



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Emandro Vieira da Costa

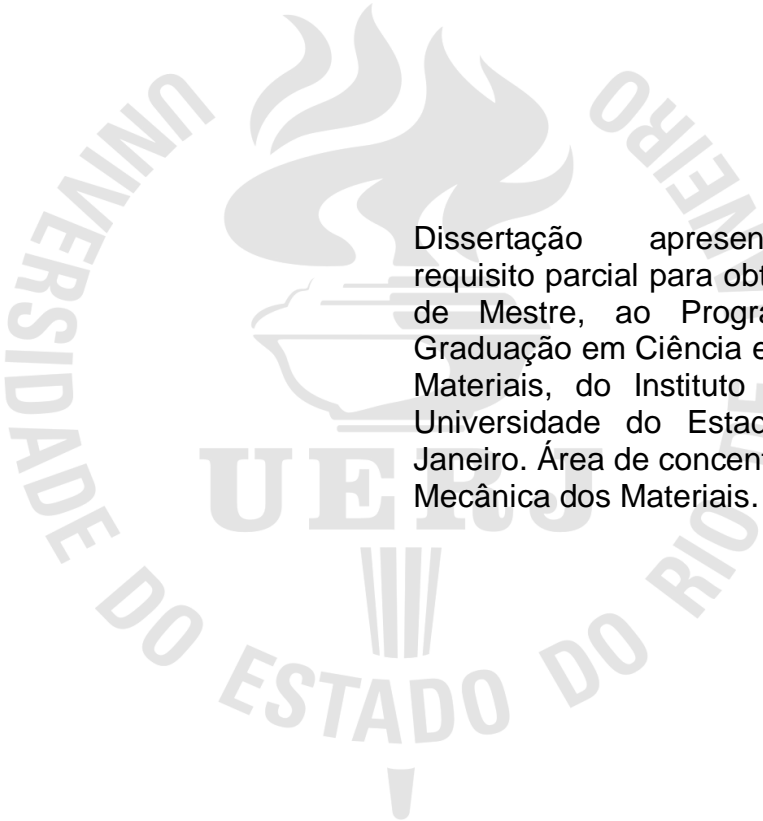
**Caracterização eletroquímica de ligas amorfas e cristalinas
dos sistemas metálicos Ni-Nb e Ni-Nb-B**

Nova Friburgo

2017

Emandro Vieira da Costa

**Caracterização eletroquímica de ligas amorfas e cristalinas
dos sistemas metálicos Ni-Nb e Ni-Nb-B**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientadores: Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos
Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga

Nova Friburgo

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

C837 Costa, Emandro Vieira da.
Caracterização eletroquímica de ligas amorfas e cristalinas dos sistemas metálicos Ni-Nb e Ni-Nb-B / Emandro Vieira da Costa.- 2017.
96 f. : il.

Orientadores: Ivan Napoleão Bastos e Luis César Rodríguez Aliaga.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Materiais resistentes à corrosão - Teses. 2. Níquel – Corrosão - Teses. 3. Ligas de metais de transição - Teses. 4. Espectroscopia de impedância - Teses. 5. Metais – Corrosão - Teses. 6. Resistência de materiais - Teses. I. Bastos, Ivan Napoleão. II. Aliaga, Luis César Rodríguez. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 620.17:546.74

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Emandro Vieira da Costa

Data

Emandro Vieira da Costa

**Caracterização eletroquímica de ligas amorfas e cristalinas
dos sistemas metálicos Ni-Nb e Ni-Nb-B**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Aprovado em: 15 de fevereiro de 2017.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos (Orientador)
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga (Orientador)
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Júlio César Guimarães Tedesco
Instituto Politécnico – UERJ

Profa. Dra. Verona Biancardi de Oliveira
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares
Universidade Federal Fluminense

Nova Friburgo

2017

DEDICATÓRIA

À minha família e amigos que sempre me incentivaram, apoiaram e estiveram ao meu lado, principalmente nos momentos de dificuldade, me encorajando a seguir em frente e acreditar em um futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, paciência e incentivo ao longo de minha formação.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos e Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga pela prontidão em me direcionar e instruir durante todo o curso.

Ao Dr. Iuri Bezerra de Barros pelo apoio e ajuda nas atividades realizadas no LabCOR.

Ao Prof. Dr. Jhonny Oswaldo Huertas Flores pela colaboração com as análises de DRX das amostras cristalinas.

À Oficina Mecânica da UERJ, em especial ao técnico Humberto, pela confecção e adaptação de peças utilizadas nos ensaios eletroquímicos.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

COSTA, Emandro Vieira da. *Caracterização eletroquímica de ligas amorfas e cristalinas dos sistemas metálicos Ni-Nb e Ni-Nb-B*. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2017.

As ligas a base níquel são utilizadas em diversas aplicações industriais devido à sua excelente resistência à corrosão. A maior parte destas ligas são, atualmente, processadas com estrutura cristalina. As ligas metálicas amorfas apresentam, de maneira geral, maior resistência à corrosão, que suas correspondentes cristalinas, o que torna importante o estudo de ligas metálicas amorfas a base de níquel. Neste trabalho, ligas metálicas de composições $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, $\text{Ni}_{59,24}\text{Nb}_{37,76}\text{B}_{3,00}$ e $\text{Ni}_{58,1}\text{Nb}_{38,9}\text{B}_{3,0}$, com estruturas cristalinas e amorfas produzidas por fusão a arco e *melt-spinning* foram estudadas por técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão. Os metais vítreos foram analisados por DRX e DSC para comprovar a natureza amorfa. Imagens de microscopia ótica e força atômica revelaram a presença de intermetálicos na estrutura das ligas cristalinas. Todas as ligas foram caracterizadas por meio de técnicas eletroquímicas em 3,5% m/v NaCl nas temperaturas de 25 e 45 °C. Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica e das curvas de polarização revelaram a superioridade das ligas amorfas em relação às cristalinas, para uma mesma composição química. Os valores de densidade de corrente de passivação foram menores nos metais vítreos. A resistência de polarização da liga amorfa atingiu 20 vezes a de sua correspondente cristalina. Ambas as estruturas apresentaram redução da resistência à corrosão com o aumento da temperatura. Nas ligas amorfas, a presença de boro tornou as amostras mais resistentes à corrosão em ambas as temperaturas. Além disso, o maior percentual de nióbio, dentre as composições ternárias, também melhorou as propriedades em relação à corrosão. Nas ligas cristalinas, a presença de boro tornou as amostras menos resistentes à corrosão na temperatura de 25 °C. Entretanto, este elemento propiciou às ligas ternárias maior resistência à temperatura de 45 °C. Por fim, dados da técnica de Mott-Schottky revelaram que os filmes passivos formados em todas as ligas apresentaram comportamento de semicondutor do tipo *n* para uma ampla faixa de potenciais. Entretanto, em potenciais mais elevados, ocorreu uma mudança da natureza dos doadores de carga majoritários, de maneira que os filmes passaram a se comportar como semicondutores do tipo *p*. Utilizando a faixa de potenciais na qual o óxido de comportou como semicondutor do tipo *n*, foi possível estimar a quantidade de doadores de carga majoritários nos filmes. Estes valores foram da ordem de 10^{20} cm^{-3} . No substratos amorfos, a concentração destes defeitos foi um pouco maior que nas ligas cristalinas. Além disso, o aumento da temperatura reduziu a quantidade de doadores de cargas nos filmes passivos de todas as amostras.

Palavras-chave: Ligas amorfas de Ni-Nb. Polarização potenciodinâmica.

Espectroscopia de Impedância eletroquímica. Motty-Schottky.

ABSTRACT

COSTA, Emandro Vieira da. *Electrochemical characterization of amorphous and crystalline alloys of Ni-Nb and Ni-Nb-B metallic systems*. 2017. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2017.

Nickel based alloys are used in many industrial applications because of their excellent corrosion resistance. Most of these alloys are currently processed with crystalline structure. Amorphous metallic alloys generally exhibit higher corrosion resistance than their crystalline counterparts, which makes the study of amorphous metallic alloys based on nickel important. In this work, amorphous alloys of Ni₆₂Nb₃₈, Ni_{59.24}Nb_{37.76}B_{3.00} and Ni_{58.1}Nb_{38.9}B_{3.0} compositions, with crystalline and amorphous structures, produced by arc melting and melt spinning techniques were studied in corrosion testing. The vitreous metals were analyzed by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry to prove their amorphous nature. Images of optical and atomic force microscopy revealed the presence of intermetallic in the microstructure of the crystalline alloys. All the alloys were characterized by electrochemical techniques in 3.5% m/v NaCl at temperatures of 25 and 45 °C. The electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves data revealed the superiority of the amorphous alloys compared to the crystalline ones for the same chemical composition. Passivation current density values were lower in the vitreous metals. The polarization resistance of the amorphous alloy reaches 20 times that of its corresponding crystalline. Both structures showed a reduction in corrosion resistance with increasing temperature. In the amorphous alloys, the presence of boron provided the samples higher resistant to corrosion at both temperatures. In addition, the higher percentage of niobium, among ternary compositions, also improved properties in relation to corrosion. In the crystalline alloys, the presence of boron made the samples less resistant to corrosion at 25 °C. However, this element allowed the ternary alloys greater resistance to the thermal effect, improving their properties at 45 °C. Finally, from the Mott-Schottky analysis revealed that the passive films formed in all the alloys exhibited *n*-type semiconductor behavior for a wide range of potentials. On the other hand, in higher potentials, there was a change in the nature of the major charge donors, so that the films started to behave like *p*-type semiconductors. Using the range of potentials in which the oxide behaved as *n*-type semiconductor, it was possible to estimate the number of major charge donors in the films. These values showed a magnitude of 10²⁰ cm⁻³. In the amorphous alloys, the concentration of these defects was slightly higher than in the crystalline ones. In addition, increasing the temperature reduced the amount of charge donors in the passive films of all samples.

Keywords: Ni-Nb Amorphous alloys. Potentiodynamic polarization. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Mott-Schottky.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estruturas no estado cristalino e amorfo obtidas por simulação computacional da liga $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$	20
Figura 1.2 – Representação esquemática do processo <i>melt-spinning</i>	22
Figura 1.3 – Curva T-T-T para uma liga hipotética.....	23
Figura 1.4 – Efeito da adição de elementos de liga na curva T-T-T.....	24
Figura 1.5 – Calorimetria diferencial de varredura da liga amorfa $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$	26
Figura 1.6 – Dependência de T_x e T_g com a taxa de aquecimento β	27
Figura 1.7 – Dependência entre ΔT_x e R_c para diferentes ligas amorfas	27
Figura 1.8 – Diagrama de fases Ni-Nb.....	29
Figura 1.9 – Diagrama de fases Ni-Nb-B a 950 °C	30
Figura 1.10 – Aparatos experimentais utilizados em técnicas eletroquímicas	32
Figura 1.11 – Curvas de polarização em diferentes ligas metálicas	35
Figura 1.12 – Circuito elétrico equivalente para um eletrodo revestido por uma camada porosa	37
Figura 1.13 – Circuito elétrico equivalente onde R_e é ligado em série com uma combinação de R e C em paralelo.....	38
Figura 1.14 – Diagrama de Nyquist referente ao circuito elétrico equivalente apresentado da Figura 1.13	39
Figura 1.15 – Variação do potencial elétrico na interface entre um semicondutor e um eletrólito	41
Figura 2.1 – Representação esquemática da técnica de arc melting.....	44
Figura 2.2 – Partes de dois lingotes produzidos por <i>arc-melting</i>	45
Figura 2.3 – Fita amorfa com composição $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$	47
Figura 2.4 – Método gráfico para determinação de T_g e T_x	49
Figura 2.5 – Estrutura para lixar as amostras	50
Figura 2.6 – Delimitação da área da amostra amorfa	51
Figura 2.7 – Amostra cristalina embutida.....	51
Figura 2.8 – Cálculo da área da amostra cristalina.....	52
Figura 2.9 – Circuito elétrico equivalente	54
Figura 3.1 – Difratogramas de raios-X das amostras.....	59

Figura 3.2 – Termogramas de DSC à taxa de aquecimento de 40 °C.min ⁻¹ para determinação dos parâmetros térmicos correspondentes à fase amorfa.....	61
Figura 3.3 – Microscopia ótica de fitas amorfas com composição A e B	62
Figura 3.4 – Microscopia ótica das amostras cristalinas após terem sido lixadas com lixa #600.....	64
Figura 3.5 – Microscopia de força atômica das superfícies das amostras cristalinas após lixamento.....	65
Figura 3.6 – Curvas do potencial de circuito aberto das amostras cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C	66
Figura 3.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C	68
Figura 3.8 – Densidade da corrente de passivação das estruturas cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C. Média de três amostras.....	70
Figura 3.10 – Diagramas de Bode e curvas ajustadas por circuito elétrico equivalente das ligas A e A ^c a 25 e 45 °C.....	73
Figura 3.11 – Efeitos da estrutura e temperatura nos valores da resistência de polarização de cada composição.....	76
Figura 3.12 – Módulo da componente imaginária em função da frequência das ligas C e C ^c a 25 °C.....	78
Figura 3.13 – Ajuste do parâmetro α por método gráfico e por circuito equivalente	79
Figura 3.14 – Análise de Mott-Schottky das ligas B e B ^c a 25 e 45 °C.....	80
Figura 3.15 – Concentração de doadores de cargas nos filmes passivos das ligas cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C	82
Figura 3.16 – Efeito da estrutura na concentração de doadores de carga dos filmes passivos.....	83
Figura A.1 – Diagramas de Bode e curvas ajustadas por circuito elétrico equivalente das ligas B e B ^c a 25 e 45 °C.....	93
Figura A.2 – Diagramas de Bode e curvas ajustadas por circuito elétrico equivalente das ligas C e C ^c a 25 e 45 °C	93
Figura B.1 – Módulo da impedância imaginária em função da frequência das ligas A e A ^c a 25 e 45 °C	94
Figura B.2 – Módulo da impedância imaginária em função da frequência das ligas B e B ^c a 25 e 45 °C	94

Figura C.1 – Análise de Mott-Schottky das ligas A e A ^c a 25 e 45 °C.....	95
Figura C.2 – Análise de Mott-Schottky das ligas C e C ^c a 25 e 45 °C	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Metais utilizados no preparo da liga amorfa	43
Tabela 2.2 – Composição química das ligas	46
Tabela 2.3 – Composição química e estrutura das ligas	47
Tabela 3.1 – Parâmetros ajustados do circuito elétrico equivalente.....	74

