

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

Aplicação de técnicas eletroquímicas na análise de corrosão de ligas amorfas do sistema Ni-Nb-B e Ni-Nb

Emandro V. da Costa^a, Ivan N. Bastos^b, Walter J. Botta Filho^c, Luis C. R. Aliaga^b

Abstract

Amorphous alloys $Ni_{62}Nb_{38}$, $Ni_{59.24}Nb_{37.76}B_{3.00}$ and $Ni_{58.1}Nb_{38.9}B_{3.0}$ as well as the crystalline $Ni_{62}Nb_{38}$ were studied by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance in 3.5% NaCl at 25.0 °C. From the alloys with amorphous structure, the increase of Nb content and the presence of boron improve the passivation and corrosion resistance properties. The crystalline sample showed corrosion current density three times superior than that of amorphous condition. Moreover, the charge transfer resistance, fitted by equivalent electric circuit was 2.5 times bigger than that of crystal samples. This behavior shows that the less reactivity due to the high chemical homogeneity. Mott-Schottky analysis was also used, and it reveals an *n*-type semi-conductive behavior for a vast potential range.

Keywords: Amorphous alloys, impedance, polarization, Mott-Schottky.

Resumo

As ligas amorfas $Ni_{62}Nb_{38}$; $Ni_{59.24}Nb_{37.76}B_{3.00}$ e $Ni_{58.1}Nb_{38.9}B_{3.0}$ assim como a liga cristalina $Ni_{62}Nb_{38}$ foram estudadas por ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica em 3,5% NaCl a 278 K (25,0°C). Entre as ligas de estruturas amorfas, o aumento do percentual de Nb na composição e a presença do boro melhoraram as características de passivação e de resistência à corrosão. A amostra cristalina apresentou densidade de corrente de corrosão três vezes superior à da mesma liga na condição amorfa. Além disso, a resistência à transferência de carga, ajustada por circuito equivalente, foi cerca de 2,5 vezes maior para a liga amorfa, demonstrando a menor reatividade da estrutura com maior homogeneidade química. A técnica de Mott-Schottky também foi utilizada, revelando um comportamento de filmes semicondutores do tipo *n* para uma ampla faixa de potencial.

Palavras-chave: Ligas amorfas, impedância, polarização, Mott-Schottky.

^a Engenheiro Mecânico, Mestrando - UERJ/IPRJ

^b DSc, Professor/Pesquisador - UERJ/IPRJ

^c PhD, Professor/Pesquisador – DEMA/UFSCar

Introdução

Metais amorfos e/ou vítreos apresentam a estrutura atômica de médio e longo alcance totalmente desordenada, o que lhes confere propriedades mecânicas, físicas e químicas superiores as tradicionais ligas cristalinas (1). Além disso, estes materiais apresentam alta homogeneidade estrutural e química, portanto, não apresentam contornos de grão, que poderiam atuar como locais eletroquimicamente ativos, isto tende a fornecer maior resistência à corrosão (2). Existe uma diferença fundamental entre os vidros metálicos, que possuem taxas de resfriamento crítico muito baixas, e as ligas amorfas tradicionais ou ordinárias que são normalmente formados a taxas de resfriamento muito elevadas, a fim de suprimir a nucleação de fases cristalinas. Além disso, o vidros metálicos apresentam transição vítrea bem definida antes da cristalização, diferentemente dos amorfos ordinários que, de maneira geral, não apresentam transição vítrea. Estas diferenças nas características de ambos os materiais têm forte influência nas aplicações tecnológicas devido à ampla possibilidade de manipulações no processamento e com isso gerar diversas microestruturas com cada vez melhores propriedades mecânicas, físicas e químicas. Níquel e suas ligas são de grande importância para a indústria moderna devido à capacidade de suportar condições severas de operação envolvendo ambientes corrosivos, temperaturas elevadas, altas tensões, e combinações destes fatores. O níquel tem boa resistência à corrosão em exposição à atmosfera, em águas doces naturais e de ácidos oxidantes aeradas. Além disso, o níquel possui excelente resistência à corrosão por álcalis, contudo, as ligas amorfas a base de níquel apresentam ainda maior resistência à corrosão também como excelentes propriedades mecânicas. A fim de melhor compreender o fenômeno de corrosão em ligas amorfas do sistema Ni-Nb e Ni-Nb-B, técnicas eletroquímicas de impedância e de polarização foram utilizadas para obter parâmetros importantes como a corrente de corrosão e a resistência de polarização destes materiais. Além disso, uma amostra cristalina do sistema Ni-Nb-B também foi estudada permitindo a comparação entre as duas estruturas para uma mesma composição química.

Metodologia

Materiais

As ligas amorfas foram produzidas utilizando Ni e Nb com purezas de 99,99% e B com pureza de 99,9%. O processamento das ligas foi realizado em forno a arco elétrico sob atmosfera de argônio ultrapuro e com *getter* de titânio (3). Produziram-se três lingotes com composições químicas, em porcentagem atômica, apresentadas na Tabela 1 e nomeadas como liga A, B e C, respectivamente. Os lingotes foram então refundidos através da técnica de *melt-spinning* (3), com velocidade tangencial da roda de cobre de 30 m s^{-1} produzindo fitas amorfas contínuas com largura e espessura média de 15 mm e 25 μm .

