

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

## Comportamento em relação à corrosão das ligas amorfas Fe-Co-Cr-M-B-Y (M=Mo, Nb, Si)

<sup>a</sup>Carlos Alberto Caldas de Sousa, <sup>b</sup>Daniel Veras Ribeiro, <sup>c</sup>Michele David de Jesus, <sup>d</sup>Cleiton Araujo, <sup>e</sup>Graziella Aguiar Gomes

### Abstract

In the present work the corrosion resistance of  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_7Mo_7B_{15}Y_2$ ,  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ ,  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_{4.5}Mb_{4.5}Si_5B_{15}Y_2$  amorphous alloys and 316 stainless steel is investigated. Corrosion resistance was evaluated by weight loss corrosion tests and potentiodynamic polarization curves in aerated solutions of 4.0 M HCl at room temperature. The  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_7Mo_7B_{15}Y_2$  and  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  amorphous alloy have higher corrosion resistance in comparison with 316 stainless steel. This behavior is attributed to greater protective ability of the passive film formed on the amorphous alloys. The results obtained indicate that the partial replacement of Mo and Nb by Si lowers the corrosion resistance of the alloy. However, the potentiodynamic polarization curves show that the alloy containing Si has a more protective passive film in comparison to alloy 316, which allows reducing the cost of the amorphous alloy by addition of Si.

**KeyWords: amorphous alloys, corrosion, niobium, molybdenum**

### Resumo

No presente trabalho é investigada a resistência à corrosão das ligas amorfas  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_7Mo_7B_{15}Y_2$ ,  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ ,  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_{4,5}Mb_{4,5}Si_5B_{15}Y_2$  e do aço inoxidável austenítico 316. A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaios de perda de massa e de curvas de polarização potenciodinâmica em solução aerada 4M de HCl. As ligas amorfas  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_7Mo_7B_{15}Y_2$  e  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  tem uma maior resistência a corrosão comparada com a liga de aço inoxidável 316. Esse comportamento é atribuído a maior capacidade protetora do filme passivo formado sobre a liga amorfa. Os resultados obtidos indicam que a substituição parcial do Mo e Nb pelo Si diminui a resistência à corrosão da liga. No entanto, as curvas de polarização potenciodinâmica mostram que a liga contendo Si tem um filme passivo mais protetor em comparação com a liga 316, o que permite uma redução de custo da liga amorfa através da adição de Si.

**Palavras-chave: ligas amorfas, corrosão, nióbio, molibdênio**

<sup>a</sup> Doutor, Professor, Universidade Federal da Bahia

<sup>b</sup> Doutor, Professor, Universidade Federal da Bahia

<sup>a</sup> Doutor, Professor, Universidade Federal da Bahia

<sup>b</sup> Doutor, Professor, Universidade Federal da Bahia

<sup>c</sup> Mestre, Doutoranda, Universidade Federal da Bahia

<sup>d</sup> Aluno de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Bahia

<sup>e</sup> Mestre, Doutoranda, Universidade Federal da Bahia

## Introdução

A presença de um elevado teor de Mo, em torno de 14%p., possibilita que ligas amorfas a base de Fe-Cr, mesmo não contendo Ni podem apresentar uma resistência a corrosão superior a das ligas de aço inoxidável austenítico de elevado teor de Ni, como as ligas 316 e 317. Esse comportamento permite que essas ligas de aço inoxidável austenítico sejam substituídas como materiais ortopédicos pelas ligas ferrosas amorfas sem Ni. A utilização das ligas de aço inoxidável austenítico como material ortopédico apresenta o inconveniente de que a presença do Ni, que pode ser liberado através de corrosão ou de desgaste por abrasão, é prejudicial ao corpo humano [1,2].

