

## Electrochemical Studies of Cu-Al Alloys in Sulphate Solutions with Different pH

R.D. Noce, C.S. Fugivara, N. Barelli, A.V. Benedetti \*

*Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, UNESP. Departamento de Físico-Química, CP. 355, 14801-970 Araraquara, SP, Brasil. E-mail: benedetti@iq.unesp.br*

Received 10 September 2002; accepted in revised form 29 January 2003

---

### Abstract

The electrochemical behavior of Cu-(0.5-13 wt.%)Al alloys in  $K_2SO_4$  0.5 mol  $dm^{-3}$  ( $\mu=1.5$  M, pH 2-5) was studied using open-circuit potential ( $E_{oc}$ ) measurements and polarization curves, in order to know the conditions of copper oxides formation, influence of Al concentration and solution pH on the electrode processes. The open-circuit potential measurements with time indicated that the  $E_{oc}$  decreases with the Al content, due to the lower Al potential compared to Cu. The electrode potentials decrease ca. 20 mV per unity of solution pH as increase pH of the solution. The polarization curves showed changes with the increase of Al concentration. For alloys with up to 3 wt.%Al the obtained Tafel anodic coefficient was 40 mV/decade for low potentials region ( $E < -320$  mV) and 130 mV/decade for the other region ( $-320 < E/mV < -250$ ), indicating that up to this concentration there is no considerable change in the electrochemical behavior of the alloys, when compared to pure Cu. For alloys with an Al content from 8 to 13 wt.% the Tafel anodic coefficient was 60 mV/decade. No influence of the solution pH on the Tafel anodic coefficient was observed.

**Keywords:** Cu-Al alloys, electrochemical oxidation.

---

### Introdução

As ligas de cobre vêm sendo utilizadas desde a antiguidade em função de suas boas propriedades de resistência à corrosão em vários meios, alta condutividade térmica e elétrica e facilidade em uso mecânico. Sabe-se que a adição de Al ao

---

\* Corresponding author. E-mail address: benedetti@iq.unesp.br.

Communication presented at XV Ibero-American Meeting of Electrochemistry.

cobre melhora algumas propriedades como a dureza, resistência à deformação, porém diminui a condutividade elétrica e térmica e a ductilidade. As propriedades dessas ligas dependem da composição e das fases presentes.

Nos últimos anos, algumas ligas de cobre têm despertado um interesse especial em função de apresentarem também o efeito de memória de forma e fenômenos relacionados, como a pseudoelasticidade. Estes efeitos estão relacionados à transformação martensítica termoelástica [1]. A importância destes efeitos tem motivado esforços contínuos para um estudo e entendimento mais aprofundado do comportamento químico e mecânico destes materiais. As ligas de cobre e alumínio, também chamadas de bronzes de alumínio, possuem excelentes propriedades mecânicas e boa estabilidade química, dependendo do teor de alumínio, e são usadas na fabricação de peças para finalidades estruturais [2]. Estas ligas também são utilizadas na confecção de dispositivos para transporte e armazenamento de ácido e para restauração dentária [3], bem como para substratos de circuitos elétricos com alta condutividade [4-9]. Algumas ligas têm sido utilizadas também na desidrogenação de ciclohexanol [10], tratamento de água contendo álcool polivinílico [11] e na conversão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos insaturados em outras substâncias químicas [12]. Outros elementos, como Fe, Ni, Cr, Ag e Si podem ser adicionados às ligas de Cu-Al para melhorar sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas. A resistência à corrosão de ligas de Cu-Al está associada com a formação de um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se reconstitui rapidamente quando danificado [13]. Essa resistência aumenta com o aumento da quantidade de Al até cerca de 9.5 %, que representa o limite de concentração de Al na fase  $\alpha_1$ . Além deste limite, tem-se as ligas bifásicas que se corroem severamente e perdem a ductilidade, o que tem sido atribuído à perda seletiva de Al, conhecida como desaluminificação [14].

Estudos por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica, análise por sonda de elétrons, análise térmica diferencial e análise química, entre outros, possibilitaram o estabelecimento do diagrama de equilíbrio para o sistema Cu-Al com grande riqueza de detalhes [15]. O alumínio está totalmente solubilizado no cobre numa concentração de 8-9.5% m/m em temperaturas até 1 037 °C, início

da fusão da liga, constituindo a fase  $\alpha_1$ . Acima desta concentração de Al formam-se outras fases. A fase  $\beta$  ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ) é estável em temperaturas elevadas, geralmente acima de 560 °C, apresentando estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (ccc) desordenada. Em temperaturas inferiores e sob condições de equilíbrio, a fase  $\beta$  se decompõe nas fases estáveis  $\alpha_1$  e  $\gamma_1$ . No resfriamento rápido, a partir da fase  $\beta$ , ocorrem às transformações martensíticas, cuja estrutura e propriedades dependem bastante da velocidade de resfriamento [16] e conteúdo de Al, podendo originar as martensitas  $\beta'$ ,  $\beta_1'$  e  $\gamma'$ . Estas transformações estão associadas ao efeito memória de forma [17]. A fase  $\gamma$  é constituída do composto intermetálico  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , que pode se apresentar em mais de uma estrutura, sendo que as mais comuns são a fase  $\gamma_2$  (cúbica simples) e a fase  $\gamma_1$  (juntamente com as fases  $\delta$  e  $\epsilon_1$  identificadas como cúbicas, monoclinicas ou romboédricas).

Os estudos eletroquímicos com ligas de Cu-Al são restritos na literatura e na maioria deles empregou-se meios contendo cloreto [18-21]. Este trabalho reporta o estudo eletroquímico de ligas de Cu-Al, desde 0.5 até 13 %  $\text{Al}_{\text{m/m}}$ , em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5 mol  $\text{dm}^{-3}$  ( $\mu= 1.5$ ), onde se variou o pH do eletrólito entre 2 e 5. A influência da concentração de Al e do pH das soluções de trabalho, na resistência à corrosão, e na formação e ruptura de óxidos superficiais, tanto em ligas monofásicas como difásicas, são também analisados.

## Experimental

Ligas de Cu-Al, com composição de 0.5 a 13 % de  $\text{Al}_{\text{m/m}}$ , foram preparadas por fusão dos metais com 99.9 % de pureza, em forno de indução sob atmosfera de argônio. A temperatura do forno para a fusão foi da ordem de 1 300 °C. Corpos-de-prova cilíndricos com 3 mm de diâmetro e 7 mm de comprimento ( $A= 0.071 \text{ cm}^2$ ) foram obtidos e submetidos a recozimento por 120 horas a 850 °C, visando sua homogeneização. Para todos os ensaios realizados a área das amostras foi à mesma. Após os tratamentos térmicos, as ligas foram esfriadas lentamente, de forma que o resfriamento ocorreu conforme a perda de calor do próprio forno. Os cilindros das ligas foram embutidos em Teflon® e conectados a uma haste de

latão com uma mola de aço na extremidade que garantiu o contato elétrico. O eletrólito utilizado em todas as medidas foi  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\mu= 1.5$ ) pH 2-5, previamente desoxigenado com argônio de pureza igual a 99.9 %. O ajuste do pH da solução foi realizado com ácido sulfúrico. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água de qualidade Millipore. Os potenciais dos eletrodos foram medidos em relação ao eletrodo de sulfato mercurioso ( $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ ), cujo potencial é 654 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

