

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Resistência à corrosão de ligas amorfas à base de Ferro

Claudemiro Bolfarini^a, José E. Berger^b, Ricardo Nogueira^c, Virginie Roche^d, Claudio S. Kiminami^e, Walter J. Botta^f

Abstract

Fe-based amorphous alloys are remarkable for a number of specific properties justifying a strong research interest in recent years. Among the properties of technological interest the combination of high corrosion resistance and high mechanical strength is very attractive, since it represents a possibility to the development of a new class of highly resistant materials in comparison with the conventional crystalline alloys. Due to the difficulty in producing bulk amorphous alloys, steel coating process using amorphous metals is of great interest since it can use with advantage the above mentioned properties. In this paper, we studied the corrosion properties of amorphous ribbons of Fe-based compositions, which can be suitable for use in coatings of steels. Amorphous ribbons of the compositions $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$, $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$, $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$, $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{5.7}\text{B}_{16}$, $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5.6}\text{B}_{19}$ and $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5.4}\text{B}_{23}$ were obtained by rapid solidification using the melt-spinning process. The ribbons were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy (OM). Electrochemical test such as corrosion potential survey and potentiodynamic polarization were performed to assess the corrosion properties. The FeCrNiB alloys showed the best result for the corrosion resistance properties and stand as a promising candidate to be used in coatings of steels.

Keywords: corrosion, coating, amorphous, steels.

Resumo

Ligas amorfas à base de Fe apresentam grande interesse em diversas propriedades específicas, justificando o forte interesse em pesquisas nos últimos anos. Dentre as propriedades de grande interesse tecnológico destaca-se a combinação de sua elevada resistência a corrosão e elevada resistência mecânica, as quais representam a possibilidade do desenvolvimento de uma nova classe de materiais de alta resistência em relação às ligas cristalinas convencionais. Devido à dificuldade de produção de ligas amorfas de grande espessura, processos de recobrimentos de aços utilizando metais amorfos são de grande interesse para aproveitamento das propriedades citadas acima. Neste trabalho, estudou-se as propriedades de resistência a corrosão de fitas amorfas à base de Fe, as quais podem ser adequadas para o uso no processo de revestimento dos aços. As fitas amorfas de composição $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$, $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$,

^a PHD Engenharia de Materiais, Professor UFSCar

^b Estudante de graduação, Engenharia de Materiais, UFSCar

^c PHD Engenharia de Materiais, Professor INP Grenoble, França

^d PHD Eletroquímica, Professora UJF Grenoble, França

^e PHD Engenharia de Materiais, Professor UFSCar

^f PHD Engenharia de Materiais, Professor UFSCar

$[(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$, $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{5,7}\text{B}_{16}$, $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,4}\text{B}_{23}$, foram obtidas pela técnica de solidificação rápida “melt-spinning”. As fitas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia óptica (MO). As análises eletroquímicas de polarização potenciostática e potencial de circuito aberto foram realizadas para avaliação das propriedades corrosivas. As ligas FeCrNiB mostraram os melhores resultados para as propriedades de resistência à corrosão e destacam-se como candidatos promissores no uso de revestimentos de aços em ambientes corrosivos.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, amorfos, aços.

Introdução

As ligas amorfas destacam-se por uma série de propriedades físicas e químicas diferentes das ligas cristalinas convencionais, que tem atraído vários estudos nas últimas décadas; uma dessas propriedades é a elevada resistência à corrosão (1-3). A elevada resistência à corrosão pode ser atribuída à grande homogeneidade química e à ausência de imperfeições cristalográficas, grãos, contornos de grão, elementos de segunda fase, discordâncias ou segregações, as quais são suscetíveis ao ataque químico (4,5), portanto, o filme passivo formado na superfície é mais uniforme e estável que os filmes formados na superfície de ligas cristalinas (6,7). Assim, diversas ligas amorfas com diferentes materiais de base vêm sendo estudadas em relação a essas propriedades, tais como: ligas à base de Fe (8-12), à base de Zr (13,14), à base de Mg (15) e à base de Cu (16).

Em especial, as ligas amorfas à base de Fe são consideradas excelentes candidatas para a proteção de superfícies de aços, pois possuem alta temperatura de cristalização, elevada resistência à corrosão e desgaste, boas propriedades magnéticas, e custo de material relativamente baixo, tornando-as sua utilização bastante viável (17-19). Focando-se nos atributos superiores de resistência ao desgaste e corrosão, estes materiais são mais atraentes como revestimentos para resistir a ambientes extremamente agressivos (20,21), tais como indústrias químicas e refinarias de petróleo, as quais sofrem grandes prejuízos provocados pelo desgaste e corrosão de seus equipamentos.

O efeito da mudança de composição na resistência à corrosão também tem sido estudado para diversas ligas, sendo que adições de metais como Cr, Nb, Ni ou Mo melhoram muito suas características, já que, entre outros efeitos, promovem a espontânea passivação das ligas (8, 12, 22).

O presente trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades de resistência à corrosão das seguintes ligas à base de Fe, que apresentam grande capacidade de amorfização e excelentes propriedades mecânicas na condição amorfa (23-25), $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$, $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ e FeCrNiB. A resistência à corrosão foi avaliada em diferentes meios corrosivos, simulando principalmente ambientes de águas marinhas.

