

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE LIGAS AMORFAS A BASE DE NÍQUEL

E.V. da Costa^{a*}, W. J. Botta, I. N^b. Bastos^a e L. C. R. Aliaga^a

^a Instituto Politécnico - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25,
Vila Amelia, CEP: 28625-570, Nova Friburgo, RJ – Brasil.

^b Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos,
Rod. Washington Luiz Km 235 Monjilinho, CEP: 13565-905, São Carlos, SP - Brasil.

*mandrim@hotmail.com

RESUMO

Ligas de amorfas de composição nominal atômica $Ni_{62}Nb_{38}$, $Ni_{59,24}Nb_{37,76}B_{3,00}$ e $Ni_{58,1}Nb_{38,9}B_{3,0}$ foram produzidas por resfriamento rápido em melting-spinning. Utilizando difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura foi possível comprovar a estrutura amorfa das ligas. Por meio de técnicas eletroquímicas estas ligas também foram caracterizadas em 3,5 % NaCl a 45 °C. Dados de impedância eletroquímica das três composições foram ajustados por um circuito elétrico equivalente contendo, além da resistência do eletrólito, o elemento de fase constante em paralelo com a resistência de polarização. Os resultados mostram que a presença do boro melhorou as características de passivação e de resistência à corrosão das ligas. O aumento do percentual de Nb dentre as ligas ternárias também aumentou a resistência de polarização. Por meio da técnica de Mott-Schottky foi possível demonstrar que os filmes passivos formados se comportaram como semicondutores do tipo n para uma ampla faixa de potencial na região passiva.

Palavras-chave: Ligas amorfas, níquel, caracterização estrutural, corrosão.

INTRODUÇÃO

Desde a primeira publicação acerca da obtenção de uma liga metálica amorfa por meio de solidificação rápida⁽¹⁾ até hoje, muitos trabalhos foram produzidos abordando as propriedades destes materiais e comparando-os com as ligas

cristalinas convencionais⁽²⁻⁶⁾. De maneira geral, estes trabalhos mostram que os metais vítreos apresentam propriedades estruturais, e resistência à corrosão, superiores às ligas metálicas com microestrutura cristalina. A ausência de contornos de grãos e a possibilidade de ultrapassar o limite de solubilidade, sem a formação de novas fases, são exemplos que justificam a maior resistência à corrosão de ligas amorfas⁽⁷⁾. É comum a produção de metais vítreos com três ou mais componentes, uma vez que o aumento do número de elementos da liga favorece a obtenção de estruturas amorfas por reduzir a energia livre da fase vítrea⁽⁸⁾. No entanto, algumas ligas amorfas podem não apresentam melhorias significativas na resistência à corrosão, quando comparadas às estruturas cristalinas^(9,10), o que torna importante a análise de diferentes combinações de elementos. As ligas de níquel têm importância destacada na indústria devido às suas boas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão, principalmente em altas temperaturas. A liga amorfa Ni₆₂Nb₃₂ é conhecida por apresentar excelentes propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão^(3,5). Além disso, devido à sua alta tendência à formação de metal amorfo (TFMA), esta liga é sintetizada não somente em geometria de fitas, mas também como metal amorfo de grande volume ou maciço (MAGV). Neste trabalho foram sintetizadas ligas amorfas do sistema Ni-Nb e Ni-Nb-B, cuja natureza não cristalina foi comprovada por difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As resistências à corrosão destas ligas foram comparadas por impedância eletroquímica em NaCl 3,5 % a 45 °C. Por fim, os filmes passivos formados foram estudados utilizando-se a técnica de Mott-Shottky.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ligas metálicas amorfas foram produzidas utilizando os metais níquel, nióbio e boro com purezas de 99,99%, 99,99% e 99,9% respectivamente. O processo de fabricação utilizou duas etapas de fusão e solidificação. A primeira, conhecida como arc-melting⁽⁸⁾, foi utilizada para produzir três lingotes com estruturas cristalinas cujas composições estão apresentadas na Tabela 1 como ligas A, B e C. Em seguida, utilizando-se a técnica de melting-spinning, os lingotes foram refundidos, e rapidamente solidificados, produzindo fitas amorfas com largura e espessura médias de 15mm e 25µm respectivamente.