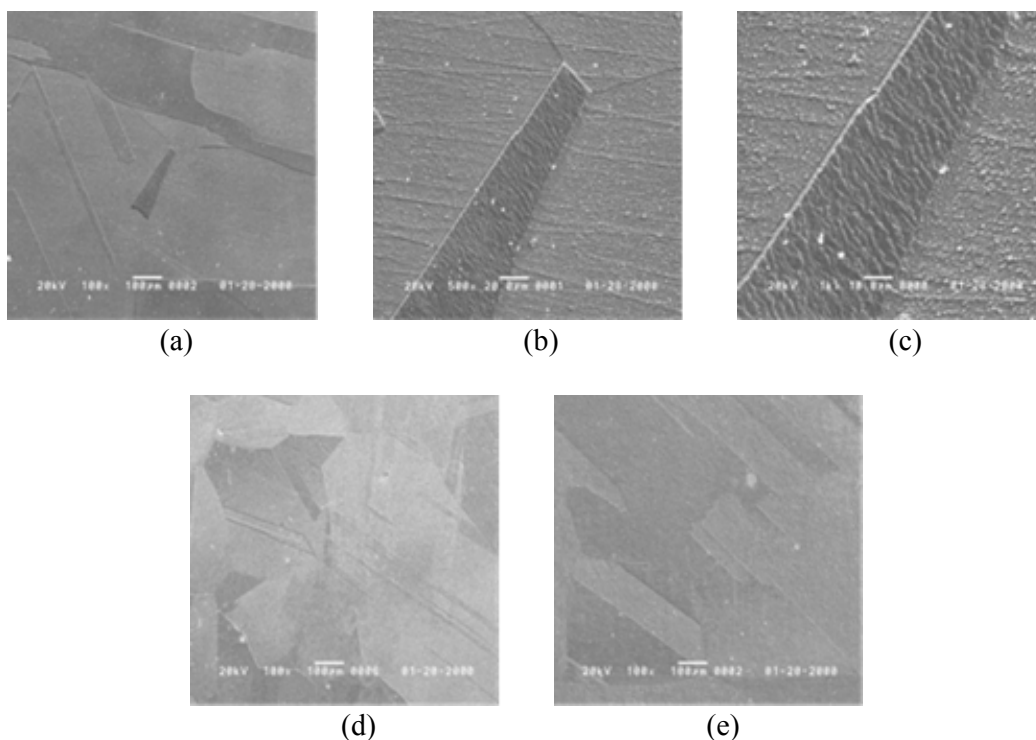
A caracterização física das amostras foi realizada por SEM/EDX (JEOL-JSM-T330A) e por XRD (HZG/4B diffractometer) com irradiação de  $\text{Co K}\alpha$ . Para algumas ligas realizaram-se medidas de XPS (PHYSICAL ELECTRONICS PHI 5 500) irradiando as amostras com raios-X monoenergéticos ( $\text{Mg K}\alpha$  1 253.6 eV). Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único com cinco orifícios, onde foram adaptados os eletrodos e o borbulhador de gás. As ligas foram submetidas a medidas de potencial em circuito aberto e curvas de polarização. A instrumentação utilizada para a obtenção destes dados foi um potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 273. Uma vez ajustados os componentes em suas respectivas posições, exceto o eletrodo de trabalho, procedia-se a desoxigenação da solução por 30 minutos, com um fluxo de argônio de alta pureza. Durante os experimentos, a solução de trabalho foi saturada com o gás que circulava sobre a solução. Depois da superfície do eletrodo ser polida até lixa de granulometria 1 000, o eletrodo de trabalho era colocado na solução, perpendicularmente ao fundo da célula eletroquímica. Após a aplicação de varreduras de potenciais para algumas amostras, a composição do eletrólito foi analisada quantitativamente por ICP usando um aparelho da Thermo Jarrel Ash modelo Iris/AP Duo.

## **Resultados e Discussão**

### ***Caracterização e Identificação das Fases***

A Fig. 1 mostra as micrografias para a liga Cu-1%Al e para as ligas com 7%Al e 8%Al obtidas com diferentes aumentos. Nas Fig. 1a, 1b e 1c nota-se a existência de placas com diferentes orientações cristalográficas, que evidenciam a fase  $\alpha_1$ , onde todo

o Al presente na liga está totalmente solubilizado no cobre. Estruturas semelhantes são observadas nas Fig. 1d e 1e.

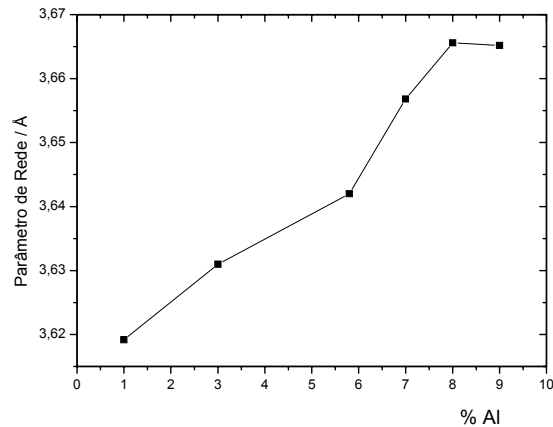


**Figura 1.** Micrografias obtidas para a liga Cu-1 % Al (a-c), Cu-7 %Al (d) e Cu-8 %Al (e).

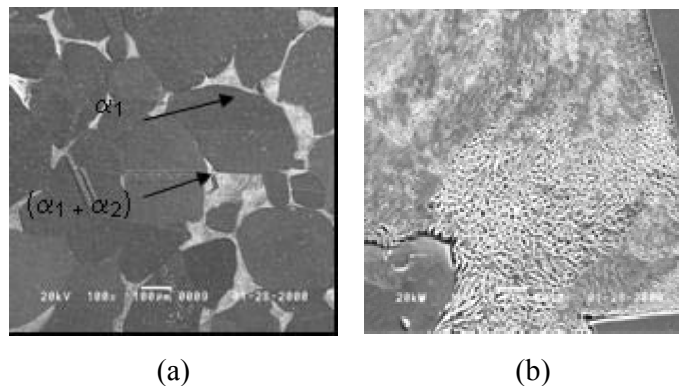
A partir dos difratogramas de raios-X comprovou-se também a existência de somente uma fase, a fase  $\alpha_1$ , nas ligas com concentração de alumínio de até 9%. A Fig. 2 mostra os parâmetros de rede obtidos para as ligas de Cu-Al em função da concentração de Al.

Observa-se que o parâmetro de rede aumenta com o teor de Al nas ligas até cerca de 9% Al, que representa o limite de solubilidade da fase  $\alpha_1$ . A partir deste teor de Al há o aparecimento de uma outra fase, a fase ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ) [22], estável em temperaturas inferiores a 360 °C. Entre 360 °C e 567 °C há a formação de uma outra fase, a fase ( $\alpha_1 + \gamma_1$ ), denominada de estrutura perlítica, em comparação com a perlita encontrada no aço [23], sendo a fase  $\gamma_1$  constituída do composto intermetálico  $Al_4Cu_9$ , e acima de 567 °C há o aparecimento da fase  $\beta$ , instável a temperatura ambiente. As ligas que possuem estas fases apresentam características diferentes em relação às ligas que contêm somente a fase  $\alpha_1$ . As

micrografias apresentadas na Fig. 3, para a liga Cu-9%Al, mostram a existência de regiões, contendo mais alumínio, localizado nos contornos de grãos (fase  $\alpha_1 + \alpha_2$ ), diferentes da matriz (fase  $\alpha_1$ ).



