

INFLUÊNCIA DO TEOR DE Be NA CORROSÃO EM ÁGUA SALINA EM LIGAS Cu-Al-XBe (X=0,5; 0,6; 0,7 %p) COM MEMÓRIA DE FORMA

Lindemberg Bernardo da Silva Júnior, Manoel Quirino da Silva Júnior

Resumo: O presente trabalho tem por objetivo a análise da influência da corrosão em ligas de Cu-Al-Be, onde foi utilizada uma amostra de três ligas contendo Cu-Al-XBe (X= 0,5; 0,6; 0,7 %p). As amostras passaram pelo processo de metalografia e foram pesadas em uma balança de precisão, para análise da perda de massa, posteriormente foram imersas em uma solução de NaCl 3%, onde ficaram nessa solução durante 41 dias. Após todo o tempo em que ficaram submersas foram pesadas novamente, e feita uma análise de suas microestruturas através de microscopia óptica. Com a coleta e análise de dados, foi possível observar que dentre as três amostras a liga com maior quantidade de berílio teve maior suscetibilidade a formação de pites em sua microestrutura, bem como apresentou uma maior perda de massa.

Palavras Chave: Efeito Memória de Forma. Corrosão. Microestrutura

1. INTRODUÇÃO

A área de engenharia e ciência de materiais é muito rica no que diz respeito a versatilidade. Hoje na indústria há inúmeros tipos de materiais e ligas com propriedades mecânicas, físicas e químicas bem interessantes e que tem diversas aplicações nos processos de fabricação. Em particular uma liga metálica com um comportamento chamado de memória de forma, chama a atenção por exibir um fenômeno interessante e prático [1]. Esse tipo de material tem a capacidade de retornar a sua forma e microestrutura originais, após serem deformados, e em seguida passarem por um tratamento termomecânico. Tal característica é muito estudada por conta das excelentes aplicações que se pode extrair do mesmo. Anos de estudo e pesquisas foram capazes de descobrir e desenvolver ligas como Ni-Ti e Cu-Al, dos quais importantes aplicações como atuadores, conexões de tubulações de gás, dentre outras, foram desenvolvidas [6].

As ligas do sistema Ni-Ti são as mais usadas e mais conhecidas quando se trata de memória de forma. Porém ligas à base de cobre tem certo destaque por conter um bom efeito memória de forma, principalmente quando há adição de alumínio e outros elementos, além de o processo de obtenção ser bem mais barato do ponto de vista do gasto de material, sendo que as duas ligas apresentam propriedades mecânicas bem semelhantes, como alta resistência mecânica e amortecimento de tensões [2]. Por outro lado, a granulometria grosseira e uma baixa estabilidade térmica traz a necessidade da adição de alguns elementos de liga, visto que estes, junto com a composição química, determinam as propriedades em ligas deste tipo.

Trabalhos anteriores mostraram que ligas de Cu-Al tem uma boa resistência à corrosão e com baixos teores de alumínio continuam com um bom efeito memória de forma [7,8], onde o berílio, nesse sistema binário tem a função reduzir as temperaturas de transformação, como também causa um certo refinamento na granulometria [9]. A corrosão é definida como a deterioração de materiais metálicos, e é um problema muito recorrente e que deve se levar em conta na hora de escolher o melhor material [4], os materiais que sofrem corrosão geralmente tendem a perder massa e/ou volume, e consequentemente podem levar a perda total da peça.

O presente trabalho tem por finalidade avaliar quais os fenômenos ocorridos quando a liga Cu-Al-Be é exposta ao ambiente corrosivo contendo água salina 3% NaCl, analisar a perda de massa das amostras durante o tempo de exposição, e verificar qual o produto da corrosão nas três diferentes amostras, a fim de observar a influência do berílio nessa liga no que diz respeito a corrosão.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Fundamentação Teórica

2.1.1. Efeito Memória de Forma

O efeito memória de forma (EMF) é o conjunto de materiais metálicos que tem a capacidade de retornar a sua forma e microestrutura originais quando previamente deformados, e após tratados termomecânicamente de acordo com cada liga. Inicialmente, para que o efeito seja possível deve ocorrer uma transformação martensítica termoelástica, que ocorre devido ao tratamento de têmpera feito no material. Essa transformação ocorre pela deformação da rede cristalina por cisalhamento, que causa um processo de maclagem abaixo da temperatura de transformação, a Figura 1 ilustra como ocorre a transformação de fases:



Figura 1. Esquema do Ciclo de transformações de fase. (Bernardi, 2011).