Tem sido demonstrado [3] que um "bulk" amorfo a base de Fe ( $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ) com diâmetro de 5 mm apresenta uma resistência a corrosão superior a de uma liga de aço inoxidável austenítico 316 em um meio que simula o presente no corpo humano. Essa espessura permite que a liga seja utilizada em aplicações ortopédicas. No entanto, a aplicação comercial das ligas amorfas ferrosas contendo elevado teor de Mo, apresenta a desvantagem de apresentar um elevado custo. Portanto, é importante a realização de estudos que visem a substituir o Mo por outros elementos mantendo a elevada resistência a corrosão da liga amorfa.

Em um trabalho recente [4], realizado em fitas amorfas Fe-Co-Cr-M-Si-B-Y (M=Mo, Nb) foi constatado que as ligas contendo Nb e Mo apresentam uma resistência a corrosão em solução 4N de HCl superior a da liga contendo apenas o Mo. O Si, que apresenta um custo inferior ao do Mo, tem sido adicionado em vários "bulks" metálicos, de elevada resistência à corrosão, tais como  $\text{Fe}_{57,6}\text{C}_{7,1}\text{Si}_{3,3}\text{B}_{5,5}\text{P}_{8,7}\text{Cr}_{12,3}\text{Mo}_{2,5}\text{Al}_{2,0}\text{Co}_{1,0}$ [5] e  $\text{Fe}_{59,1}\text{C}_{7,1}\text{Si}_{4,4}\text{B}_{6,5}\text{P}_{8,6}\text{Cr}_{1,3}\text{Al}_2$ [6].

Um procedimento adequado para investigar o efeito da composição sobre a resistência a corrosão de um "bulk" metálico é realizar inicialmente esse estudo em fitas amorfas obtidas através da técnica de "melt-spinning" e utilizar esses resultados para auxiliar no projeto de "bulks" metálicos de elevada resistência a corrosão [7]. O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da substituição do Mo e/ou Nb pelo Si na resistência a corrosão da liga, sendo analisadas na forma de fita as ligas  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{4,5}\text{Mb}_{4,5}\text{Si}_5\text{B}_{15}\text{Y}_2$  e o aço inoxidável 316.

## Metodologia

Fitas das ligas  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{4,5}\text{Mb}_{4,5}\text{Si}_5\text{B}_{15}\text{Y}_2$ , com espessura de 20  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$  foram obtidas com a técnica de melt-spinning, com a roda de cobre se movimentando a uma velocidade de 55m/s em uma atmosfera de argônio. A microestrutura das ligas "como obtidas" foi caracterizada através de difração de Raios-X utilizando-se radiação Cu-K $\alpha$ .

A resistência a corrosão das amostras foi avaliada através de ensaios de perda de massa e de polarização potenciodinâmica em solução 4 M de NaCl na temperatura ambiente. As amostras foram pesadas em uma balança analítica Mettler AB2004 antes e após terem sido imersas na solução de HCl durante 13 horas. Antes da pesagem as amostras foram submetidas a uma limpeza durante 5 minutos em acetona, utilizando-se um vibrador de ultrassom, sendo as amostras lavadas em água e a seguir secadas. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas a uma taxa de varredura de 2 mV/s. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um eletrodo de grafite e calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência. Antes da realização dos experimentos as amostras

foram submetidas a um polimento final em lixa nº600. Para obter as curvas de polarização foi utilizado um Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 100.

## Resultados e discussão

Na figura 1 estão representados os resultados obtidos através dos ensaios de perda de massa referentes as ligas amorfas  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ , e a liga de aço inoxidável 316. Os resultados mostram que as ligas amorfas apresentam uma resistência a corrosão significativamente superior a do aço inoxidável 316, com a liga  $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ , apresentando uma perda de massa ligeiramente superior a da liga  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ . A liga, também foi avaliada através de perda de massa, no entanto, devido a pequena área das amostras dessa liga, ocorreu a fragmentação durante a imersão na solução de HCl, o que impediu a obtenção de resultados confiáveis.