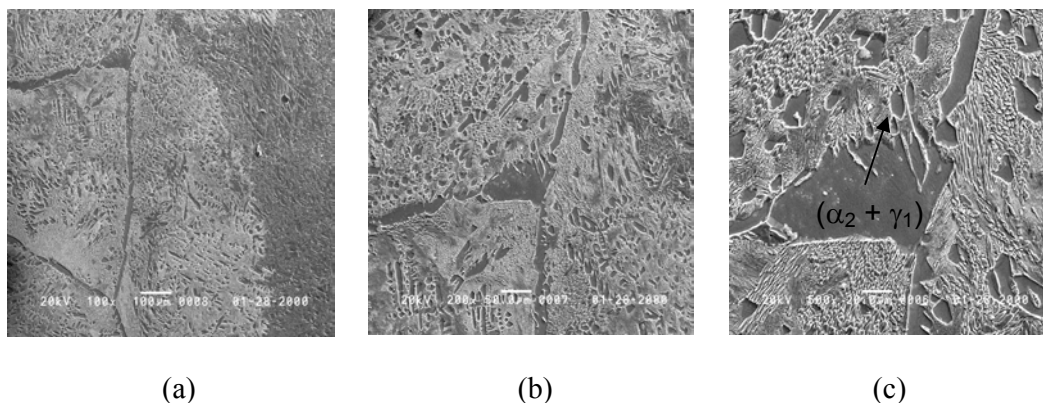
**Figura 2.** Parâmetros de rede das ligas Cu-Al em função do teor de Al.



**Figura 3.** Micrografias para a liga Cu-9%Al: a) aumento de 100 vezes e b) 1 000 vezes.

Na Fig. 4 são mostradas as micrografias para uma liga com maior teor de alumínio (Cu-13%Al). Esta liga está compreendida na chamada região eutetóide do sistema Cu-Al, que abrange as composições das ligas entre 9.5 a 16%Al em peso, conforme demonstra o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-Al [15]. Como esta liga tem composição maior que a eutetóide, denomina-se hipereutetóide. Nesta composição as ligas exibem uma estrutura em forma de lamelas, associadas à fase ( $\alpha_2 + \gamma_1$ ), mostradas nas micrografias da Fig. 3. As regiões mais claras correspondem à fase ( $\alpha_2 + \gamma_1$ ), uma fase mais rica em

alumínio, onde se tem a presença do composto intermetálico  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , constituindo a fase  $\gamma_1$ .



**Figura 4.** Micrografias para a liga Cu-13%Al com diferentes aumentos: a) 100 vezes, b) 200 vezes e c) 500 vezes.

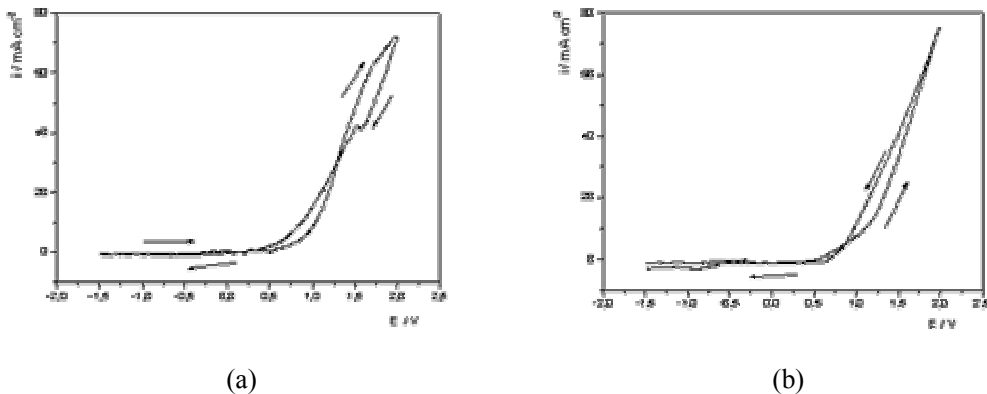
### ***Desaluminificação***

Considerando que a liga com 13% de Al em peso pode apresentar dissolução preferencial de Al, foram realizados estudos no intuito de se avaliar a existência ou não desse processo. Os resultados da análise da solução por ICP foram obtidos após um estudo prévio de voltametria cíclica para a liga Cu-13%Al em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 5, ao invés de  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  como fora utilizado nas demais medidas. A utilização desta solução de trabalho mais diluída deveu-se ao fato que quando se utilizou a solução de trabalho habitual ( $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) observou-se o entupimento do frasco nebulizador do ICP, em virtude da alta concentração do eletrólito.

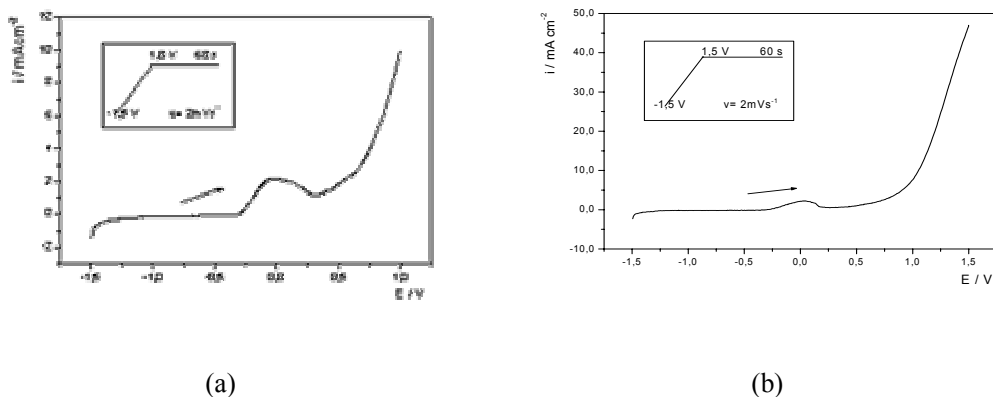
A Fig. 5 mostra os voltamogramas cíclicos para a liga Cu-13%Al obtidos em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 5, registrados com velocidade de varredura de 2 e  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Os voltamogramas mostram um comportamento característico para esta liga, com diferença na intensidade de corrente, que é menor, quando comparada com os voltamogramas obtidos na solução habitual de trabalho ( $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), embora se mantivesse o mesmo pH 5.

Após a obtenção dos voltamogramas foram estabelecidos os potenciais a serem aplicados para posterior análise do eletrólito por ICP. Os potenciais foram escolhidos na região de oxidação da liga com o objetivo de se obter informações

sobre a quantidade de cobre e alumínio presentes na solução, após a oxidação do eletrodo. Desta forma, foram selecionados dois potenciais a serem aplicados, sendo o primeiro no início da região de oxidação da liga (1.0 V) e o segundo num valor de potencial mais elevado (1.5 V). Cada programa de varredura de potencial aplicado à liga resultou num gráfico I-E mostrado na Fig. 5. Para posterior comparação os programas serão identificados como A e B, onde no programa A o potencial final foi 1.0 V e no programa B o potencial final foi 1.5 V.



**Figura 5.** Perfil I-E para a liga Cu-13%Al obtido em solução de  $K_2SO_4$   $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 5 com: a)  $v = 2 \text{ mVs}^{-1}$  e b)  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 6.** Perfil I-E para a liga Cu-13%Al obtido em solução de  $K_2SO_4$   $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 5, após aplicação dos programas de potenciais A e B.

Após a aplicação dos programas de potenciais, analisou-se a solução por ICP e os resultados são mostrados na Tabela 1.