Tabela 1 - Composição das ligas produzidas

Liga	Composição (% atômica)
A, A*	$\text{Ni}_{62,00}\text{Nb}_{38,00}$
B	$\text{Ni}_{59,24}\text{Nb}_{37,76}\text{B}_{3,00}$
C	$\text{Ni}_{58,10}\text{Nb}_{38,90}\text{B}_{3,00}$

As técnicas de difração de Raios-X (DRX) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram utilizadas para verificar a estrutura amorfa das fitas e suas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_x). A liga A também foi avaliada em sua estrutura cristalina utilizando uma parte do lingote que não foi submetida à técnica de *melt-spinning*. Esta liga foi referenciada como A* neste trabalho. Microscopia ótica foi usada para caracterização da superfície.

Preparação das amostras

Para realização dos ensaios eletroquímicos as fitas foram cortadas com comprimentos que variaram de 50 a 70 mm. Para a determinação destes valores foi calculado o comprimento necessário para que a fita apresentasse área igual a $1,0 \text{ cm}^2$, considerando suas faces. Ao valor calculado foram adicionados 20 mm utilizados para realizar o contato elétrico entre o corpo de prova e o potenciostato. Cada amostra foi então lixada com lixa #600 sobre uma placa de vidro antes de ser mergulhada em solução. As fitas foram submersas de forma que a área exposta ao eletrólito fosse igual a $1,0 \text{ cm}^2$. Para avaliação da liga cristalina o lingote foi embutido em resina acrílica. Antes do ensaio, a amostra recebeu lixamento com lixas até a granulometria #600. Em seguida cada amostra foi lavada com água destilada, limpa com álcool etílico de pureza analítica e então secada com fluxo de ar quente.

Ensaio eletroquímico

Foi utilizada uma solução salina $3,5\% \text{ m v}^{-1}$ NaCl, com o objetivo de simular o comportamento das ligas em um ambiente semelhante ao mar. Para tanto, foram pesados 35,00 g de NaCl e então misturados com água deionizada até que se atingisse o volume de 1,0 L. A temperatura da solução foi mantida a 298 K ($25,0 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando um béquer de vidro encamisado ligado a um termostato. Os ensaios foram realizados com o potenciostato/galvanostato da marca Gamry Instruments modelo Reference 600, utilizando um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um fio de platina em espiral como contra eletrodo. Todas as amostras foram mantidas em circuito aberto por 36 ks (10 h) antes de se iniciar os ensaios. A impedância eletroquímica e a polarização potenciodinâmica foram realizadas em sequência na mesma amostra. Para a medição da impedância, o potencial medido no fim do período de circuito aberto foi fixado e então aplicado em torno do mesmo uma perturbação senoidal de 8 mV. A faixa de frequências utilizada foi entre 100 kHz e 10 mHz, na qual para cada década foram realizadas 10 medidas. Em seguida, realizou-se a polarização potenciodinâmica utilizando uma faixa de potencial que se iniciou em 40 mV, abaixo do potencial de circuito aberto, e terminou em 1,3 V em relação à referência de eletrodo de calomelano saturado (ECS), utilizando uma taxa de $1,0 \text{ mVs}^{-1}$. Os ensaios de Mott-Schottky foram realizados após o período de potencial e circuito aberto. Para esta técnica foi utilizada uma perturbação de 8 mV com frequência igual a 1 kHz. A faixa de potencial variou de 40 mV, abaixo do potencial de circuito aberto, até 1,3 V x ECS em relação à referência, utilizando passos de 20 mV.

Determinação da corrente de corrosão

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi calculada pelo o método de extrapolação de Tafel (4). Para realização do ajuste foi utilizada uma região da curva contendo uma década de corrente como mostrado na Figura 1.

Ajuste por circuito equivalente

Os espectros de impedância eletroquímica foram ajustados utilizando o circuito equivalente mostrado na Figura 2, no qual R_e representa a resistência do eletrólito, R_p a resistência de polarização e o elemento de fase constante - CPE (5). Este circuito também foi empregado por outros autores para ajustar ligas amorfas do sistema Ni-Nb e Ni-Nb-Ta (5).

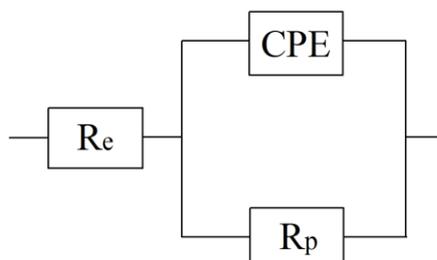


Figura 1 – Circuito elétrico equivalente

Neste trabalho o CPE representa o comportamento capacitivo do filme formado. A heterogeneidade da superfície do eletrodo causada, por exemplo, por rugosidade, porosidade e variações da condutividade elétrica, resulta em uma distribuição da constante de tempo do sistema (6). Como consequência, o capacitor é substituído pelo CPE que é capaz de modelar esta variação de reatividade da superfície. A impedância do CPE está mostrada na Equação 1 onde j é o número imaginário $(-1,0)^{0,5}$ e ω é a frequência angular.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (1)$$

Quando o expoente α é igual à unidade o CPE se comporta como um capacitor, onde o parâmetro Q equivale à capacitância. Para valores de α menores que a unidade e maiores que 0,5, a presença do CPE é atribuída à heterogeneidade do filme passivo (6). Para realização do ajuste foi utilizado o software Echem Analyst 6.11[®]. Os parâmetros do circuito equivalente (R_e , R_p , Q e α) foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados não lineares de Levenberg-Marquardt (7). O expoente α do CPE foi calculado, também, pelo método gráfico com o módulo da impedância imaginária traçado em função do logaritmo da frequência (8). Para valores de frequência suficientemente altos, a inclinação da curva é igual ao valor negativo de α conforme mostrado na Figura 3.