Tabela 1 - Composição química das ligas

Liga	Composição	
	% atômica	% em massa
A	Ni ₆₂ Nb ₃₈	Ni _{50,75} Nb _{49,25}
B	Ni _{59,24} Nb _{37,76} B _{3,00}	Ni _{49,55} Nb _{49,99} B _{0,46}
C	Ni _{58,1} Nb _{38,9} B _{3,0}	Ni _{48,32} Nb _{51,22} B _{0,46}

Caracterização por DRX e DSC

As técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a difração de raios-X (DRX), foram utilizadas para comprovar a obtenção de estruturas não cristalinas das fitas. Aplicando um taxa de aquecimento de 40 °C/min, a técnica de DSC foi utilizada para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) e cristalização (T_x) dos metais vítreos. Desta forma, foi possível estimar a região de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$) das diferentes composições. As curvas de DRX foram obtidas utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm) e porta amostra feito de material polimérico. Os dados foram analisados para verificar a presença dos halos difusos, característicos de estruturas amorfas, no difratograma de raios-X.

Preparação das amostras para ensaios eletroquímicos

Para realização dos ensaios eletroquímicos, as fitas foram cortadas com comprimento de aproximadamente 60 mm. As faces de cada fita foram lixadas com lixa #600 para retirada de impurezas e de óxidos formados na superfície do material. Em seguida as fitas foram mergulhadas no eletrólito de forma que a área submersa fosse de 1,0 cm².

Ensaio eletroquímico

Para caracterização eletroquímica das ligas, foram realizados a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e a análise de Mott-Schottky. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução aquosa 3,5 % m/v NaCl a 45 °C. As fitas foram mantidas imersas no eletrólito por 2,5 horas, em circuito aberto, antes do início de cada medida, para formação do filme passivo e estabilização do potencial. Utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um fio de

platina em espiral como contra eletrodo. 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. Os ensaios de Mott-Schottky foram realizados em uma faixa de potencial que variou de 40 mV, abaixo do potencial de circuito aberto, até 1,3 V em relação à referência (ECS), utilizando passos de 20 mV. Em cada degrau de potencial foi aplicada uma perturbação senoidal de 8,0 mV à frequência de 1,00 kHz.

Ajuste por circuito equivalente

Os dados de impedância eletroquímica foram ajustados utilizando o circuito equivalente mostrado na Figura 1, no qual R_e representa a resistência do eletrólito, R_p a resistência de polarização e o elemento de fase constante - CPE⁽¹¹⁾. Este circuito também foi empregado por outros autores para ajustar ligas amorfas do sistema Ni-Nb e Ni-Nb-Ta⁽¹¹⁾.

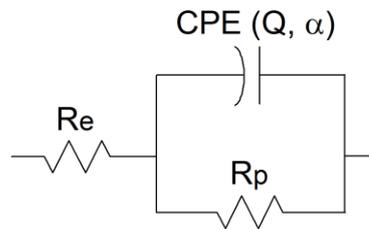


Figura 1 – Circuito elétrico equivalente

Neste trabalho o CPE representa o comportamento predominantemente 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⁽¹²⁾. 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 A onde j é o número imaginário $(-1,0)^{0,5}$ e ω é a frequência angular.

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

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⁽¹²⁾. 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⁽¹³⁾.

Análise de Mott-Schottky

A análise de Mott-Schottky permite identificar se a interface apresenta para uma dada faixa de potencial comportamento semicondutor. Analisando a curva do inverso do quadrado da capacitância versus o potencial aplicado ($C^{-2} \times E$) é possível qualificar se o filme passivo comporta-se como um semicondutor (do tipo n ou p). Além disso, pode-se estimar a concentração de doadores de cargas (N) no filme, utilizando a equação B⁽¹⁴⁾,

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

onde ε é a constante dielétrica do filme formado, ε_0 a permissividade elétrica no vácuo (8.854×10^{-14} F cm⁻¹), e a carga elétrica elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C), b a inclinação da curva do inverso da capacitância ao quadrado versus o potencial aplicado ($C^{-2} \times E$), e A a área do eletrodo de trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X

As curvas obtidas por difração de raios-X estão apresentadas na Figura 2. Observa-se que as três composições apresentam um halo difuso, característico da estrutura amorfa, com picos próximos a $2\theta = 45$ graus. Os resultados obtidos são semelhantes aos existentes na literatura para ligas do sistema Ni-Nb⁽³⁾. 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.

