

O EFEITO DO Cr NA ESTRUTURA E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS AMORFAS Fe68-xCr_xNb8B24 (x=10,12)

Marcio Andreato Batista Mendes¹, Carlos Alberto Caldas de Souza², Claudio Shyinti Kiminami³, Régis Daniel Cava³, Lorena Barbosa Coelho Oliveira², Carolina Lopes²
Universidade Federal Tecnológica do Paraná¹, Universidade Federal da Bahia²,
Universidade Federal de são Carlos³
caldassouza@hotmail.com

RESUMO

As ligas amorfas à base de Fe-Cr são materiais promissores para aplicação em ambientes corrosivos. Neste trabalho foram analisadas as ligas Fe68-xCr_xNb8B24 (x=10,12). A estrutura foi analisada através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A resistência à corrosão foi analisada através de ensaios de perda de massa e da obtenção da resistência à polarização em solução 6M de HCl. Os resultados obtidos mostram que a liga contendo 10% de Cr apresenta uma estrutura totalmente amorfa enquanto que a liga contendo 12% de Cr foi parcialmente cristalizada. Os resultados também indicam que a resistência à corrosão da liga Fe58Cr10Nb8B24 é um pouco superior à da liga Fe56Cr12Nb8B24 e que essas ligas apresentam uma resistência à corrosão mais elevada em comparação com a do aço inoxidável austenítico 316.

Palavras-chave: corrosão, ligas amorfas, cristalização parcial

INTRODUÇÃO

As ligas amorfas à base de Fe-Cr apresentam uma resistência à corrosão uniforme e à corrosão localizada por pite superior à das ligas cristalinas com a

mesma composição. Esse comportamento é atribuído a fatores como uma maior concentração de Cr no filme passivo (1), uma distribuição homogênea dos elementos de liga no filme passivo (1-4) e a ausência de defeitos característicos da fase cristalina, como contorno de grãos (1-3). Essas ligas amorfas que podem ser obtidas na forma de revestimentos, fitas ou "bulks" (seção transversal cilíndrica ou retangular com espessura na ordem de milímetros), além da elevada resistência à corrosão, podem também apresentar uma elevada resistência ao desgaste por abrasão (5,6). Portanto a utilização das ligas amorfas à base de Fe-Cr em substituição aos aços inoxidáveis é promissora em diversas aplicações, principalmente como revestimento de substratos de aço.

Geralmente as ligas amorfas à base de Fe-Cr contêm o molibdênio como elemento de liga, entre 6%at. a 16%at., com o objetivo de elevar a resistência à corrosão e favorecer a amorfização. No entanto o Mo presente na liga amorfa sofre dissolução em meio alcalino, o que reduz significativamente a resistência à corrosão da liga nesse meio (7), inviabilizando, assim, a utilização do Mo em meios alcalinos, como ocorre com as barras de aço de uma estrutura de concreto armada exposta a um ambiente marinho. Esse comportamento, contudo, não ocorre com o Nb, cujo efeito na resistência à corrosão da liga não é afetado pelo pH (8). Portanto, é interessante analisar as ligas amorfas à base de Fe-Cr contendo Nb em substituição ao Mo. A adição do Cr é essencial para que a liga amorfa à base de Fe apresente uma elevada resistência à corrosão, mas reduz a capacidade de formação da estrutura amorfa, havendo um teor de Cr acima do qual a liga deixa de apresentar uma estrutura totalmente amorfa (9).

O presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da adição do Cr na estrutura e na resistência à corrosão das ligas Fe68-xCr_xNb8B24 (x=10,12) em solução 6M de HCl.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram analisadas as ligas Fe68-xCr_xNb8B24 (x=10,12) at.% na forma de fita, com uma largura em torno de 1,0 mm e uma espessura em torno de 45 µm. As amostras foram obtidas através do processo de "melt spinner" em uma atmosfera de argônio com a roda de cobre a uma velocidade de 40 m/s. A estrutura das ligas foi

caracterizada através de difração de Raio-x com radiação de Cu-K α e através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Carl Zeiss (model DSM 940 A)).