Resultados e discussão

Microscopia ótica

Na Figura 2 estão representadas as microscopias óticas de uma mesma região da liga B antes de ser lixada (a), após o lixamento (b) e após o ensaio de polarização (c). Observa-se uma grande diferença na superfície da amostra após o lixamento, demonstrando a importância do processo para eliminar impurezas e tornar a superfície menos irregular. Os resultados das Figuras 2 (b) e 2 (c) não apresentam diferenças significativas entre a superfície antes e depois do ensaio, além disso, não foi observado pite na amostra após a polarização.

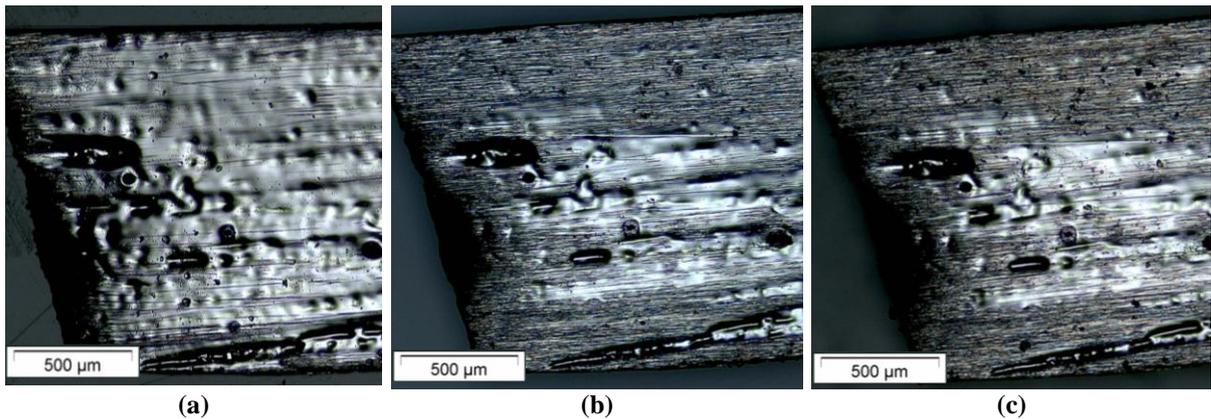


Figura 2 – Microscopia ótica de regiões semelhantes da fita constituída pela liga B. (a) antes de ser lixada, (b) após o lixamento e (c) após o ensaio de polarização.

Difração de Raios-X

A Figura 3 apresenta os padrões de DRX com fonte de cobre ($\lambda = 0,15418$ nm) correspondentes às amostras em formato de fita onde se observa que todas as amostras apresentam um pico difuso característico da fase amorfa (1). Não se observa a presença de picos devido a fases cristalinas. Além disso, também se observam por DRX correspondente ao polímero do porta amostras pequenos picos em baixos ângulos próprios da difração do substrato.

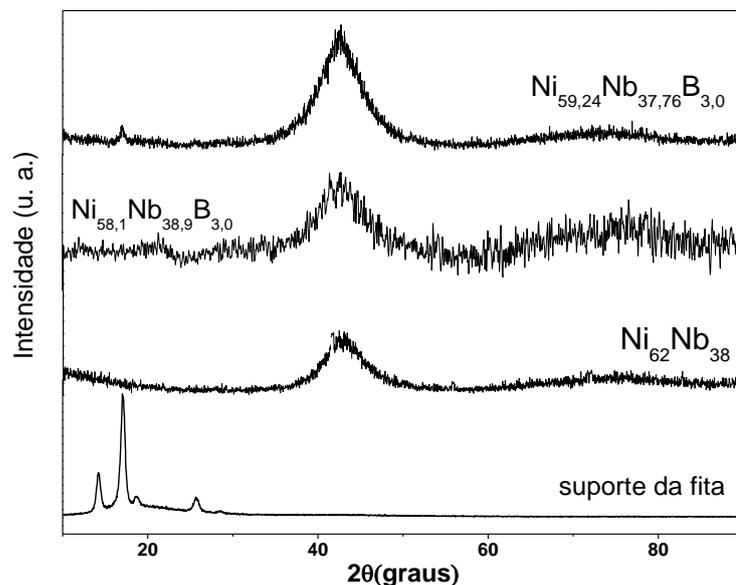


Figura 3 – Difratoogramas de raios-x das fitas amostras.

