{corr final}}$) apresentaram valores superiores aos potenciais de corrosão iniciais (E_{corr}), e os valores de densidade de corrente foram menores. Os exames à vista desarmada, e em microscópio óptico, confirmam que o processo de corrosão das ligas em solução de HCl é do tipo generalizada. Assim, uma maneira de quantificar a resistência à corrosão é através da determinação da resistência à polarização (R_p). Como se dispunha das curvas potenciodinâmicas resolveu-se utilizá-las na determinação da R_p . Sabe-se, entretanto, que em princípio o procedimento adequado é o levantamento de curvas em torno do potencial de corrosão com sobretensões de $\pm 20 \text{ mV}$. Espera-se com isso classificar a resistência à corrosão das diferentes ligas, sem se preocupar com o valor real do R_p de cada liga, uma vez que o trecho catódico poderia em princípio alterar o este valor, mas não a diferença de resistência à corrosão entre as ligas. Neste trabalho R_p foi calculada segundo a equação de Stern e através do programa

Corrosion Measurement Software. Os resultados destes cálculos estão apresentados na Tabela 2, que mostra os valores médios dos cálculos de R_p e seus respectivos desvios-padrão. Os valores apresentados mostram que existem diferenças significativas entre os valores de R_p para os métodos propostos. Os cálculos dos valores de R_p usando o método de Stern foram realizados para intervalos de ΔE de ± 10 mV, este intervalo foi escolhido pois apresentou um melhor coeficiente de correlação linear (R^2) em relação aos intervalos de ΔE de ± 20 mV (Figura 3). A partir destas curvas pode-se fazer as medidas dos valores de Δi correspondentes aos potenciais $-\Delta E$ e ΔE . Neste caso, em especial, adotou-se como critério para seleção das curvas válidas, aquelas onde o valor de R^2 , que é o coeficiente de correlação linear, foi maior ou igual a 0,9500.