Quando ocorre a transformação martensítica o material pode ser deformado a frio na taxa de 2 a 10% [9], e quando houver aquecimento acima da temperatura de transformação ele adquire a capacidade de retornar a fase austenita, considerada a fase mãe. Por ter uma baixa simetria e para que ocorra o alívio de tensões, quando a amostra é deformada as variantes da martensita passam pelo processo de reorientação em todas as direções, e com o aquecimento, os átomos voltam a sua posição original pelo caminho de mais baixa energia [12], com isso o material retorna a sua forma original bem como volta a ter microestrutura austenítica que contém um maior nível de simetria, facilitando o movimento atômico. O EMF pode se manifestar no material de duas formas, efeito memória de forma de único caminho, onde só ocorre a recuperação durante o aquecimento, e o efeito memória de forma reversível, onde ocorre a recuperação no aquecimento e resfriamento.

2.1.2. Ligas de Cu-Al passíveis do efeito memória de Forma

As ligas do sistema Cu-Al são muito utilizadas e muito aplicadas na indústria em geral, as ligas desse tipo possuem um custo barato de fabricação em relação a outras que possuem o EMF [13], e possuem uma elevada capacidade de amortecer tensões, as propriedades de memorização de forma são muito boas e também possuem uma pseudoelasticidade, que é a mudança de fase através de aplicação de carga. Como na maioria das ligas deste tipo o EMF só é possível graças a transformação martensítica termoelástica, essas transformações ocorrem em uma vasta faixa de temperaturas e a matriz encontrada nesse sistema é a fase β com estrutura CCC, sendo estável somente em altas temperaturas, em baixas temperaturas a austenita é estável e apresenta três tipos de ordenação estrutural, geralmente são utilizados alguns elementos de liga que reduzam a temperatura eutetóide, e também estabilizem a fase β , como o berílio, o cromo e o manganês [2;9], isso é possível pois quando há a adição do terceiro elemento, este juntamente com o Cu se tornam permutáveis nas suas posições da rede. Diante deste cenário as ligas desse sistema binário surgem como uma ótima alternativa a outras como o nitinol, apesar de não terem uma recuperação de forma e ductilidade tão boas quanto.

2.1.3. Ligas de Cu-Al-Be passíveis do EMF

Como citado anteriormente alguns elementos de liga são utilizados para dar estabilidade a fase β , um dos elementos é o berílio, além disso esse elemento diminui as temperaturas de transformação, causando uma diminuição de cerca de 100° C a cada 0,1% de Be aumentado [12], isso acontece pois o Be retarda a transformação da fase β que consequentemente só inicia em uma temperatura mais alta, esse decréscimo de temperatura faz com que o EMF se apresente em uma faixa maior de temperaturas ocasionando no aumento da sua utilização em diversos setores de fabricação. A adição do Be não sacrifica as propriedades do EMF, além do mais o Be é totalmente solúvel na matriz, sendo assim a longo prazo não haverá a formação de precipitados de Be, diminuindo a ductilidade e também o amortecimento de tensões sendo necessário que um quarto elemento atue na liga como refinador de grão, contanto que tal elemento não altere as propriedades do EMF assim como o Be [10;11].

2.1.4. Corrosão em Meio Aquoso.

A corrosão de ligas metálicas em meio aquoso é fenômeno muito complexo de se descrever e entender, pois o número de variáveis que estão incluídas e influenciam no processo é enorme, por exemplo, fatores químicos,