Análise térmica

Na Figura 4 apresentam-se os termogramas de DSC à taxa de aquecimento de 40 K min^{-1} das fitas amorfas. É possível observar que existem diversas transformações de fases em função da composição química das amostras. A liga A (binária) apresenta uma ampla relaxação estrutural que se confunde com a transição vítrea, entretanto, as amostras com 3% de boro apresentam um valor bem definido de T_g , seguidos de cristalização térmica que ocorre em duas etapas para a liga C, e em apenas um único evento para a liga B.

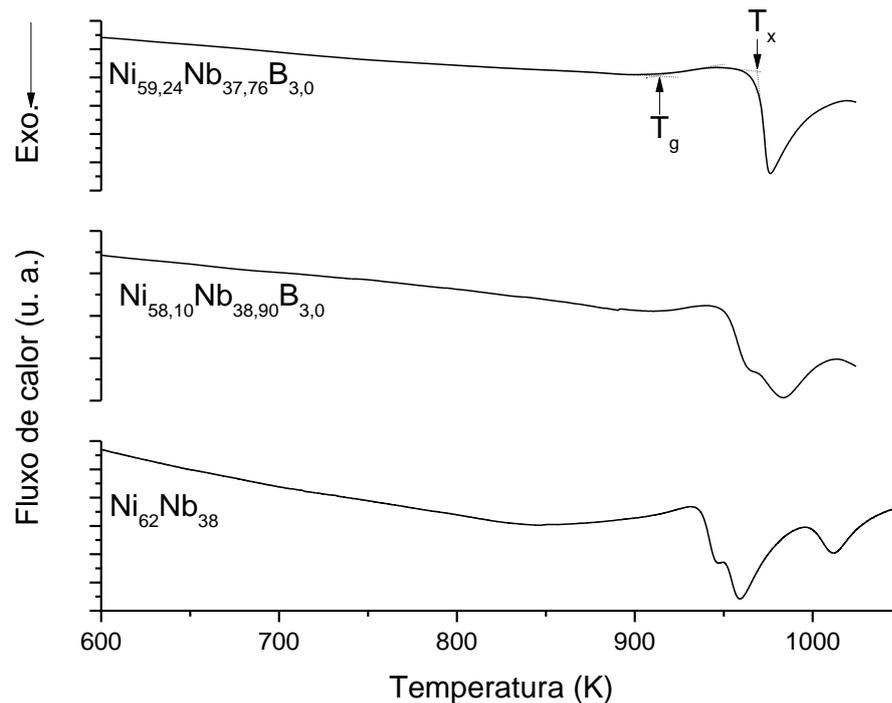


Figura 4 – Termogramas de DSC à taxa de aquecimento de 40 K min^{-1} para determinação dos parâmetros térmicos correspondentes à fase amorfa.

Polarização potenciodinâmica

Na Figura 5 estão representadas as curvas de polarização das quatro amostras estudadas. Todas as ligas apresentam um potencial de passivação (E_p) em torno de 350 mV x ECS , a partir do qual a densidade corrente se estabiliza em aproximadamente $5 \mu\text{A/cm}^2$ por um larga faixa de potenciais. O aumento da corrente em torno de 1100 mV x ECS ocorre um pouco acima do potencial de oxidação da água, que é de 967 mV para um pH igual a 7,0 e temperatura de 298 K (9). Considerando que a diferença entre os potenciais é devido à energia de ativação necessária na cinética do processo e que o aumento da corrente ocorre no mesmo potencial para todas as amostras, a variação da corrente em 1100 mV é provavelmente devido à oxidação da água e não devido a um processo de transpassivação do filme formado. Os materiais amorfos apresentaram valores de potencial de corrosão (E_c) próximos uns dos outros, estando em torno de -195 mV x ECS , enquanto para liga cristalina este valor foi de aproximadamente -210 mV x ECS . Na região ativa das curvas de polarização, entre E_c e E_p , fica clara a maior reatividade da estrutura cristalina que apresenta valores de i superiores às fitas amorfas. Na Figura 6 estão representados os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) dos materiais estudados. Para a mesma composição química (ligas A e A*) a estrutura amorfa apresentou uma densidade cerca de 3 vezes maior que o material cristalino. Dentre as ligas amorfas, as composições contendo boro (ligas B e C) apresentaram menores valores de i_{corr} . Inoue e colaboradores (10) obtiveram um efeito semelhante devido a adição de boro em ligas amorfas do sistema Fe-Cr-Mo-C-B cuja taxa de dissolução diminuiu com o aumento do percentual de boro em solução aquosa de HCl. Analisando as ligas B e C, observa-se que para um mesmo percentual atômico de boro, a composição com maior teor de nióbio (liga C) apresentou menor taxa de dissolução. Da mesma forma, a literatura (11, 12 e 13) mostra que o aumento do percentual de Nb reduz a taxa de corrosão em ligas do sistema Cu-Zr-Al-Nb quando imersas em soluções aquosas de NaCl, HCl e H_2SO_4 .