**Tabela 1.** Concentrações de cobre e alumínio na solução após aplicação dos programas de potenciais A e B, pH 5.

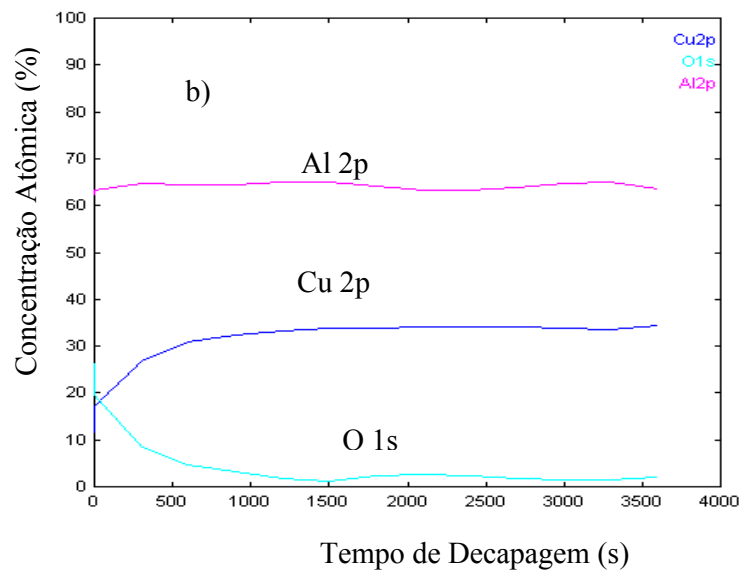
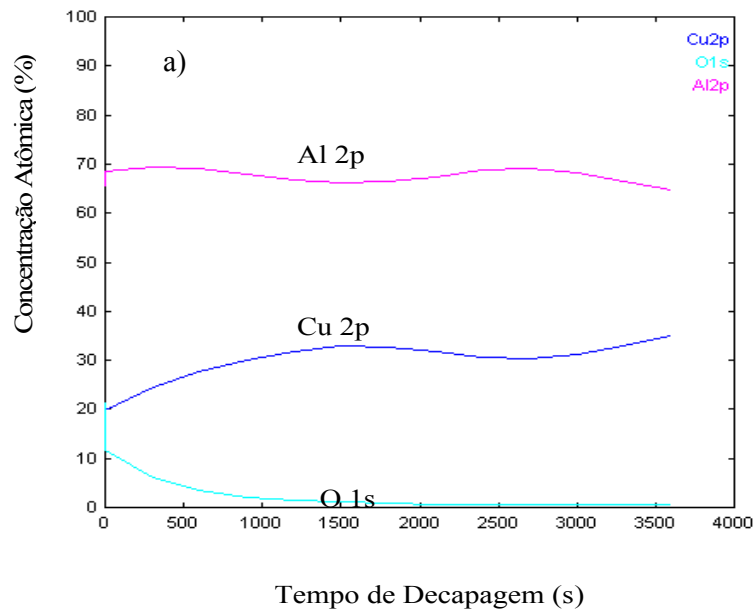
| Programa | Concentração Cu/ ppm | Concentração Al/ ppm | Relação $C_{Cu}/C_{Al}$ |
|----------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| A        | 0.53                 | 0.063                | 8.41                    |
| B        | 1.3                  | 0.18                 | 7.13                    |

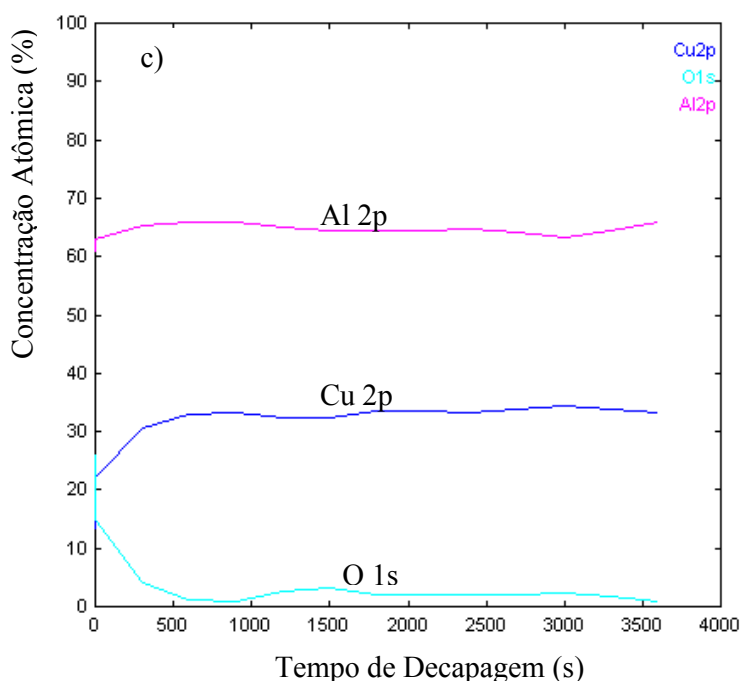
Analisando-se os valores da tabela, e sabendo que a liga apresenta uma relação de concentração de cobre e alumínio de 6.7 (87%Cu/13%Al) pode-se obter algumas informações a respeito do sistema. Quando se aplicou um potencial menor (programa A,  $E = 1$  V) observou-se um aumento na relação  $C_{Cu}/C_{Al}$  na solução comparada com a da liga, sugerindo que houve uma dissolução preferencial do cobre, talvez facilitada pelo valor de potencial aplicado. A razão  $C_{Cu}/C_{Al}$  continua maior que a da liga quando se aplicou o programa B ( $E = 1.5$  V), porém, aumentou a concentração de Al na solução em relação ao programa A, sugerindo que neste potencial aumenta a dissolução do Al. É muito provável que o Al se dissolva preferencialmente a partir da fase  $\gamma_1$  como foi observado para ligas de Cu-(10-13 %)Al em solução de  $H_2SO_4$  0.5 mol  $dm^{-3}$  [24,25]. Como em pH 5 a dissolução de Al deve ser menor que em  $H_2SO_4$  0.5 mol  $dm^{-3}$  a maior dissolução do cobre no presente trabalho deve principalmente ser consequência do potencial aplicado e da solubilidade das espécies formadas.

### ***Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)***

A análise por XPS foi realizada somente para as ligas Cu-7 %Al, Cu-8 %Al e Cu-9 %Al, tendo em vista que nesta faixa de composição havia indicação de mudança de fase. Para todos os ensaios realizados as amostras foram polarizadas na região de dissolução ativa das ligas (1.5 V liga 7 e 2 V para as ligas 8 e 9), tendo em vista que esta condição favorece a dissolução dos metais, embora se formem também óxidos de alumínio. Considerando-se que os potenciais correspondem a uma região de dissolução permitiram demonstrar a existência ou não de dissolução preferencial de um elemento pela análise por XPS. A Fig. 7 mostra a variação das concentrações relativas dos elementos detectados por XPS

nos experimentos realizados para estas ligas, em função do tempo de decapagem (10 nm/min) com íons  $\text{Ar}^+$ . Para os três casos observa-se uma diminuição na concentração de O 1s no início das decapagens, e que atinge um valor próximo a zero com o decorrer do tempo, indicando a remoção gradativa dos óxidos de cobre e alumínio. Para o Cu 2p e Al 2p as figuras mostram um aumento inicial nas concentrações, e com o decorrer do tempo de decapagem atingem um valor constante, uma vez que se obtém uma superfície livre de óxidos.





**Figura 7.** Variação das concentrações relativas dos elementos detectados por XPS após decapagem com íons  $\text{Ar}^+$  para as ligas Cu-7 %Al (A) polarizada em 1.5 V, Cu-8 %Al (B) polarizada em 2.0 V e Cu-9 %Al (C) polarizada em 2.0 V.

Uma análise quantitativa de óxidos de cobre e de alumínio é muito difícil devido à sobreposição dos picos principais (Cu 2p e Al 2p) dos dois elementos. Por isso foi feita uma estimativa de concentração de oxigênio, cobre e alumínio para o espectro de XPS no sétimo ciclo de decapagem (Tabela 2).