físicos e biológicos. Geralmente a corrosão de metais nesse tipo de ambiente é um processo eletroquímico que envolve uma reação de oxidação da superfície metálica da liga, um dos elementos de liga tendem a se dissolver completamente, e o elemento majoritário tende a aumentar de concentração atuando como uma película protetora, alguns dos elementos durante esse processo tendem a se transformar em não-metálico [4], no caso da água salina a água funciona como eletrólito da reação, e como sabemos os sais tendem a aumentar a condutividade elétrica da água, aumentando assim a capacidade de corrosão dessa mistura. O cobre e suas ligas apresentam boa resistência a corrosão e por isso são muito utilizadas em aplicações marinhas como componentes de navios [3;5]. Mesmo com todas essas características elementos de liga ainda são adicionados para elevar ainda mais a resistência a corrosão, o Be por exemplo tem uma boa dissolução no Cu, consequentemente suas características químicas fazem com que haja maior formação de película protetora. O tipo de corrosão que afeta esse tipo de material geralmente é na forma de corrosão uniforme, corrosão por pite ou por alvéolos, em ambiente de água salina principalmente ocorre a formação de pites que aparecem na forma de cavidades, e depois de um certo tempo pode ocasionar furos [4]. O ensaio de corrosão em água salina não deve ser aproximado ao ambiente marinho, pois há diversos fatores que divergem, como a temperatura dos oceanos, bem como a velocidade de impacto das ondas, apesar da salinidade dos oceanos serem quase constante em todo o mundo, os ensaios devem ser realizados no ambiente mais natural possível.

2.1.5. Aplicações de Ligas com EMF

A maioria das aplicações que envolvem esse tipo de material está relacionada à dispositivos inteligentes, já que a liga Cu-Al-Be possui um bom EMF bem como apresenta o fenômeno da superelasticidade. Como citado anteriormente o berílio tem um efeito benéfico no que diz respeito a diminuir as temperaturas de transformação, e isso é um fator explorado principalmente na área naval. Para as aplicações que lidam com líquidos, como tubos ou arames, é primordial que a liga conserve sua forma e algumas de suas propriedades mecânicas, nesse sentido as ligas que contém o EMF são essenciais, por exemplo, em tubulações de petróleo onde a força exercida nos dutos é muito grande, os flanges que geralmente fixam um tubo ao outro, são feitas de memória de forma, pois quando o fluido passa a uma temperatura elevada a flange fica em uma forma mais contraída garantido que as tubulações nela fixada se mantenha no lugar. Desde a descoberta das ligas com EMF e todo o seu desenvolvimento, a liga de Cu-Al-Be tem uma larga utilização nos atuadores mecânicos, as ligas memória de forma podem ser trabalhadas em inúmeros e diferentes moldes para atuadores. Para algumas aplicações deve ser levado em conta algumas características não desejáveis que as ligas apresentam, as características do EMF mudam com o tempo de uso, ou seja, só pode ser recuperada uma certa quantidade de vezes, outra questão importante é que nessas ligas a eficiência de se transformar o calor em trabalho mecânico é muito pequena.

Outro exemplo interessante são os robôs de exploração submarina. As ligas do sistema Cu-Al têm excelente resistência à corrosão da água do mar [9], e a resistência elétrica dessa liga é muito menor que a água do mar, como resultado, é possível energizar eletricamente atuadores sem que ocorra vazamento de corrente para as redondezas. Portanto, os fios do atuador podem estar vazios e a difícil tarefa de vedar convencionalmente atuadores pode ser evitada.

2.2. Materiais e Métodos

O trabalho foi realizado amostras de três tipos diferentes da liga Cu-Al-Be cedidas pela Universidade Federal Rural do Semiárido, sendo elas:

- Liga I - Cu-Al-0,5Be (%p);
- Liga II - Cu-Al-0,6Be (%p);
- Liga III - Cu-Al-0,7Be (%p).

Foram utilizadas uma amostra de cada liga, e as amostras foram cortadas buscando deixar a geometria a mais próxima possível de um quadrado. As três amostras foram embutidas a frio em resina poliéster para a realização do processo de metalografia, com o intuito de deixar a superfície com o mínimo de imperfeição, esse procedimento foi realizado antes e após a imersão, com o intuito de comparar posteriormente a microestrutura. Na superfície que não ficaria exposta à corrosão foram utilizadas lixas de grana 180, 220, 320 e 400, e ao lado que seria exposto foram utilizadas lixas com grana 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 até o uso de alumina 1µm para o polimento, realizando ambos os processos na Lixadeira/Politriz Aropol 2V-PU da Arotec, logo após foram lavadas em água corrente e secas com algodão. Posteriormente à metalografia as amostras foram pesadas em uma balança de precisão da marca Bioscale, com o intuito de verificar a perda de massa das amostras. As três amostras utilizadas tiveram suas áreas medidas através de um paquímetro MITUTOYO, para o cálculo da taxa de penetração de corrosão. As três ligas foram imersas em Água produzida contendo 3% NaCl, como tempo de exposição de cada amostra de 41 dias sem interrupção, estando o lado tratado por metalografia colocado para cima. Ao término do tempo de exposição, as amostras foram novamente lavadas em água corrente para a remoção de pequenas impurezas na superfície corroída, e logo após as amostras foram novamente pesadas na mesma balança de precisão. A sua microestrutura e o tipo da corrosão foram analisados com um microscópio óptico GX51 Olympus, utilizando