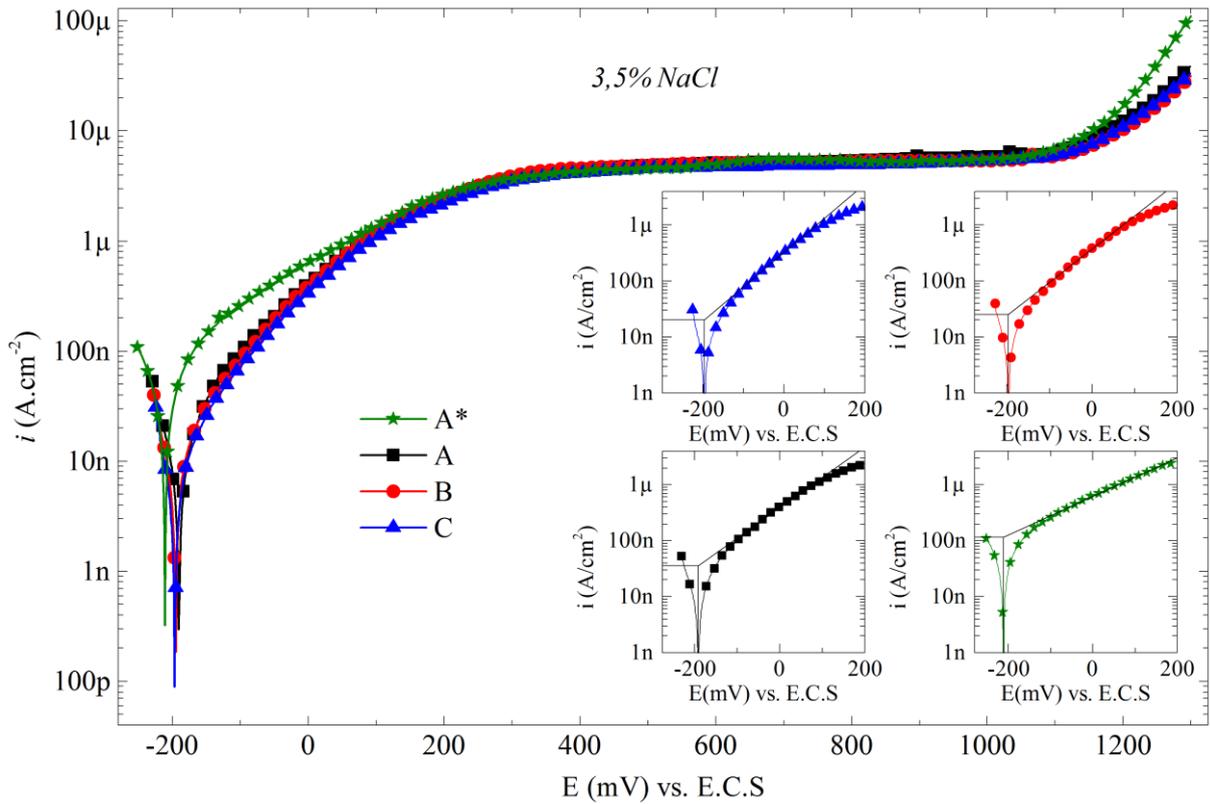


Figura 5 – Curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras estudadas.

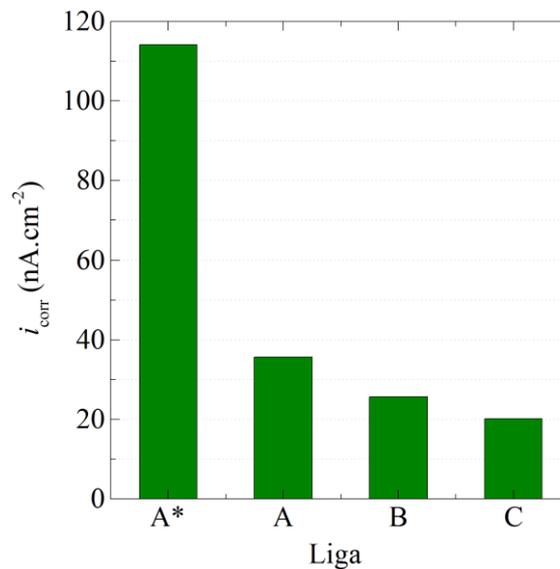


Figura 6 – Densidade da corrente de corrosão calculada das curvas de polarização.

Impedância eletroquímica

Os diagramas de impedância eletroquímica e os ajustes realizados pelo circuito equivalente estão representados na Figura 7. Observa-se que o circuito utilizado foi capaz de ajustar a impedância das ligas com boa acurácia. No diagrama de Nyquist, fica clara a diferença no comportamento dos materiais amorfos quando comparados com a liga cristalina. Os