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do eletrodo de trabalho (cm^2)
C	Capacitância na interface de um eletrodo semiconductor com um eletrólito (F.cm^{-1})
C_{dl}	Capacitância de dupla camada (F.cm^{-1})
C_{ec}	Capacitância do espaço de carga no semiconductor (F.cm^{-1})
C_{GC}	Capacitância da camada de Gouy-Chapman (F.cm^{-1})
C_H	Capacitância da camada de Helmholtz (F.cm^{-1})
C_ℓ	Capacitância do filme poroso (F.cm^{-1})
CE	Contra eletrodo
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant phase element</i>)
e	Carga elétrica elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
E	Potencial elétrico (V)
E_c	Potencial de corrosão (V)
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
E_{fb}	Potencial de banda plana (V)
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
f	Frequência linear (Hz)
f_c	Frequência característica (Hz)
i	Densidade de corrente (A.cm^{-2})
I	Corrente elétrica (A)
i_{pass}	Densidade de corrente de passivação (A.cm^{-2})
j	Número imaginário
k_B	Constante de Boltzmann ($8,617 \text{ eV.K}^{-1}$)
N	Concentração de doadores/receptores de carga no filme passivo (cm^{-3})
MAGV	Metais Amorfos de Grande Volume
PSR	Processamentos de Solidificação Rápida
Q	Parâmetro do elemento de fase constante ($\mu\text{s}^\alpha.\Omega^{-2}.\text{cm}^{-2}$)
R_c	Taxa de resfriamento crítica
R_e	Resistência do eletrólito (Ωcm^2)

R_{ℓ}	Resistência do eletrólito no interior do poro (Ωcm^2)
R_p	Resistência à polarização (Ωcm^2)
T	Temperatura absoluta (K)
TFA	Tendência á formação de amorfo
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{ℓ}	Temperatura <i>liquidus</i>
T_{rg}	Temperatura vítrea reduzida (adimensional)
T_x	Temperatura de cristalização
Z	Impedância eletroquímica (Ωcm^2)
Z_{im}	Componente imaginário da impedância eletroquímica (Ωcm^2)
Z_{re}	Componente real da impedância eletroquímica (Ωcm^2)
Z_{CPE}	Impedância eletroquímica do elemento de fase constante (Ωcm^2)
$Z_{circuito}$	Impedância do circuito elétrico equivalente (Ωcm^2)
$ Z $	Módulo da impedância eletroquímica (Ωcm^2)
$ Z_{im} $	Módulo do componente imaginário da impedância eletroquímica (Ωcm^2)
α	Expoente do elemento de fase constante (adimensional)
ΔT_x	Região de líquido super resfriado
θ	Ângulo de fase
ε	Constante dielétrica do filme passivo (adimensional)
ε_0	Permissividade elétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$)
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Ligas amorfas metálicas	18
1.1.1	Melt-spinning.....	21
1.1.2	Conceitos sobre a formação de amorfos	22
1.1.2.1	Efeito de elementos de liga.....	24
1.1.2.2	Região de líquido super-resfriado.....	25
1.2	Ligas a base de níquel	28
1.3	Técnicas eletroquímicas	30
1.3.1	Polarização potenciodinâmica	32
1.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	36
1.3.3	Técnica de Mott-Schottky	40
2.1	Preparo das amostras	43
2.1.1	Arc-melting.....	44
2.1.2	Amorfização.....	46
2.2	Caracterização dos materiais	47
2.2.1	Difração de raios-X	48
2.2.2	Calorimetria diferencial de varredura.....	48
2.2.3	Preparo das amostras para ensaios eletroquímicos	49
2.2.4	Eletrólito.....	52
2.2.5	Ensaio Eletroquímicos	53
2.2.5.1	Potencial de circuito aberto.....	53
2.2.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE.....	53
2.2.5.3	Ajuste por circuito equivalente	54
2.2.5.4	Curvas de Polarização Potenciodinâmica.....	55
2.2.5.5	Cálculo da densidade de corrente de passivação	56
2.2.5.6	Ensaio de Mott-Schottky	56
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
3.1	Difração de Raios-X	58
3.2	Análise térmica	60
3.3	Microscopia ótica	62

3.4	Microscopia de força atômica	64
3.5	Potencial de circuito aberto	66
3.6	Polarização Potenciodinâmica	67
3.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	71
3.8	Análise de Mott-Schottky	79
	CONCLUSÕES	84
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
	REFERÊNCIAS	87
	APÊNDICE A – Diagramas de bode e curvas ajustadas por circuito elétrico	93
	APÊNDICE B – Módulo da impedância imaginária em função da frequência	94
	APÊNDICE C – Análise de Mott-Schottky	95

INTRODUÇÃO

Um dos fatores que limitam o desenvolvimento tecnológico é a necessidade de materiais com propriedades sempre mais elevadas. Assim, nos últimos anos, uma das principais preocupações dos cientistas foi a busca por novos materiais com propriedades superiores aos até então conhecidos. Atualmente, uma das classes de materiais que vem sendo intensamente estudada devido às suas excelentes propriedades são as ligas metálicas amorfas (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). Uma das principais vantagens das ligas metálicas amorfas é que elas normalmente apresentam maior resistência à corrosão que suas correspondentes cristalinas (BAKARE *et al.*, 2012). Entretanto, dependendo da composição da liga, este efeito pode se o inverso, ou seja, para uma mesma composição química, a estrutura cristalina pode ser mais resistente à corrosão que a amorfa (GUO *et al.*, 2012). Além disso, as propriedades relacionadas à resistência à corrosão das ligas amorfas normalmente apresentam grande sensibilidade à composição química (WANG *et al.*, 2007). Desta forma, fica clara a necessidade de investigação de diferentes composições de ligas amorfas.

Dentre as ligas metálicas cristalinas, as ligas a base de níquel são usadas em diversas aplicações industriais devido à sua excelente resistência à corrosão. A severidade de alguns destes ambientes como indústrias petroquímicas, de óleo e gás, marinhos, de produção de energia, entre outros, exige que as ligas inoxidáveis e super ligas inoxidáveis convencionais sejam substituídas por ligas de níquel mais resistentes à corrosão. É possível encontrar na literatura trabalhos que contemplem diversas composições das ligas à base de níquel bem como suas propriedades e aplicações (RICHARDSON, 2010). No que diz respeito às ligas amorfas à base de níquel, entretanto, a quantidade de publicações é limitada.

No presente trabalho, ligas do sistema Ni-Nb e Ni-Nb-B, com estruturas amorfas e cristalinas, foram caracterizadas por técnicas eletroquímicas em água do mar sintética. Buscou-se melhor compreender o comportamento destas ligas amorfas à base de níquel em função das diferentes composições, bem como comparar o desempenho das estruturas amorfas e suas correspondentes cristalinas.

No capítulo 1 deste trabalho foi feita uma revisão bibliográfica das ligas amorfas em geral, das ligas a base de níquel e das técnicas eletroquímicas

utilizadas na caracterização das amostras, quais sejam: polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e a técnica de Mott-Schottky. Em seguida, no capítulo 2, foram descritos os materiais utilizados para a produção das amostras bem como os métodos pelos quais as mesmas foram produzidas. Além disso, foram apresentados os métodos de preparo dos ensaios eletroquímicos e descritos os equipamentos e parâmetros utilizados nas diferentes técnicas. No terceiro capítulo os resultados experimentais são apresentados. Os dados foram discutidos e comparados entre as diferentes amostras e considerando os resultados da literatura. Por fim, foram feitas conclusões com base na observação e discussão dos resultados, bem como sugestões para trabalhos futuros.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Ligas amorfas metálicas

Em 1960 foi publicada, pela primeira vez, a obtenção de uma liga metálica amorfa por meio de solidificação rápida (KLEMENT; WILLENS; DUWEZ, 1960). Utilizando uma liga de ouro e silício com composição, em percentual atômico, dada por $Au_{75}Si_{25}$, produziu-se uma amostra em formato de lâmina com área aproximadamente igual a $0,2 \text{ mm}^2$ e espessura próxima de $10 \text{ }\mu\text{m}$. A estrutura amorfa da liga produzida foi analisada por difração de raios-X (DRX), e não se observou a presença de picos bem definidos, característicos de amostras cristalinas, mas sim halos difusos. No final da década de 1980, o sucesso na síntese dos chamados Metais Amorfos de Grande Volume (MAGV) deveu-se à maior espessura, cuja dimensão atingia a escala de milímetros e não mais de micrometros. Este avanço alavancou ainda mais o estudo desta classe de materiais metálicos (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011).

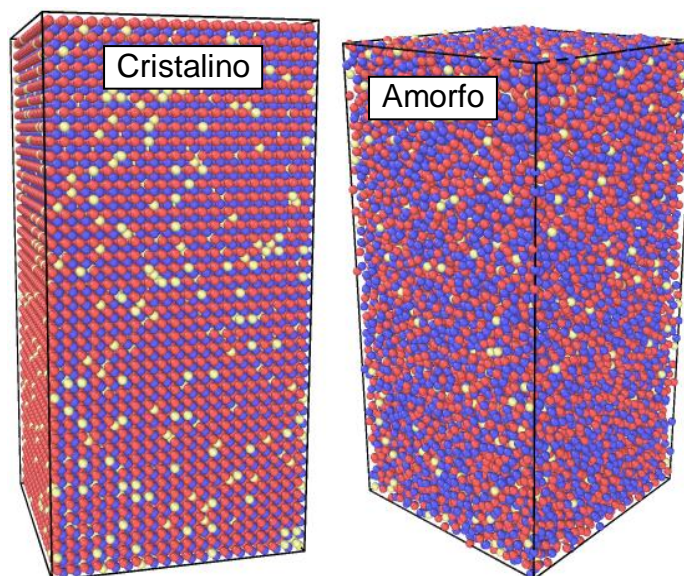
De maneira geral, os MAGV, também chamadas de metais vítreos, apresentam propriedades estruturais, e de resistência à corrosão, superiores às ligas metálicas com estrutura cristalina (BAKARE *et al.*, 2012; KIMINAMI *et al.*, 2010; KOGA *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2007a, 2007b; WANG; ZHANG; WANG, 2010; XIA *et al.*, 2006). A ausência dos contornos de grãos, nos quais os átomos com menor número de ligações satisfeitas apresentam alta reatividade, e a possibilidade de sintetizar ligas cujas composições ultrapassam os limites de solubilidade sem formar novas fases, são exemplos que justificam a maior resistência à corrosão de ligas amorfas (LANDOLT, 2007). Devido à presença de discordâncias, as ligas metálicas cristalinas apresentam um sistema de deformação plástica que envolve uma energia relativamente baixa na movimentação de tais defeitos. Já os metais vítreos, cuja estrutura amorfa é isenta de discordâncias, necessitam de níveis de energia mais elevados, resultando em limites de resistência superiores às convencionais ligas cristalinas (SCHUH; HUFNAGEL; RAMAMURTY, 2007).

Além de apresentarem excelentes propriedades, os metais amorfos também se destacam por serem utilizados como precursores na obtenção de materiais nanocristalinos (WOLF *et al.*, 2016), e com estruturas parcialmente cristalinas que apresentam uma matriz vítrea (MARQUES *et al.*, 2015) com nanoprecipitados cristalinos. Estes podem apresentar propriedades tão boas quanto ou até mesmo superiores às ligas amorfas. Mathur *et al.* (2011) compararam os estados cristalino, amorfo e nanocristalino da liga $Ti_{60}Ni_{40}$. Utilizando ácido nítrico na concentração um molar à temperatura ambiente, foram calculadas as densidades de corrente de corrosão obtendo 3,3; 0,66 e 0,26 $\mu A/cm^2$ para as ligas cristalina, amorfa e nanocristalina, respectivamente. Khanolkar *et al.* (2016) estudaram a resistência ao impacto de uma liga à base de ferro parcialmente cristalina contendo uma matriz amorfa. A liga apresentou um valor de resistência maior do que qualquer MAGV até então relatados na literatura.

Apesar do grande número de trabalhos demonstrando a superioridade das ligas amorfas em comparação às cristalinas, existem algumas publicações nas quais os metais vítreos apresentam comportamento, em relação à corrosão, semelhante (CHIEH *et al.*, 2003; SCHROEDER; GILBERT; RITCHIE, 1998) ou até mesmo inferior (GUO *et al.*, 2012; HEUSLER; HUERTA, 1989) às ligas cristalinas. Landolt (2007) explica que tais resultados podem ser devidos à organização de átomos menos densamente compactados, característica da estrutura amorfa. A maior distância entre os átomos vizinhos torna o material mais reativo, podendo reduzir a resistência à corrosão.

A Figura 1.1 contém as estruturas nos estados cristalino e amorfo, de uma liga com composição $Cu_{48}Zr_{43}Al_9$ obtida por simulação computacional. É possível observar claramente a diferença entre a estrutura cristalina que apresenta simetria translacional de longo alcance e a liga amorfa, cujos átomos não apresentam organização de médio nem de longo alcance.

Figura 1.1 – Estruturas no estado cristalino e amorfo obtidas por simulação computacional da liga $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$



Fonte: ALIAGA *et al.*, 2016.

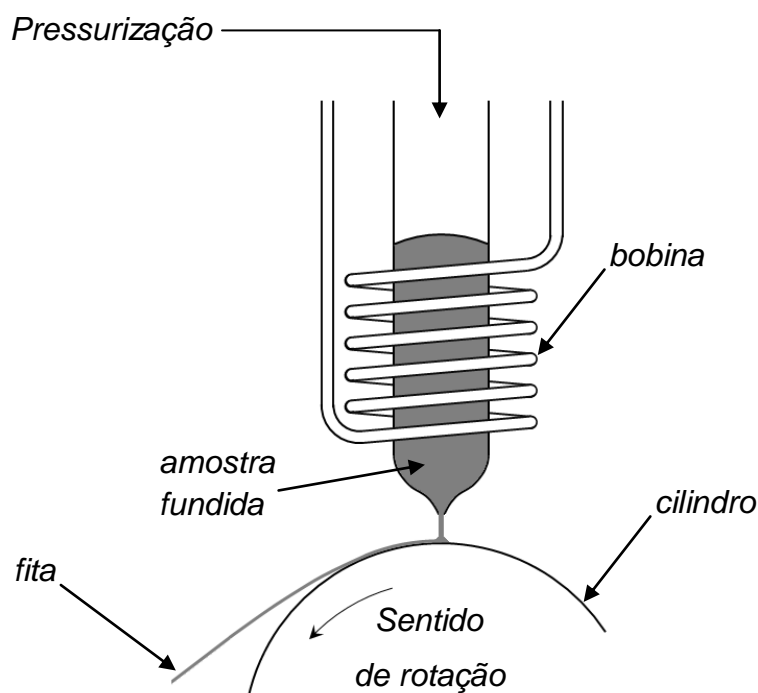
Existem diferentes técnicas que possibilitam a síntese de ligas metálicas amorfas. Estas técnicas estão divididas nos seguintes três grandes grupos: processos de estado de vapor, de líquido e de sólido. No primeiro, as ligas amorfas são produzidas por deposição de vapor em um substrato à baixa temperatura. Este método foi utilizado no relato mais antigo de obtenção de um metal com estrutura não cristalina. Como a quantidade de material amorfo produzida é pequena, tais técnicas são normalmente utilizadas apenas para investigação científica. Os chamados Processamentos de Solidificação Rápida (PSR) são utilizados nos processos de estado líquido para a produção das ligas amorfas. Utilizando uma taxa de resfriamento suficientemente alta, normalmente da ordem de $10^6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, a liga é solidificada sem que haja tempo suficiente para que os átomos se reorganizem. Desta forma, a distribuição dos átomos na fase sólida é semelhante à fase líquida, ou seja, amorfa. Dentre os PSRs, destaca-se a técnica conhecida como *melt spinning*, que será descrita em detalhes mais a frente, e que foi utilizada para síntese das ligas amorfas nesta dissertação. Por fim, nos processos de estado sólido utiliza-se, normalmente, um moinho de alta energia no qual é inserido um pó dos elementos da liga desejada e esferas de aço endurecido. Ao girar-se o moinho de

alta energia, as esferas chocam-se e o pó entre elas sofre um processo de difusão no estado sólido gerando soluções sólidas supersaturadas, fases intermetálicas, quasicristais e ligas amorfas (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). Esta técnica é conhecida como *mechanical alloying*.