**Tabela 2.** Estimativa da concentração atômica dos elementos nas ligas polarizadas.

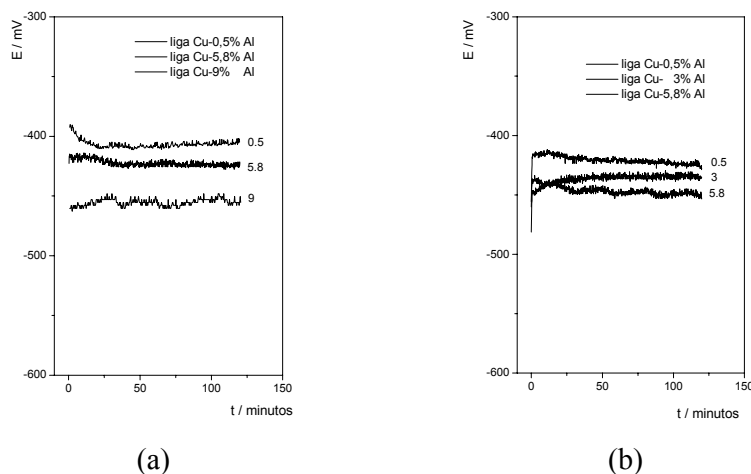
| Elementos    | O 1s | Cu 2p | Al 2p |
|--------------|------|-------|-------|
| liga Cu-7%Al | 7.0  | 19    | 72    |
| liga Cu-8%Al | 16   | 24    | 60    |
| liga Cu-9%Al | 13   | 22    | 65    |

A tabela mostra que a concentração atômica de O 1s na liga Cu-7%Al foi bem menor em relação às outras ligas, indicando que para esta liga houve uma menor formação de óxidos de cobre e alumínio, uma vez que o potencial aplicado era

menor que para as demais ligas. O teor de cobre, na espessura analisada por XPS, aumentou com o aumento de potencial, mesmo tendo diminuído um pouco o teor de cobre na liga. O aumento no teor de oxigênio e a correspondente diminuição do Al na análise de XPS, ao mesmo tempo em que o teor de Al na liga aumentou, indica que houve uma maior formação de óxidos de Al com o aumento do potencial. Esse aumento de óxidos de Al leva a uma maior resistência da liga à dissolução.

### **Medidas de Potencial em Circuito Aberto ( $E_{ca}-t$ )**

As medidas de potencial em circuito aberto foram realizadas em solução de  $K_2SO_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\mu= 1.5$  pH 2 a 5, desoxigenada e com eletrodo estático. Para algumas ligas foram realizados também experimentos com eletrodo rotativo. A Fig. 8 mostra as curvas  $E_{ca}-t$  para as ligas Cu-0.5 %Al, Cu-3 %Al, Cu-5.8 %Al e Cu-9 %Al obtidas em solução de  $K_2SO_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2 e pH 4 com eletrodo estático.

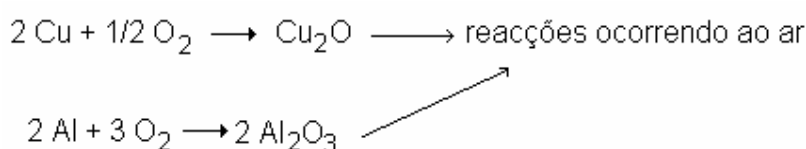


**Figura 8.** Gráficos de  $E_{ca}-t$  para as ligas Cu-Al . Solução de trabalho:  $K_2SO_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ : a) pH 2 e b) pH 4  $\omega= 0$ .

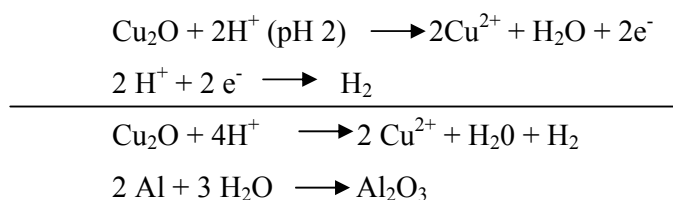
A Fig. 8a mostra uma pequena diminuição do potencial das ligas Cu-0.5 %Al e Cu-5.8 %Al logo após a imersão do eletrodo, que provavelmente está relacionada à dissolução de óxidos de cobre presentes na superfície do eletrodo. No caso da liga Cu-9 %Al, o perfil  $E_{ca}-t$  mostra um pequeno aumento no potencial após imersão, fato este associado à formação de óxido de alumínio. Em ambos os

casos, os óxidos são provenientes da reação dos metais cobre e alumínio com ar, formando óxidos de cobre [26] e óxido de alumínio [27]. Após decorrer 120 minutos, o potencial tende a se estabilizar, permanecendo praticamente constante, indicando que não ocorre mais mudança apreciável na natureza da interfase eletrodo/solução. Outro aspecto importante é uma ligeira diminuição do potencial de estado estacionário com a concentração de Al na liga, o que é esperado, pois a interfase Al/solução tem um potencial bem mais negativo.

As possíveis reações que ocorrem com os metais são:

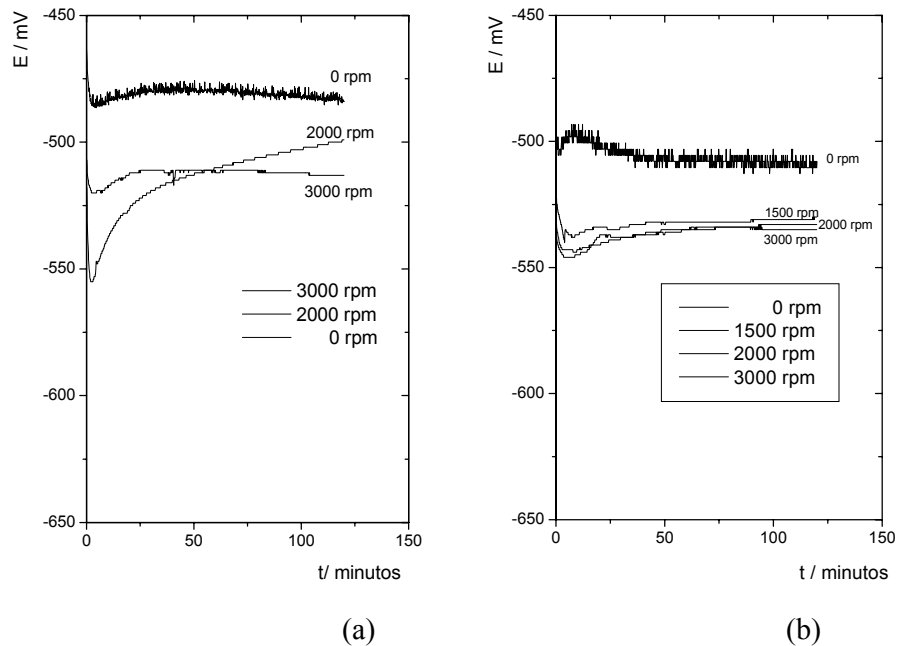


Com a imersão do eletrodo em solução podem ocorrer as reações abaixo:



Na Fig. 8b observa-se que, com o aumento do teor de Al nas ligas, o potencial em circuito aberto diminui assim como na Fig. 8a. Isto foi verificado para todos os valores de pH da solução empregados neste trabalho. Este fato é devido à interfase Al/solução aquosa apresentar um valor de potencial bastante negativo (-1.66 V/EPH) em relação à interfase Cu/solução aquosa (0.34 V/EPH), uma vez que uma maior quantidade de Al presente na liga diminui o valor do potencial, ou seja, torna-o mais negativo, mostrando a influência da percentagem de Al sobre o potencial da interfase eletrodo/solução. A Fig. 9 mostra as curvas  $E_{ca}$ -t para a liga Cu-3%Al recozida, obtidas em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 4 e em diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Observa-se que há uma ligeira diminuição do potencial com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo.