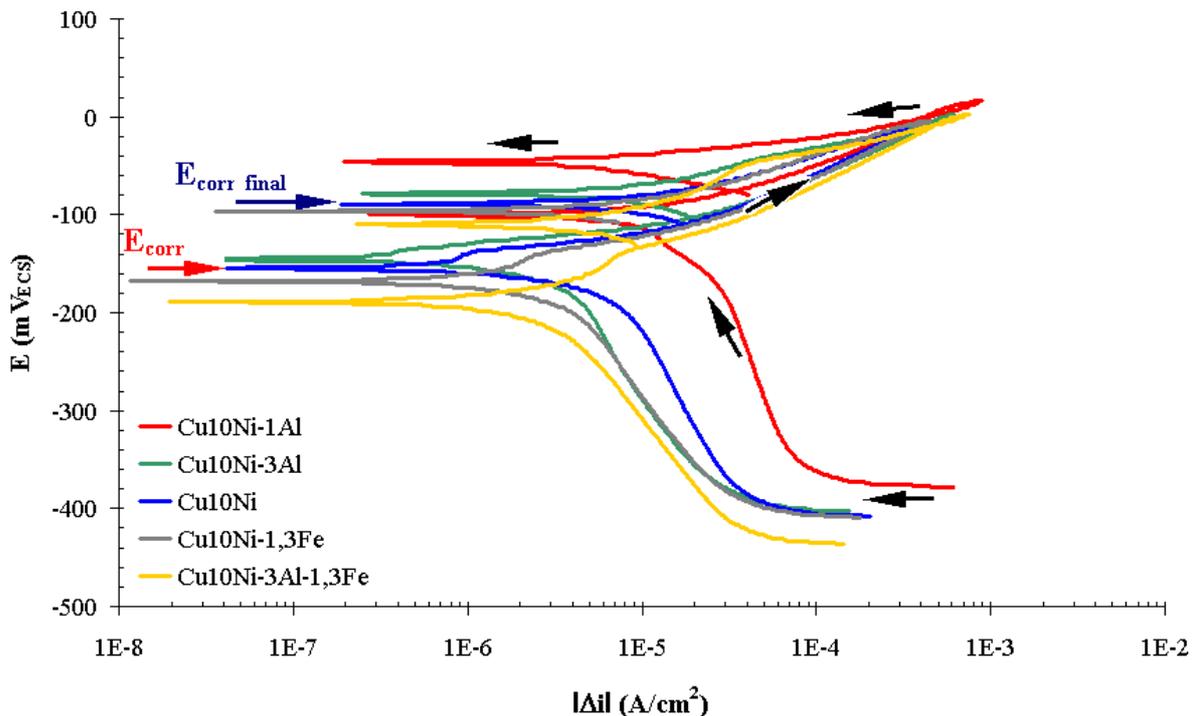


Figura 2. Comparativo das curvas de polarização cíclica das ligas evidenciando um comportamento semelhante, em solução 0,1M HCl. A seta azul indica o potencial após a reversão ($E_{corr\ final}$) e a seta vermelha o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga Cu10Ni. As setas pretas indicam o sentido de varredura para a liga Cu10Ni-1Al.

Tabela 2. Valores da resistência de polarização (R_p), em solução 0,1M HCl.

Ligas	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$) - programa	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$) - Stern
Cu10Ni	$5,8 \pm 0,7$	$3,5 \pm 2,4$
Cu10Ni-1Al	$3,0 \pm 0,4$	$1,7 \pm 1,3$
Cu10Ni-3Al	$7,6 \pm 0,8$	$6,3 \pm 3,7$
Cu10Ni-1,3Fe	$8,5 \pm 0,6$	$6,0 \pm 3,7$
Cu10Ni-3Al-1,3Fe	$18,4 \pm 1,1$	$6,5 \pm 5,8$

Já o cálculo do valor de R_p pelo programa *Corrosion Measurement Software* utiliza intervalos de potencial de 40 mV, no entanto, deve-se ressaltar que os valores de $-\Delta E$ e ΔE normalmente não são iguais, isto é: o trecho anódico pode ser significativamente mais extenso do que o catódico. Foram encontrados casos, onde o programa considerou 30mV no sentido anódico e apenas 10mV no sentido

catódico. Acredita-se que este procedimento do programa aumente a linearidade da curva considerada, gerando menores desvios-padrão, alterando significativamente o método, e incorporando em seu cálculo erros devido ao afastamento do potencial de corrosão nestas situações. De fato, observa-se na Tabela 2 que os desvios padrão para a R_p obtida pelo programa são menores do que pelo método de Stern. O fato dos valores de $-\Delta E$ e ΔE não serem os mesmos para todos os cálculos também faz com que o critério do cálculo do valor de R_p seja diferente para cada curva.

Assim, a discussão dos valores de R_p será realizada com os dados obtidos a partir da Equação 2 (método de Stern), já que esta apresenta um critério comum entre as amostras, isto é: sempre se utiliza 10 mV no sentido catódico e 10 mV no sentido anódico.

Voltando agora aos dados da Tabela 2 pode-se dizer que se considerando os valores médios as ligas com 3% Al e 1,3% Fe apresentam um pequeno aumento no valor do R_p em relação à liga Cu10Ni e levando-se em conta os desvios padrão, não há diferença. Os resultados mostram, ainda, que adições inferiores a 3% Al podem prejudicar a resistência de polarização.