A resistência à corrosão das ligas Fe58Cr10Nb8B24 e Fe56Cr12Nb8B24 foi avaliada através de ensaio de perda de massa e de curvas de polarização potenciodinâmica em solução aerada 6M de HCl, sendo a resistência à corrosão dessas ligas comparadas com a de uma liga de aço inoxidável austenítico 316 (Fe-16Cr- 12Ni – 2,5Mo – 2Mn – 0,75Si – 0,045P – 0,030S) (%p.).

As amostras foram pesadas em uma balança analítica METLER AB2004, com precisão de 10⁻⁴ g, sendo que cada teste foi repetido três vezes para cada condição. As curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de varredura de 2 mV/s, usando a amostra como eletrodo de trabalho. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um cilindro de grafite e como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelano saturado (SCE). Para a obtenção das curvas utilizou-se um potenciostato/galvanstático EG&G 273.

RESULTADO E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o difratograma de raio-X das ligas Fe58Cr10Nb8B24 e Fe56Cr12Nb8B24 "como obtidas". Já na figura 2, são mostradas as micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal dessas amostras.

Observa-se na figura 1 que os difratogramas são constituídos apenas por um amplo halo de difração sem a ocorrência de picos agudos, o que indica que essas ligas apresentam uma estrutura amorfa. A figura 2-a exibe uma imagem uniforme, o que indica a presença de uma estrutura totalmente amorfa na liga Fe58Cr10Nb8B24. No entanto a figura 2-b mostra a presença de regiões com diferentes tonalidades, indicando a presença de regiões cristalinas na liga Fe56Cr12Nb8B24. A presença de um amplo halo de difração e a ausência de picos agudos no difratograma indicam a presença de uma estrutura amorfa, porém a difração de raios-X não indica a presença de uma fase cristalina quando a fração volumétrica dessa fase é inferior a 5%. Portanto os resultados obtidos indicam que a liga Fe56Cr12Nb8B24, diferentemente da liga Fe58Cr10Nb8B24, que se encontra totalmente amorfa, encontra-se parcialmente cristalizada, sendo a fração volumétrica da fase cristalina inferior a 5%.

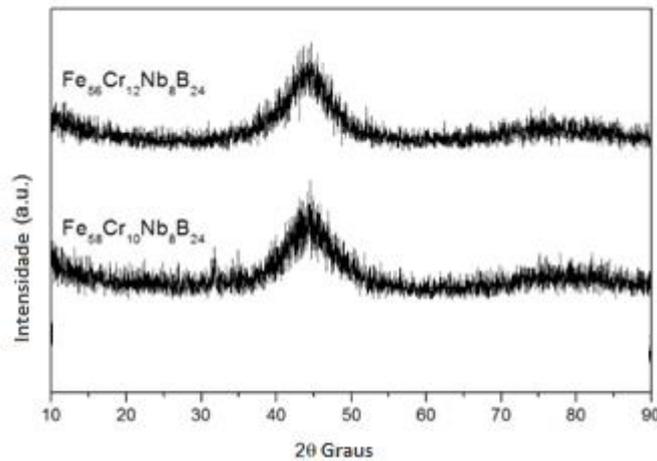


Figura 1 Difratograma das ligas Fe-Cr-Nb-B "como obtidas".