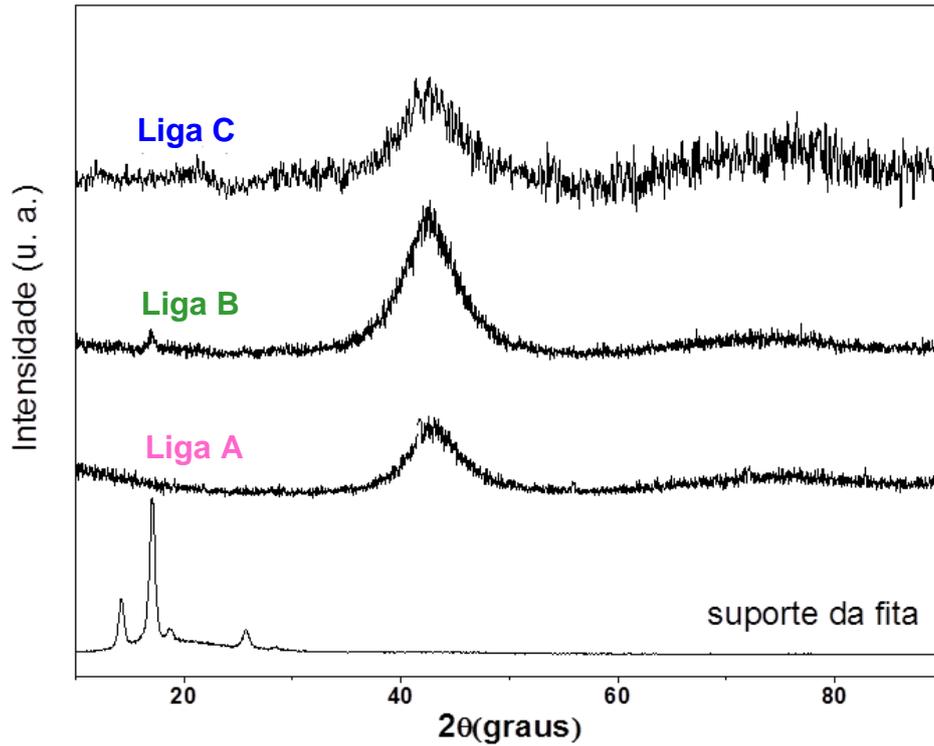


Figura 2 – Difratomogramas de raios-X das fitas amorfas

Calorimetria diferencial de varredura

Os resultados da análise térmica estão apresentados na Figura 3. 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. A presença do boro aumentou a temperatura de cristalização das ligas B e C ($T_{x,B}$ e $T_{x,C}$) causando, portanto, um aumento da região de líquido super-resfriado destas duas ligas. Enquanto a liga A apresentou $\Delta T_{x,A} = 34$ °C, para as ligas B e C estes valores foram, respectivamente, $\Delta T_{x,B} = 55$ °C e $\Delta T_{x,C} = 49$ °C. Desta forma, a presença do B contribuiu para a formação da estrutura amorfa, aumentando a TFMA das ligas B e C.