Metodologia

Elaboração das fitas amorfas

As ligas foram produzidas no Laboratório de Metais Amorfos e Nanocristalinos (LabNano) do DEMa-UFSCar, com as seguintes composições: $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$, $[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$, $[(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$, $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{5,7}\text{B}_{16}$, $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,4}\text{B}_{23}$.

Inicialmente, partindo-se de elementos puros, as ligas foram produzidas em um forno de arco elétrico, (Arc-Melter, Hechingen D72329), refundindo-se várias vezes para assegurar homogeneidade de composição. As ligas foram a seguir, processadas por solidificação rápida, em torno de 10^6 K/s, utilizando-se um equipamento do tipo “melt-spinning” (Johanna-Otto GmbH) onde o metal fundido é ejetado sobre uma roda maciça de Cu, com rotação de 1500 rpm em uma atmosfera controlada com Argônio. As fitas formadas possuem espessura em torno de 10 μ m e largura de 1,5 mm.

Solução

Para a elaboração das soluções os seguintes compostos químicos foram utilizados: Hidróxido de Sódio (NaOH) 98% da PROLABO, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95% da CARL ROTH, Cloreto de Sódio (NaCl) 99,5% da FLUKA ANALYTICAL.

Foram preparadas três soluções para a análise eletroquímica, segundo especificado abaixo:

- Solução neutra: água deionizada, 0,6 mol/L de NaCl;
- Solução ácida: água deionizada, 0,6 mol/L de NaCl e H_2SO_4 até pH = 1,0;
- Solução alcalina: água deionizada, 0,6 mol/L de NaCl e NaOH até pH = 10,0.

O controle do pH das soluções foi realizado através de um pHmetro modelo HI98127 da HANNA INSTRUMENTS.

Análise estrutural

As fitas amorfas foram caracterizadas estruturalmente através de difração de raios-X (DRX). As medidas foram realizadas nos dois diferentes lados ou superfícies da fita, um dos lados é a superfície que se solidifica em contato com a roda de cobre, denominada de superfície interna; o outro lado da fita refere-se à superfície que não tem contato com a roda, denominada de superfície externa.

Análise eletroquímica

Após definição dos meios, realizaram-se análises eletroquímicas usando um sistema típico de três eletrodos imersos em solução. O eletrodo de trabalho utilizado refere-se à fita de metal amorfo, o qual possuía uma área submersa na solução de exatamente 1 cm^2 , um contra-eletrodo de platina foi utilizado, juntamente com um eletrodo de referência de calomelano saturado com cloreto de potássio (KCl).

Antes do início das análises as soluções passaram por um processo de borbulhamento de ar durante 30 minutos para completa saturação dos gases atmosféricos, assim com o auxílio do potenciostato, modelo SI 1287 Electrochemical Interface (potentiostat/galvanostat SOLARTRON, Schlumberger), e utilizando o software CORRWARE 2. Foram realizadas análises de circuito aberto durante 30 minutos para estabilização do potencial de corrosão da liga na solução, e logo em seguida procedeu-se ao levantamento potenciodinâmico de curvas de polarização a partir de 30 mV abaixo do potencial de corrosão até uma corrente máxima de 1 mA/cm^2 , a uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

Para efeito de comparação de resistência à corrosão, realizaram-se também análises nas mesmas condições para o aço inoxidável austenítico 316LN de baixo teor de carbono e, portanto, boa resistência a sensitização e com adições de nitrogênio que melhora as propriedades mecânicas e de corrosão; por essas características e também pela excelente resistência à corrosão, este aço é bastante utilizado nas regiões costeiras e em regiões salinas (26,27). A composição química do aço 316LN utilizado é detalhada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do aço SS 316LN utilizado.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Al
SS 316LN	0,028	0,571	1,018	11,995	18,003	2,989	0,029	0,0036

Análise topográfica

A análise topográfica das fitas amorfas foi realizada antes e após os ensaios eletroquímicos, em um microscópio ótico Leitz Laborlux 12ME S – Leica, para uma eventual comparação das modificações sofridas superficialmente.

Resultados e discussão

Escolha do meio

As soluções utilizadas nas análises eletroquímicas simularam um ambiente de águas marinhas, as quais possuem concentrações em torno de 0,6 mol/L de íons cloreto (Cl^-), foram analisados três diferentes níveis de pH a fim de obter um estudo mais abrangente do comportamento dessas ligas segundo a agressividade do meio, sendo que para o meio ácido foi acrescentado ácido sulfúrico até $\text{pH} = 1,0$, para o meio neutro utilizou-se apenas água deionizada e NaCl o qual forneceu um $\text{pH} = 5,5$ e para um meio alcalino foi acrescentado hidróxido de sódio (NaOH) até atingir o $\text{pH} = 10,0$.

Análise estrutural

A Figura 1 apresenta os padrões de DRX correspondentes a todas as fitas; as respectivas composições estão indicadas na figura. Todas as fitas apresentaram padrões de DRX similares, com um único halo, típico de uma estrutura amorfa.

A Figura 2 mostra os padrões de DRX das superfícies externa e interna da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$; novamente nos dois casos observa-se somente um halo correspondente à fase amorfa, garantindo a homogeneidade das fitas em relação a sua espessura.