1.1.1 Melt-spinning

Para atingir altas taxas de resfriamento, as ligas amorfas são produzidas com espessura da ordem de dezenas de micrometros, garantindo um alto gradiente de temperatura em toda a espessura. Além disso, são utilizados materiais com alta condutividade térmica para elevar a troca de calor. A técnica de *melt-spinning* produz fitas longas e contínuas em um processo de resfriamento rápido. A Figura 1.2 mostra uma representação esquemática de aparatos utilizados nesta técnica. O material a ser fundido é inserido em um tubo normalmente de quartzo ou alumina. O aquecimento é realizado por indução eletromagnética utilizando uma bobina que envolve o tubo. Ao ser fundido, o material que está pressurizado, normalmente entre 5 e 70 kPa, é expelido através de um furo existente na extremidade do tubo cujo diâmetro varia, na maioria dos casos, entre 0,050 e 1,25 mm. O jato expelido vai de encontro a um cilindro maciço, normalmente feito de cobre, que gira continuamente e onde ocorre a rápida solidificação da liga. A solidificação é realizada em uma câmara de gases inertes para evitar a oxidação da amostra (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011).

Figura 1.2 – Representação esquemática do processo *melt-spinning*



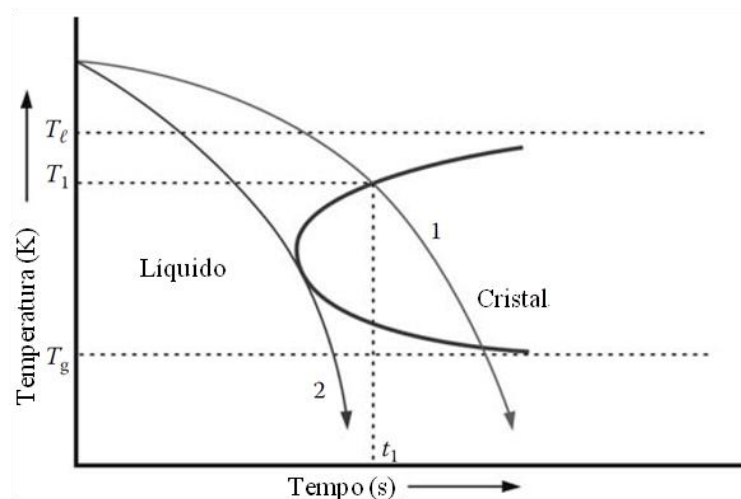
Fonte: O autor, 2017.

1.1.2 Conceitos sobre a formação de amorfos

Conforme explicado no item 1.1, uma das maneiras de se produzir uma liga metálica amorfa é por meio de resfriamento rápido, no qual a liga passa do estado líquido para o estado sólido. Neste processo, o líquido deve ser resfriado a uma taxa mínima, conhecida como taxa de resfriamento crítica R_c , até uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea T_g (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). Abaixo do valor de T_g , a viscosidade de um líquido é grande o suficiente (da ordem de 10^{12} Pa.s) para que este se comporte como um sólido para fins práticos, sendo chamado de vidro (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). Este processo está representado, esquematicamente, na Figura 1.3, que mostra o diagrama transformação-tempo-temperatura (T-T-T) para uma liga hipotética. A curva de transformação, cujo formato é semelhante à letra C, representa, a uma dada temperatura, o tempo necessário para iniciar a formação da fase cristalina. O

processo representado pela linha 1 ocorre com uma taxa de resfriamento inferior à taxa crítica R_c , representado pela linha 2. A liga é resfriada a partir de uma temperatura maior que a temperatura *liquidus* T_ℓ , que representa a menor temperatura na qual a liga pode permanecer, por tempo indeterminado, sem que ocorra solidificação. Ao atingir a temperatura T_1 , no tempo t_1 , inicia-se a formação da fase cristalina. Já a linha 2 representa uma taxa de resfriamento igual a R_c , ou seja, o valor mínimo para que não ocorra nucleação da fase cristalina. Entretanto, mesmo que a taxa de resfriamento seja igual o superior a R_c , se a temperatura final não estiver abaixo da temperatura de transição vítrea T_g , o material poderá iniciar a cristalização após algum tempo, conforme visualizado na Figura 1.3.

Figura 1.3 – Curva T-T-T para uma liga hipotética



Fonte: Adaptado de SURYANARAYAMA; INOUE, 2011

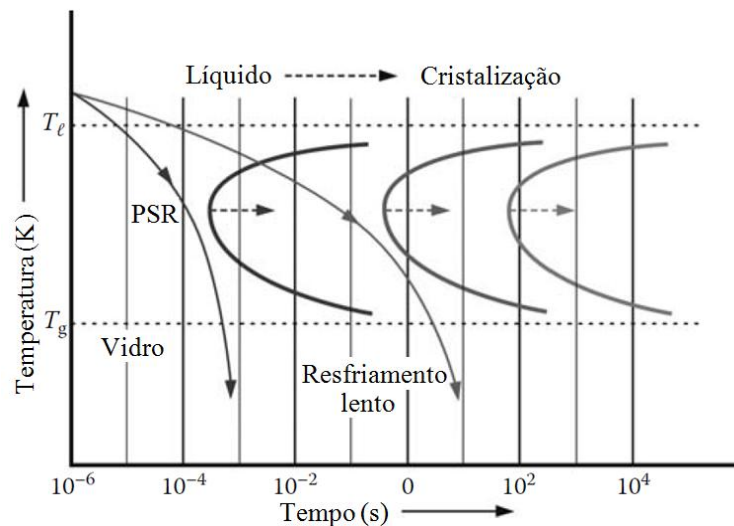
Conforme discutido neste item, no processamento por solidificação rápida, a liga no estado líquido deve ser resfriada a uma taxa maior que R_c até atingir uma temperatura inferior à T_g , para que seja formada uma liga amorfa. A taxa de resfriamento crítica é, portanto, um limitador para a produção de metais vítreos, uma vez que taxas elevadas exigem processos mais complexos nos quais a geometria do material produzido se torna limitada. Desta forma, fatores que tendem a reduzir o valor de R_c são importantes para obtenção das ligas amorfas, sendo utilizados para

definir a tendência à formação de amorfo ou TFA. Alguns deles serão discutidos a seguir.

1.1.2.1 Efeito de elementos de liga

Os elementos de liga desempenham um papel importante nas curvas T-T-T. De maneira geral, a adição de elementos tende a deslocar a curva C para a direita do gráfico, ou seja, reduz a taxa de resfriamento crítica das ligas metálicas favorecendo a produção de ligas amorfas (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). Este efeito está representado na Figura 1.4.

Figura 1.4 – Efeito da adição de elementos de liga na curva T-T-T



Fonte: Adaptado de SURYANARAYAMA; INOUE, 2011

Como consequência, as ligas metálicas amorfas são multicomponentes, ou seja, apresentam, normalmente, três elementos ou mais que conduzem a liga, durante a solidificação, a uma determinada dificuldade na formação de fases cristalinas no que se conhece como “princípio de confusão”. Segundo Suryanarayama e Inoue (2011), a formação de estruturas amorfas em metais puros requer valores de R_c

extremamente altos, estando entre 10^{10} e 10^{12} °C.s⁻¹. Desta forma, metais puros não são produzidos por processos de solidificação rápida a partir do estado líquido. Já para ligas binárias, este valor se reduz, normalmente, para uma região entre 10^4 e 10^6 °C.s⁻¹.

1.1.2.2 Região de líquido super-resfriado

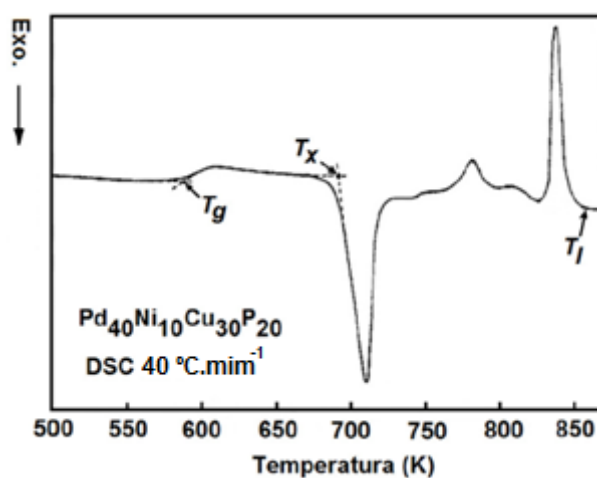
Alguns parâmetros importantes utilizados para definir a TFA de uma liga são obtidos durante o aquecimento do material vítreo por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura, cuja sigla do inglês é DSC (*Differential scanning calorimetry*). Nesta técnica, a diferença na taxa do fluxo calor, entre a amostra e uma referência, é monitorada em relação ao tempo, enquanto ambas são submetidas a um ciclo controlado de temperatura (HAINES; READING; WILBURN, 1998). Quando uma amostra amorfa é ensaiada em DSC, é possível identificar diversos processos como transição vítrea e de cristalização, representados por picos endotérmicos e exotérmicos; bem como a fusão do material, identificada por um pico endotérmico. A Figura 1.5 mostra uma análise de DSC da liga amorfa Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀, onde foram determinadas as temperaturas de transição vítrea T_g e a temperatura de cristalização T_x do material, quando aquecido à taxa de 40 °C.min⁻¹. O intervalo de temperaturas entre T_x e T_g é conhecido como região de líquido super-resfriado ΔT_x , (Equação 1.1) e representa a resistência da fase amorfa contra a cristalização,

$$\Delta T_x = T_x - T_g. \quad (1.1)$$

Ichitsubo *et al.* (2005) mostram que T_x e T_g aumentam juntamente com taxa de aquecimento devido a questões cinéticas, sendo que T_x apresenta maior sensibilidade a tal variação. Uma vez que o processo de cristalização é controlado, principalmente, pela difusão de átomos individuais, a cristalização é fortemente atrasada pelo retardo da difusão a maiores taxas de aquecimento. Já a variação de

T_g pode ser atribuída à relaxação estrutural na qual os átomos apresentam sutil reorganização durante o aquecimento sendo, portanto, menos influenciada pela variação da taxa de aquecimento (ICHITSUBO *et al.*, 2005).

Figura 1.5 – Calorimetria diferencial de varredura da liga amorfa $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$

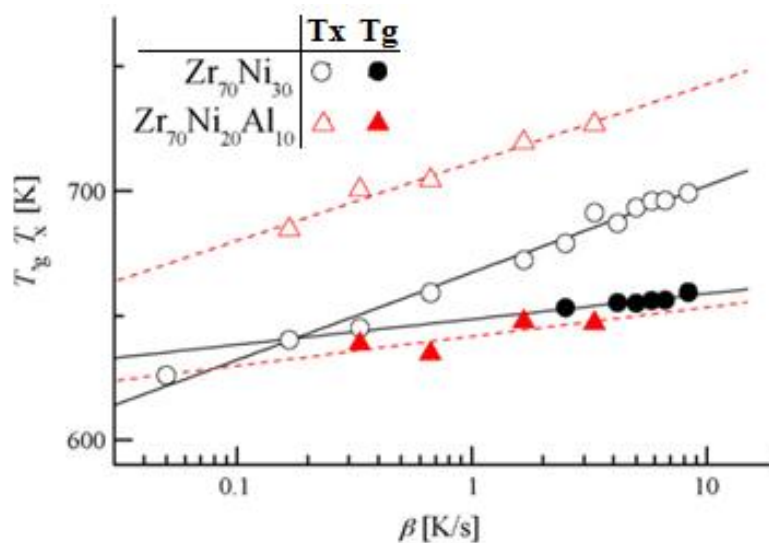


Fonte: Adaptado de INOUE; NISHIYAMA; KIMURA, 1997.

A Figura 1.6 mostra valores de T_x e T_g calculados a diferentes taxas de aquecimento das ligas $Zr_{70}Ni_{30}$ e $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$. É possível observar que a temperatura de cristalização apresenta maior variação que a temperatura de transição vítrea devido ao aumento da taxa de aquecimento. Desta forma, a região de líquido super-resfriado tende a aumentar com o aumento da taxa de aquecimento. Apesar disso, a determinação de ΔT_x de ligas metálicas amorfas é normalmente realizada com taxas entre 20 e 40 $^{\circ}C.min^{-1}$.