semicírculos formados pelos metais vítreos apresentam diâmetros maiores em relação à microestrutura cristalina, sugerindo que a resistência de polarização das fitas é superior ao do lingote. No diagrama de Bode observa-se uma larga faixa de valores de frequência na qual o ângulo de fase permanece constante, demonstrando uma distribuição da constante de tempo dos sistemas, modelada pelo CPE. Na Tabela 2 estão representados os valores dos parâmetros do circuito equivalente. O valor de R_p da liga A é aproximadamente 2,5 vezes maior que o da liga A*, corroborando com os resultados obtidos pela técnica de polarização e comprovando a superioridade de resistência à corrosão da estrutura amorfa. Além disso, a concordância com os valores de i_{corr} também se verifica dentre os materiais amorfos para os quais o maior valor de R_p é da liga C, enquanto o menor é o da liga A. Os valores de α se aproximam da unidade para todas as amostras demonstrando a homogeneidade dos filmes passivos formados, sendo que nas ligas amorfas esses valores são ainda maiores e seguem a mesma tendência dos valores R_p . Os valores do parâmetro Q corroboram com o comportamento dos outros parâmetros entre as ligas amorfas, ou seja, quanto menor o valor de Q, melhores são as propriedades do filme passivo. Entretanto, a liga cristalina apresenta o menor valor de Q. Uma possível explicação seria a rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho que é muito maior nas fitas do que na amostra cristalina, causada pela dificuldade de preparação da superfície das fitas no processo de lixamento. Na Figura 8 estão representados os resultados do ajuste do expoente α realizado pelo método gráfico da componente imaginária. A parte imaginária da impedância medida não é afetada pela resistência do eletrólito, servindo para estimar o parâmetro alfa. A curva apresenta um comportamento linear entre α e f em altas frequências, justificando o uso adequado do CPE para ajuste da impedância (8). Além disso, observa-se que o método de ajuste por circuito equivalente e o método gráfico apresentam valores semelhantes do parâmetro α .

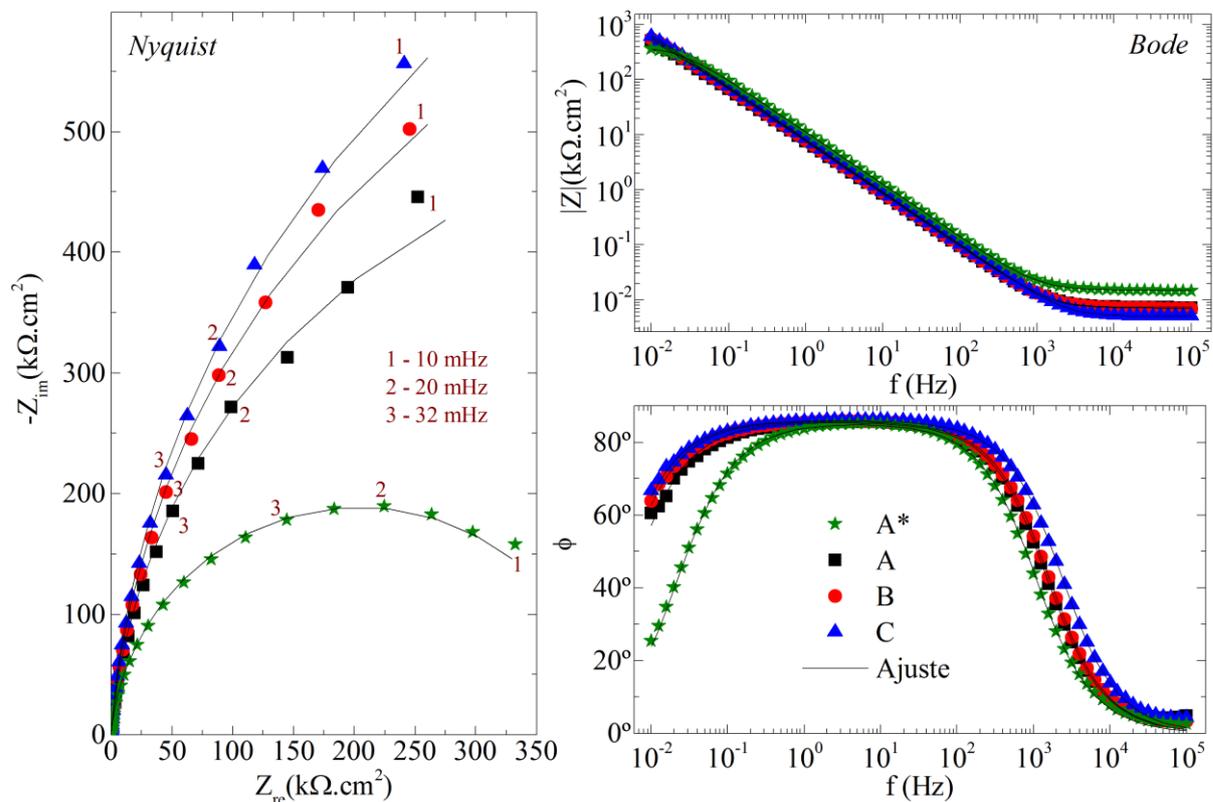
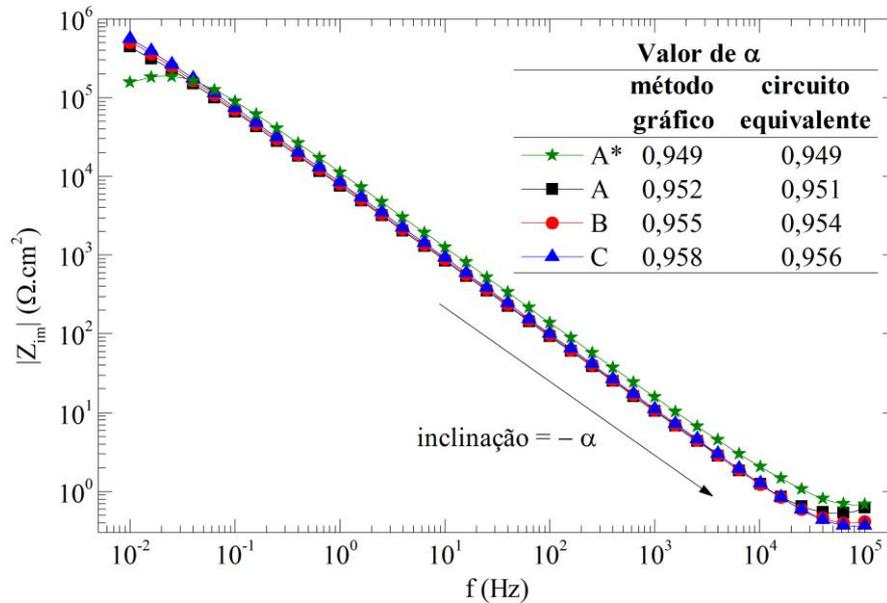


