

# PROPRIEDADES MECÂNICAS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA Cu10Ni-3Al-1,3Fe APÓS ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

Rodrigo César Nascimento Liberto <sup>1</sup>Rodrigo Magnabosco <sup>2</sup>Neusa Alonso-Falleiros <sup>3</sup>

## Resumo

O presente trabalho avalia o efeito do envelhecimento a 550°C sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe, em 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após laminação a frio as amostras foram solubilizadas a 900°C por 1 h, e envelhecidas a 550°C por até 1.032 h. A partir das chapas tratadas foram retirados corpos-de-prova para ensaios de tração, microdureza Vickers e ensaio de polarização. Após os ensaios de polarização os corpos-de-prova foram examinados em microscópios óptico e eletrônico de varredura. Observa-se que o máximo endurecimento da liga ocorre após 16 h de envelhecimento. Já nos ensaios de polarização, todos os corpos-de-prova apresentam um potencial de quebra de passividade, que está relacionado com a formação de pites, que são alongados e perpendiculares à direção de laminação. Os resultados mostram que a presença dos precipitados não provoca alteração no comportamento eletroquímico e no tipo de corrosão.

**Palavras-chave:** Liga cobre-níquel; Endurecimento por precipitação; Sulfato; Corrosão por pites.

## MECHANICAL PROPERTIES AND CORROSION RESISTANCE OF AGE-HARDENED Cu10Ni-3Al-1.3Fe CUPRONICKEL ALLOY

### Abstract

This paper evaluates the effects of 550°C aging treatment on mechanical properties and corrosion resistance of Cu10Ni-3Al-1.3Fe cupronickel alloy in 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. The studied material was obtained from cold rolled alloy, which was submitted to solution treatment for 1 h at 900°C, and subsequent aging treatments at 550°C for time periods up to 1,032 h. Samples were prepared from all heat treatment conditions for microstructural analysis, micro hardness measurements, tension tests and polarization tests. It is found that maximum hardness occurred after 16 h of aging. Polarization tests of heat treatment conditions show a passivity break potential (Eq), which can be related to the formation of pit-like small cavities on the polarized surfaces, which are elongated and transversal to the rolling direction. The results also show that aging process and the occurrence of precipitates does not affect the electrochemical behavior of the aged alloys, compared to the solution-treated condition.

**Key words:** Cupronickel alloys; Age hardening; Sulphate; Pitting corrosion.

### 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A utilização de ligas cuproníquel em trocadores de calor e condensadores, que normalmente utilizam águas de reservatórios ou água do mar, teve início em meados de 1920, quando se descobriu que apresentavam maior resistência à corrosão que os latões 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 elas 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 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

<sup>1</sup>Mestre, Engenheiro Mecânico, Doutorando do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP Professor Melo Morais, 2463, Butantã, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: rodrigo.liberto@poli.usp.br.

<sup>2</sup>Professor Titular do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI. Av. Humberto A. Castelo Branco, 3972, Bairro Assunção, Cep 09850-901, São Bernardo do Campo, SP, Brasil. E-mail: rodrmagn@fei.edu.br.

<sup>3</sup>Professora Doutora do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP Professor Melo Morais, 2463, Butantã, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: neusa.alonso@poli.usp.br.

liga UNS C70600 em sistemas de resfriamento, começaram a surgir problemas de corrosão localizada, que em alguns casos têm sido relacionados à presença de depósitos no interior dos tubos. Esses 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 proporciona 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, esses 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 3,0% Al junto com 1,3% Fe, em ligas Cu10Ni na condição monofásica, provocam um efeito benéfico na resistência à corrosão seletiva do níquel.<sup>(12)</sup>

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do envelhecimento a 550°C sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão em solução aquosa de 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avaliando, desta forma, se o efeito benéfico dos precipitados Ni<sub>3</sub>Al na resistência mecânica<sup>(13)</sup> também ocorre para resistência à corrosão.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe foi fundida em forno do tipo mufla, a 1.400°C, em 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 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, para posterior 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 1.800 mm de comprimento. A chapa laminada foi tratada a 900°C por 1 h, com a mesma atmosfera e mesmo resfriamento do tratamento 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 1.032 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