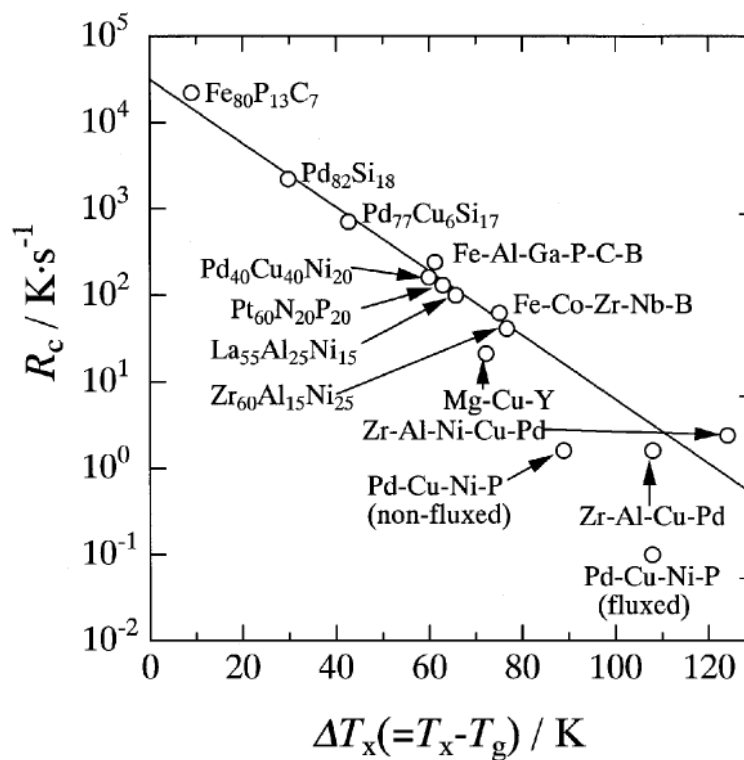
Inoue e Takeuchi (2002) mostraram que ligas com maiores regiões de líquido super-resfriado tendem a apresentar valores de R_c inferiores, ou seja, são composições com maior tendência de formação de amorfo, conforme observada na dependência apresentada na Figura 1.7.

Figura 1.6 – Dependência de T_x e T_g com a taxa de aquecimento β



Fonte: Adaptado de MATSUBARA *et al.*, 2009.

Figura 1.7 – Dependência entre ΔT_x e R_c para diferentes ligas amorfas



Fonte: INOUE; TAKEUCHI, 2002.

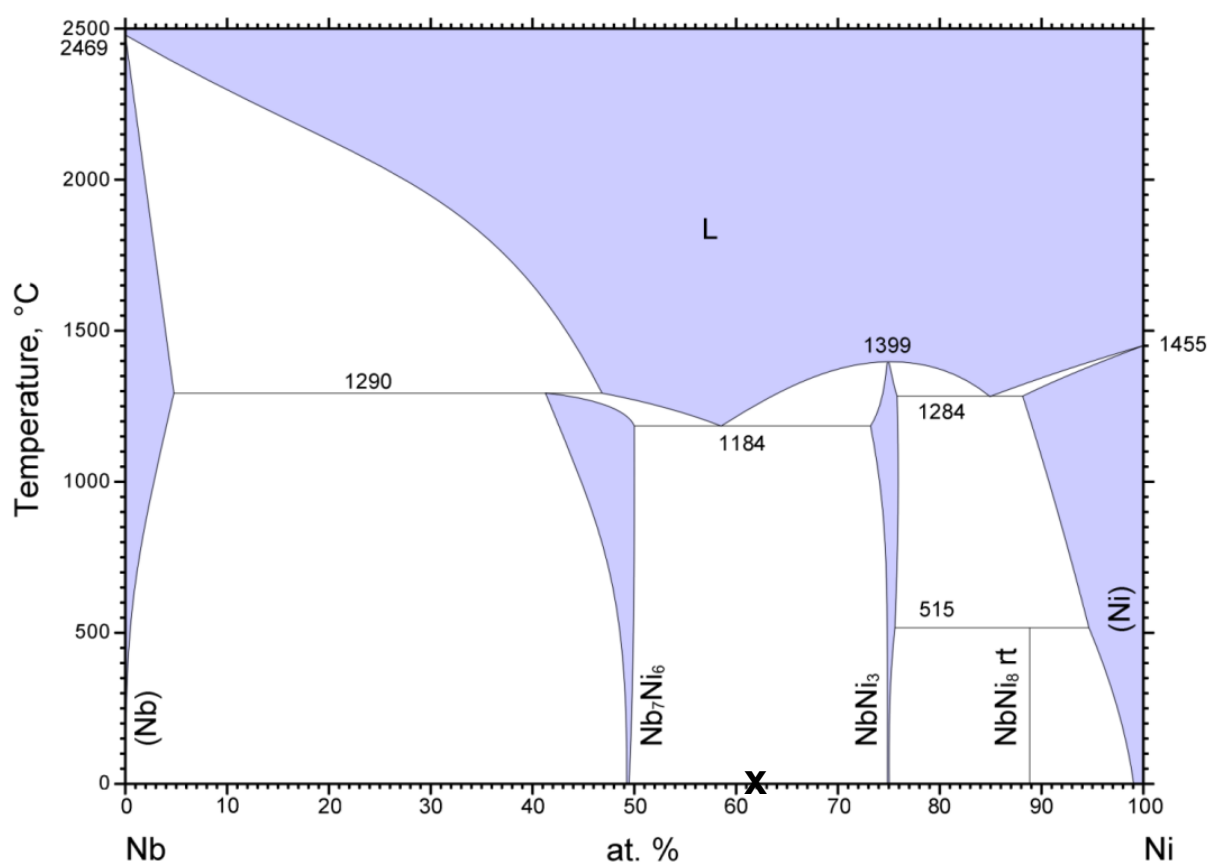
1.2 Ligas a base de níquel

As ligas cristalinas a base de níquel são conhecidas por apresentarem alta resistência tanto à corrosão generalizada quanto à corrosão localizada, mesmo em ambientes agressivos como soluções aquosas com alta concentração de HCl (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). As excelentes propriedades de resistência à corrosão destas ligas as tornam importante em aplicações industriais nas quais, mesmo os aços inoxidáveis, não seriam adequados (RICHARDSON, 2010). Dentre as principais ligas de níquel, utilizadas em ambientes corrosivos aquosos, podem-se listar os seguintes sistemas: Ni-Cu, Ni-Mo, Ni-Cr, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Fe-Mo-Cu (RICHARDSON, 2010). Além destes, também são utilizados elementos em quantidades menores como Nb, Ti, Al, W, Mn, entre outros (RICHARDSON, 2010). Uma vez que as ligas amorfas tendem a apresentar maior resistência à corrosão que suas correspondentes cristalinas, o estudo dos metais vítreos a base de níquel se faz importante.

Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos investigando o comportamento à corrosão de ligas amorfas de sistemas à base de níquel como Ni-Nb, Ni-Nb-Ta (JAYARAJ *et al.*, 2015), Ni-Cr-Mo-P-B, Ni-Cr-Ta-P-B (HABAZAKI; SATO *et al.*, 2001), Ni-Cr-Nb-P-B (HABAZAKI; UKAI *et al.*, 2001), Ni-Nb-Ta-P (KAWASHIMA *et al.*, 2001), Ni-Nb-Ta-Ti-Zr (QIN *et al.*, 2005), Ni-Co-Nb-Ti-Zr (PANG *et al.*, 2002b; PANG *et al.*, 2006). De maneira geral, estes trabalhos avaliam o desempenho das ligas em função de três fatores, quais sejam: composição, ambiente corrosivo e estrutura. Em relação à estrutura, por exemplo, Kawashima *et al.* (2001) demonstraram que a taxa de corrosão em 12 M HCl a 30 °C de ligas do sistema Ni-Nb-Ta-P foi menor em estruturas amorfas do que naquelas com fases cristalinas. Tais fases foram identificadas como sendo os intermetálicos Ni₃Nb, Ni₃Ta e fosfetos de níquel. É comum que as composições de ligas utilizadas para produzir materiais amorfos apresentem intermetálicos quando produzidas com estruturas cristalinas. Nas Figuras 1.8 e 1.9, estão apresentados os diagramas de fase dos sistemas Ni-Nb e Ni-Nb-B, respectivamente. Em ambas as figuras, estão assinaladas com um x as regiões que representam as composições das ligas utilizadas neste trabalho, conforme será apresentado no item 2.1.1. Na Figura 1.8

observa-se que a liga binária em estado cristalino deve apresentar as fases intermetálicas Ni_3Nb e Ni_6Nb_7 na região assinalada.

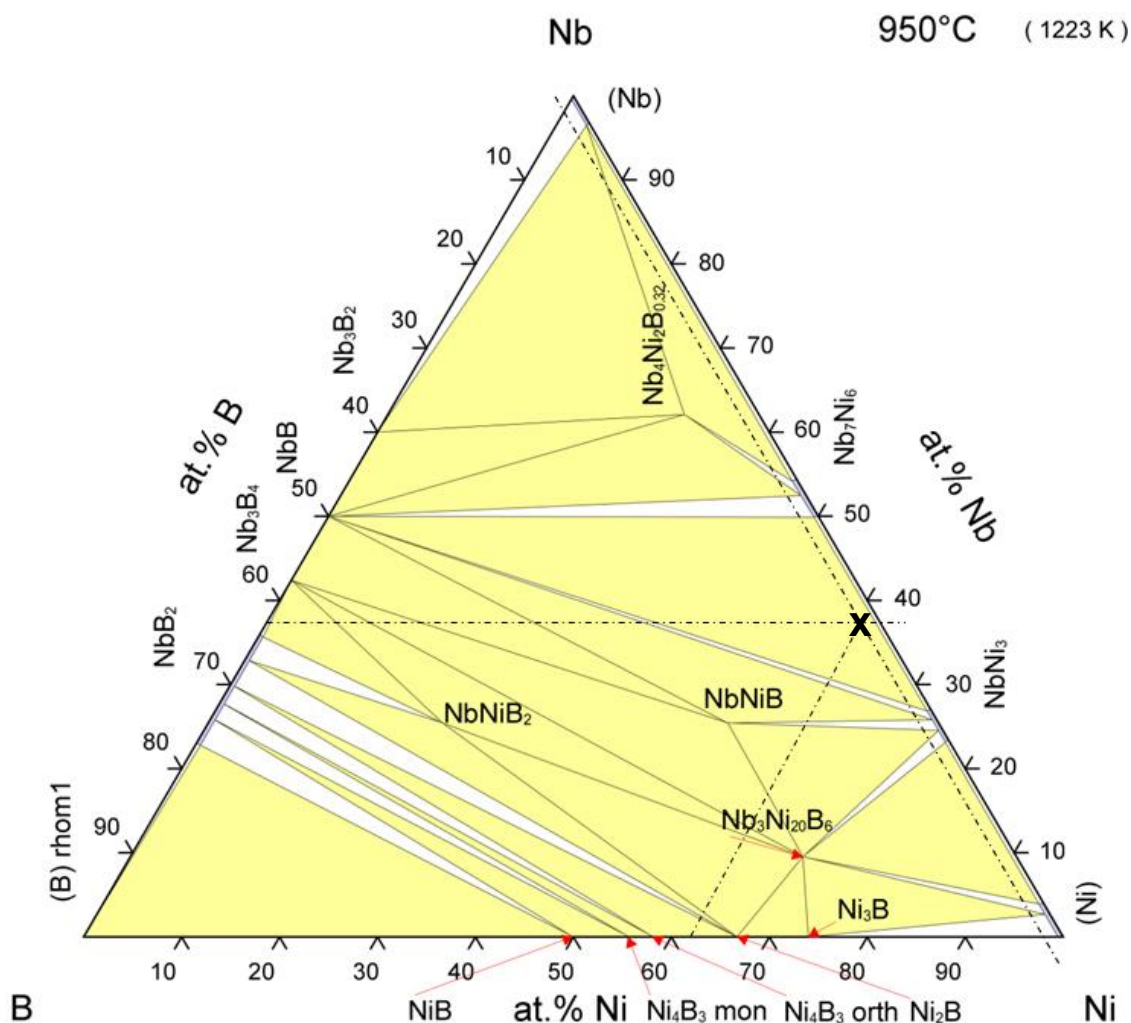
Figura 1.8 – Diagrama de fases Ni-Nb



Fonte: CHEN; DU, 2016.

Na Figura 1.9, o diagrama de fases do sistema Ni-Nb-B está representado à temperatura de 950 °C. Certamente, para temperaturas inferiores, como 25 °C, o diagrama pode apresentar diferenças. Entretanto, como não foi encontrado um diagrama para esta composição em mais baixa temperatura, utilizou-se este como referência. A região assinalada da Figura 1.9 mostra que a liga ternária com estrutura cristalina deve apresentar, no mínimo, os intermetálicos Ni_3Nb e NbB.

Figura 1.9 – Diagrama de fases Ni-Nb-B a 950 °C



Fonte: SOBOLEV; KUZMA; FEDOROV, 2016.

1.3 Técnicas eletroquímicas

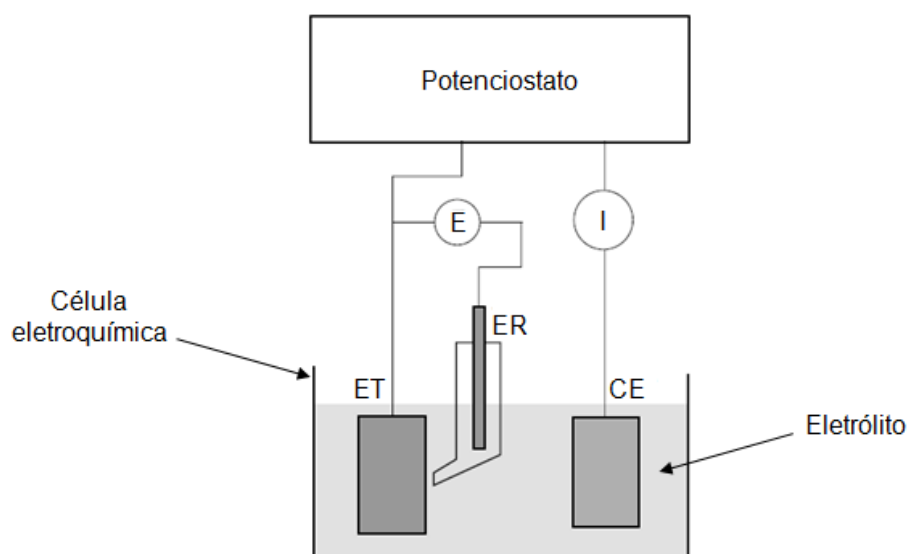
Muitos metais e ligas metálicas não são termodinamicamente estáveis em contato com atmosfera ou em água, o que os leva a corroer espontaneamente. Entretanto, em muitas aplicações a taxa de corrosão pode ser mantida suficientemente pequena por meio de medidas preventivas como o uso adequado de materiais, tratamentos de superfícies, proteção eletroquímica etc. (LANDOLT, 2007). De maneira geral, a corrosão em metais acontece devido à ocorrência simultânea de reações de oxidação e redução, conhecidas como reações redox, entre o metal e um agente oxidante presente no ambiente como, por exemplo, o gás oxigênio

(LANDOLT, 2007). Reações redox envolvem perda e ganho de elétrons dos elementos que oxidam e reduzem respectivamente. Transformações químicas que implicam na passagem de carga elétrica através da interface entre um condutor eletrônico, como um metal, e um condutor iônico, como água do mar, são chamadas de reações eletroquímicas (LANDOLT, 2007). Normalmente, o condutor eletrônico e o condutor iônico são chamados de eletrodo e eletrólito, respectivamente. A corrente elétrica que atravessa a interface eletrodo-eletrólito é proporcional à taxa das reações que acontecem no eletrodo e, portanto, é um parâmetro utilizado para avaliar a corrosão (LANDOLT, 2007).