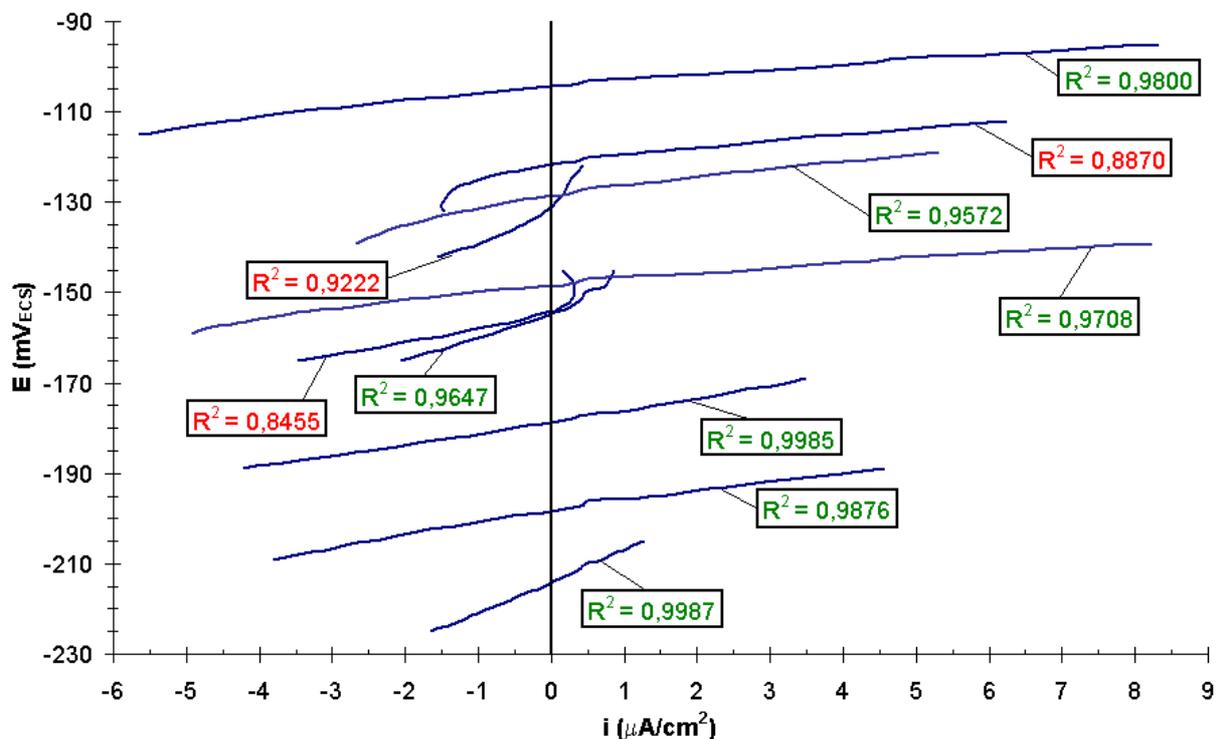


Figura 3. Curvas de polarização no intervalo de potencial de ± 10 mV, utilizadas no cálculo do R_p pelo método de Stern, em solução 0,1M HCl, para a liga Cu10Ni.

Convém lembrar que estes comportamentos foram observados em ligas monofásicas, onde o efeito é causado pelo elemento de liga em solução sólida. Esse efeito pode estar relacionado com alguns fatores, como a formação ou a eliminação de uma película protetora, a polarização ou despolarização das curvas anódicas e/ou catódicas devido ao valor de densidade de corrente de troca (i_0), ou aos declives de *Tafel* (b_a e b_c) destes elementos. Em relação à formação ou não de uma película protetora, pode-se inicialmente fazer uma análise dos diagramas de Pourbaix (Figura 4), onde é possível identificar os campos predominantes de imunidade e corrosão para pH 1,6 e potenciais superiores a $0,008 V_H$ (E_{corr} da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe, menor potencial de corrosão encontrado nos ensaios). As

análises dos diagramas mostram que nesta faixa apenas o cobre pode estar imune, enquanto os outros elementos apresentam corrosão ativa. Assim, este efeito benéfico provavelmente não é explicado pela formação de película protetora. Outra explicação está relacionada com a polarização ou despolarização das curvas anódica e/ou catódica devido aos valores de densidade de corrente de troca (i_0) ou declives de *Tafel* (b_a e b_c). A adição dos elementos de liga pode estar polarizando a curva anódica do cobre e/ou polarizando a curva catódica do oxigênio, o que diminuiria o valor de i_{corr} . No caso da reação catódica do oxigênio, a reação global é decorrente de diversas etapas sucessivas.^[17] Assim, para polarizar a reação do oxigênio seria necessário determinar e atuar sobre a etapa mais lenta. Por outro lado, a adição de elemento de liga pode alterar a curva anódica resultante. As Figuras 5 e 6 ilustram estes efeitos, onde a adição dos elementos de liga provoca um aumento no valor de R_p , diminuindo o valor de i_{corr} . Infelizmente, os valores de i_0 e b não foram encontrados na literatura, o que impede a conclusão do raciocínio.