Ni	Al	Fe	Cu
10,74	3,16	1,34	balanço

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 à seção longitudinal da chapa. As amostras utilizadas nos ensaios de microdureza foram polidas utilizando-se pasta de diamante de granulação 6  $\mu$ m, 3  $\mu$ m e 1  $\mu$ m. A carga utilizada nas medidas de microdureza Vickers foi de 9,8N (1,0 kgf), e cada amostra foi submetida a 20 medidas de microdureza. Os corpos-de-prova de tração foram usinados a partir das chapas tratadas, e os ensaios foram realizados em equipamento MTS servocontrolado de 250 kN de capacidade máxima. Para revelação da microestrutura, as amostras foram polidas utilizando pasta de diamante de granulação 6  $\mu$ m, 3  $\mu$ m e 1  $\mu$ m e, a seguir, 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 por microscopia óptica (MO) LEICA DMLM, com luz polarizada e prisma de contraste de fase por interferência diferencial (Nomarski) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) PHILIPS modelo XL30.

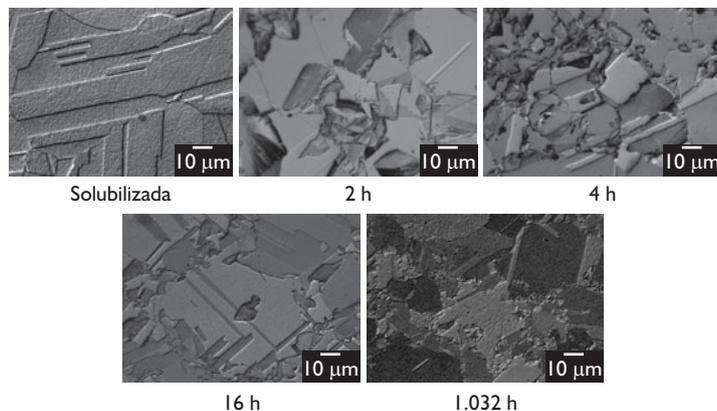
Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 1.200 *mesh*, permitindo boa adesão à resina termofixa de cura a quente, com o intuito de evitar corrosão localizada na interface metal/resina. 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 0,40 cm<sup>2</sup>. As superfícies dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram lixadas até 1.200 *mesh*. Em seguida, foram polidas utilizando pasta de diamante de 6  $\mu$ m; 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, que preparada com reagente padrão analítico, sulfato de sódio, e água destilada e deionizada, na concentração de 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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 de 300 mV abaixo do potencial de circuito aberto ( $E_{\text{corr}}$ ), realizando uma varredura contínua, com término quando atingida a densidade de corrente anódica de  $10^{-3}$  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  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Ao final dos ensaios os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secos 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, utilizou-se o eletródo de calomelano saturado (ECS). Para observação das superfícies obtidas após os ensaios eletroquímicos utilizaram-se as técnicas de MO e MEV. Foram realizadas também análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para auxiliar na caracterização das áreas atacadas após os ensaios eletroquímicos.