Uma das principais formas de estudar o comportamento corrosivo de metais é pelo uso de técnicas eletroquímicas. Alguns aparatos experimentais normalmente utilizados nestas técnicas estão apresentados na Figura 1.10. O eletrodo de trabalho ET representa a amostra metálica a ser ensaiada. Ele é inserido no eletrólito (condutor iônico) que está contido na célula eletroquímica. Devido à instabilidade termodinâmica citada anteriormente neste item, reações redox iniciam-se na superfície do eletrodo. Como consequência destas reações, acontece uma separação de cargas na interface eletrodo-eletrólito, estabelecendo-se um determinado potencial elétrico que tende a estabilizar após algum tempo, dependendo da amostra e do eletrólito utilizado. O valor no qual o potencial se estabiliza, é conhecido como potencial de corrosão E_c . Ao atingir E_c , as reações de oxidação e redução acontecem de tal forma que a carga elétrica gerada pelas primeiras é totalmente consumida pelas segundas, de modo que nenhum excedente altera o potencial estabelecido. Para medição do potencial E é necessária a utilização de um referencial, conhecido como eletrodo de referência ou ER. Existem diferentes tipos de eletrodo de referência. O eletrodo de calomelano saturado ou ECS é muito utilizado devido à sua simplicidade de construção. Além de medir, é possível também aplicar um potencial programável sobre o eletrodo de trabalho. Em ambos os casos, os eletrodos de trabalho e de referência são ligados a um equipamento conhecido como potenciostato, responsável por controlar e medir grandezas como potencial e corrente aplicados ao sistema eletroquímico. O controle e registro da corrente I são realizados com auxílio do contra eletrodo CE. Este aparato é construído com um material que apresenta alta resistência à corrosão e boa condução elétrica, normalmente platina. Assim, o contra eletrodo é inserido no

eletrólito com objetivo de fechar o circuito sem interferir nas medidas realizadas (LANDOLT, 2007).

Figura 1.10 – Aparatos experimentais utilizados em técnicas eletroquímicas



Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007

1.3.1 Polarização potenciodinâmica

Curvas de polarização potenciodinâmica são amplamente utilizadas para investigar o comportamento corrosivo de ligas metálicas (KOGA *et al.* 2014; BOTTA *et al.* 2014; MATIAS *et al.* 2016, MINGGE *et al.* 2016; JAYARAJ *et al.* 2015; LI *et al.* 2013; KAWASHIMA; HABAZAKI; HASHIMOTO, 2001). Nesta técnica, é feita uma varredura do potencial aplicado entre o ET e o ER, registrando-se a corrente elétrica que circula entre o ET e o CE através do potenciostato. Por ser proporcional à área do eletrodo de trabalho, o valor da corrente é dividido pela área da amostra, obtendo-se assim a densidade de corrente i . Desta forma, amostras diferentes podem ser comparadas independentemente do efeito causado pela área de cada eletrodo. Curvas de polarização são normalmente apresentadas em um gráfico $i \times E$ onde i representa a densidade de corrente medida em $A.cm^{-2}$ e E representa o potencial

em mV. Dependendo da faixa de potencial aplicada, a densidade de corrente pode assumir valores negativos, especialmente na região catódica. Como nas curvas de polarização a densidade de corrente é normalmente representada em escala logarítmica, os valores de i são expressos em módulo.

Informações qualitativas e quantitativas relacionadas às propriedades de corrosão de um material podem ser obtidas por polarização potenciodinâmica. Na Figura 1.11, por exemplo, estão apresentadas curvas de polarização realizadas por Koga *et al.* 2014 em diferentes ligas metálicas. Utilizou-se como eletrólito solução aquosa 3,5 % m/v NaCl acidificada com H₂SO₄ até pH = 5,5; a 25 °C. As curvas A, B, C, D, E e F representam ensaios realizados com ligas de composição dada por Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄. De A a D, as ligas foram sintetizadas por *melt-spinning* em formatos de fitas, sendo que em B, C e D as fitas foram submetidas a aquecimento térmico que atingiu 450, 550, e 640 °C, respectivamente. E e F representam revestimentos produzidos por métodos distintos (KOGA *et al.*, 2014) utilizando aço comercial AISI 1010 como substrato. Por fim, as curvas G e H representam os aços inoxidáveis ferrítico e 316L, respectivamente. Em todas as curvas é possível identificar algum valor de potencial no qual a densidade de corrente atinge um valor mínimo, assumindo um formato pontiagudo. Este ponto representa o potencial de corrosão E_c no qual reações de oxidação e redução acontecem de tal forma que não há excedente de cargas e, portanto, a corrente medida pelo potenciostato tende a zero. Em regiões cujo potencial é menor que E_c , predominam reações de redução, também chamadas de reações catódicas, como, por exemplo, a Equação 1.3, que representa a redução do oxigênio (LANDOLT, 2007). Esta região da curva de polarização é, portanto, chamada de região catódica.



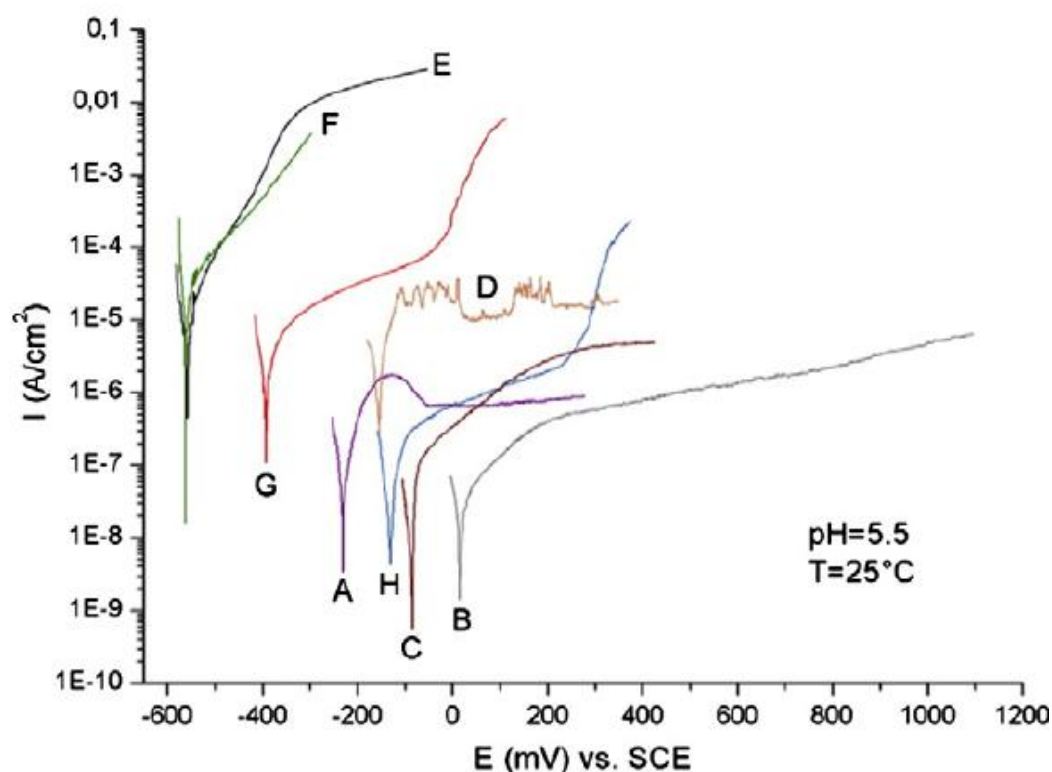
Já em regiões cujo potencial é superior a E_c , dominam reações de oxidação, também chamadas de reações anódicas, como a reação genérica mostrada na Equação 1.4, que representa a oxidação de um metal M (LANDOLT, 2007).



Desta forma, para valores de potenciais superiores a E_c , as regiões das curvas de polarização são chamadas de anódicas. Devido à dissolução do metal (Equação 1.4) acontecer com maior intensidade, a região anódica apresenta mais informações a respeito do comportamento corrosivo do metal, e, portanto, é normalmente mais investigada. Na Figura 1.11, por exemplo, com exceção das curvas E e F, as amostras apresentam uma redução brusca na taxa de aumento da densidade de corrente, logo após o potencial de corrosão. Na curva A, a densidade de corrente chega a reduzir seu valor antes de se estabilizar e manter-se praticamente constante a partir de -60 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Nas curvas G e H, é possível observar que, apesar da redução da inclinação da curva após E_c , a densidade de corrente continua aumentando, entretanto a uma taxa muito reduzida. A estabilização da corrente é atribuída à formação de um filme passivo na superfície do eletrodo, limitando a dissolução do metal e reduzindo a taxa de aumento de i . Este processo é conhecido como passivação. Filmes passivos são normalmente óxidos e suas composições dependem do substrato no qual eles se desenvolvem. Em aços inoxidáveis, por exemplo, o óxido de cromo Cr_2O_3 se forma na superfície do material conferindo boa resistência à corrosão (LANDOLT, 2007). Uma das preocupações relacionadas à utilização de ligas ou metais que se passivam é a ocorrência de corrosão localizada chamada de pite. Neste fenômeno o filme se desprende do substrato em algum ponto expondo uma pequena região do metal ao ambiente corrosivo. Na curva de polarização este efeito é caracterizado por um aumento brusco da densidade de corrente. Em alguns casos o filme se regenera e a densidade de corrente cai repentinamente, retornando à estabilidade. Entretanto, dependendo de alguns fatores como o potencial aplicado e a solução utilizada, o defeito pode ser manter no filme passivo, dissolvendo o metal a taxas elevadas. Na Figura 1.11, por exemplo, a curva D apresenta, na região passiva, um comportamento ruidoso. Tais variações repentinas na densidade de corrente são atribuídas à ocorrência de pites metaestáveis, em que o filme se desfaz e se regenera repetidamente. Segundo Koga *et al.* (2014) este fenômeno ocorreu devido a presença de regiões cristalinas na fita amorfa que foi aquecida a 640 °C. As fases cristalinas foram comprovadas por picos observados nas análises de DRX, e

reduziram a resistência à corrosão da liga. Além disso, comparando-se a curva A com a curva D, observa-se claramente que a primeira apresenta uma região passiva cuja densidade de corrente se estabiliza em um valor bem abaixo da segunda. Esta diferença chega a ser maior que uma ordem de grandeza e é explicada pelo fato de a curva A ser representada pela fita que não foi submetida a aquecimento, e, portanto, apresentou estrutura totalmente amorfa, cuja resistência à corrosão foi maior que sua correspondente cristalina (KOGA *et al.*, 2014). O valor no qual a densidade de corrente se estabiliza é chamado de densidade de corrente de passivação, i_{pass} , sendo um parâmetro quantitativo de grande importância para analisar o comportamento corrosivo de ligas metálicas que desenvolvem filmes passivos.

Figura 1.11 – Curvas de polarização em diferentes ligas metálicas



Fonte: KOGA *et al.*, 2014

Além do pite, outros processos podem causar aumento da corrente, em amostras que desenvolveram filmes passivos, durante a polarização. Um deles é

conhecido como dissolução uniforme transpassiva (LANDOLT, 2007). Em potenciais suficientemente altos, o filme passivo pode ser oxidado formando espécies com alta solubilidade. Isto pode resultar da dissolução uniforme do filme, causando o aumento da corrente (LANDOLT, 2007).

1.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Além da polarização potenciodinâmica, outra técnica muito utilizada no estudo do comportamento corrosivo dos metais é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Nesta técnica o potencial sobre o eletrodo de trabalho é fixado e então se aplica em torno deste valor uma perturbação senoidal de pequena amplitude, normalmente da ordem de 10 mV. O sistema responde à perturbação com um sinal de corrente senoidal que é registrado pelo potenciostato. A razão entre a perturbação do potencial e a resposta em corrente é definida como impedância eletroquímica, representada por Z . Ao ser medida em uma vasta faixa de frequências, esta técnica produz um espectro contendo informações importantes sobre o sistema estudado. A impedância eletroquímica é medida no domínio do tempo e transformada para o domínio da frequência por meio de transformadas matemáticas. Desta forma, a impedância é representada como uma grandeza complexa, constituída por uma parte real (Z_{re}) e uma parte imaginária (Z_{im}), conforme mostrado na Equação 1.5, onde j é o número imaginário, definido como $j^2 = -1$ (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

$$Z = Z_{re} + jZ_{im} \quad (1.5)$$

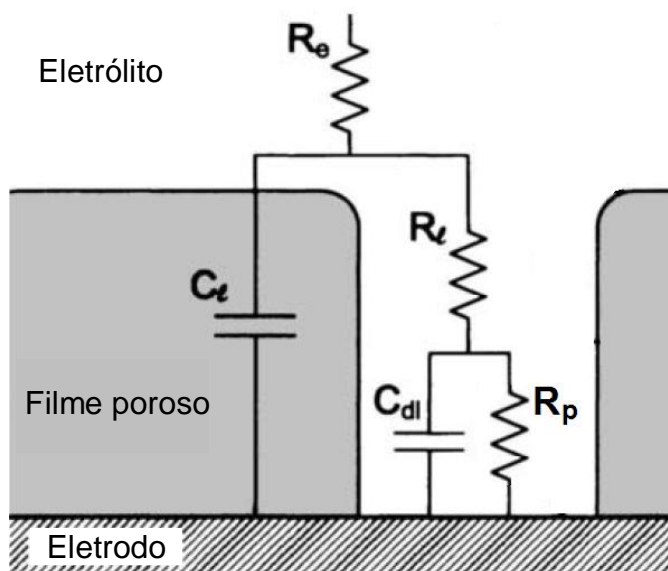
Os dados de impedância são representados pelos diagramas de Nyquist e Bode. No primeiro, a impedância imaginária é representada em função da impedância real, no segundo, o módulo da impedância $|Z|$ e o ângulo de fase θ , definidos nas Equações 1.6 e 1.7, são representados em função da frequência f .

$$|Z| = \sqrt{(Z_{re})^2 + (Z_{im})^2} \quad (1.6)$$

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}} \right) \quad (1.7)$$

De maneira geral, um sistema eletroquímico pode ser modelado como um circuito elétrico equivalente contendo elementos passivos como resistores, capacitores e indutores. Na Figura 1.12, por exemplo, está representado um eletrodo metálico que desenvolveu um filme passivo poroso em sua superfície bem como os elementos do circuito elétrico que modelam o comportamento do sistema.