Esta observação está associada ao fato de que, em geral, um aumento na velocidade de rotação faz com que o potencial em circuito aberto de metais ativos diminua, especialmente em soluções ácidas, porque se facilita o transporte de íons  $H^+$  para o eletrodo e então, a dissolução de óxidos formados ao ar, além do transporte de cátions metálicos para fora do eletrodo.

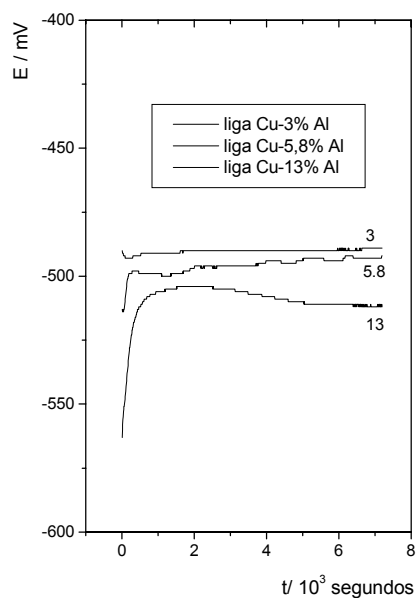


**Figura 9.** Gráficos  $E_{ca}$ -t: a) liga Cu-3 %Al e b) liga Cu-13 %Al, obtidos em solução de  $K_2SO_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 4 e diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

A diminuição inicial do potencial deve-se à dissolução dos óxidos de cobre formados ao ar e com o passar do tempo, a rotação do eletrodo faz aumentar a entrada de oxigênio no sistema, tendo em vista que não há selo d'água entre a junta e a haste do disco rotativo, resultando na oxidação dos metais e num pequeno aumento do potencial. A variação do potencial nos tempos curtos é menor na liga com 13%Al do que na liga com 3 %Al, provavelmente porque sendo mais rica em Al, a superfície da liga com 13 %Al possui um óxido de Al superficial, protegendo o cobre contra a oxidação.

Na Fig. 10 encontram-se as curvas  $E_{ca}$ -t para as ligas Cu-Al recozidas, obtidas em solução de  $K_2SO_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH 5. O comportamento observado no gráfico é o mesmo descrito para os outros valores de pH da solução (Figs. 8 e 9),

mostrando a diminuição do potencial das ligas em circuito aberto com o aumento da quantidade de Al. Uma visão geral disto é melhor exemplificada na Fig. 11, onde se tem o gráfico dos valores de  $E_{ca}$  em função da percentagem de Al nas ligas versus o valor do pH da solução. Os dados necessários para a obtenção do gráfico da Fig. 11 são mostrados na Tabela 4.

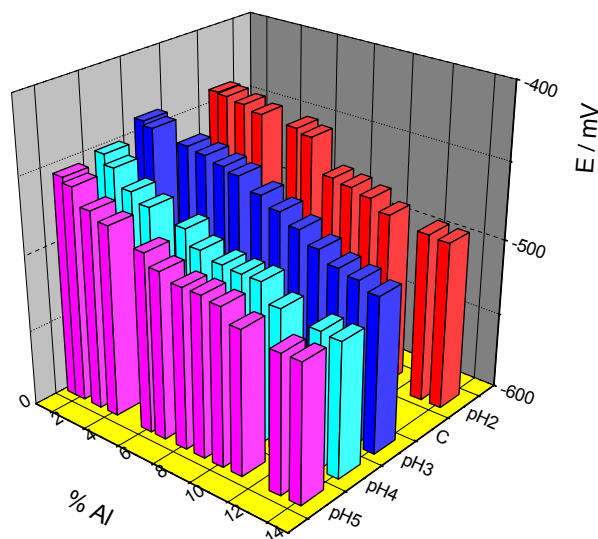


**Figura 10.** Curvas  $E_{ca}$ -t para as ligas Cu-Al obtidas em solução de  $K_2SO_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 5.

**Tabela 3.** Valores de  $E_{ca}$ -t para as ligas Cu-Al em diferentes valores de pH da solução.

| %Al | E/ mV (pH 2) | E/ mV(pH 3) | E/ mV(pH 4) | E/ mV(pH 5) |
|-----|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.5 | -440         | -440        | -451        | -455        |
| 1.0 | -441         | -443        | -458        | -459        |
| 2.0 | -443         | --          | -469        | -470        |
| 3.0 | -446         | -447        | -475        | -475        |
| 4.0 | --           | -449        | --          | --          |
| 5.0 | -448         | -452        | -480        | -483        |
| 5.8 | -451         | -455        | -490        | -491        |
| 7.0 | -463         | -462        | -494        | -495        |
| 8.0 | -465         | -468        | -495        | -495        |
| 9.0 | -478         | -479        | -495        | -497        |
| 10  | -485         | -486        | -507        | -506        |
| 11  | --           | -490        | --          | --          |
| 12  | -489         | -493        | -511        | -510        |
| 13  | -490         | -498        | -512        | -510        |

Na Fig. 11 estão reunidos os valores do potencial em circuito aberto ( $E_{ca}$ ) para as ligas Cu-Al, obtidos no intervalo de pH da solução de trabalho. O gráfico mostra que o aumento do teor de Al nas ligas causa uma diminuição no potencial em circuito aberto. Desta forma então, a liga Cu-0.5%Al é a que apresenta o maior valor de potencial, e a liga Cu-13 %Al é a que tem o menor valor do potencial em circuito aberto para todos os valores de pH estudados. Quando se analisa a influência do pH da solução no potencial das ligas, observa-se que não há grandes variações. As poucas diferenças são mais evidentes nas soluções com pH 2 e 3, onde os valores dos potenciais das ligas são ligeiramente superiores aos outros valores encontrados para pH 4 e 5. Tomando-se a liga Cu-5%Al como exemplo, observa-se que em soluções com pH 2 e 3, a liga apresenta um valor de potencial em circuito aberto de -448 e -452 mV respectivamente, enquanto que em solução com pH 4 e 5, os valores do potencial são de -480 e -483 mV, respectivamente. A diferença é de cerca de 30 mV para esta liga, e está em torno deste valor para as demais ligas estudadas, sendo em alguns casos menor como no caso da liga Cu-0.5%Al, onde essa diferença é de aproximadamente 15 mV. Não há uma explicação plausível para isto, devendo ser melhor explorado este fato, fazendo-se um estudo num intervalo maior de pH, desde pH mais ácido até valores mais básicos, para um melhor entendimento do fenômeno.



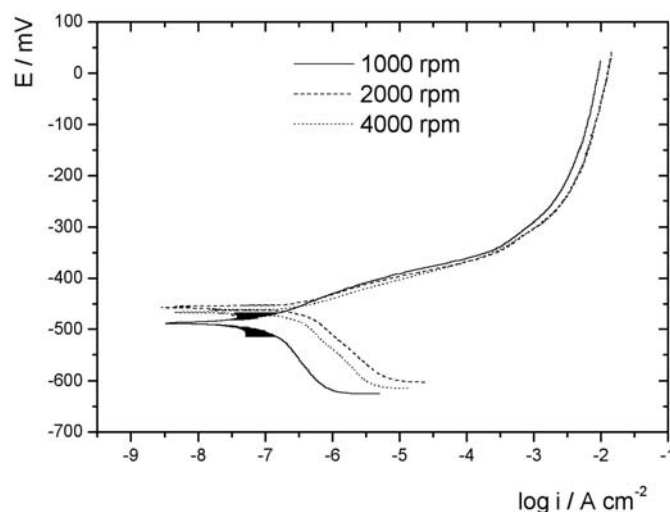
**Figura 11.** Representação dos potenciais em circuito aberto ( $E_{ca}$ ) das ligas Cu-Al em função do teor de Al e do pH da solução.