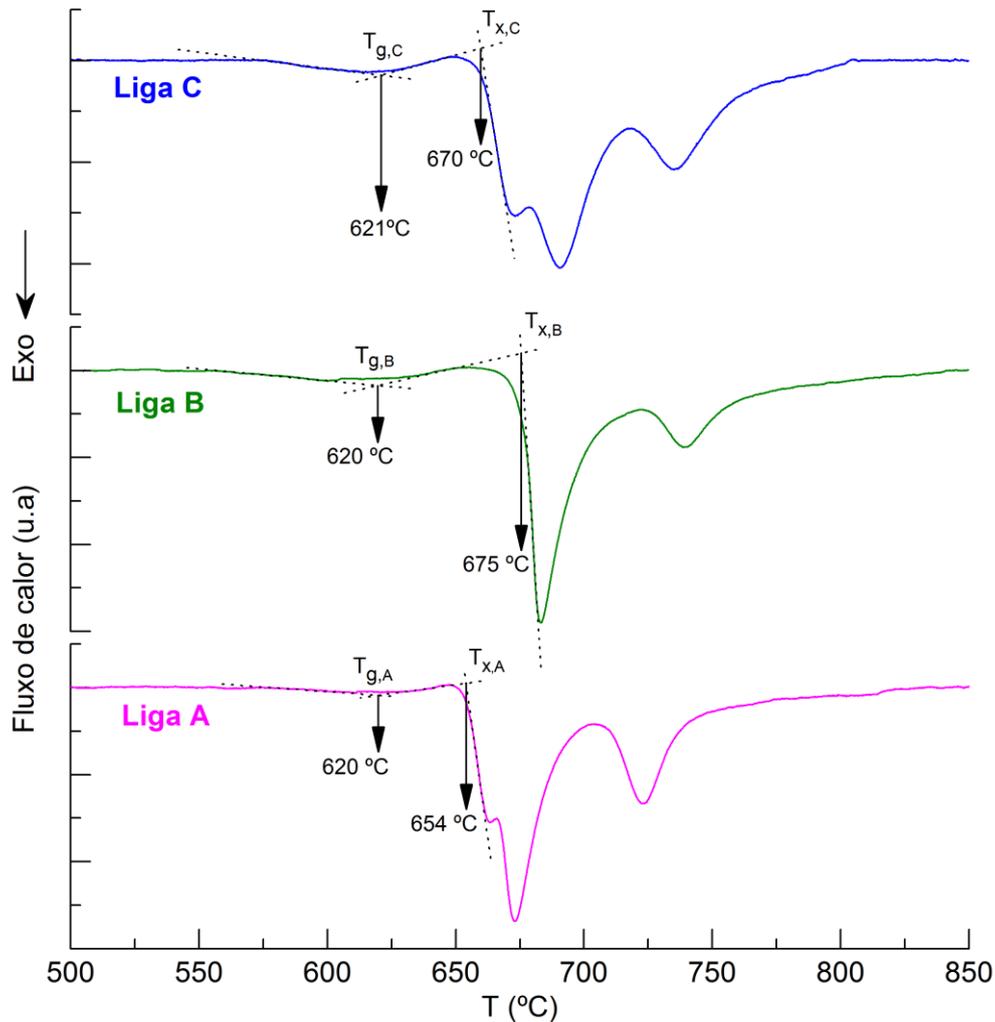


Figura 3 – Calorimetria diferencial de varredura das fitas amorfas

Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados dos ensaios de EIE e os ajustes realizados por circuito elétrico equivalente estão apresentados no diagrama de Nyquist da Figura 4. É possível observar que o circuito escolhido foi capaz de ajustar os dados com boa precisão. Todas as ligas apresentaram diagramas com formatos de semicírculos. Uma análise das curvas sugere que a liga A é que apresenta menor resistência de polarização enquanto a liga C é a que apresenta maior valor de R_p , uma vez que o raio do semicírculo formado pela curva da liga C é o maior, e o formado pela curva da liga A é o menor.