Figura 1.12 – Circuito elétrico equivalente para um eletrodo revestido por uma camada porosa



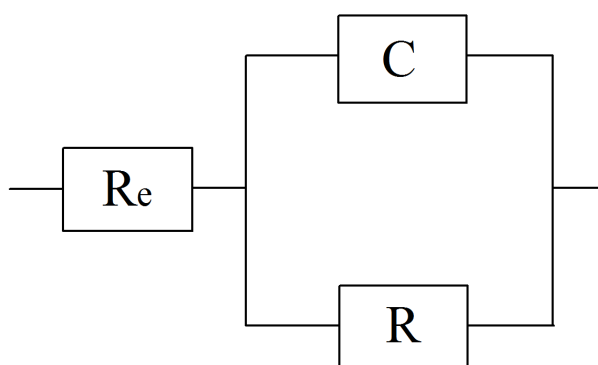
Fonte: Adaptado de ORAZEM; TRIBOLLET, 2008.

R_e representa a resistência oferecida pelo eletrólito, C_e a capacitância do filme poroso em uma região isenta de poro. No interior do poro, existe uma resistência à passagem de corrente elétrica que difere da resistência do eletrólito e, portanto, é representada por R_e' . Na interface entre o eletrodo e o eletrólito contido no interior

do poro, existe uma capacitância gerada pela separação de cargas, representada por C_{dl} . Por fim a resistência de polarização R_p está relacionada com a resistência oferecida pelo eletrodo à ocorrência de reações de oxidação e redução (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Os diagramas de Nyquist e Bode auxiliam na interpretação dos fenômenos que estão ocorrendo no sistema. Além disso, podem ser utilizados para estimar alguns dos parâmetros do circuito elétrico equivalente. A Figura 1.13 representa um circuito composto pela resistência do eletrólito R_e , a resistência de polarização R , e uma capacitância C que pode representar as propriedades de um filme passivo. Na Figura 1.14 é mostrado o diagrama de Nyquist gerado pela impedância equivalente do circuito da Figura 1.13 quando $R_e = 10 \Omega\text{cm}^2$, $R = 100 \Omega\text{cm}^2$ e $C = 20 \mu\text{Fcm}^{-2}$.

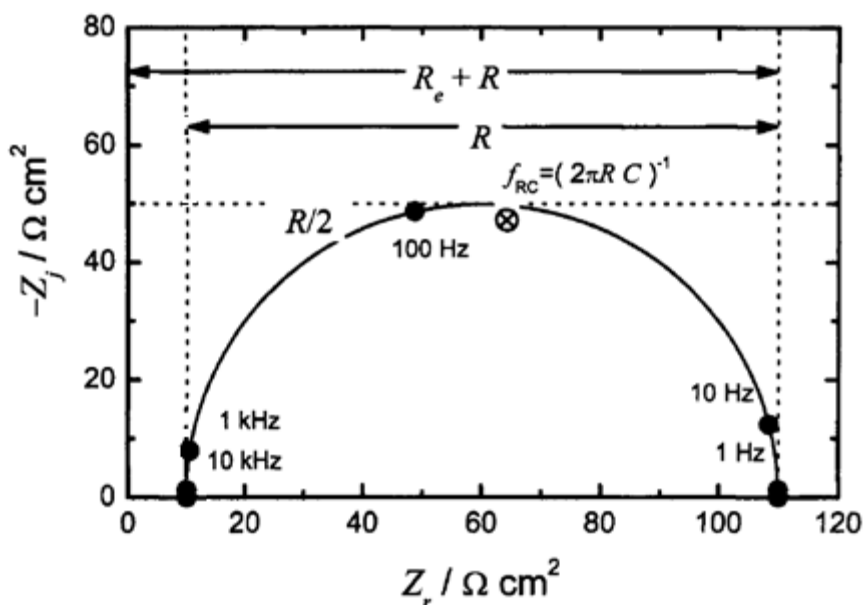
Figura 1.13 – Circuito elétrico equivalente onde R_e é ligado em série com uma combinação de R e C em paralelo



Fonte: O autor, 2017

Observa-se na Figura 1.14 que a resistência de polarização pode ser obtida pelo diâmetro do semicírculo formado. Além disso, R também pode ser obtido pelo pico onde o valor negativo da impedância imaginária atinge seu máximo e é, em módulo, igual à $R/2$. Neste valor de impedância a frequência é conhecida como frequência característica (f_{RC}), sendo útil para determinar a capacitância por meio da expressão $f_{RC} = (2\pi RC)^{-1}$. Pode-se observar também que quando a frequência tende a infinito, a impedância do circuito elétrico equivalente tende à R_e .

Figura 1.14 – Diagrama de Nyquist referente ao circuito elétrico equivalente apresentado da Figura 1.13



Fonte: Adaptado de ORAZEM; TRIBOLLET, 2008.

Quando o formato do diagrama de Nyquist apresenta um semicírculo achatado, significa que o circuito elétrico equivalente a ser utilizado para representar o sistema físico deve ser mais elaborado do que o circuito da Figura 1.13. Pode-se considerar, por exemplo, a utilização do elemento de fase constante, que será explicado no capítulo 3.

Outra maneira de se realizar um ajuste quantitativo dos parâmetros é por meio de métodos matemáticos conhecidos como regressão complexa não linear (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Neste método, os parâmetros são ajustados de forma que a impedância equivalente do circuito elétrico reproduza os dados de impedância eletroquímica gerados pelo sistema físico.

1.3.3 Técnica de Mott-Schottky

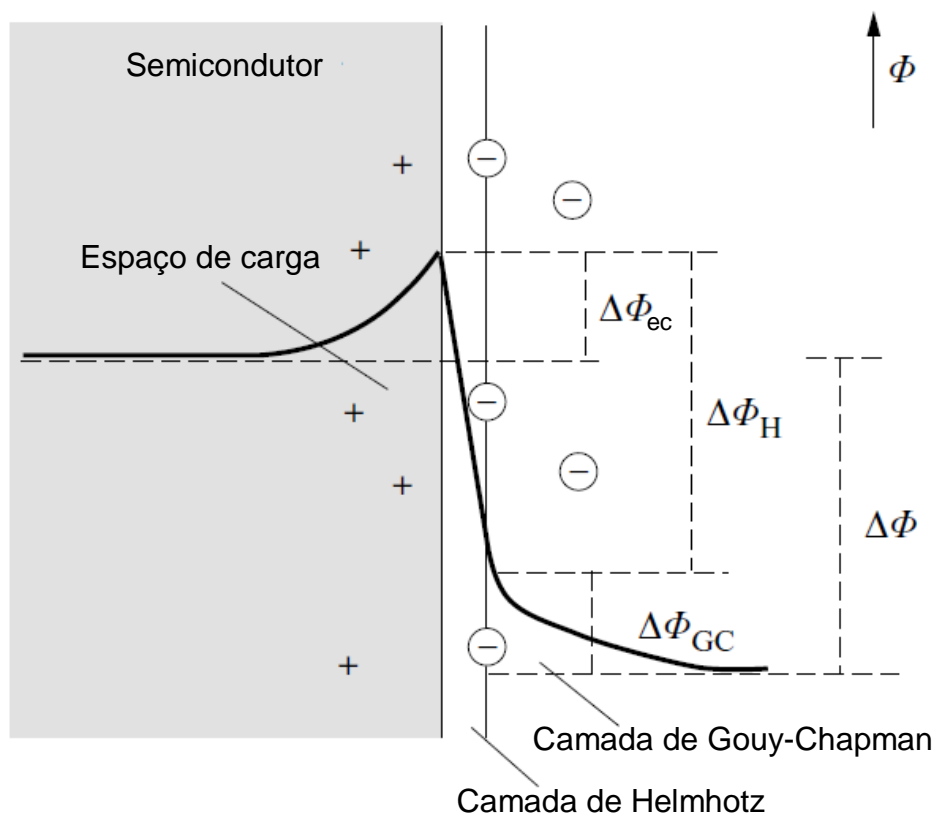
Uma característica interessante dos filmes passivos é que alguns deles podem se comportar como semicondutores. Segundo Landolt (2007), filmes formados por óxido de níquel NiO são semicondutores do tipo p , no qual os defeitos representam excesso de receptores de carga. Já o óxido de nióbio NbO se comporta como semicondutor do tipo n , no qual há excesso de doadores de carga. A técnica de Mott-Schottky permite estudar o comportamento semicondutor dos filmes formados sobre os eletrodos. Conforme explicado por Landolt (2007) na interface de um eletrodo semicondutor com um eletrólito, existem três regiões envolvendo variações do potencial elétrico Φ , como pode ser visualizado na Figura 1.15. A região localizada no semicondutor é chamada de espaço de carga ($\Delta\Phi_{ec}$) e fica na interface com o eletrólito. As outras duas regiões se localizam no eletrólito, sendo a camada de Helmholtz ($\Delta\Phi_H$) vizinha ao semicondutor enquanto a camada de Gouy-Chapman ($\Delta\Phi_{GC}$) está mais no interior da solução. Desta forma, a capacitância C equivalente a estas três regiões pode ser associada a três capacitores conectados em série conforme mostrado na Equação 1.8.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ec}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}. \quad (1.8)$$

Uma capacitância é devido ao espaço de carga no semicondutor C_{ec} , e duas capacitâncias são devidas à separação de cargas no eletrólito, ou seja, a capacitância da camada de Helmholtz C_H e a capacitância da camada de Gouy-Chapman C_{GC} . De maneira geral, os valores de C_H e C_{GC} são muito maiores do que C_{ec} , desta forma o termo $1/C_{ec}$ domina a equação que pode ser simplificada conforme mostrado na Equação 1.9.

$$\frac{1}{C} \cong \frac{1}{C_{ec}} \quad (1.9)$$

Figura 1.15 – Variação do potencial elétrico na interface entre um semicondutor e um eletrólito



Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007.

A Equação 1.10, conhecida como Equação de Mott-Schottky, pode ser diretamente utilizada para estimar a concentração N de doadores/receptores de carga no filme passivo, onde ε é a constante dielétrica do filme passivo, ε_0 a permissividade elétrica no vácuo, A a área do eletrodo, e a carga elétrica elementar, E o potencial aplicado sobre o eletrodo, E_{fb} o potencial de banda plana, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta (GELDERMAN et al., 2007).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (1.10)$$

Segundo a equação de Mott-Schottky, a inclinação da curva $C^{-2} \times E$ permite calcular o valor de N , que representa o excesso de doadores de carga quando a inclinação é

positiva (semicondutor do tipo n), e o excesso de receptores de cargas quando a inclinação negativa (semicondutor do tipo p). Na técnica de Mott-Schottky, é realizada uma medida de impedância eletroquímica, a uma determinada frequência, em diversos potenciais. Utilizando-se os dados de impedância é possível estimar a capacitância e, portanto, construir o gráfico $C^{-2} \times E$.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente trabalho foram fabricadas ligas metálicas utilizando os metais níquel, nióbio e boro com purezas mostradas na Tabela 2.1, e obtidos da empresa Alfa Aesar (Estados Unidos). O processo de fabricação utilizou duas etapas de fusão e solidificação, conforme será descrito a seguir. Na primeira etapa foi produzida uma liga cristalina utilizando-se os materiais puros. Na segunda, as ligas cristalinas foram refundidas e rapidamente solidificadas para formação do material amorfo.

Tabela 2.1 – Metais utilizados no preparo da liga amorfa

Material	Pureza (massa %)
Ni	99,99
Nb	99,99
B	99,9

Fonte: ALFA AESAR, 2017.

2.1 Preparo das amostras

Inicialmente foram produzidas três ligas cristalinas utilizando as amostras puras de Ni, Nb e B (veja Tabela 2.1). A produção e a caracterização metalúrgica foram realizadas no DEMA/UFSCar. Estes materiais foram cortados e pesados de acordo com a composição de cada liga. No início os elementos Ni e Nb foram submetidos a um processo de decapagem para eliminar produtos de oxidação em suas superfícies. Posteriormente o ajuste preciso da massa de cada componente foi realizado lixando e pesando os metais puros até que se atingisse a massa desejada. Em seguida, foram imersas em acetona e expostas ao ultrassom para eliminar óleos e sujeiras residuais. Após terem sido tratadas, as massas de Ni e Nb foram novamente pesadas para ajustar a composição final. O boro não foi submetido ao

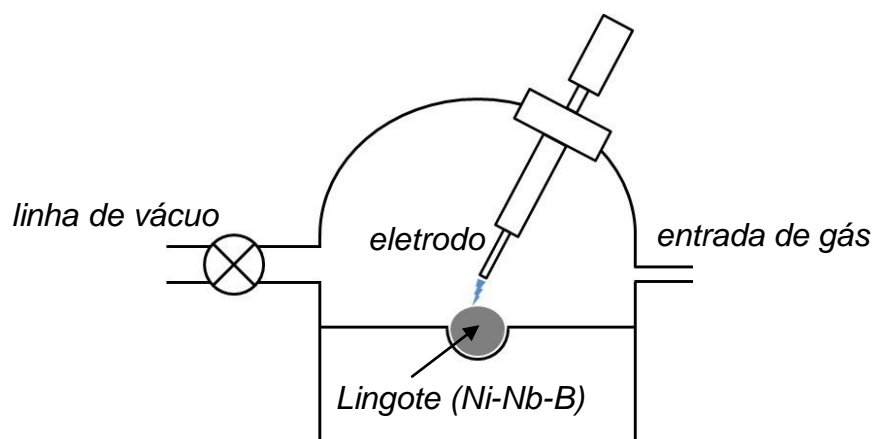
processo de decapagem por apresentar oxidação desprezível ao ar, quando comparado ao Ni e Nb. Ademais, a imersão em acetona poderia reter líquido devido à presença de poros na amostra de boro.

As amostras devidamente tratadas e em proporções mássicas ajustadas foram então inicialmente fundidas utilizando-se a técnica de *arc-melting*, descrita a seguir, para a produção das três ligas cristalinas.

2.1.1 Arc-melting

A técnica de *arc-melting* consiste na geração de um arco elétrico entre um eletrodo não consumível, normalmente feito de tungstênio, e os materiais que serão fundidos. O arco elétrico fornece a energia necessária para fundir as amostras que formam um lingote conforme mostrado na Figura 2.1. No início do processo é realizada a limpeza (vácuo) da câmara de fusão com bomba mecânica até aproximadamente 10^{-2} mbar e posteriormente com bomba turbomolecular para atingir alto vácuo. Em seguida, a válvula da linha de vácuo é fechada e então a câmara é preenchida com um gás inerte (argônio), que equaliza a pressão com a atmosfera, e evita a contaminação do material processado (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011).