aumentos de 50X, 100X, 200X, 500X e 1000X, e a captura de imagens feita com o auxílio de uma câmera digital Olympus SC30 com suporte do software Analysis GETIT.

2.3. Resultados e Discussões

2.3.1. Microscopia Óptica Pré-Imersão

Para efeito de comparação as Figuras 2, 3 e 4 nos mostra a microestrutura das ligas I, II, III antes da imersão na água produzida:

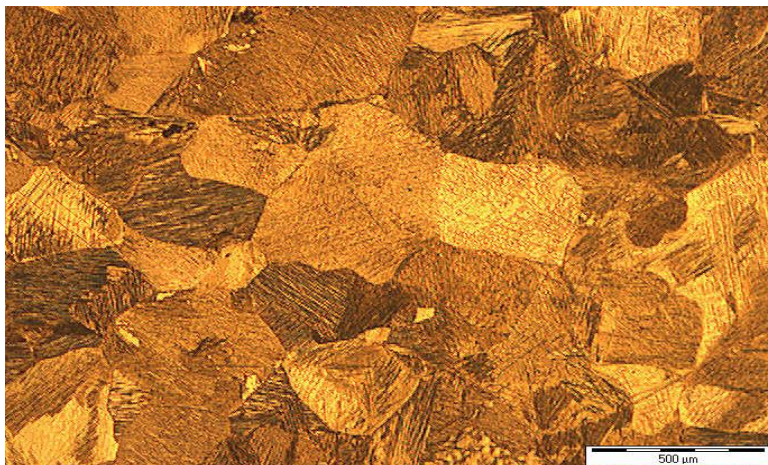


Figura 2. Fotomicrografia da Liga I Pré-Imersão. (Autoria Própria, 2018)



Figura 3. Fotomicrografia da Liga II Pré-Imersão. (Autoria Própria, 2018)

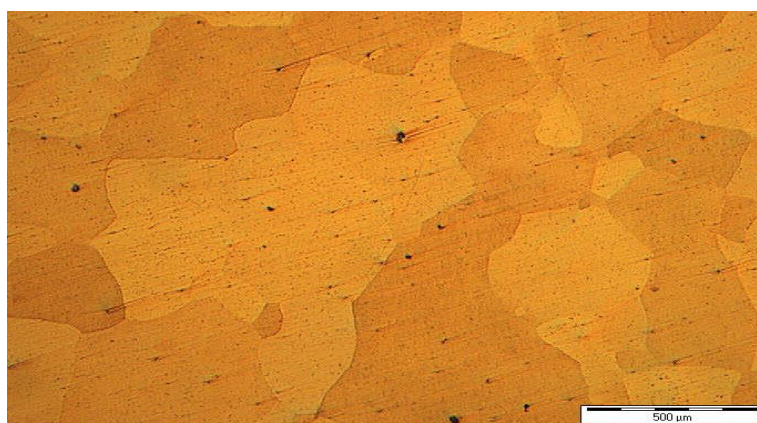


Figura 4. Fotomicrografia da Liga III Pré-Imersão. (Autoria Própria, 2018)

2.3.2 Microscopia Óptica Pós-Imersão

As Figuras abaixo mostram a microscopia óptica realizada na liga I.