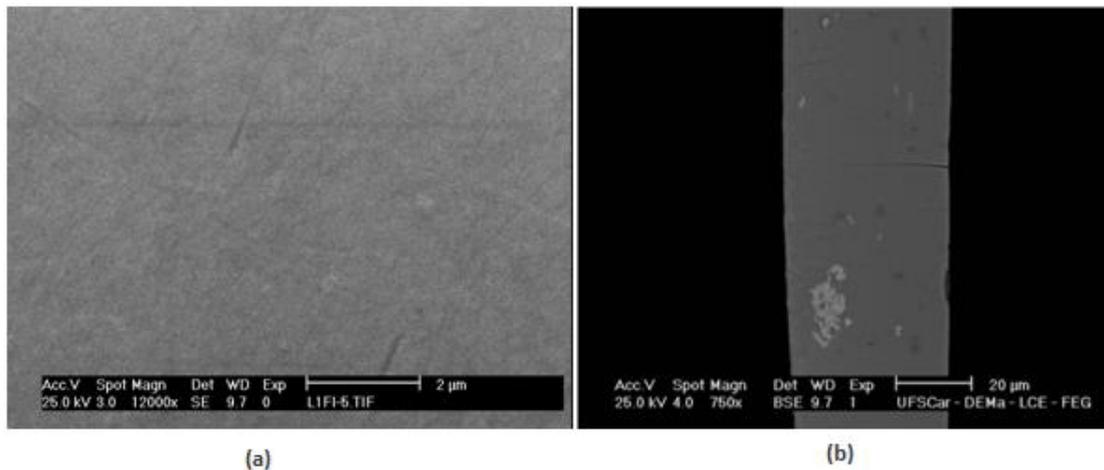


Figura 2 Micrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal das ligas (a) Fe₅₈Cr₁₀Nb₈B₂₄ e (b) Fe₅₆Cr₁₂Nb₈B₂₄ "como obtidas".

A menor capacidade de formação da estrutura amorfa da liga Fe₅₆Cr₁₂Nb₈B₂₄ é atribuída ao maior teor de Cr nessa liga, o qual dificulta a formação da estrutura amorfa (9). Entretanto, na literatura, tem sido reportada a obtenção de ligas totalmente amorfas a base de Fe-Cr que apresentam um teor mais elevado de Cr, tais como as ligas Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₀B₅P₁₀ (at%) (10) e Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀ (at%) (11). Esse comportamento é atribuído principalmente ao elevado teor de Mo presente nessas ligas, o qual apresenta um efeito mais favorável à formação da fase amorfa que o Nb (7).

Na figura 3, é mostrada a variação da perda de massa com o tempo das ligas Fe₅₈Cr₁₀Nb₈B₂₄ e Fe₅₆Cr₁₂Nb₈B₂₄ "como obtida" e da liga de aço inoxidável

austenítico 316. Essa figura indica que a perda de massa da liga 316 é significativamente superior à das ligas Fe58Cr10Nb8B24 e Fe56Cr12Nb8B24, indicando uma menor resistência à corrosão da liga 316, apesar dessa liga ter uma maior concentração de Cr e de conter Mo. Já a diferença de perda de massa entre as ligas Fe58Cr10Nb8B24 e Fe56Cr12Nb8B24 está dentro da margem de erro, o que indica que não há uma diferença significativa entre a perda de massa dessas ligas. Como pode ser observado na figura 3, a perda de massa das ligas avaliadas não varia linearmente com o tempo, o que indica que o processo de corrosão nas condições analisadas não é controlado por transferência de carga e, sim, por transporte de massa. Essa informação é importante, pois a densidade de corrente de corrosão, i_{cor} , que é um parâmetro normalmente utilizado para avaliar a resistência à corrosão, é determinada a partir da equação de Butler-Volmer, cuja utilização só será válida se o processo for controlado por transferência de carga (12).