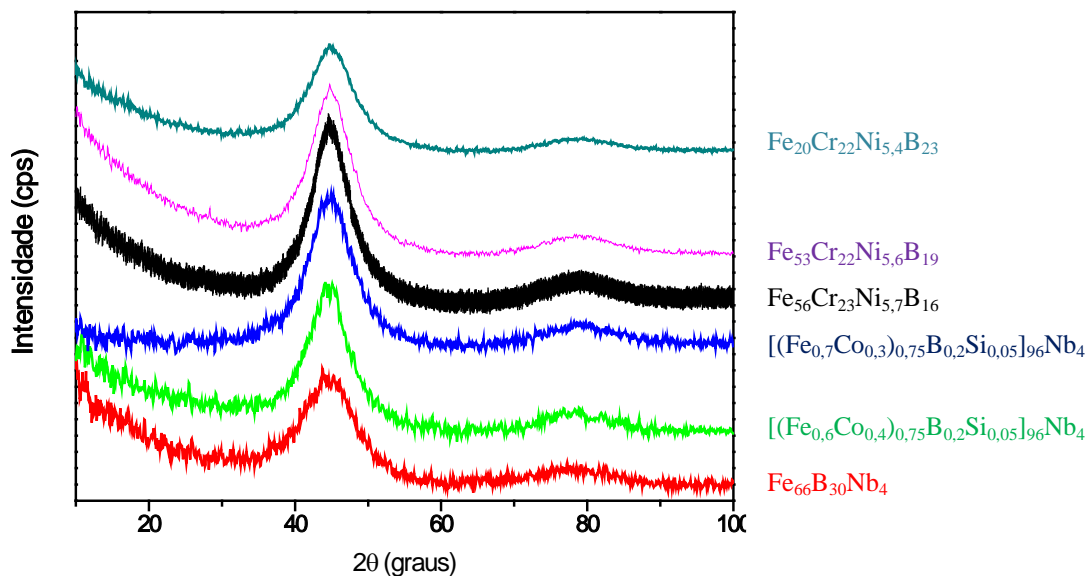


Figura 1 - Padrões de DRX de todas as ligas de Fe em estudo.

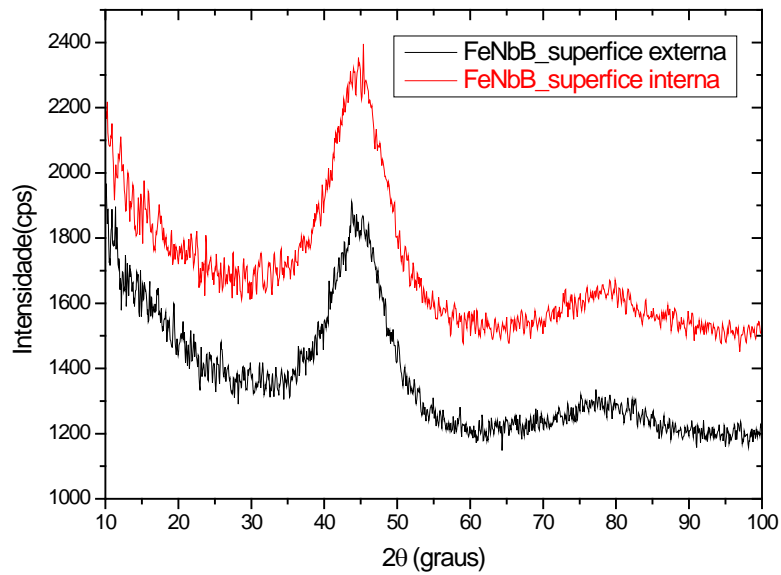


Figura 2 - Padrões de DRX das superfícies externa e interna da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$.

Análise topográfica

Observamos a topografia das ligas, através de microscopia ótica, antes e após as análises eletroquímicas em cada meio empregado, sendo que as ligas passaram por uma densidade de corrente máxima de 1 mA/cm^2 . Esta análise permitiu avaliar qual a região da liga e qual o tipo de corrosão ocorrida.

Antes das análises eletroquímicas todas as ligas apresentaram uma grande homogeneidade física. A Figura 3 A corresponde à superfície externa da fita (superfície resfriada sem contato com a roda de Cu), a superfície é homogênea, lisa e com pequenos relevos. A Figura 3 B refere-se à superfície interna da fita (superfície resfriada em contato com a roda de Cu), apresentando grande rugosidade e defeitos que tendem a se alinhar na direção de rotação da roda de cobre, tal tendência é devido à aceleração sofrida pelo metal durante a sua solidificação e o atrito com a roda.