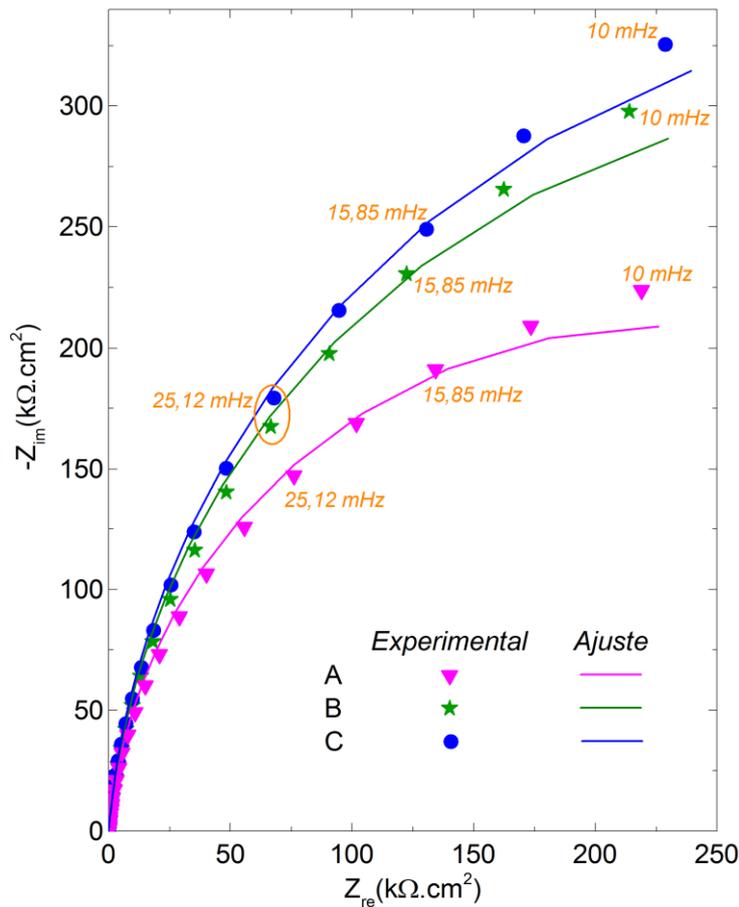


Figura 4 – Diagrama de Nyquist das fitas amorfas

Uma análise mais criteriosa pode ser obtida utilizando os valores dos parâmetros do circuito equivalente, ajustados pelo método dos mínimos quadrados não lineares de Levenberg-Marquardt. Estes valores estão apresentados na Tabela 2, e os resultados do ajustes são apresentados nas linhas contínuas da Figura 4.

Tabela 2 – Valores ajustados dos parâmetros do circuito equivalente

Liga	R_e (Ωcm^2)	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q ($\mu\text{s}^\alpha \Omega^{-2} \text{cm}^{-2}$)	α
A	4,5	460	30,4	0,943
B	4,6	660	29,6	0,946
C	4,0	710	27,7	0,947

Os valores de R_p sugerem que a presença de boro nas ligas ternárias (ligas B e C) aumentou a resistência à corrosão dos metais amorfos. O parâmetro α das três composições apresentam valores próximos da unidade, mesmo o ensaio tendo sido

realizado a 45 °C, o que demonstra que os filmes formados assemelham-se a capacitores, apresentado pequenas variações de reatividade em suas superfícies. Dentre as ligas ternárias, é possível observar que a liga C (com maior percentual de nióbio) apresentou melhor resistência à corrosão que a liga B. Estes resultados corroboram os trabalhos publicados na literatura, nos quais efeitos de aumento de resistência à corrosão devido à presença de B e Nb em ligas metálicas já foram obtidos^(15,16).

Mott-Schottky

Os dados provenientes da técnica de Mott-Schottky estão apresentados na Figura 5.

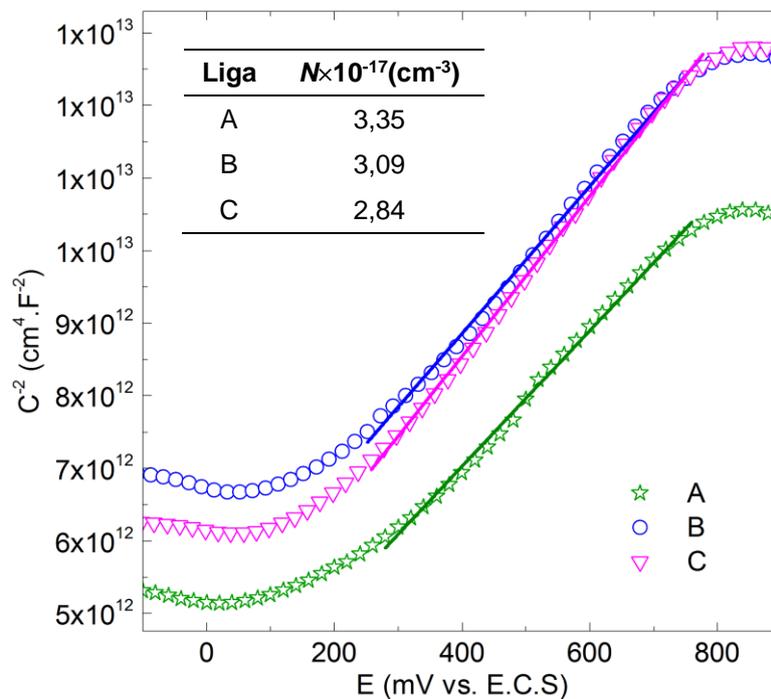


Figura 5 – Curvas de Mott-Schottky das ligas amorfas

Um comportamento linear é encontrado para os potenciais entre (300 e 700) mV x ECS, pela declividade nota-se que há uma predominância de portadores de carga do tipo *n*. Para o cálculo de *N* utilizou-se a constante dielétrica (ϵ) do Nb_2O_5 , que segundo a literatura vale 45⁽¹¹⁾. Observa-se que o filme formado na liga C apresenta menor quantidade de defeitos, e o da liga A maior. Os resultados de Mott-Schottky sugerem que a presença do boro e a maior concentração de nióbio promoveram não somente um aumento da resistência de polarização da liga C, mas

também a formação de um filme passivo com menor concentração de doares de carga, tornando esta composição ainda mais resistente à corrosão.