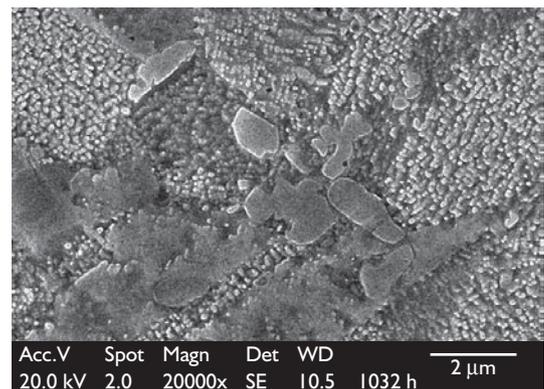
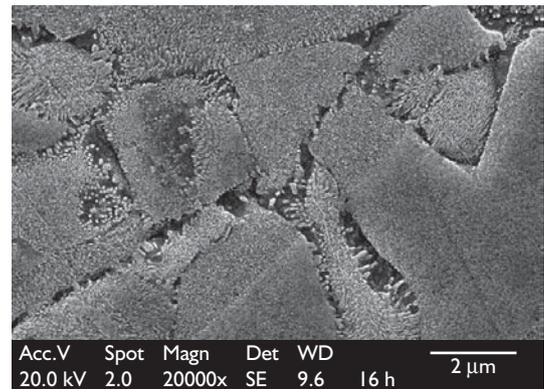
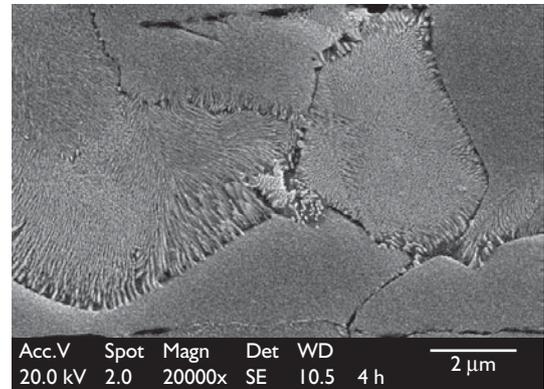
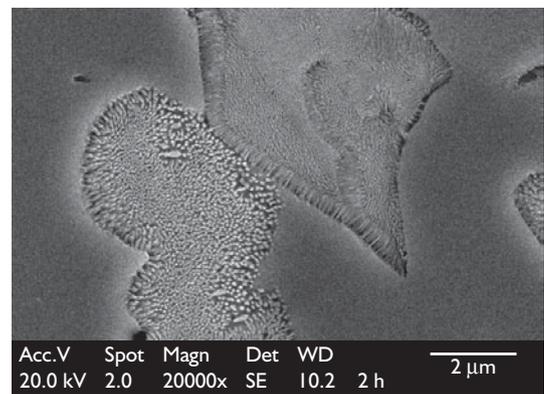
### 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

As microestruturas da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe nas condições solubilizada e envelhecida por 2 h, 4 h, 16 h e 1.032 h podem ser observadas na Figura 1. A condição solubilizada apresenta grãos recristalizados distribuídos de forma homogênea. Já nas condições envelhecidas é possível observar a presença dos precipitados intergranulares.



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

Os exames em MEV podem ser observados na Figura 2, que apresenta as imagens de elétrons secundários para os envelhecimentos de 2 h, 4 h, 16 h e 1.032 h. Nota-se que a morfologia dos precipitados encontrados após envelhecimentos de até 16 h são semelhantes e indicam um processo de precipitação intergranular, semelhante a um processo de precipitação descontínua. Já a amostra envelhecida por 1.032 h deixa evidente a ocorrência de coalescimento da fase inicialmente precipitada, e nota-se também a formação de precipitados intragranulares, onde estes possuem uma cinética de formação mais lenta, considerando a maior faci-



**Figura 2.** Imagens de elétrons secundários para envelhecimentos de 2 h, 4 h, 16 h e 1.032 h da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe. Ataque: reativo Grade 7.

lidade de difusão de Ni e Al pelos contornos de grão. Simulações realizadas no *software* Thermo-Calc®, indicam que o precipitado formado pelo tratamento térmico de envelhecimento é o Ni<sub>3</sub>Al. A difração de raios X para envelhecimento de 1.032 h comprova que a fase precipitada é o Ni<sub>3</sub>Al.

O efeito da precipitação sobre a dureza da liga está apresentado na Figura 3. O gráfico apresenta os valores médios de dureza para vinte medidas, em escala Vickers (HV), com carga de 9,8 N, com respectivos desvios-padrão. Nota-se que o máximo valor de dureza é atingido para o tempo de tratamento de 16 h. A partir deste ponto verifica-se a diminuição da dureza, isto é, ocorre o superenvelhecimento. As curvas de tração típicas da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe nas condições solubilizada e envelhecidas por 2 h, 4 h, 16 h e 1.032 h estão mostradas na Figura 4. É importante destacar que as amostras envelhecidas apresentam diminuição da ductilidade.

A Figura 5 apresenta curvas de polarização em 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nota-se no início do trecho anódico um comportamento passivo, com densidades de corrente da ordem de 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> a 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>. Após o trecho passivo, ocorre um aumento brusco da densidade de corrente, caracterizando um potencial de quebra de passividade (E<sub>q</sub>). Este potencial lembra, inicialmente, o potencial de pite que indica que um metal passivo sofre uma quebra localizada da película passiva. Considerando-se o desvio-padrão, tanto os valores de E<sub>corr</sub> quanto de E<sub>q</sub> não apresentam diferenças significativas nas diferentes condições de tratamento térmico (Tabela 2).