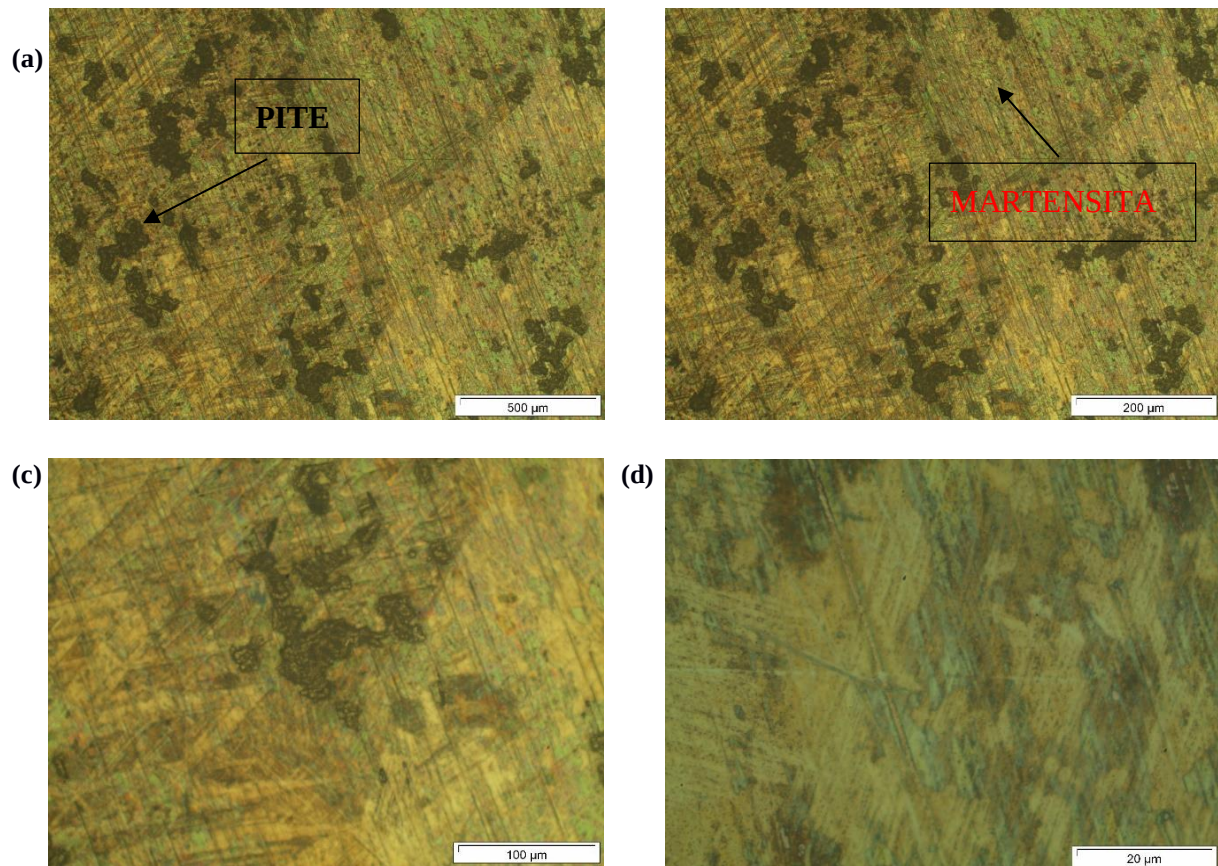
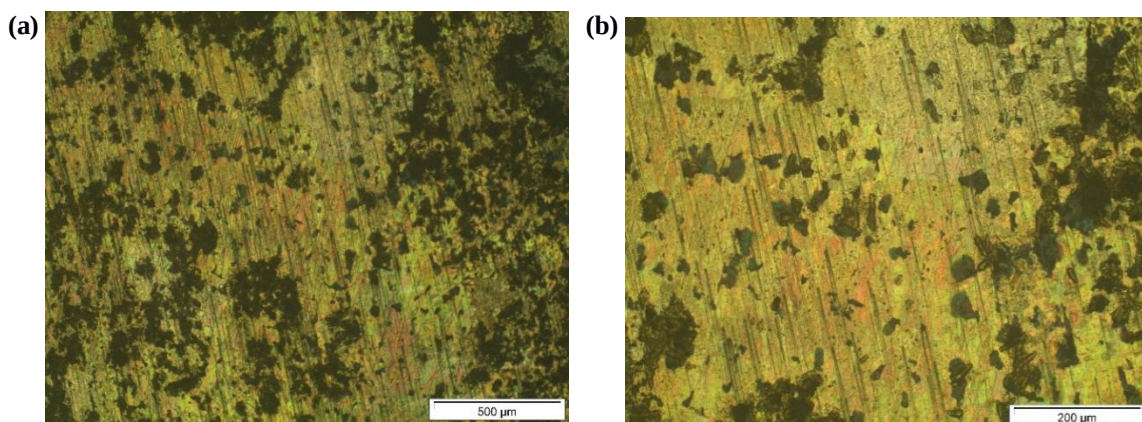


Figura 5. Fotomicrografia da Liga I após 41 dias. (Autoria Própria, 2018).