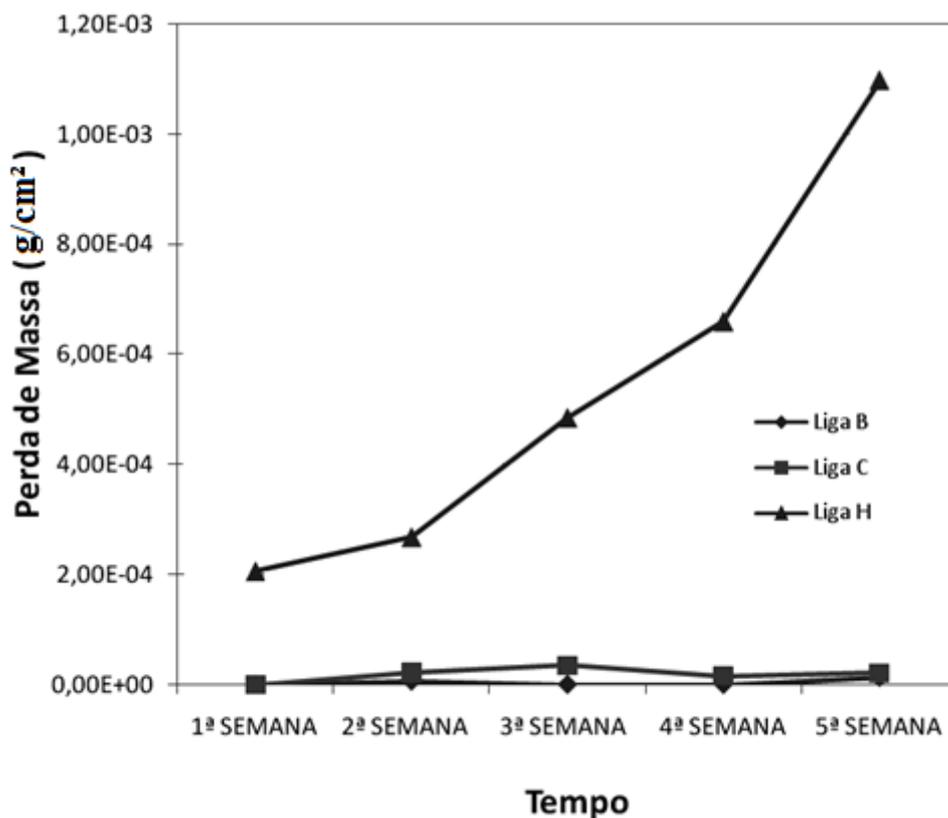


Figura 1. Perda de massa em solução de HCl a 4M, para a liga B ( $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ), liga C ( $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ) e liga H (o aço inoxidável austenítico 316).

A figura 2, mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ , e  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{4,5}\text{Mo}_{4,5}\text{Si}_5\text{B}_{15}\text{Y}_2$ , e da liga de aço inoxidável 316. Observa-se nessas curvas a presença de uma região na qual a densidade de corrente apresenta uma pequena variação com o potencial, o que indica a formação do filme passivo. Essa região é precedida por uma elevação contínua da densidade de corrente, o que pode ser uma consequência da ocorrência do pite ou do processo de transpassivação que implica na dissolução do filme passivo. Deve-se destacar que a polarização potenciodinâmica não é um método

adequado para avaliar a resistência à corrosão por pite devido ao fato de que a velocidade de varredura deve influenciar nos resultados. Em um trabalho futuro será avaliada a resistência à corrosão por pite das amostras através do método da polarização potencioestática.