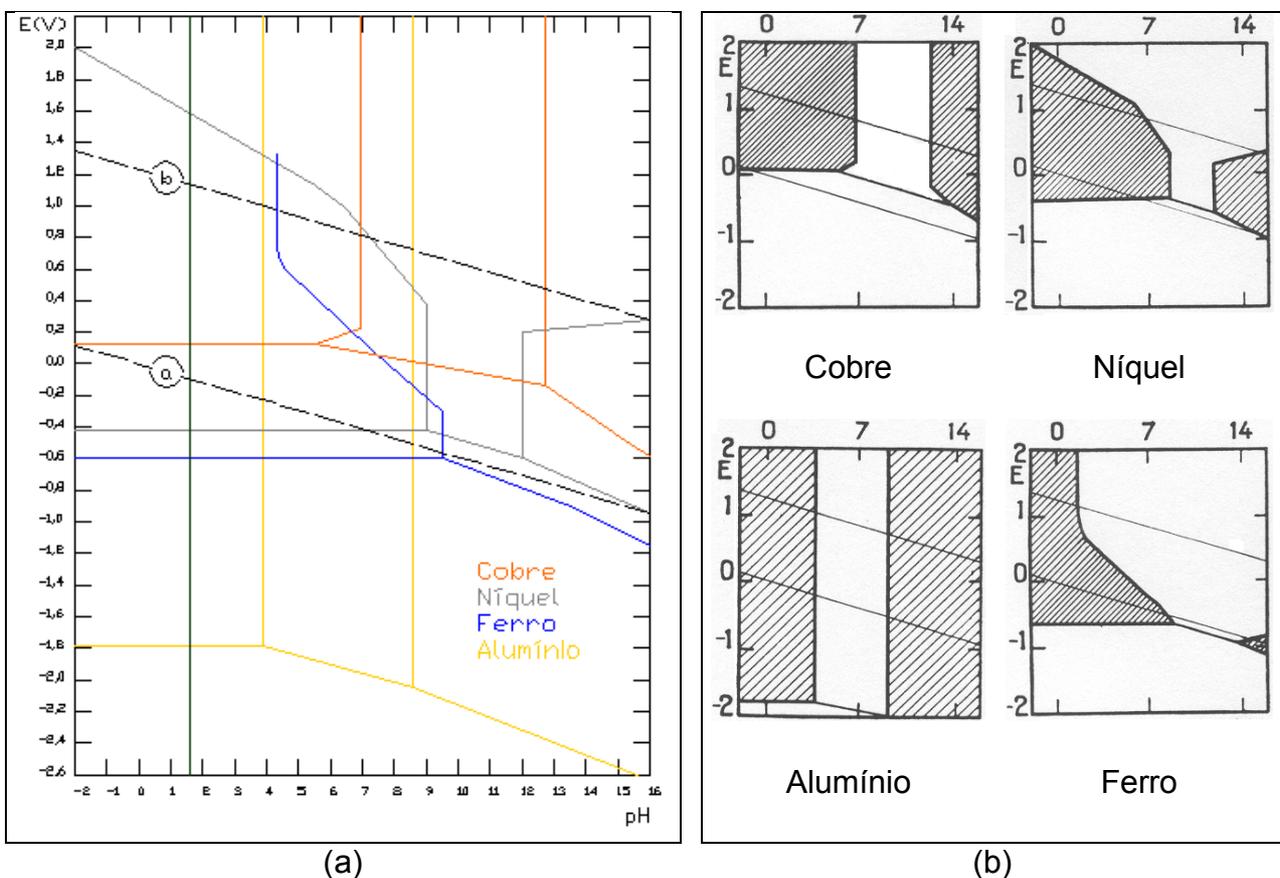


Figura 4. (a) Superposição dos diagramas de Pourbaix do cobre, níquel, alumínio e ferro (representação esquemática). A linha **a** representa a reação de $2H^+ + 2e = H_2$ e a linha **b**, a reação $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$. A linha verde indica o pH da solução 0,1M HCl. (b) Diagramas de Pourbaix^[18] simplificados do cobre, níquel, alumínio e ferro (as regiões hachuradas indicam as regiões de corrosão)