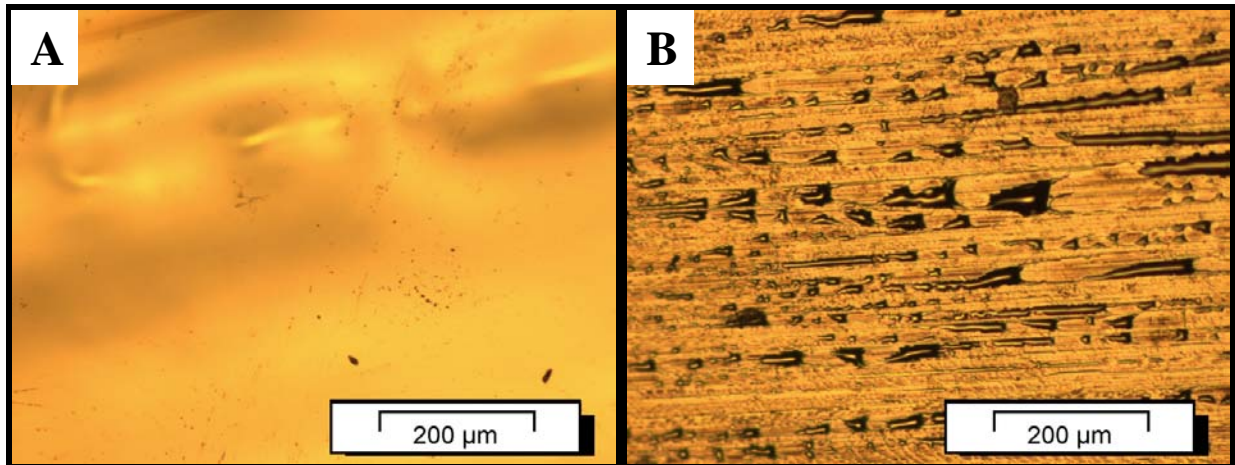


Figura 3 - Microscopia óptica da fita de composição $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$, antes das análises eletroquímicas. A) Superfície externa. B) Superfície interna.

Após análise eletroquímica observamos que a corrosão sofrida nos metais amorfos do sistema FeCrNiB, seguiu praticamente o mesmo caminho, em todos os meios, lembrando que a corrosão sofrida é devido ao caráter destrutivo da análise eletroquímica, na qual os materiais foram submetidos à densidade de corrente máxima de até 1 mA/cm^2 , não importando o potencial necessário para atingir essa densidade de corrente. A Figura 4 exemplifica este resultado, mostrando o aspecto das duas superfícies da fita $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$, após análise em meio alcalino $\text{pH} = 10,0$. Mesmo com essas condições críticas as superfícies apresentam-se muito pouco atacadas, indicando excelentes propriedades de resistência à corrosão das ligas amorfas. Nesse caso o aumento da corrente até 1 mA/cm^2 deve ser atribuído ao desprendimento de oxigênio e não à corrosão, o que se confirmou através de curvas de polarização como discutido nos próximos parágrafos.

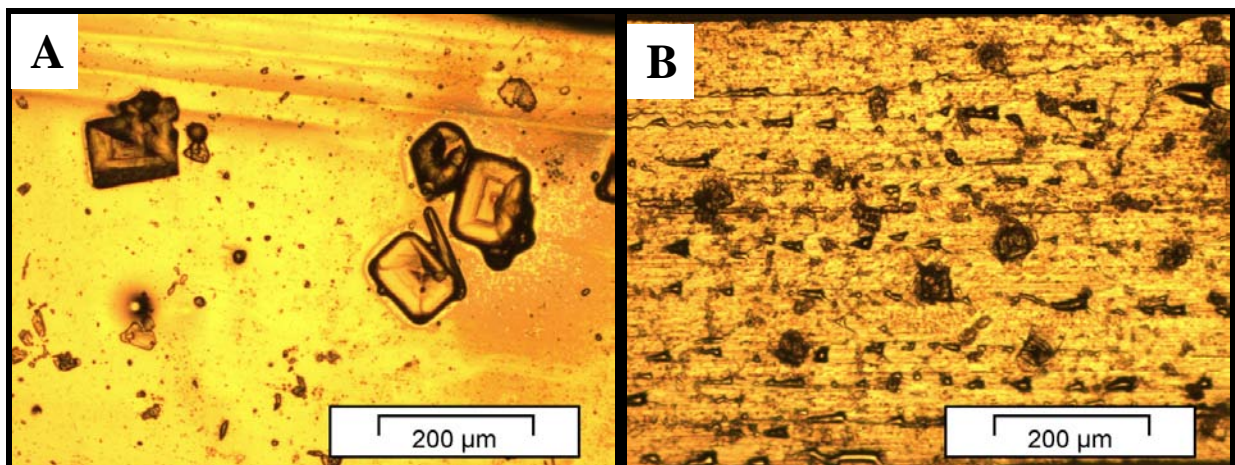


Figura 4 - Microscopia óptica da fita de composição $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$, após análise em meio alcalino $\text{pH} = 10,0$. A) Superfície externa. B) Superfície interna.

Análise eletroquímica

Os resultados das análises eletroquímicas são apresentados comparando-se os dados de todas as ligas, porém separados pelo meio utilizado para as análises.

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam as curvas de polarização para todas as ligas avaliadas, para o meio neutro pH = 5,5, ácido pH = 1,0 e alcalino pH = 10,0, respectivamente. Juntamente com os dados de cada composição, foi acrescentada a curva da Platina, que serve de base para sabermos em qual potencial ocorrerá a evolução do oxigênio. Para efeito de comparação dos metais amorfos com os metais convencionais foi acrescentada também a curva de polarização do aço inoxidável 316LN.

Os principais dados obtidos a partir das curvas de polarização estão listados nas tabelas 2, 3 e 4, onde podemos observar o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr}) da liga com a respectiva solução e o potencial crítico (E_{crit}) relativo ao aumento abrupto da corrente. Dependendo do comportamento de cada liga ou metal, E_{crit} pode ser associado ao rompimento da camada passiva ou à evolução de oxigênio, como discutido abaixo. A tabela fornece ainda a amplitude do intervalo de passivação ($\Delta E = E_{crit} - E_{corr}$).