Após os ensaios as amostras foram examinadas em MO, onde se constatou ataque localizado, na forma de pequenas cavidades, com formato de pites. No entanto, estas cavidades não eram profundas. Com o intuito de verificar a evolução do processo de corrosão e facilitar a caracterização, foram levantadas novas curvas até atingir a densidade de corrente de 10<sup>-2</sup> A/cm<sup>2</sup>. O exame em MO mostrou, então, a ocorrência de um ataque mais intenso de forma distribuída por toda a superfície. Utilizando-se MEV observou-se que as cavidades são alongadas perpendicularmente à direção de laminação (Figura 6). A Figura 7 apresenta um esquema ilustrando a direção dos pites com relação ao sentido de laminação das chapas. As análises semiquantitativas por EDS mostram que, nas regiões próximas e dentro das cavidades, não ocorrem alterações na composição química. As imagens da Figura 6 mostram ainda que a presença dos precipitados nas amostras envelhecidas não altera o comportamento e também não atua como uma barreira para o avanço dessas cavidades através dos grãos das amostras. Isto indica que estas não são um fenômeno cristalográfico de um grão apenas. As cavidades podem ser caracterizadas como pites com orientação preferencial. Vale ressaltar que durante os ensaios tomou-se o cuidado de posicionar o corpo-de-prova de modo a não ocorrer o efeito da gravidade sobre o crescimento. Com o aumento da densidade de corrente, as cavidades acabam se alongando perpendicularmente à direção de laminação, sem se aprofundar para o interior do material. Para entender melhor este efeito pode-se pensar em análises de EBSD (*Electron Backscattering Diffraction*), que fica como sugestão para trabalhos futuros.

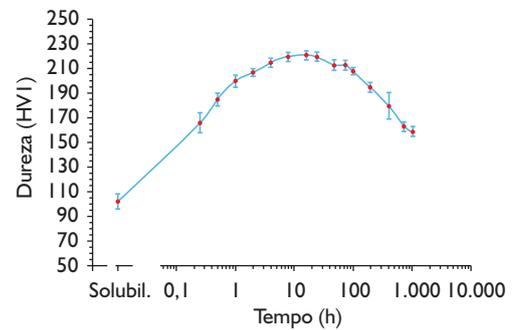


Figura 3. Efeito do tratamento de envelhecimento a 550°C sobre a dureza da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe.

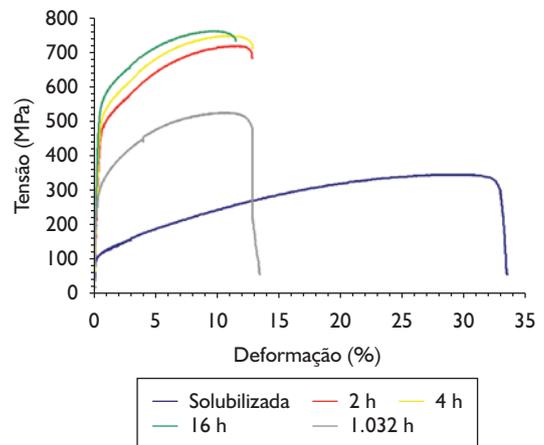


Figura 4. Curvas de tração da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe nas condições solubilizada e envelhecidas.