Figura 7 – Diagramas de impedância eletroquímica

Tabela 2 – Valores ajustados dos parâmetros do circuito equivalente

Liga	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ($\mu\text{s}^\alpha \Omega^{-2} \text{cm}^{-2}$)	α
A*	14,9	0,409	15,6	0,949
A	7,21	1,06	23,1	0,951
B	6,97	1,45	22,0	0,954
C	4,99	1,73	20,7	0,956

Figura 8 – Ajuste do expoente α por método gráfico.

Análise de Mott-Schottky

A análise de Mott-Schottky permite identificar se a interface apresenta para uma dada faixa de potencial comportamento semicondutor. A Figura 9 mostra o inverso do quadrado da capacitância, multiplicado pela área do eletrodo ao quadrado, versus o potencial aplicado ($\text{cm}^4 \text{F}^{-2} \times \text{mV}$). Um comportamento linear é encontrado para os potenciais entre (400 e 700) mV x ECS, pela declividade nota-se que há uma predominância de portadores de carga do tipo n (5). Segundo a equação de Mott-Schottky (14) a concentração de portadores de carga (N) pode ser obtida por,

$$N = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e b} \quad (2)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($8.854 \times 10^{-14} \text{F cm}^{-1}$), e a carga elétrica elementar ($1,602 \times 10^{-19} \text{C}$) e b a inclinação da curva, cuja unidade é $\text{cm}^4 \text{F}^{-2} \text{mV}^{-1}$. Para o cálculo de N utilizou-se a constante dielétrica (ε) do Nb_2O_5 , que segundo a literatura vale 45 (5). Na Figura 9 estão representados os valores N no filme passivo de cada amostra. O valor mais baixo de N , observado no material cristalino, representa um filme com menor quantidade de defeitos enquanto os valores mais altos de N , observados nas ligas amorfas, representam um filme passivo altamente desordenado (5). Estes resultados corroboram com os valores do

parâmetro Q , ajustado por circuito elétrico equivalente, que representa o comportamento dos filmes passivos formados.