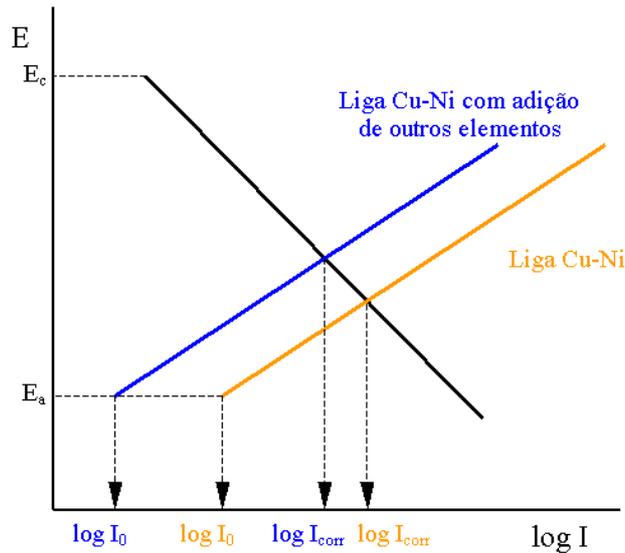


Figura 5. Efeito benéfico da adição de outros elementos sobre a densidade de corrente de corrosão devido à diminuição da densidade de corrente de troca (i_0) nas curvas de polarização.

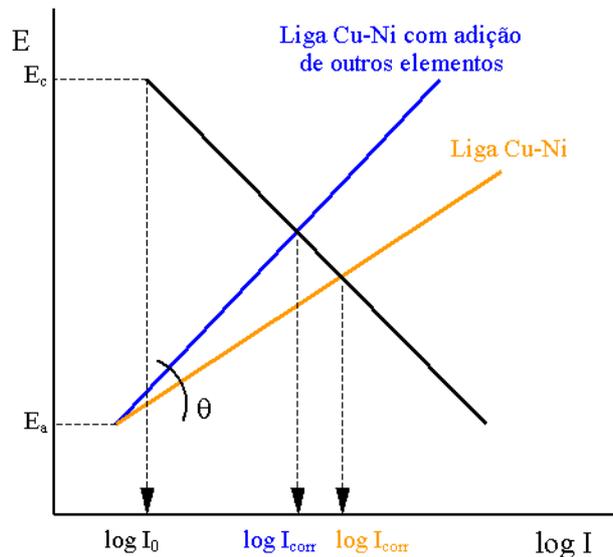


Figura 6. Efeito benéfico da adição de outros elementos de liga sobre a densidade de corrente de corrosão, devido ao aumento do declive de Tafel anódico.

4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- A análise do método de Stern e do programa leva à conclusão que os resultados do primeiro são mais confiáveis apesar dos maiores desvios padrão associados.
- Os resultados do método de Stern mostraram que as adições de 3% de alumínio e 1,3% de ferro aumentam a resistência de polarização da liga Cu10Ni e que, por outro lado, adições inferiores a 3% de alumínio podem prejudicar a resistência à corrosão.

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 STUPNISEK-LISAC, E.; GAZIVODA, A.; MADZARAC, M. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*. v.47, p.4189-4194, 2002.
- 12 ABD EL-MAKSoud, S.A. Some phthalazin derivatives as non toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*. v.49, p.4205-4212, 2004.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 STERN, M. A method for determining corrosion rates from linear polarization data. *Corrosion*, n.9, v.14, p.440-444, 1958.
- 16 WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Editora de Universidade de São Paulo, 2003. Cap. 5.
- 17 SKORCHELLETTI, V.V. *Theory of metal corrosion*. Trad. de KONDOR, R. Israel Program for Scientific Translations Jerusalem, 1976. p.132-134.
- 18 POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2.ed. Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers.

POLARIZATION RESISTANCE OF 90-10 CUPRONICKEL ALLOYS (Cu10Ni) WITH OF IRON AND ALUMINUM IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS¹

Rodrigo César Nascimento Liberto²
Rodrigo Magnabosco³
Neusa Alonso-Falleiros⁴

Abstract

This work evaluated the polarization resistance (R_p) of the 90-10 cupronickel alloys (Cu10Ni), with additions of iron and aluminum, through potentiodynamic polarization tests in 0,1M HCl aqueous solution. 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 had been carried over polished surfaces with 1 μm diamond. The value of R_p was determined according to equation of Stern and automatic calculation routine present at the program *Corrosion Measurement Software (version 3.11)*. The results showed significant differences between R_p values for the two methods. Thus it was necessary to evaluate the criteria of calculation of the two methods. This evaluation showed that the best method is the Stern calculation, and it was found that additions of 3% of aluminum em 1,3% of iron increase the polarization resistance of the Cu10Ni alloy. However, additions lower than 3% of aluminum reduced the value of R_p .

Key-words: Cupronickel alloys; Polarization resistance; 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.