Para a determinação do potencial crítico ou quebra da camada passivadora nas análises eletroquímicas, podemos encontrar diferentes métodos aplicáveis, assim, definimos o potencial crítico como o potencial onde a densidade de corrente alcança o nível de $10 \mu A/cm^2$, enquanto ocorre o aumento do potencial na parte anódica da curva durante o ensaio potenciodinâmico (28,29).

Nos três meios analisados tanto neutro, ácido ou alcalino, os resultados seguem as mesmas tendências, indicando que diferenças nas composições das ligas influenciam com maior intensidade que o meio a qual as ligas são expostas.

As ligas: $Fe_{66}B_{30}Nb_4$, $[(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ e $[(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$, parecem não apresentar boa resistência à corrosão. Com efeito os resultados indicam baixo potencial de corrosão e elevada densidade de corrente; além disso, essas ligas não apresentaram uma região de passivação, sendo que os intervalos de potenciais os quais a liga possui baixa densidade de corrente é extremamente baixo, não caracterizando o fenômeno de passivação.

Inversamente, as ligas $Fe_{56}Cr_{23}Ni_{5,7}B_{16}$, $Fe_{53}Cr_{22}Ni_{5,6}B_{19}$ e $Fe_{50}Cr_{22}Ni_{5,4}B_{23}$, apresentaram excelentes propriedades anticorrosivas, caracterizadas por alto potencial de corrosão e baixa densidade de corrente, sistematicamente inferiores mesmo aos valores apresentados pelo 316 LN. Além disso, observamos sempre o estado de passivação bem definido, com um elevado intervalo de passivação (intervalo de potenciais no qual a corrente é baixa). Assim, essas composições apresentam uma camada passivadora altamente estável e de difícil dissolução, como se vê claramente pela comparação com a curva de polarização base do eletrodo de Platina. Com efeito, o aumento da corrente é devido à oxidação do solvente e não à corrosão das ligas de tipo FeCrNiB, que resistiram a todos os potenciais aplicados. Já o aço 316 LN apresentou rompimento do filme passivo por pites em todos os meios analisados.

Esses resultados indicam, que tanto no que concerne à corrosão generalizada como à corrosão localizada, as ligas amorfas do tipo FeCrNiB mostraram desempenho superior ao do 316 LN.

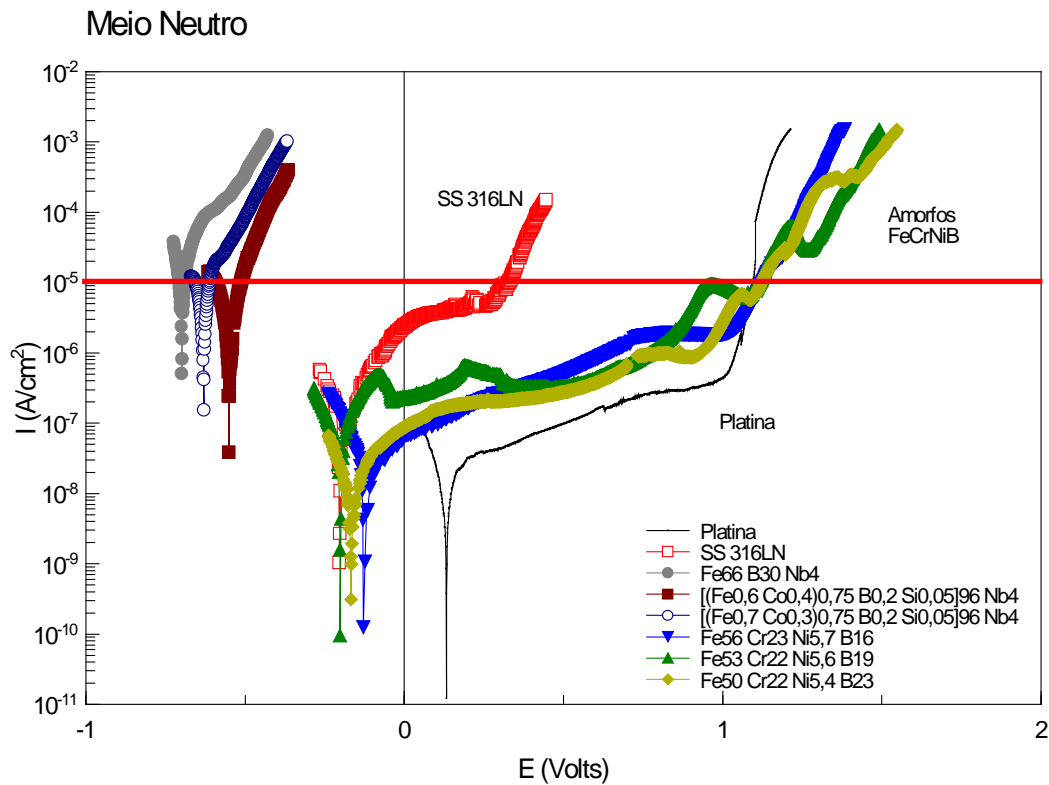


Figura 5 - Curvas de polarização de todas as composições em estudo em solução neutra: água deionizada e 0,6 mol/L de NaCl, fornecendo pH = 5,5.