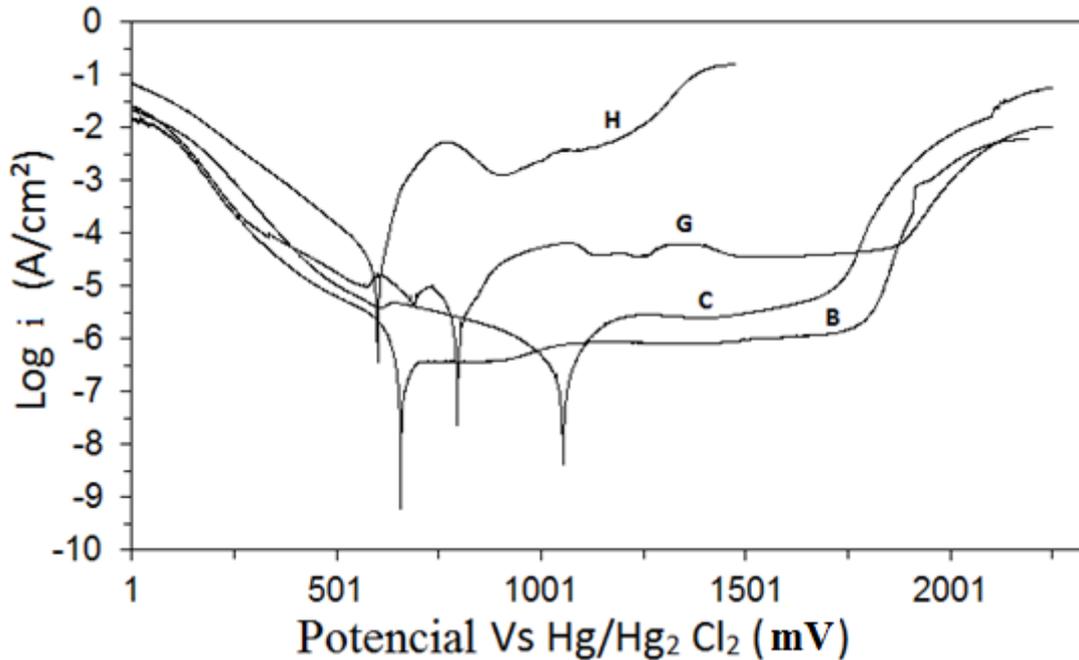


Figura 2- Curvas de polarização potenciodinâmica obtida em solução 4,0 M de HCl a uma velocidade de varredura de 2mV/s das ligas: B ( $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ), liga C ( $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ), liga G ( $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{4,5}\text{Mb}_{4,5}\text{Si}_5\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ) e liga H (o aço inoxidável austenítico 316).

Um menor valor da densidade de corrente na região passiva  $i_p$ , esta relacionado com uma maior capacidade protetora do filme passivo e conseqüentemente com uma maior resistência a corrosão. Portanto, de acordo com as curvas potenciodinâmicas obtidas as ligas analisadas podem ser classificadas em relação a capacidade protetora do filme passivo, na seguinte ordem decrescente:  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_7\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{4,5}\text{Mb}_{4,5}\text{Si}_5\text{B}_{15}\text{Y}_2$ , e da liga de aço inoxidável 316. Esses resultados estão coerentes com os ensaios de perda de massa, indicando que as ligas amorfas apresentam uma resistência a corrosão superior a do aço inoxidável 316.

Uma liga amorfa a base de Fe-Cr apresenta uma resistência a corrosão superior a da liga amorfa de composição semelhante. Esse efeito é atribuído principalmente a maior reatividade da estrutura amorfa o que favorece a dissolução do Cr, resultando assim na formação mais rápida do filme passivo de óxido hidróxido de cromo contendo um teor de Cr mais elevado em relação ao filme passivo formado na liga cristalina [8]. O teor máximo de Cr presente em uma liga amorfa ferrosa é de 16%p, o que é próximo ao teor de Cr presente em uma liga de aço inoxidável 316. No entanto, a ausência do Ni em ligas amorfas destinadas ao uso ortopédico limita a resistência a corrosão dessas ligas, apesar da estrutura amorfa favorecer a resistência a corrosão em relação a estrutura cristalina, tornando necessário a adição de um elevado teor de Mo, para que elas possam apresentar uma resistência a corrosão superior a do aço inoxidável austenítico 316.