A Figura 2 mostra as fotomicrografias da liga I, onde é possível visualizar o formato da martensita em forma de agulhas, outra questão é, que a medida em que o zoom das fotos vai aumentando é possível ver a formação de pequenos pites nos grãos da liga, e nesse aumento também é possível perceber que esses pites são muito pequenos, já que na Figura 1-d já quase não é mais possível vê-los.

Para a Liga III foi realizado o mesmo procedimento de microscopia, seguem as imagens da fotomicrografia:



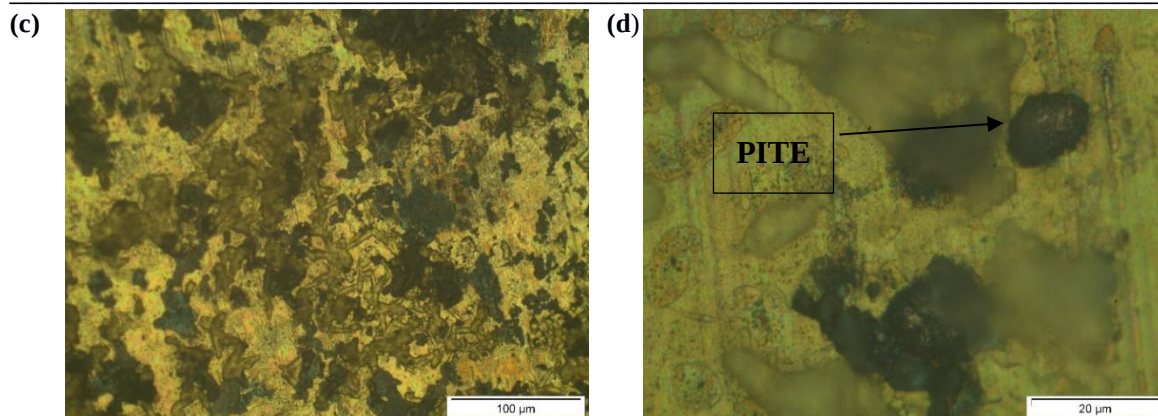


Figura 6. Fotomicrografia da Liga II após 41 dias, (Autoria Própria, 2018).

A Figura 6 evidencia uma maior deterioração da Liga II, em relação à liga anterior, a formação dos pites se deu em maior quantidade, e é possível ver que na figura 6-d, a imagem vai se tornando cada vez mais desfocada na região do pite, consequência de uma cavidade causada pelo pite ser maior.

Para a liga III, as fotomicrografias abaixo nos mostram a penetração dos pites na sua microestrutura e a diferença da sua coloração em relação as outras duas amostras:

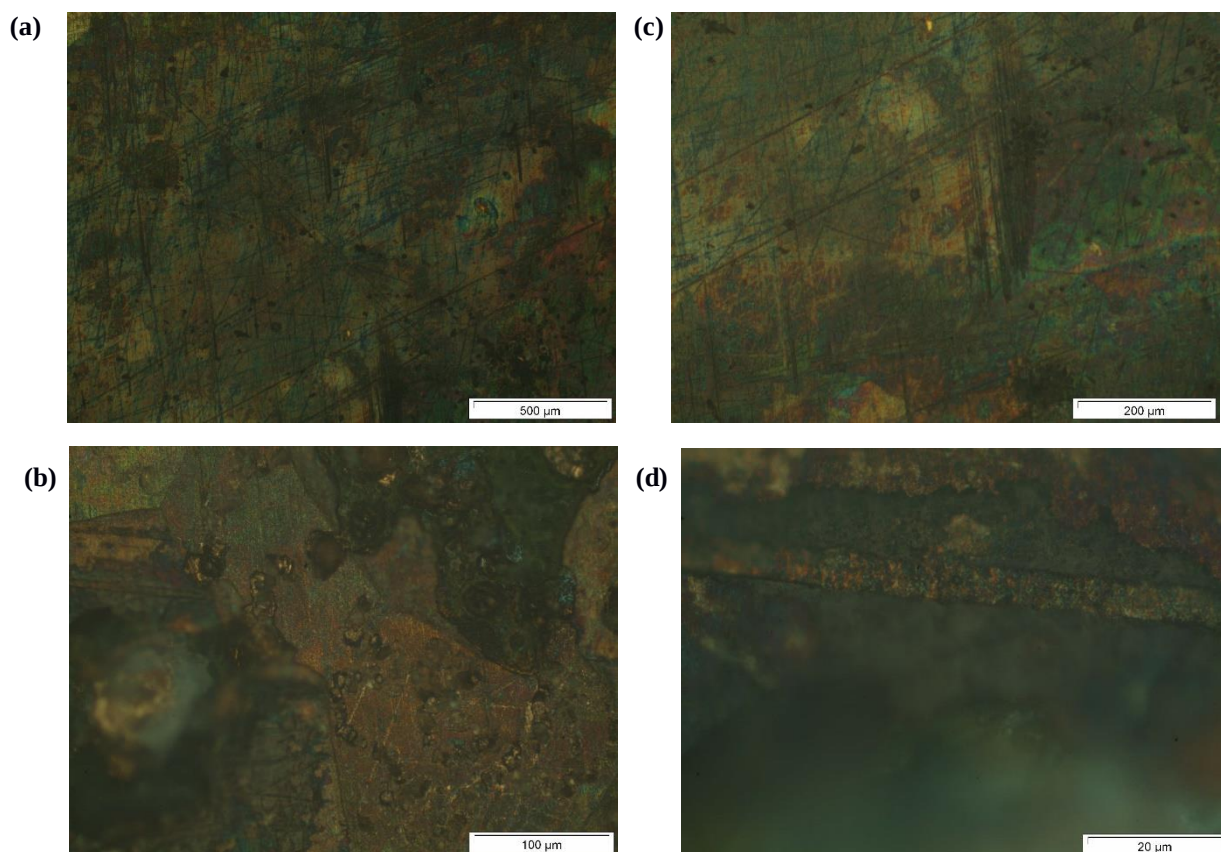


Figura 7. Fotomicrografia da Liga III após 41 dias. (Autoria Própria, 2018)

É possível observar que dentre as três amostras essa foi a que mais se deteriorou, em comparação com a Figura 4, é possível notar que a microestrutura mudou bastante, e a camada passivadora se apresenta em quase toda a microestrutura da liga. As cavidades causadas pelos pites dessa liga, são grandes a ponto que o microscópio não conseguiu focar corretamente nas regiões onde não havia corrosão, a sua superfície quase que na totalidade ficou com um filme de cobre, resultado da passivação, inclusive podendo ser observado na Figura 7, toda a parte avermelhada. Em termos de perda de massa foi a liga que mais obteve diferença entre a massa inicial e após o tempo de imersão.

2.3.2. Análise da Perda de Massa

Como citado acima as três amostras foram pesadas antes e após a imersão, e sua massa foi quantificada para análise de sua variação durante os 41 dias, a Tabela 1 nos mostra tais valores:

Tabela 1. Perda de Massa das amostras em gramas. (Autoria Própria, 2018)

Identificação da Liga	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de Massa (g)
Liga I	2,8985	2,8886	0,0099
Liga II	2,3552	2,3412	0,0014
Liga III	1,7931	1,7761	0,0170

A Tabela 1 nos comprova o que as fotomicrografias nos mostrou, a liga III dentre todas foi a que mais sofreu processo de corrosão, sendo que a sua variação de massa descrita acima foi entre as três ligas, a maior, o que corrobora com a quantidade de camada passivada apresentada na Figura 3. Usualmente a suscetibilidade que uma liga tem a corrosão é medida em relação a um ano de exposição, sendo que essa relação deve sempre ser modelada de acordo com a liga e os resultados obtidos em relação a mesma, então abaixo a Tabela 2 nos mostra os dados obtidos de perda de massa para 41 dias, foram interpolados fazendo a consideração que essa relação seja linear, para o tempo de exposição durante um ano de 365 dias sem interrupção.