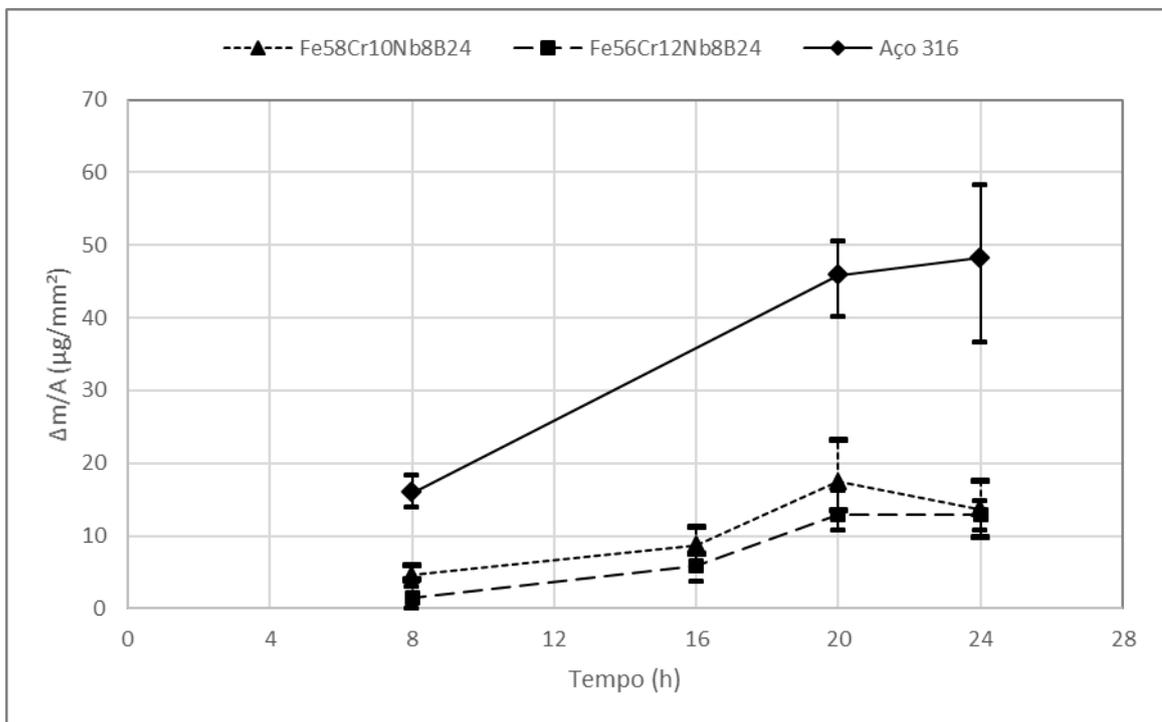


Figura 3 Resultados dos Ensaios de Perda de Massa obtidos em solução 6M de HCl.

Na tabela 1, estão descritos os valores obtidos da resistência de polarização, R_p , obtidos a partir da curva de polarização potenciodinâmica, do potencial de corrosão, E_{cor} , das ligas Fe56Cr12Nb8B24 e Fe58Cr10Nb8B24. Esses valores mostram que a liga contendo Fe58Cr10Nb8B24 apresenta um maior valor de R_p , o que indica que essa liga apresenta uma resistência à corrosão superior à da liga Fe56Cr12Nb8B24, o que está coerente com fato de que a liga Fe58Cr10Nb8B24 apresenta um maior potencial de corrosão. No entanto, através do ensaio de perda de massa, não foi possível identificar uma diferença significativa entre a resistência à corrosão dessas ligas. Portanto os resultados indicam que a resistência à corrosão das ligas é próxima com a liga Fe58Cr10Nb8B24 apresentando uma resistência à corrosão um pouco superior.

Tabela 1 Valores da resistência de polarização e do potencial de corrosão obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica em solução 6M de HCl.

Amostras	Potencial de corrosão (mV)	Resistência à Polarização (Ω)
Fe58Cr10Nb8B24	- 377,100	143,000
Fe56Cr12Nb8B24	- 549,200	128,000

A liga Fe56Cr12Nb8B24 por conter um maior teor de Cr deveria ter uma resistência à corrosão superior à da liga Fe58Cr10Nb8B24, já que o Cr é o elemento de liga que mais favorece a resistência à corrosão da liga ferrosa. O fato desse comportamento não ter sido constatado está provavelmente relacionado com a cristalização parcial da liga Fe56Cr12Nb8B24, sendo que a presença da fase cristalina na matriz amorfa tende a diminuir a resistência à corrosão da liga, compensando a maior presença de Cr nessa liga. A cristalização parcial da liga amorfa à base de Fe-Cr resulta na formação de fases nanocristalinas ricas em Cr. Na liga estudada é provável que tenham sido formadas fases tais como (Fe,Cr)3B e Cr2B (at.%), cuja presença resulta na formação de regiões empobrecidas de Cr na adjacência da fase o que diminui a resistência a corrosão da liga (11).

Os resultados obtidos indicam que a liga Fe68-xCr_xNb8B24 (x=10,12) pode conter um teor máximo de Cr em torno de 10%at, já que um teor mais elevado desse

elemento pode causar a cristalização parcial da liga e a consequente diminuição da resistência à corrosão.