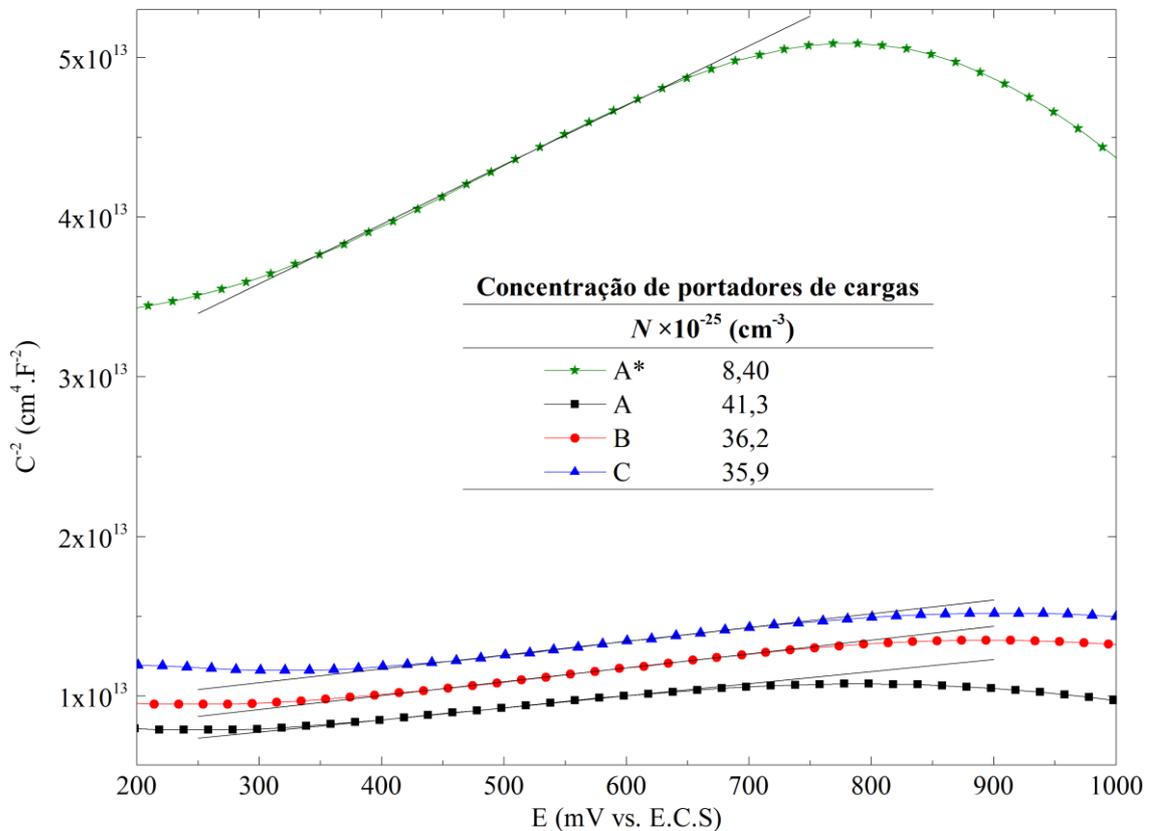


Figura 9 – Análise de Mott-Schottky das ligas.

Conclusões

Utilizando as técnicas de polarização potenciodinâmica e de impedância eletroquímica, foi possível verificar a superioridade da liga amorfa $\text{Ni}_{68}\text{Nb}_{32}$ quando comparada com a liga cristalina de mesma composição química. Os valores da corrente de corrosão foi cerca de 3 vezes maior para estrutura cristalina. De modo similar, a resistência de polarização da estrutura amorfa foi aproximadamente 2,5 vezes maior. Além disso, os metais vítreos apresentaram aumento da resistência ao fenômeno de corrosão devido à presença de boro nas ligas $\text{Ni}_{59,24}\text{Nb}_{37,76}\text{B}_{3,00}$ e $\text{Ni}_{58,1}\text{Nb}_{38,9}\text{B}_{3,0}$ quando comparadas com a liga isenta de boro $\text{Ni}_{68}\text{Nb}_{32}$. O aumento do percentual de nióbio também melhorou a resistência à corrosão entre as ligas contendo boro. Utilizando a técnica de Mott-Schottky foi possível observar que os filmes passivos se comportam como semicondutores do tipo n para uma vasta faixa de potencial. Além disso, a concentração de portadores de carga na estrutura cristalina foi substancialmente maior do que nas ligas amorfas, demonstrando um filme altamente desordenado nos metais vítreos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPERJ, CNPq e CAPES.

Referências bibliográficas

- (1) SURYANARAYAMA, C.; INOUE, A. **Bulk metallic glasses**, New York: Taylor & Francis Group, 2011.
- (2) GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, J.; VERDUZCO, J.A.; LEMUS-RUIZ, J.; T ÉLLEZ, M.G.A.; TORRES, R. Corrosion resistance of stainless steel joints bonded with a Ni-based amorphous interlayer. **Anti-Corrosion Methods and Materials** v. 54, p. 68-73, 2007.
- (3) AHMADA, I.; DAVIES, H.A.; KANWAL, M. Magnetic properties of (Nd,Pr)-Fe-B nanocomposite over quenched and annealed ribbons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 324, p. 3971-3974, 2012.
- (4) MARCO, I.; VAN DER BIEST, O. Polarization measurements from a rotating disc electrode for characterization of magnesium corrosion. **Corrosion Science** v. 102, p. 384-393, 2016.
- (5) JAYARAJ, J.; KRISHNA, D. N. G.; MALLIKA, C.; MUDALI, U. K. Passive film properties and corrosion behavior of Ni-Nb and Ni-Nb-Ta amorphous ribbons in nitric acid and fluorinated nitric acid environments. **Materials Chemistry and Physics** v. 151, p. 318-329, 2015
- (6) HIRSCHORN B.; ORAZEM M.; TRIBOLLET B.; VIVIER V.; FRATEUR I., MUSIANI M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameter. **Electrochimica Acta** v. 55, p. 6218-6227, 2009.
- (7) GAMRY INSTRUMENTS INCORPORATED. Echem Analyst. Versão 6.11. Warminster: 2012.
- (8) ORAZEM M.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- (9) LANDOLT, D. **Corrosion and surface chemistry of metals**, New York: Taylor and Francis Group, 2007.
- (10) PANG S.J.; ZHANG T.; ASAMI K.; INOUE A. Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance. **Corrosion Science** v. 44, p. 1847-1856, 2002.
- (11) TAM M.K.; PANG S.J.; SHEK C.H. Effects of niobium on thermal stability and corrosion behavior of glassy Cu-Zr-Al-Nb alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 67, p. 762-766, 2006.
- (12) QIN C.; ZHANG W.; KIMURA H.; ASAMI K.; INOUE A. New Cu-Zr-Al-Nb bulk glassy alloys with high corrosion resistance. **Materials Transactions** v. 45, p. 1958-1961, 2004.

- (13) TAM M.K.; PANG S.J.; SHEK C.H. Corrosion behavior and glass-forming ability of Cu–Zr–Al–Nb alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 353, p. 3596-3599, 2007.
- (14) GELDERMAN K.; LEE L.; DONNE S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. **Journal of Chemical Education** v. 84, p. 685-688, 2007.