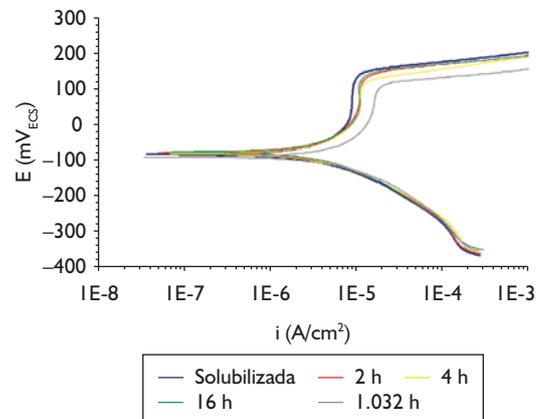
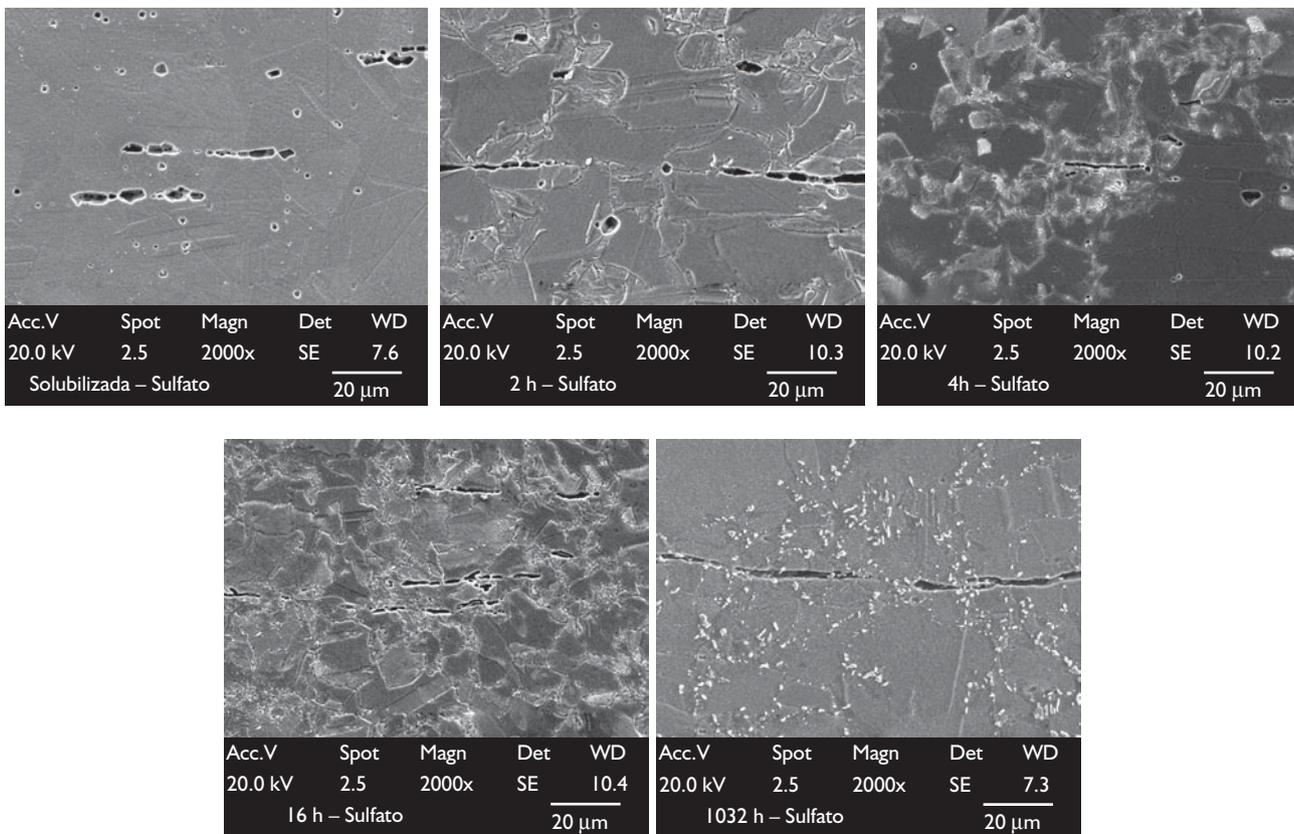