### Curvas de Polarização

As curvas de polarização foram obtidas num intervalo de potenciais de 250 mV abaixo do potencial de corrosão até 500 mV acima, iniciando-se a varredura após a estabilização do potencial em circuito aberto, com  $v = 0.166 \text{ mVs}^{-1}$  e diferentes velocidades de rotação do eletrodo,  $\omega$  (500 a 4000 rpm).

A Fig. 12 mostra as curvas de polarização para a liga Cu-1%Al obtidas em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 3, em três velocidades de rotação do eletrodo. Para as três curvas não se atinge uma corrente limite, nem a passivação da liga, dentro da região de potenciais estudados. O valor do coeficiente anódico de Tafel para a liga Cu-1%Al foi obtido pelo método descrito na literatura para o eletrodo de cobre em meio de cloreto [28,29] e aplicado em outro estudo em nosso laboratório [30].



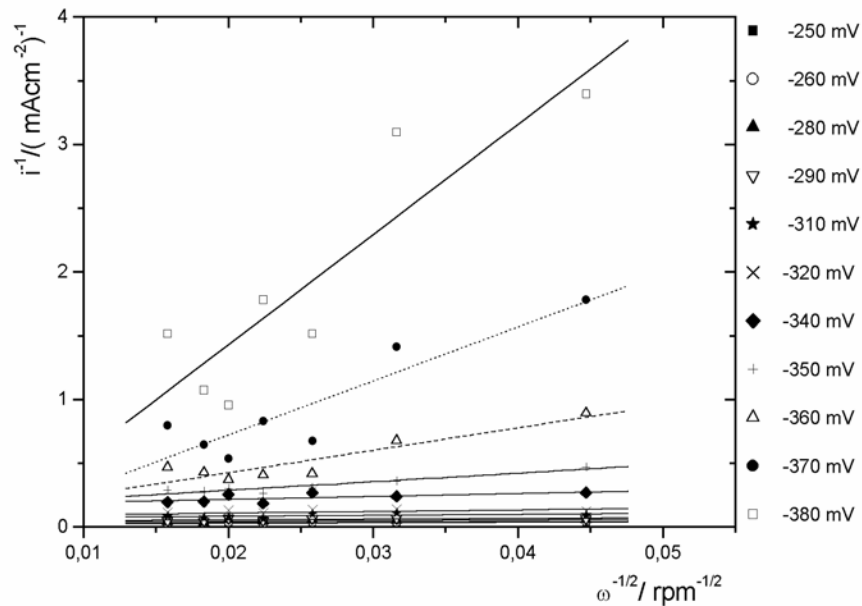
**Figura 12.** Curvas de Polarização para a liga Cu-1%Al recozida obtida em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 3 em três velocidades de rotação do eletrodo. Área geométrica do eletrodo de trabalho:  $0.071 \text{ cm}^2$ .

Uma vez obtidas as curvas de polarização em diferentes  $\omega$ , determinou-se o valor das densidades de corrente correspondentes aos valores de potenciais situados na região de dissolução do metal, entre -380 e -250 mV. Com estes dados fez-se um gráfico do inverso da densidade de corrente ( $i^{-1}$ ) em função do inverso da raiz

quadrada de  $\omega$  ( $\omega^{-1/2}$ ) (Fig. 13). Os coeficientes angulares destas curvas em função do potencial (Fig. 15) permitem obter o coeficiente anódico de Tafel, segundo a equação:

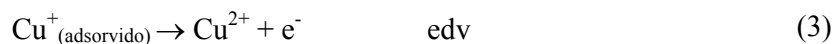
$$i^{-1} = i_{\infty}^{-1} + \gamma \omega^{-1/2} \quad (1)$$

onde  $i_{\infty}$  é a densidade de corrente para  $\omega \rightarrow \infty$  e  $\gamma$  é o coeficiente angular da curva, ambos sendo dependentes do potencial, que está relacionado com o coeficiente anódico de Tafel. O coeficiente anódico de Tafel para a região de potenciais entre -380 e -340 mV é de 40 mV/década, que está em concordância com o modelo proposto por Mattsson e Bockris [31],



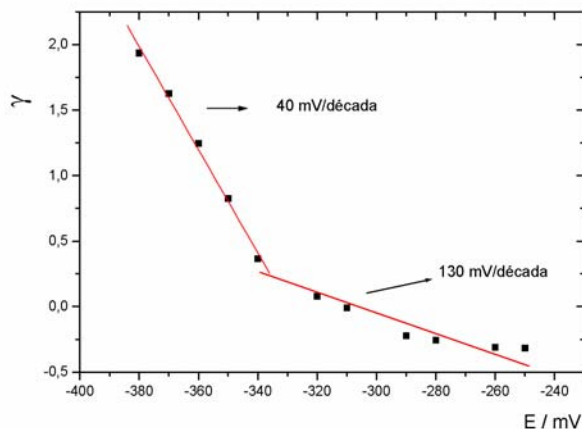
**Figura 13.** Gráficos de  $i^{-1}$  em função de  $\omega^{-1/2}$  para a liga Cu-1%Al obtidos em solução de  $K_2SO_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH3.

obtido para o cobre puro [32,33]. Este modelo considera a segunda transferência de carga como a etapa determinante da velocidade de reação, onde a difusão de íons  $Cu^{2+}$  não tem um papel importante no processo de oxidação do cobre:



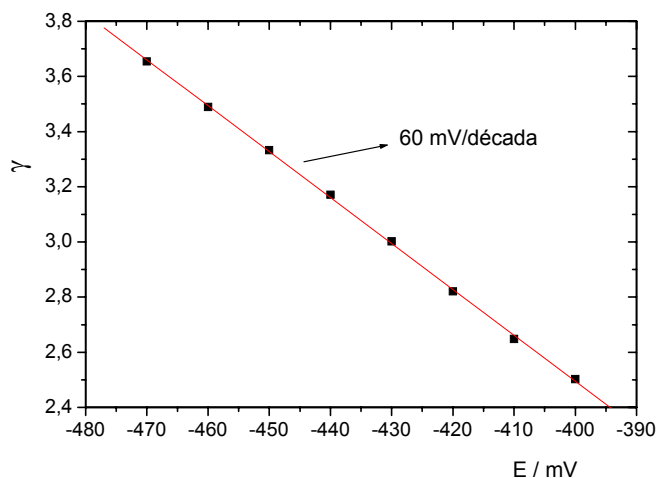
Na região entre -320 e -250 mV o coeficiente anódico obtido foi de 130 mV/década, similar ao resultado obtido por Newman [34] para oxidação do

cobre, que considera a primeira transferência de carga como sendo a etapa determinante da velocidade da reação ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+_{(\text{adsorvido})} + \text{e}^-$ ). Analizando-se os resultados dos coeficientes anódicos de Tafel pode-se dizer que com este teor de Al, o comportamento eletroquímico da liga é muito similar ao obtido para o cobre puro.



**Figura 14.** Gráfico de  $\gamma$  em função do potencial aplicado para a liga Cu-1%Al.

Tratamento semelhante foi dado à liga com 13%Al e o gráfico de  $\gamma$ -E/mV foi linear em toda a extensão com coeficiente anódico de Tafel igual a 60 mV/década (Fig. 15), que está em concordância com os resultados encontrados por outros autores para o cobre [35,36] e para a liga Cu-Al [37].



**Figura 15.** Gráfico de  $\gamma$  em função do potencial aplicado para a liga Cu-13%Al recozida, obtido em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 4.