Tabela 2 - Principais dados obtidos das curvas de polarização de todas as liga em estudo em meio neutro pH = 5,5

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm^2)
Platina	131	1096	965	$2,0 \times 10^{-8}$
Fe₆₆B₃₀Nb₄	-700	-689	11	$1,5 \times 10^{-5}$
$[(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$	-550	-512	38	$2,0 \times 10^{-6}$
$[(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$	-630	-611	19	$7,0 \times 10^{-6}$
Fe₅₆Cr₂₃Ni_{5,7}B₁₆	-128	1125	1253	$1,5 \times 10^{-8}$
Fe₅₃Cr₂₂Ni_{5,6}B₁₉	-200	1116	1316	$6,0 \times 10^{-8}$
Fe₅₀Cr₂₂Ni_{5,4}B₂₃	-167	1122	1289	$2,0 \times 10^{-8}$
SS 316LN	-203	330	533	$2,0 \times 10^{-7}$

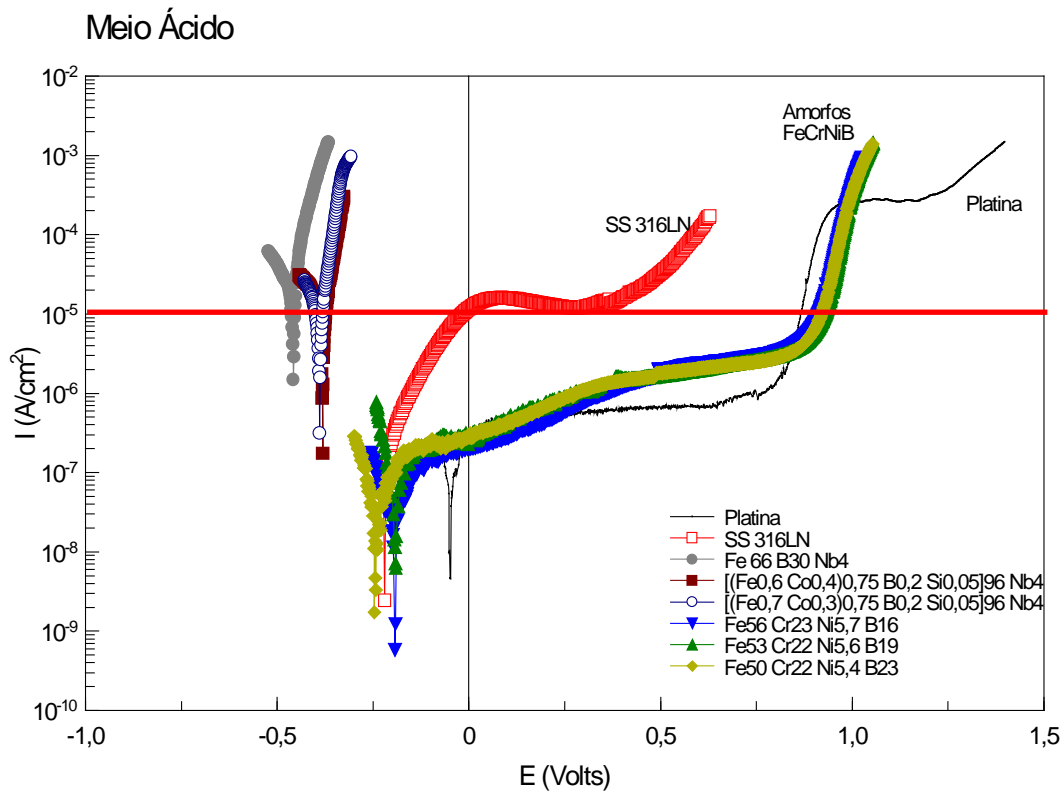


Figura 6 - Curvas de polarização de todas as composições em estudo em solução ácida: água deionizada, 0,6 mol/L de NaCl e H₂SO₄ até pH = 1,0.

Tabela 3 - Principais dados obtidos das curvas de polarização de todas as liga em estudo em meio ácido pH = 1,0.

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm ²)
Platina	-47	866	913	$9,0 \times 10^{-8}$
Fe₆₆B₃₀Nb₄	-458	-453	5	$1,5 \times 10^{-5}$
[(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄	-381	-373	8	$1,5 \times 10^{-5}$
[(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄	-389	-380	9	$1,5 \times 10^{-5}$
Fe₅₆Cr₂₃Ni_{5,7}B₁₆	-192	910	1102	$6,0 \times 10^{-8}$
Fe₅₃Cr₂₂Ni_{5,6}B₁₉	-190	929	1119	$9,5 \times 10^{-8}$
Fe₅₀Cr₂₂Ni_{5,4}B₂₃	-246	918	1164	$8,0 \times 10^{-8}$
SS 316LN	-219	-15	204	$9,0 \times 10^{-7}$