CONCLUSÕES

Utilizando a técnica de solidificação por resfriamento rápido, melting spinning, foi possível produzir ligas metálicas amorfas, em formatos de fitas, com composições $Ni_{62}Nb_{38}$, $Ni_{59,24}Nb_{37,76}B_{3,00}$ e $Ni_{58,1}Nb_{38,9}B_{3,0}$. Análises de DRX mostraram a formação de picos difusos característicos dos metais vítreos. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização foram calculadas por DSC. As ligas com presença de boro apresentaram maiores valores de ΔT_x . Utilizando técnicas eletroquímicas foi possível demonstrar que a presença de boro nas ligas ternárias aumentou a resistência de polarização e melhorou as propriedades dos filmes passivos em relação à liga binária sem o elemento. Além disso, o maior percentual de nióbio das ligas ternárias amorfas também promoveu o aumento da resistência à corrosão. Os filmes formados nas três composições apresentaram comportamento de semicondutores do tipo n, sendo possível estimar a concentração de doadores de cargas em cada um deles.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified Au-Si alloys. *Nature*, v.187, p.869-870, 1960.
- (2) WANG, A. P.; CHANG, X. C.; HOU, W. L.; WANG, J. Q. Corrosion behavior of Ni-based amorphous alloys and their crystalline counterparts. *Corrosion Science*, v. 49, p. 2628-2635, 2007.
- (3) XIA, L.; LI, W. H.; FANG, S. S.; WEI, B. C.; DONG, Y. D. Binary Ni-Nb bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 99, 026103, 2006.
- (4) LI, R.; LI, Z.; ZHU, Y.; QI, K. Structure and corrosion resistance properties of Ni-Fe-B-Si-Nb amorphous composite coatings fabricated by laser processing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 580, p. 327-331, 2013.
- (5) WANG, Z.M.; ZHANG, J.; WANG, J.Q. Pit growth in a Ni-Nb metallic glass compared with its crystalline counterpart. *Intermetallics*, v.18, p. 2077-2082, 2010.

- (6) WANG, A. P.; CHANG, X. C.; HOU, W. L.; WANG, J. Q. Preparation and corrosion behaviour of amorphous Ni-based alloy coatings. *Materials Science and Engineering*, v. 449-451, p. 277-280, 2007.
- (7) LANDOLT, D. *Corrosion and surface chemistry of metals*, New York: Taylor and Francis Group, 2007.
- (8) SURYANARAYAMA, C.; INOUE, A. *Bulk metallic glasses*, New York: Taylor & Francis Group, 2011.
- (9) CHIEH, T. C.; CHU, J.; LIU, C. T.; WU, J. K. Corrosion of $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ bulk metallic glasses in aqueous solutions. *Materials Letters*, v. 57, p. 3022-3025, 2013.
- (10) SCHROEDER, V.; GILBER, C. J.; RITCHIE, R. O. Comparison of the corrosion behavior of a bulk amorphous metal, $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, with its crystallized form. *Scripta Materialia*, v. 38, p. 1481-1485, 1988.
- (11) 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.
- (12) 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.
- (13) GAMRY INSTRUMENTS INCORPORATED. *Echem Analyst. Versão 6.11*. Warminster: 2012.
- (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.
- (15) 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.
- (16) 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.

PROCESSING AND STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Ni-BASED AMORPHOUS ALLOYS

ABSTRACT

The $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, $\text{Ni}_{59,24}\text{Nb}_{37,76}\text{B}_{3,00}$ and $\text{Ni}_{58,1}\text{Nb}_{38,9}\text{B}_{3,0}$ amorphous alloys were produced by rapidly quenching. By using X-ray diffraction and differential scanning calorimetry was possible to prove the amorphous structure of the alloys. Also, by using electrochemical techniques these alloys were characterized inside of 3.5% NaCl at 45 °C. Data obtained from electrochemical impedance on the three compositions were fitted by an equivalent circuit containing, in addition to the electrolyte resistance, the constant phase element parallel to the polarization resistance. The results show that the presence of boron improved the characteristics of passivation and corrosion resistance of the alloys. The increase in the percentage of Nb among the ternary alloys also increased the resistance polarization. By means of the Mott-Schottky technique was demonstrated that the formed passive films behaved as n-type semiconductor for a wide potential range in the passive region.

Key-words: Ni-based amorphous alloys, metallic glasses, structural characterization, corrosion resistance