Figura 2.1 – Representação esquemática da técnica de arc melting



Fonte: O autor, 2017.

Para a fabricação dos lingotes, foi produzido vácuo à pressão aproximada de 10^{-5} mbar e em seguida a câmara foi preenchida com argônio até que a pressão interna se igualasse à atmosférica. O arco elétrico foi então aplicado sob as amostras até que elas formassem o lingote. O arco foi desligado e a amostra mantida sob argônio por alguns minutos até que solidificasse parcialmente. Em seguida, o lingote foi girado em relação ao eixo horizontal. O processo foi então repetido cinco vezes para obter uma liga quimicamente homogênea e cristalina, pois as taxas de resfriamento não permitem a amorfização. Na Figura 2.2 pode-se observar a geometria de dois lingotes que foram cortados após a fabricação por *arc-melting*.

Figura 2.2 – Partes de dois lingotes produzidos por *arc-melting*



Fonte: O autor, 2017.

Na tabela 2.2 são mostradas as composições químicas das três ligas utilizadas no presente trabalho.

Tabela 2.2 – Composição química das ligas

Composição	
% atômica	% em massa
Ni ₆₂ Nb ₃₈	Ni _{50,75} Nb _{49,25}
Ni _{59,24} Nb _{37,76} B _{3,00}	Ni _{49,55} Nb _{49,99} B _{0,46}
Ni _{58,10} Nb _{38,90} B _{3,00}	Ni _{48,32} Nb _{51,22} B _{0,46}

Fonte: O autor, 2017.

2.1.2 Amorfização

As ligas amorfas foram produzidas utilizando-se a técnica de *melt-spinning* descrita no item 1.1.1. A matéria-prima deste processo foram as ligas cristalinas inicialmente produzidas por *arc-melting* (veja Figura 2.2). A liga a ser fundida foi inserida em um tubo de quartzo o qual foi recoberto internamente com uma camada de nitreto de boro. Após a fusão, o material foi pressurizado à 40 kPa, sendo expelido através do orifício e resfriado em um cilindro, feito de cobre, que girou com velocidade tangencial de 30 m/s, com taxa de resfriamento na ordem de 10^5 K/s. Sob estas condições, ocorreu a rápida solidificação do material (veja Figura 1.2). A câmara onde se processou a fusão e a solidificação continha argônio para evitar a oxidação da amostra. Por meio de uma produção contínua, foram obtidas fitas com espessura de aproximadamente 25 μ m, largura média de 15 mm e comprimento de cerca de 10 m. A Figura 2.3 mostra as fitas amorfas com composição Ni₆₂Nb₃₈ obtidas pelo método de *melt-spinning*.

Além das três ligas amorfas produzidas em formato de fita, também foram utilizados, como amostra, três lingotes com estrutura cristalina, cada um com uma composição da Tabela 2.2. Assim, foram usadas seis ligas conforme mostrado na Tabela 2.3. A liga binária, contendo apenas Ni e Nb, foi classificada como liga A para estrutura amorfa; e com o superescrito ^c, como em A^c, para a condição cristalina. De modo análogo, as ligas ternárias, contendo boro, foram classificadas como B, B^c, C e C^c, conforme mostrado na Tabela 2.3.

Figura 2.3 – Fita amorfa com composição $Ni_{62}Nb_{38}$ 

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 2.3 – Composição química e estrutura das ligas

Liga		Composição	
amorfa	cristalina	% atômica	% em massa
A	A ^c	$Ni_{62}Nb_{38}$	$Ni_{50,75}Nb_{49,25}$
B	B ^c	$Ni_{59,24}Nb_{37,76}B_{3,00}$	$Ni_{49,55}Nb_{49,99}B_{0,46}$
C	C ^c	$Ni_{58,10}Nb_{38,90}B_{3,00}$	$Ni_{48,32}Nb_{51,22}B_{0,46}$

Fonte: O autor, 2017.

2.2 Caracterização dos materiais

Inicialmente as técnicas de DRX e DSC foram utilizadas na caracterização das fitas produzidas para confirmar a obtenção da estrutura amorfa. Além disso, os lingotes cristalinos também foram testados por DRX para confirmar qualitativamente

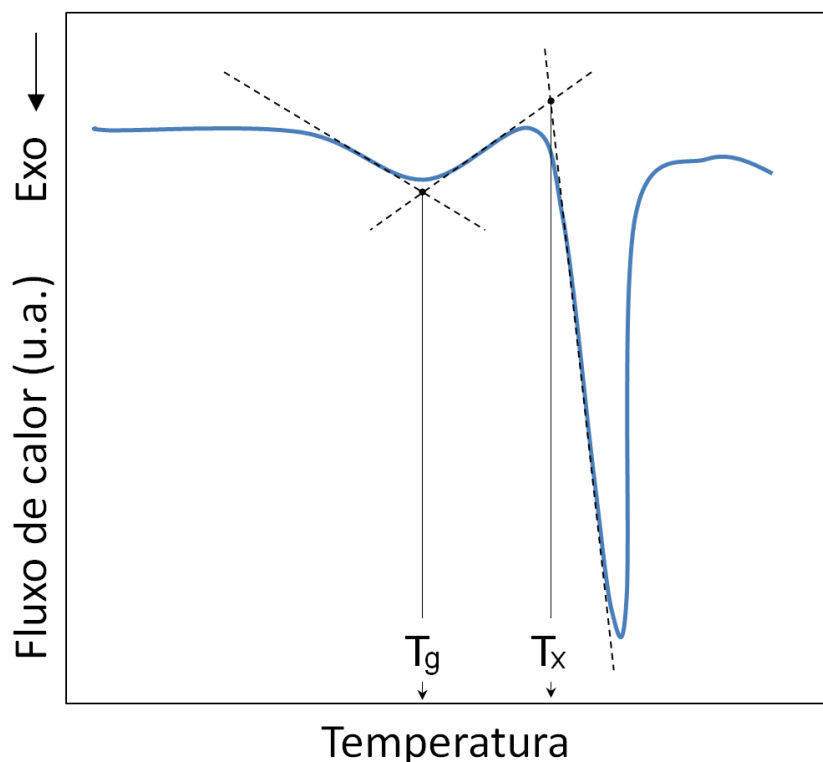
a presença das fases cristalinas presentes nas amostras. Em seguida, as ligas amorfas e cristalinas foram então avaliadas por meio de técnicas eletroquímicas.

2.2.1 Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X das fitas amorfas foram realizados no DEMA/UFSCar com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm) e porta-amostra feito de material polimérico. Foi empregado um difratômetro Rigaku Geiger Flex, com passo de 1 °/min e varredura em ângulo duplo de 10 a 90 °. A análise de DRX dos lingotes foi realizada no DEQM/PUC-Rio com radiação de comprimento de onda igual a $\lambda = 0,15406$ nm. Utilizou-se um difratômetro da marca Bruker e passo de 1 °/min, com varredura em ângulo duplo de 10 a 90 °. A identificação das fases nas amostras cristalinas foi realizada comparando os resultados com a base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas ou *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD, 2016)

2.2.2 Calorimetria diferencial de varredura

A caracterização térmica foi realizada através da técnica de calorimetria diferencial de varredura para determinar os parâmetros próprios de fase amorfa tais como T_g e T_x . Nas medidas de DSC foi empregada taxa de aquecimento de 40 °C.min⁻¹ sob atmosfera de argônio com fluxo de 150 ml/min. A determinação de T_g e T_x foi realizada pelo mesmo método utilizado por Inoue, Nishiyama e Kimura (1997), onde a interseção de retas tangentes à curva de DSC determina os valores de temperatura conforme observado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Método gráfico para determinação de T_g e T_x 

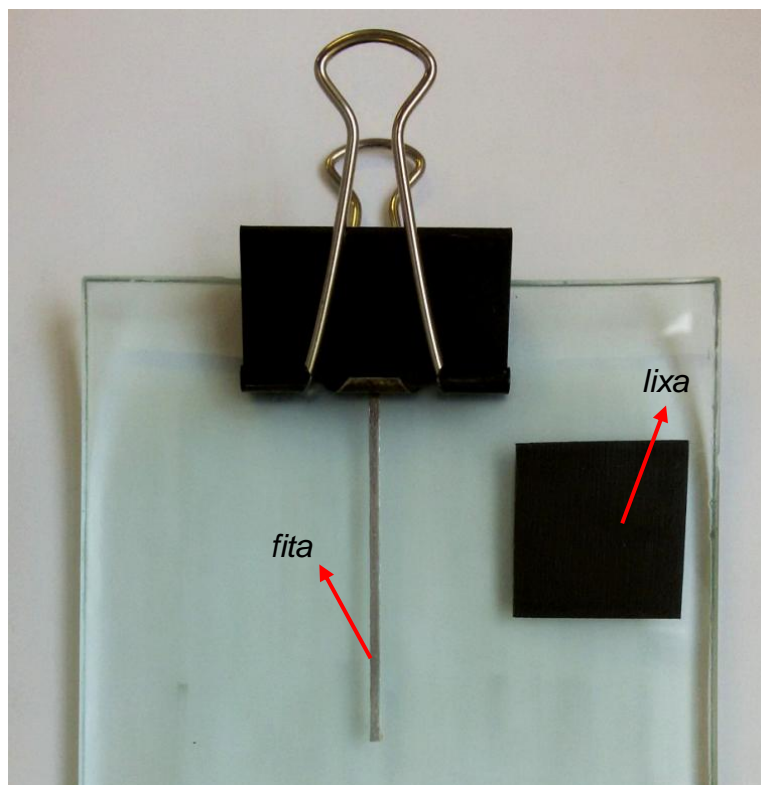
Fonte: O autor, 2017.

2.2.3 Preparo das amostras para ensaios eletroquímicos

Para preparo das ligas amorfas, comprimentos de fita que variaram entre 50 a 70 mm foram cortados. Antes de realizar os cortes, a largura da fita foi medida com paquímetro e então o comprimento foi determinado de forma que a área, equivalente às duas faces da fita, resultasse numa área exposta de $1,0 \text{ cm}^2$. Os cortes foram realizados em um comprimento 20 mm maior do que o calculado, restando um espaço para realizar o contato elétrico entre o corpo de prova e o potenciostato.

Antes do ensaio, cada fita foi lixada com lixa d'água com granulometria #600. Para realizar o lixamento a amostra foi fixada, em uma das extremidades, sobre uma superfície plana de vidro (ver Figura 2.5). Em cada face, a fita foi lixada quarenta vezes, sendo vinte em um sentido e vinte em outro sentido.

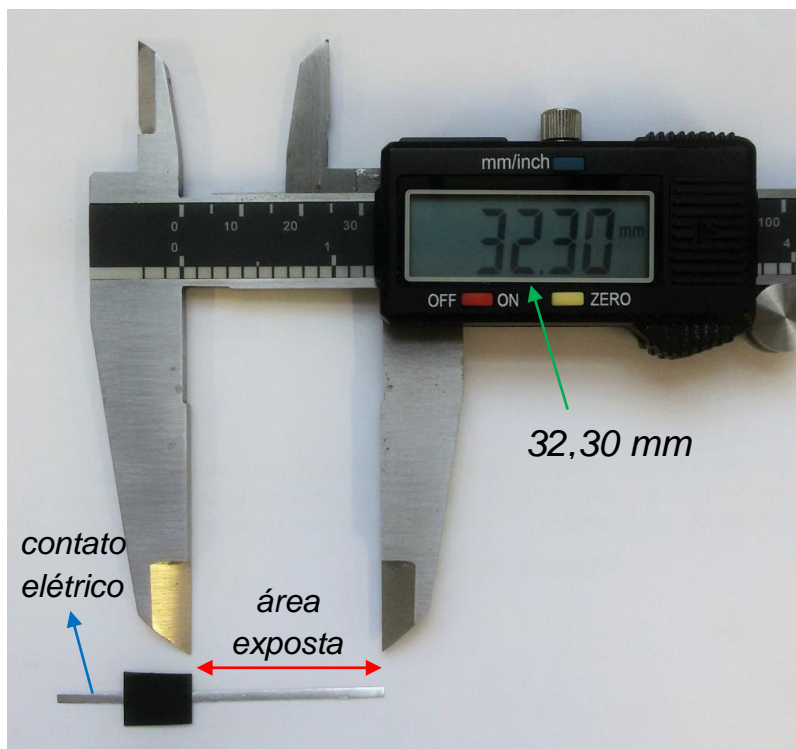
Figura 2.5 – Estrutura para lixar as amostras



Fonte: O autor, 2017.

Após terem sido lixadas, a área de cada amostra foi delimitada por fita plástica anticorrosiva (marca 3M). Com o comprimento calculado, foi possível delimitar uma área de $1,0 \text{ cm}^2$ que ficou exposta ao meio corrosivo, enquanto a outra região foi utilizada para o contato elétrico entre o corpo de prova e o potenciostato (veja figura 2.6).

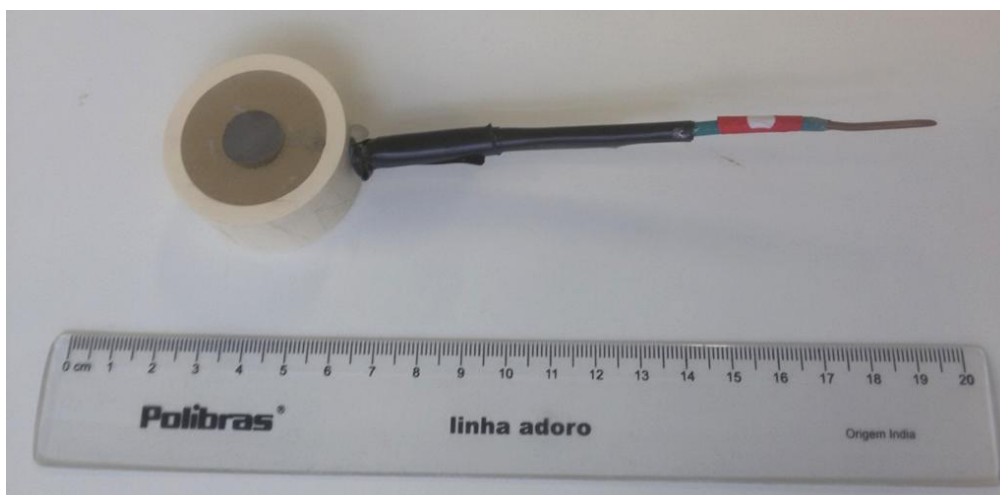
Figura 2.6 – Delimitação da área da amostra amorfa



Fonte: O autor, 2017.