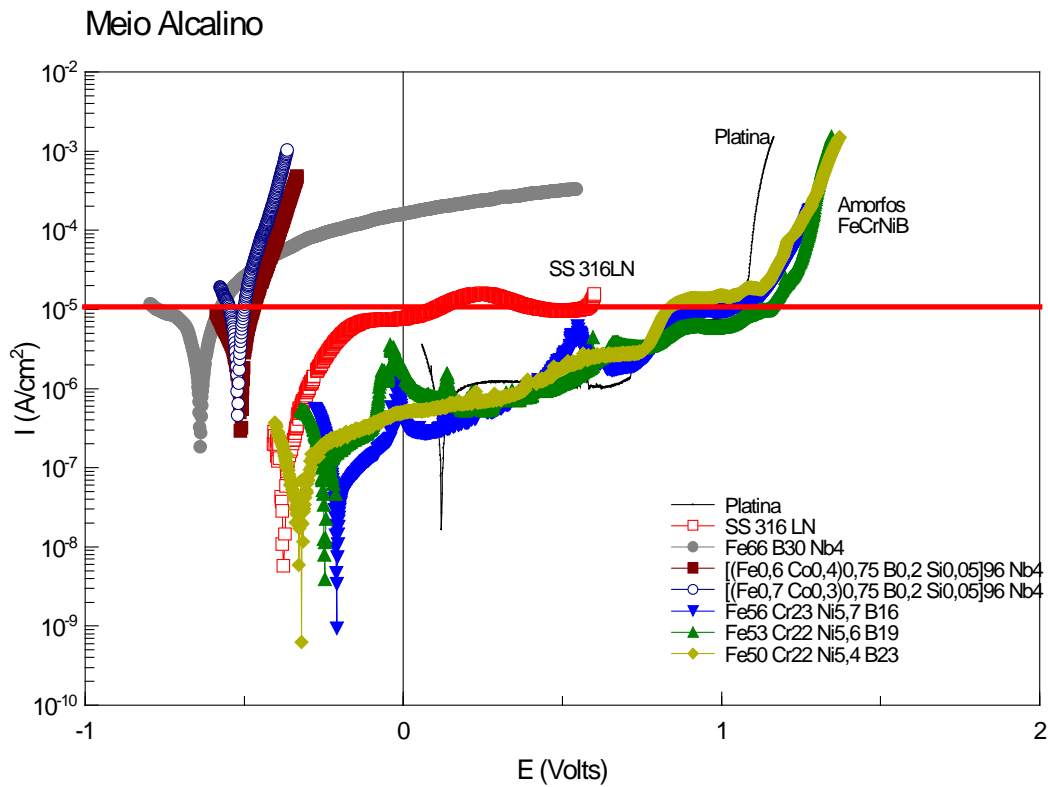


Figura 7 - Curvas de polarização de todas as composições em estudo em solução alcalina: água deionizada, 0,6 mol/L de NaCl e NaOH até pH = 10,0.

Tabela 4 - Principais dados obtidos das curvas de polarização de todas as liga em estudo em meio Alcalino pH = 10,0.

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm ²)
Platina	119	1072	953	$3,0 \times 10^{-7}$
Fe₆₆B₃₀Nb₄	-637	-574	63	$7,0 \times 10^{-6}$
$[(\text{Fe}_{0,6} \text{Co}_{0,4})_{0,75} \text{B}_{0,2} \text{Si}_{0,05}]_{96} \text{Nb}_4$	-509	-470	39	$1,5 \times 10^{-6}$
$[(\text{Fe}_{0,7} \text{Co}_{0,3})_{0,75} \text{B}_{0,2} \text{Si}_{0,05}]_{96} \text{Nb}_4$	-520	-498	22	$6,0 \times 10^{-6}$
Fe₅₆Cr₂₃Ni_{5,7}B₁₆	-209	1028	1237	$2,0 \times 10^{-8}$
Fe₅₃Cr₂₂Ni_{5,6}B₁₉	-247	1146	1393	$9,5 \times 10^{-8}$
Fe₅₀Cr₂₂Ni_{5,4}B₂₃	-320	1016	1336	$9,0 \times 10^{-8}$
SS 316LN	-377	99	476	$4,5 \times 10^{-7}$

Conclusões

A resistência à corrosão de ligas amorfas à base de Fe foi avaliada neste trabalho, em comparação com um aço inoxidável comercial. A variação do meio eletroquímico não modificou consideravelmente as propriedades de corrosão, caso não ocorrido para o aço 316LN, que sofreu variação significativa com o meio ensaiado. Porém, as propriedades de corrosão das ligas amorfas foram bastante alteradas pela variação da composição, sendo que a presença do elemento Cr nas composições tipo FeCrNiB teve grande influência positiva nas propriedades de corrosão, promovendo a formação de um filme passivo bastante estável e garantindo um grande intervalo de passivação.