De acordo com os resultados obtidos a liga  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_7Mo_7B_{15}Y_2$  apresenta um filme passivo com uma capacidade protetora um pouco superior a da liga  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ . Esse comportamento ocorre apesar da presença do Cr ser mais efetiva na elevação da resistência a corrosão da liga amorfa que o B [8]. Provavelmente esse comportamento esta relacionado coma presença conjunta do Nb e Mo, que de acordo com estudos anteriores [4, 9] há um efeito sinérgico entre esses dois elementos favorecendo a elevação da resistência a corrosão. A diminuição da resistência a corrosão com a substituição do Mo pelo Si, é esperada devido ao efeito mais significativo do Mo na elevação da resistência a corrosão em relação ao Si. No entanto, o fato de os resultados obtidos indicarem que o filme de passivo da liga  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_{4,5}Mo_{4,5}Si_5B_{15}Y_2$  apresenta uma capacidade superior ao aço inoxidável 316, demonstra que a substituição do Mo e do Nb pelo Si, é uma possibilidade para diminuir o custo da liga amorfa. Portanto, em um trabalho futuro será analisada a intensidade com que essa substituição pode ser realizada mantendo a liga amorfa com uma resistência a corrosão superior a do aço inoxidável 316.

### **Conclusões**

---

As ligas amorfas  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_7Mo_7B_{15}Y_2$  e  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  apresentam uma resistência à corrosão superior a liga de aço inoxidável 316 sendo esse comportamento relacionado com a maior capacidade protetora do filme passivo formado nas ligas amorfas. De acordo com os ensaios de polarização potenciodinâmica, a liga  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Nb_7Mo_7B_{15}Y_2$  apresenta um filme passivo com uma capacidade protetora levemente superior a do filme passivo formado na liga  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ .

A substituição parcial do Mo e do Nb pelo Si diminui a resistência à corrosão da liga amorfa, mas no entanto as curvas de polarização potenciodinâmica indicam que a liga contendo Si, apresenta um filme passivo com capacidade protetora superior a da liga 316, o que possibilita diminuir os custos da liga amorfa através da adição do Si.

### **Referências bibliográficas**

---

- (1) RUFF, C.A; BELSITO, D.V. The impact of various patient factors on contact allergy to nickel, cobalt, and chromate. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 55, p.32-39, 2006.
- (2) BAL, W., KOZOOWSKI, H; KASPRZAK, K.S. Molecular models in nickel carcinogenesis. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.76, p.213-218, 2000.
- (3) WANG, Y.B., LI, H.F., WEI, S.C; ZHENG, Y.F. Corrosion performances of a nickel-free Fe-based bulk metallic glass in simulated body fluids. **Electrochemistry Communications**, v.11, p.2187-2190, 2009.
- (4) SOUZA, C.A.C., BOLFARINI, C., BOTTA, F, W. J., DE ANDRADE LIMA, L. R. P., DE OLIVEIRA, M. F; KIMINAMI, C.S. Corrosion Resistance and Glass Forming Ability of  $Fe_{47}Co_7Cr_{15}M_9Si_5B_{15}Y_2$  (M=Mo, Nb) Amorphous Alloys. **Materials Research**, v. 16, p. 1-5, 2013.
- (5) WANG, S.L., Li, H.X, ZHANG, X.F; Yi, S. Effects of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance. **Materials Chemistry and Physics**, v.113, p.878-883, 2009.

- (6) WANG, S.L., Y.I, S; The corrosion behaviors of Fe-based bulk metallic glasses in a sulfuric solution at 70 °C. **Intermetallics**, v.18, p.1950-1953, 2010.
- (7) LU, Z.P., LIU, Y; LIU, C.T. **Evaluation of Glass-Forming Ability**. In: Bulk Metallic Glasses, Burlington: Elsevier; 2006.
- (8) HASEGAWA, R. **Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties**, Boca Raton: CRC Press, 1983.
- (9) KIMINAMI, C.S., SOUZA, C.A.C., DE ANDRADE LIMA, L. R. P., SURINACH, S., BARO, M.D., BOLFARINI, C; BOTTA, F, W. J. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M = Mo, Nb) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, 2010; p.2651-2656, 2010.