Tabela 2. Perda de Massa das Amostras comparação para 365 dias. (Autoria Própria, 2018)

Identificação da Liga	Perda de Massa em 41 dias (g/dia)	Perda de massa em 365 dias (g/ano)
Liga I	0,00024	0,08760
Liga II	0,00027	0,09855
Liga III	0,00041	0,14965

3. CONCLUSÕES

Diante dos dados apresentados através fotos e tabelas é possível concluir que:

- Através das fotomicrografias das amostras, antes e depois da imersão, foi possível observar a presença da corrosão na forma de pites em todas as três ligas, e as cavidades foram aumentando de tamanho nas ligas com maiores quantidades de berílio;
- Os resultados da perda de massa das três amostras indicam que houve uma maior perda de massa na Liga IV, o que corrobora totalmente com os dados apresentados na forma das fotomicrografias, que indica que as ligas com maiores quantidades de berílio foram bem mais suscetíveis a corrosão e a deterioração em ambiente de meio aquoso.

Através de todos os resultados apresentados é possível concluir que o Be a medida que dá um efeito benéfico de diminuir as temperaturas de transformação, o aumento da sua quantidade em peso torna a liga mais suscetível a corrosão pela formação de pites.

Como sugestões de trabalhos a serem feitos, todas essas análises podem ser feitas com as mesmas ligas, porém utilizando potenciostato e galvanômetro para simular a corrosão no material.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER, WILLIAM D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [2] CÂNDIDO, Gemierson Valois da Costa. **Efeito da adição de cromo sobre a microestrutura e propriedades termomecânicas em ligas Cu-Al-Be com efeito memória de forma**. 2010. p.4-6;11-14. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- [3] ČOLIĆ, Miodrag et al. Relationship between microstructure, cytotoxicity and corrosion properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy. **Acta Biomaterialia**, [s.l.], v.6, n.1, p.308-317, jan. 2010. Elsevier BV.
- [4] GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2011.
- [5] GOJIĆ, Mirko et al. Electrochemical and microstructural study of Cu–Al–Ni shape memory alloy. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v.509, n.41, p.9792-9790, out. 2011. Elsevier BV.
- [6] MOGHADDAM, Ahmad Ostovari; KETABCHI, Mostafa; BAHRAMI, Reza. Kinetic grain growth, shape memory and corrosion behavior of two Cu-based shape memory alloys after thermomechanical

- treatment. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 23, n. 10 , p.2896-2904, out. 2013. Elsevier BV.
- [7] MONTECINOS, S.; SIMISON, S.. Corrosion behavior of Cu–Al–Be shape memory alloys with different compositions and microstructures. **Corrosion Science**, [s.l.], v.74, p.387-396, set. 2013. Elsevier BV.
- [8] MONTECINOS, S.; SIMISON, S.. Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of a shape memory Cu–Al–Be alloy in a marine environment. **Applied Surface Science**, [s.l.], v.257, n.7, p.2727-2744, já. 2011. Elsevier BV.
- [9] OLIVEIRA, Dannel Ferreira de. **Determinação das propriedades termomecânicas de ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be com efeito memória de forma para utilização de atuadores mecânicos**. 2009. p.3-5;9-10. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- [10] SAUD, S. N. et al. Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti). **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v.25, n.4, p.1158-1170, abr. 2015. Elsevier BV.
- [11] SHIVASIDDARAMIAH, A.g et al. Evaluation of corrosion behaviour of Cu-Al-Be-Mn quaternary shape memory alloys. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], p.1-7, 2017. Anual.
- [12] SILVA JÚNIOR, Manoel Quirino da. **Estudo da liga Cu-11,8Al-XBe-0,3Ti (X=0,5; 0,6; 0,7) processadas termomecanicamente**. 2010. p.3-16. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- [13] SOUZA, Ricardo Estefany Aquino de. **Corrosão de liga com memória de forma de Cu-Al-Ni em fluido produzido de campo terrestre de petróleo**. 2017. p.149. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Núcleo de Desenvolvimento Regional, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2017.