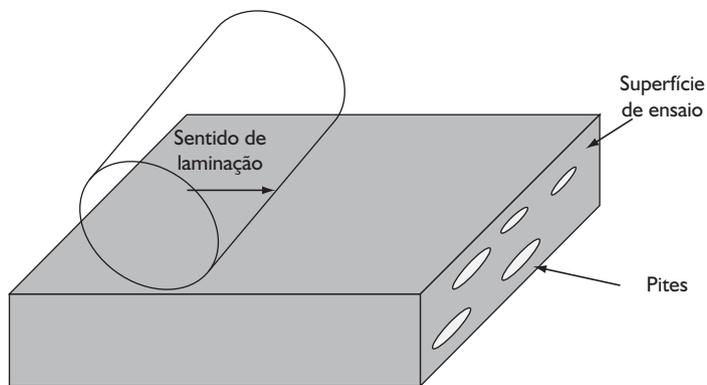
Figura 5. Comparativo entre as curvas de polarização potenciodinâmica da liga nas condições solubilizada e envelhecidas, em 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabela 2. Potenciais de corrosão (E<sub>corr</sub>) e potenciais de quebra de passividade (E<sub>q</sub>) em 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tratamento térmico	E <sub>corr</sub> (mV <sub>ECS</sub> )	E <sub>q</sub> (mV <sub>ECS</sub> )
Solubilizada	-81 ± 8	134 ± 30
2 h	-77 ± 1	132 ± 6
4 h	-81 ± 3	105 ± 19
16 h	-75 ± 6	127 ± 18
1.032 h	-84 ± 7	103 ± 22



**Figura 6.** Imagens de elétrons secundários da região atacada, obtidas por MEV, da superfície corroída da liga nas condições solubilizada e envelhecidas, após polarização potenciodinâmica em 0,01M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A figura indica a direção dos pites com relação a chapa laminada.



**Figura 7.** Representação esquemática da orientação dos pites nos ensaios de corrosão.

- o envelhecimento provoca aumento na resistência mecânica, onde o máximo de dureza é atingido para o tempo de tratamento de 16 h, a partir daí verifica-se a diminuição dos valores de dureza, ou superenvelhecimento da liga;
- a liga, nas condições solubilizada e envelhecidas, apresenta um potencial de quebra de passividade quando polarizada ( $E_q$ ) em 0,01M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que está relacionado com a formação de cavidades (pites); e
- os tratamentos de envelhecimento da liga não alteraram significativamente os valores de  $E_{corr}$  e  $E_q$  em relação à liga na condição solubilizada.

## 4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- durante o envelhecimento da liga Cu10Ni-3Al-1,3Fe a 550°C, ocorre a precipitação de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , por processo de precipitação descontínua;

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FEI, à FAPESP (Processo 04/13072-0) e ao CNPq (Processo 478907/2004-4) e a Clarice Terui Kunioishi pelo auxílio na microscopia eletrônica de varredura.

## REFERÊNCIAS

- 1 ROBISON, P. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. 10. ed. In: *Metals Handbook*, v. 2, p. 217-341.
- 2 CAIRNS, J.H.; GILBERT, P.T. *The technology of heavy non-ferrous metals and alloys*. London: George Newnes, 1967. p. 100-30.
- 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. 700-7, 1958.
- 5 BAILEY, G.L. Copper-nickel-iron alloys resistant to sea-water corrosion. *The Journal of The Institute of Metals*, v. 79, p. 243-92, July 1951.
- 6 STEWART, W.C.; LAQUE, F.L. Corrosion resisting characteristics of iron modified 90:10 cupro nickel alloy. *Corrosion*, v. 8, p. 259-77, 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: COTEQ - CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, . Salvador. *Anais...* [S.n.t.].
- 8 BENDAL, K.C. A longer life in the ocean waves. *Materials World*, v. 5, n. 12, p. 711-3, Dec. 1997.
- 9 TUCK, C.D.S. High-strength cupronickel alloy resists corrosion. *Advanced Materials & Processes*, v. 5, n. 11, p. 8, Nov. 1996.
- 10 BARTON, E. Strong copper-nickel alloy resists marine corrosion. *Advanced Materials & Processes*, v. 153, n. 3, p. 8, Mar. 1998.
- 11 WALDECK, D.H.; BURLEIGH, T.D.; Effect of alloying on the resistance of Cu-10%Ni alloys to seawater impingement. *Corrosion*, v. 55, n. 8, p. 800-4, Aug. 1999.
- 12 LIBERTO, R.C.N. *Corrosão e propriedade mecânica de ligas cuproníquel 90-10 com adição de ferro e alumínio*. 2004. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004.
- 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: CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL, 61., 2006, Rio de Janeiro. *Anais...* São Paulo: ABM, 2006. p. 2960-8.

Recebido em: 19/10/2009

Aceito em: 19/11/2009