Referências bibliográficas

- (1) SORENSEN N.; DIEGLE, R. Corrosion of Amorphous Metals, **Metals Handbook: Corrosion**, 9 ed. v. 13, ASME, p. 864-870, 1987.
- (2) POLK, D.; GIESSEN, B. Overview of Principles and Applications: Metallic Glasses, **ASME**, p. 2-35, 1978.
- (3) TELFORD, M. The Case for Bulk Metallic Glass. **Materials Today**, Vol. 7, n. 3, p. 36-43, 2004.
- (4) HASHIMOTO, K. FROMENT, M. Passivity of metals and Semiconductors. **Elsevier Science Publishers**, Amsterdam, 1983.
- (5) Virtanen, S.; Bohni, H. Passivity, breakdown and repassivation of glassy Fe-Cr-P alloys. **Corrosion Science**. v. 31, p.333-342, 1990.
- (6) LEINARTAS, K.; SAMULEVICIENE, M.; BAGDONAS, A.; JUSKENAS, R.; JUZELIUNAS, E. Structural and anticorrosive properties of magnetron-sputtered Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Ni-Ta alloys films. **Surface Coating Technology**. v.168, n. 1, p.70-77, 2003.
- (7) ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MASUMOTO, T.; SHIMODAIRA, S. ESCA study of the passive film on an extremely corrosion-resistant amorphous iron alloy. **Corrosion Science**. v.16, n. 12, p. 909-914, 1976.
- (8) KIMINAMI, C.S.; SOUZA, C.A.C.; BONAVINA, L.F.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M = Mo, Nb) alloys]. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.356, n.44-49, p. 2651-2657, 2010.
- (9) PANG, S.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. New Fe-Cr-Mo-(Nb,Ta)-C-B glassy alloys with high glass-forming ability and good corrosion resistance. **Journal Materials Transactions**. v. 42, n.2, p.376-379, 2001.
- (10) MARIANO, N. A.; SOUZA, C. A. C.; MAY, J. E.; KURL, S. E. Influence of Nb content on the corrosion resistance and saturation magnetic density of Fe-Cu-Nb-Si-B alloys. **Journal Materials Science Engineering**. v.354, n. 1-2, p.1-5, 2003.
- (11) SOUZA, C. A. C.; KIMINAMI, C. S. Crystallization and corrosion resistance of amorphous FeCuNbSiB. **Journal Non-Crystalline Solids**. v. 219, p.155-159, 1997.
- (12) SOUZA, C.A.C.; OLIVEIRA, M.F.; MAY, J.E.; BOTTA, W.J.; MARIANO, N.A.; KURI, S.E.; KIMINAMI, C.S. Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe-M-B (M=Zr, Nb) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 273, n. 1-3, p. 282-288, 2000.
- (13) PANG, S. ; ZHANG, T. ; ASAMI, K.; INOUE, A. H. Corrosion behavior of Zr-(Nb-)Al-Ni-Cu glassy alloys. **Journal Materials Transactions**. v.41, n.11, p.1490-1494, 2000.

-
- (14) RAWV, R.; KUHN, U.; WOLFF, U.; SCHNEIDER, F.; ECKERT, J.; REICHE, R.; GEBERT, A. Corrosion behaviour of Zr-based bulk glass-forming alloys containing Nb or Ti. **Journal Materials Letters**. v. 57, p.173-177, 2002.
- (15) LI, Y.; NG, S.C.; KAM, C.H. Dissolution of Mg-based Mg–Ni–Nd amorphous alloys in 3% NaCl solution. **Materials Letters**. v. 36, n.1-4, p.214-217, 1998.
- (16) PANG, S.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; MOUE, A. Oxidation mechanism of copper. **Journal Materials Transactions**. V.43, p.2137-2151, 2002.
- (17) SHEN, B. L.; INOUE, A.; CHANG, C. T. Super-high strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability. **Journal Applied Physics Letters**. v.85, n. 21, p.4911-4913, 2004.
- (18) PANG, S. J.; ZHANG, T.; ASAMI, K. Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance. **Journal Corrosion Science**. v.44, n. 8, p.1847-1856, 2002.
- (19) INOUE, A.; MAKINO, A.; MIZUSHIMA, T. Ferromagnetic bulk glassy Alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.215-216, p.246-252, 2000.
- (20) GREER, A. L.; RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. Wear resistance of amorphous alloys and related materials. **Journal International Materials Reviews**. v.47, n. 2, p.87-112, 2002.
- (21) ZANDER, D.; KOSTER, U. Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys. **Journal Materials Science Engineering A**. v.375-377, p.53-59, 2004.
- (22) LOPEZ, M. F.; ESCUDERO, M. L.; VIDA, E.; PIERNAB, A. R. Corrosion behaviour of amorphous Fe-Cr-Ni-(Si,P) alloys. **Electrochimica Acta**. v. 42, n.4, p. 659-665, 1997.
- (23) STOICA, M.; HAJLAOUI, K.; LEMOULEC, A.; YAVARI, A. R. New ternary Fe-based bulk metallic glass with boron content. **Philosophical Magazine Letters**. v. 86, n. 4, p.267-275, 2006.
- (24) INOUE, A.; SHEN, B.L.; CHANG, C.T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glass alloys in $[(Fe_{1-x},Co_x)_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ system. **Journal Acta Materialia**. v. 52, n.14, p.4093-4099, 2004.
- (25) BONAVIDA, L. F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4**. 2008. 39-42 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2008.
- (26) INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. Designer Handbook: Stainless Steel for Coastal and Salt Corrosion.
- (27) COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION. Materials for Seawater Pipelines. CDA Publication TN38, 1986.
- (28) HACK, H. Crevice Corrosion Behavior of Molybdenum-Containing Stainless Steel in Seawater, **Materials Performance**. v. 22, n.6, p. 24–30, 1983.
- (29) ASPHAHANI, A. Corrosion Resistance of High Performance Alloys, **Materials Performance**. v. 19, n. 12, p. 33–43, 1980.