Dentre estes trabalhos está o de Awad [36] que estudou o comportamento eletroquímico do cobre em diferentes meios, inclusive sulfato, e que explica o valor obtido para o coeficiente anódico de Tafel através de um mecanismo onde a velocidade de reação global é controlada por dois processos simultâneos, uma reação de oxidação eletroquímica que envolve a espécie CuA (A representa os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ):



e uma reação de desproporcionamento:



e o de Sury e Oswald [37] que estudaram o comportamento de corrosão de fases individuais presentes nas ligas de Cu-Al, e explicam este valor de  $b_a$  encontrado, supondo que a reação de dissolução das ligas que contém apenas a fase  $\alpha$  tem um controle predominantemente difusional.

### Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que as ligas contendo até 8% de Al possuem apenas uma fase, a fase  $\alpha_1$ , uma solução sólida onde todo o Al presente na liga está solubilizado no cobre, confirmado nas micrografias de superfície das ligas. A partir de 8% de Al há o aparecimento de outra fase, a fase ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ), estável a temperaturas inferiores a 360 °C, e acima desta temperatura há a presença da fase ( $\alpha_1 + \gamma_1$ ), denominada perlítica, onde se tem a presença do composto intermetálico  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , constituindo a fase  $\gamma_1$ . As ligas com mais de 8% de Al possuem as fases  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\gamma_1$ .

O aumento no teor de Al nas ligas diminui o potencial de estabilização em circuito aberto, uma vez que o Al, menos nobre que o cobre, apresenta um potencial bem menor e, portanto, diminui o potencial das ligas. O pH da solução não apresenta grande influência no potencial das ligas, sendo a principal diferença observada ao se passar de pH 2 para os demais, especialmente no potencial de estado estacionário.

As ligas com baixo teor de Al (até cerca de 3% de Al), apresentam um coeficiente anódico de Tafel de 40 mV/década para uma região de baixos

sobrepotenciais ( $E < -320$  mV) e 130 mV/década para altos sobrepotenciais ( $-320 < E/\text{mV} < -250$ ), independente do valor do pH da solução, similar ao obtido para o cobre puro. Nas ligas com um teor superior a 7% Al o coeficiente anódico obtido é de cerca de 60 mV/década para todos os valores de pH da solução estudados, mostrando que praticamente não há influência do pH do eletrólito na região aparente de Tafel. Este valor é similar ao obtido para o cobre puro na presença de alguns tipos de ânions, onde a segunda etapa da reação de dissolução pode ocorrer através de dois processos simultâneos: a oxidação da espécie de cobre(I) adsorvida e sua desproporcionamento. Parece, portanto, que o aumento do teor de Al modifica o mecanismo de dissolução do cobre como ocorre na presença de determinados ânions.

#### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

#### **Referências**

1. K. Mukunthan, L.C. Brown, *Metall. Trans. A* 19A (1988) 2921-2929.
2. A. Gulyaev, *Physical Metallurgy* v.2, MIR Publishers – Moscou (1980) p. 271-286.
3. B.G. Ateya, E.A. Ashour, S.M. Sayed, *J. Electrochem. Soc.* 141-1 (1994) 71-78.
4. R.B. Ross, *Metallic Materials Specification Handbook*. 3<sup>rd</sup> ed., London (1968) p.139.
5. B.A. Kolachev, R.M. Gabidullin, Y.V. Piguzov, *Tecnologia de tratamiento térmico de metales y aleaciones no férreos*, Moscou: Editorial MIR (1983) p.160-202.
6. R.H. Greaves, H. Wrighton, *Practical microscopical metallography*. Chapman & Hall, (1983) p. 209-238.
7. H. Oppenheim, *Z. Metallkd* 74-5 (1983) 319-322.
8. O.K. Harling, G.P. Yu, N.J. Grant, J.E. Meyer, *J. Nucl. Mater.* 103(1-3)

- (1981) 127-132.
9. K. Minamoto, M. Okubo, *Electrically conductive copper alloys*, Jpn. Kodai Tokkyo Koho JP 6I (1986) p.(86, 146, 223).
  10. V. Petrova, I. Orizarski, A. Draganov, *Khim. Ind. (Sofia)* 9 (1983) 401-403; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 23016c.
  11. Chiyoda, Chemical Engineering And Construction Co, LTD., Jpn. Kodai Tokkyo Koho JP (CLCO2F1/72) (1982) 82,105,287; *Chem. Abstr.* 97 (1982) 20295b.
  12. A.B. Fasman, G.L. Padyukova, G.A. Pushkareva, T.V. Kuzora, *Geterog. Katal. Rth*, Pt.2, (1983) 139-144; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 216311h.
  13. T.H. Rogers, *Marine corrosion*, London: George Newnes Pub. Co. (1968) p.124.
  14. P. Collins, D.J. Duquette, *Corrosion* 34-4 (1978) 119-124.
  15. T.B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2<sup>nd</sup> ed., ASM International 1-2 (1992).
  16. J. Kwarciak, Z. Bojarski, H. Morawiec, *J. Mat. Sci.* 21-3 (1986) 788-792.
  17. J.M. Guilemany, J. Fernandez, R. Franch, A.V. Benedetti, A.T. Adorno, *Journal de Physique IV* 5: C2 (1995) 361-365.
  18. Y.G. Chun, S.I. Pyun, C.H. Kim, *Materials Letters* 20(5-6) (1994) 265-270.
  19. S.I. Pyun, Y.G. Chun, *British Corrosion Journal* 31-2 (1996) 147-152.
  20. B.G. Ateya, E.A. Ashour, S.M. Sayed, *Corrosion* 50-1 (1994) 20-25.
  21. Z. Han, Y.F. He, H.C. Lin, H. Zhao, *J. Mat. Sci. Lett.* 19-5 (2000) 393-395.
  22. A.T. Adorno, M.R. Guerreiro, A.V. Benedetti, *J. Alloy and Compounds* 315(1-2) (2001) 150-157.
  23. L.B. Getsov, A.I. Rybnikov, G.D. Pigrova, *Journal de Physique IV* 9: P9 (1999) 105-115.
  24. M.R.F. Hurtado, J. Portillo, Y. Maniette, A.T. Adorno, A.V. Benedetti, *J. Alloys and Compounds* 280 (1998) 188-195.
  25. M.R.F. Hurtado, J.C. Ferrer, A.T. Adorno, P.T.A. Sumodjo, A.V. Benedetti, *Electrochemical Society Proceedings*, Pennington, NY, PV, 97-26 (1998) 665-676.

26. U. Bertocci, J. Turner, *Encyclopaedia of electrochemistry of the elements*. Bard, J.A. (ed.), Reinhold, N.Y., (1974) p. 384-496.
27. A. Arranz, C. Palacio, *Surf. Sci.* 355 (1996) 203-213.
28. C. Deslouis, B. Tribollet, M. Guiliano, M.M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 374-383.
29. W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 132-7 (1985) 1555-1562.
30. S.S. Rossatto, P.L. Cabot, P.T.A. Sumodjo, A.V. Benedetti, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1043-1051.
31. E. Mattsson, J.O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1586-1601.
32. W. Shen, K. Nobe, Proc. Hackerman Symp. The Electrochem. Soc., Pennington, N.J., 86-7 (1986) 82-90.
33. S.L.F.A. da Costa, S.M.L. Agostinho, *Corrosion* 45 (1989) 472-477.
34. J.S. Newman, *Electrochemical System*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1973).
35. F.K. Crundwell, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2707-2714.
36. S.A. Awad, K.H. Kamel, Z.A. ElHadi, H.A. Bayumi, *J. Electroanal. Chem.* 199 (1986) 341-350.
37. P. Sury, H.R. Oswald, *Corrosion Sci.* 12 (1972) 77-90.