CONCLUSÃO

A liga Fe58Cr10Nb8B24 apresenta uma estrutura amorfa enquanto que a elevação do teor de Cr para 12%at. resulta na recristalização parcial da liga.

As ligas Fe56Cr12Nb8B24 e Fe58Cr10Nb8B24 apresentam uma resistência à corrosão superior à do aço inoxidável austenítico 316 em solução 6M de HCl.

A liga Fe56Cr12Nb8B24 apresenta uma resistência à corrosão ligeiramente inferior à da liga Fe58Cr10Nb8B24, o que é atribuído à cristalização parcial da liga contendo maior teor de Cr.

REFERÊNCIAS

1- MASUMOTO, T.; HASHIMOTO, K.; NAKA, M. Corrosion of amorphous alloys metals, Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, The Metals Society London, 1978, p.435.

2- HASHIMOTO, K.; NAKA, M.; ASAMI, K.; MASUMOTO, T. The role of alloying elements in improving the corrosion resistance of amorphous iron base alloys, Corros. Sci. 19 (1979), p.857-867.

3- SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. Bulk Metallic Glasses, first ed., CRC. Press, Boca Raton FL, 2011.

4- DUARTE, M.J.; KLEMM, J.; KLEMM, S.O.; MAYRHOFER, K.J.J.; STRATMANN, M.; BORODIN, S.; ROMERO, A.H.; MADINEHEI, M.; CRESPO, D.; SERRANO, J.; GERSTL, S.S.A.; CHOI, P.P.; RAABE, D.; RENNEN, F.U. Element-Resolved Corrosion analysis of stainless-Type glass-Forming Steels, Science. 341 (2013), p.372-376.

5- ZHANG, C.; LIU, L.; CHAN, K.C.; CHEN, Q.; TANG, C.Y. Wear behavior of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings, Intermetallics. 29 (2012), p.80–85.

6- KOBAYASHI, A.; YANO, S.; KIMURA, H.M.; INOUE, A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process, Mater SciEng B. 148 (2008), p.110- 113.

7- SOUZA, C.A.C.; RIBEIRO, D.V.; KIMINAMI, C.S. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview, *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.442, 15 June 2016, p.56–66.

8- BOTTA, W.J.; BERGER, J.E; KIMINAMI, C.S.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R.P.; BOLFARINI, C. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys, *J. Alloys Compd.* 586 (2014), S105-S110.

9- ARCHER, M.D.; CORKE, C.C.; HARJI, B.H. The electrochemical properties of metallic glasses. *Electrochimica Acta.* 1987; 32:13-26.

10- PANG, S.J.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance, *Acta Mater.* 50 (2002), p.489-497.

11- BAKARE, M.S.; VOISEY, K.T.; CHOKETHAWAI, K.; MCCARTNEY, D.G. Corrosion behaviour of crystalline and amorphous forms of the glass forming alloy Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀. *J. Alloys Compd.* 527 (2012), p.210-218.

12- GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2001.

THE EFFECT OF Cr IN THE STRUCTURE AND IN THE CORROSION RESISTENCE OF AMORPHOUS ALLOYS Fe_{68-x}Cr_xNb₈B₂₄ (x=10,12)

ABSTRACT

The Fe-Cr based amorphous alloys are promising materials for use in corrosive environments. In this work the Fe₅₈₋₅₆Cr_xNb₈B₂₄ alloys (x = 10 and 12) were investigated. The structure was analyzed by X diffraction and electron microscopy scanning rays. The corrosion resistance was analyzed mass loss tests and polarization resistance in solution 4M HCl. The results show that the alloy containing 10 % Cr has a full amorphous structure while the alloy containing 12 % Cr was partially crystallized. The results also indicate that the corrosion resistance of the alloy Fe₅₈Cr₁₀Nb₈B₂₄ is slightly higher than the Fe₅₆Cr₁₂Nb₈B₂₄ alloy and these alloys exhibit a superior corrosion resistance in comparison with the austenitic stainless steel 316.

Key-words: corrosion, amorphous alloy, partial crystallization