Para preparação das ligas cristalinas, os lingotes foram embutidos em resina acrílica sendo utilizado um fio de cobre para realizar o contato elétrico entre amostra e equipamento conforme mostrado na Figura 2.7.

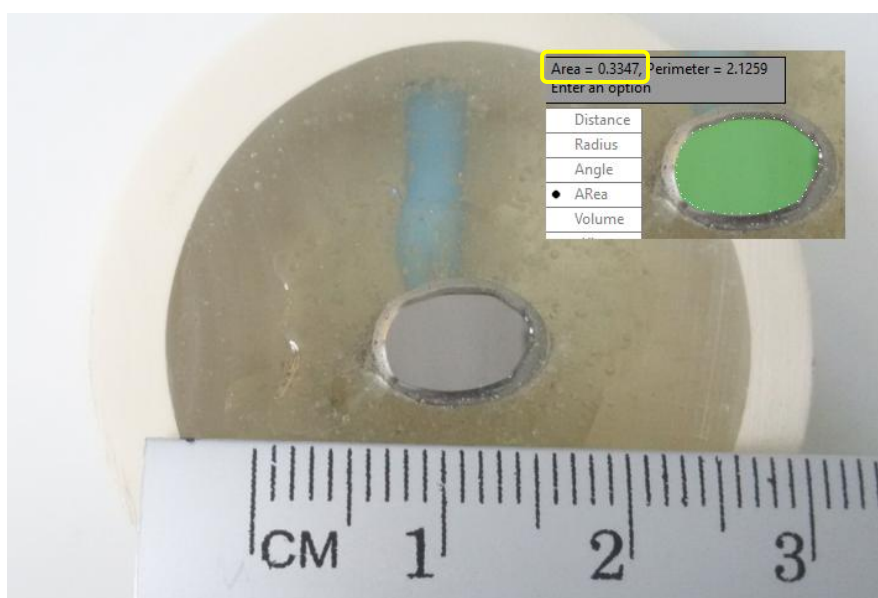
Figura 2.7 – Amostra cristalina embutida



Fonte: O autor, 2017.

Antes de cada ensaio, as amostras embutidas foram lixadas na politriz utilizando lixas d'água com granulometria #100, #300 e #600. Para evitar infiltrações, a interface amostra/resina foi vedada com Araldite de secagem rápida antes de cada ensaio. A área exposta do corpo de prova foi então calculada utilizando o software AutoCAD 2014 conforme mostrado na Figura 2.8 na qual a área calculada foi de 0,335 cm².

Figura 2.8 – Cálculo da área da amostra cristalina



Fonte: O autor, 2017.

2.2.4 Eletrólito

Foi utilizado uma solução aquosa contendo 3,5% m/v NaCl, com o objetivo de simular o comportamento das ligas em água do mar. Para tanto, foram pesados 35,00 g de NaCl e então adicionada água deionizada até que se atingisse o volume de 1,00 L. A temperatura da solução foi controlada utilizando um béquer de vidro encamisado ligado a um termostato. Os ensaios foram realizados em duas temperaturas, 25 e 45 °C. A solução empregada não foi desaerada.

2.2.5 Ensaio Eletroquímicos

Para realização dos ensaios eletroquímicos utilizou-se o potenciostato da marca Gamry Instruments, modelo Reference 600. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como referência e um fio de platina em espiral como contra eletrodo (CE). Nos ensaios realizados a temperatura de 45 °C utilizou-se um extensor para que a referência sem mantivesse à temperatura ambiente.

Cada ensaio eletroquímico foi repetido três vezes para cada amostra em cada condição experimental. Desta forma, foi possível calcular o desvio padrão dos parâmetros obtidos em cada ensaio eletroquímico.

2.2.5.1 Potencial de circuito aberto

Ao terem sido imersas no eletrólito as amostras foram mantidas em um período de circuito aberto, no qual o potencial é medido em função do tempo, até a estabilização do potencial. Nos ensaios realizados a 25 °C as amostras foram mantidas em circuito aberto por 10,0 h até que o potencial se estabilizasse. Já para os ensaios realizados a 45 °C o tempo necessário foi de 2,5 h para as ligas amorfas e 4,2 h para as amostras cristalinas.

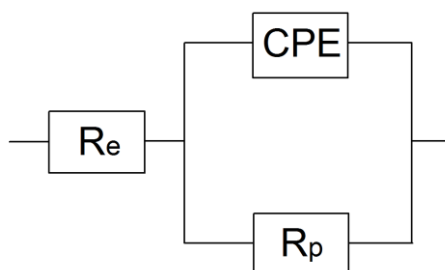
2.2.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE

Os ensaios de EIE foram realizados aplicando uma perturbação senoidal de 8,0 mV em torno do potencial de corrosão. A faixa de frequências utilizada foi de 100,0 kHz até 10,0 mHz, sendo realizadas 10 medidas por década de frequência.

2.2.5.3 Ajuste por circuito equivalente

Os espectros de impedância eletroquímica foram ajustados utilizando o circuito equivalente mostrado na Figura 2.9, no qual R_e representa a resistência do eletrólito, R_p a resistência de polarização e o elemento de fase constante - CPE. Este circuito também foi empregado por outros autores para ajustar ligas amorfas do sistema Ni-Nb e Ni-Nb-Ta (JAYARAJ *et al.*, 2015). Neste trabalho o CPE representa o comportamento capacitivo do filme formado. Entretanto, heterogeneidades 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 (HIRSCHORN *et al.*, 2009). Como consequência, o capacitor é substituído pelo CPE que é capaz de modelar esta variação de reatividade da superfície.

Figura 2.9 – Circuito elétrico equivalente



Fonte: O autor, 2017.

A impedância do CPE está mostrada na Equação 2.1 onde j é o número imaginário ($j^2 = -1$) e ω é a frequência angular.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha} Q} \quad (2.1)$$

Quando o expoente α é igual à unidade o CPE se comporta como um capacitor, onde o parâmetro Q equivalente à capacitância. Para valores de α menores que a unidade e maiores que 0,5, a presença do CPE é atribuída às heterogeneidades do filme passivo (HIRSCHORN *et al.*, 2009). Para realização do ajuste foi utilizado o software Echem Analyst 6.11[®]. Na Equação 2.2 está representada a impedância do circuito elétrico equivalente cujos parâmetros (R_e , R_p , Q e α) foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados não-lineares de Levenberg-Marquardt (Gamry Instruments Incorporated, 2012).

$$Z_{circuito} = R_e + \frac{R_p}{1 + R_p(j\omega)^\alpha Q} \quad (2.2)$$

O expoente α do CPE foi calculado, também, pelo método gráfico com o módulo da impedância imaginária traçada em função do logaritmo da frequência (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Para valores de frequência suficientemente altos, a inclinação da curva é igual ao valor negativo de α . Este método tem a vantagem de independer da estimativa da resistência do eletrólito, e no ajuste, não ser influenciado pelo ajuste simultâneo dos demais parâmetros.

2.2.5.4 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Para a realização das curvas de polarização potenciodinâmica utilizou-se uma taxa de varredura igual a $1,0 \text{ mVs}^{-1}$ para percorrer uma faixa de potencial que se iniciou em $-40,0 \text{ mV} \times E_{\text{corr}}$ e terminou em $1,30 \text{ V} \times \text{ECS}$. E_{corr} corresponde ao potencial de corrosão, e ECS ao eletrodo de referência de calomelano saturado.

2.2.5.5 Cálculo da densidade de corrente de passivação

A densidade de corrente de passivação (i_{pass}) foi determinada como sendo a densidade de corrente em um potencial localizado na região passiva do filme formado (JAYARAJ *et al.*, 2015). Nesta faixa de potencial a densidade apresenta pequenas variações, sendo aproximadamente independente do potencial.

2.2.5.6 Ensaio de Mott-Schottky

Nos ensaios de Mott-Schottky utilizou-se uma faixa de potenciais semelhante à do ensaio de polarização. As impedâncias foram medidas a cada 20 mV utilizando uma frequência fixa igual a 1,0 kHz na aplicação de uma perturbação de 8 mV em torno do potencial fixado.

Inicialmente calculou-se a inclinação b da curva $C^{-2} \times E$ (inverso do quadrado da capacitância versus potencial). Em seguida, considerando a equação de Mott-Schottky (GELDERMAN *et al.*, 2007), obteve-se a seguinte expressão, utilizada para estimar a concentração de doadores majoritários N no filme passivo,

$$N = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e b} \quad (2.3)$$

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 ε a constante dielétrica do filme passivo. O parâmetro b corresponde à inclinação da reta onde se verifica esta dependência linear.

2.2.6 Análise Microscópica

Foram realizadas microscopias óptica e de força atômica (MFA) das superfícies das amostras. Na primeira utilizou-se o microscópio da marca Olympus, modelo CX31; na segunda utilizou-se um microscópio de força atômica marca Nanosurf, modelo C3000 controller. Na microscopia de força atômica utilizou-se um cabeçote com varredura de $100 \times 100 \mu\text{m}$ e ponteira de silício.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

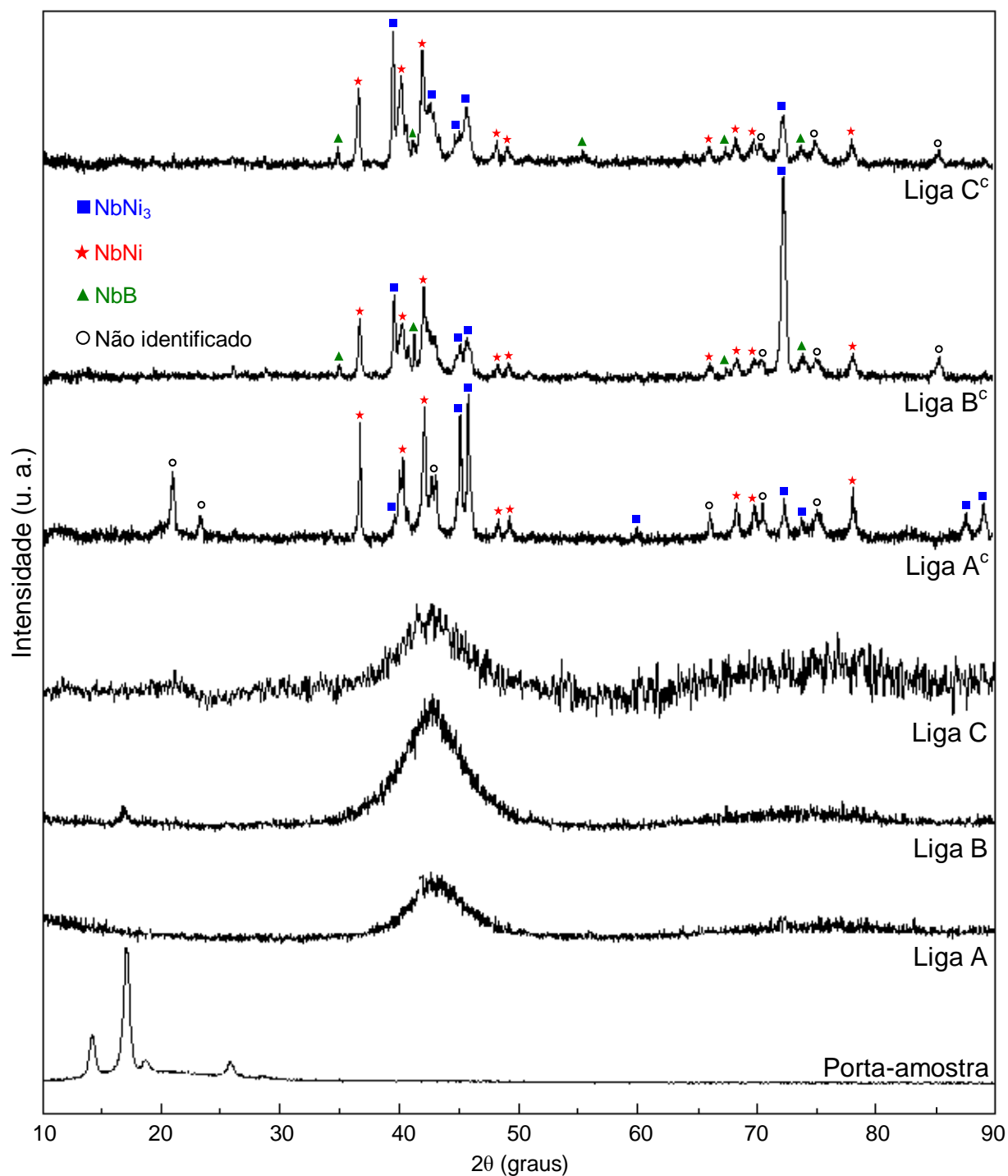
Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados de difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) das fitas produzidas por *melt-spinning*. Em seguida, as imagens de microscopia ótica e de microscopia de força atômica (AFM) das superfícies das amostras foram analisadas. Por fim, os dados provenientes dos ensaios eletroquímicos referentes às amostras cristalinas e amorfas serão apresentados e discutidos.

3.1 Difração de Raios-X

A Figura 3.1 apresenta os difratogramas de raios-X correspondentes às amostras cristalinas e amorfas. A presença de picos bem definidos revelam a estrutura cristalina das ligas A^c, B^c e C^c. Na liga A^c (binária), observou-se a presença das fases NbNi₃ e NbNi, enquanto nas ligas B^c e C^c (ternárias) foram identificados os intermetálicos NbNi₃, NbNi e NbB. Na produção das ligas cristalinas pelo método de arc melting, as taxas de resfriamento são altas quando comparadas às taxas utilizadas para produção dos diagramas de fases das Figuras 1.7 e 1.8, que representam uma liga em equilíbrio termodinâmico. Mesmo não sendo previsto pelos diagramas de fases, a presença de NbNi nos resultados de DRX é devido a cinética do resfriamento, formando este intermetálico em um estado metaestável.

Em relação aos metais vítreos, é possível identificar, nas três composições, a presença de um halo difuso que é característico da fase amorfa (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). Não se observa a presença de picos devido às fases cristalinas. Além disso, também se pode notar pelo DRX, correspondente ao polímero do porta-amostra, pequenos picos em baixos ângulos próprios da difração do substrato. O pequeno pico cristalino observado em 18° na liga ternária amorfa contendo 59,24 % de níquel (liga B) pode ser atribuído à influência do suporte.

Figura 3.1 – Difratogramas de raios-X das amostras



Fonte: O autor, 2017.

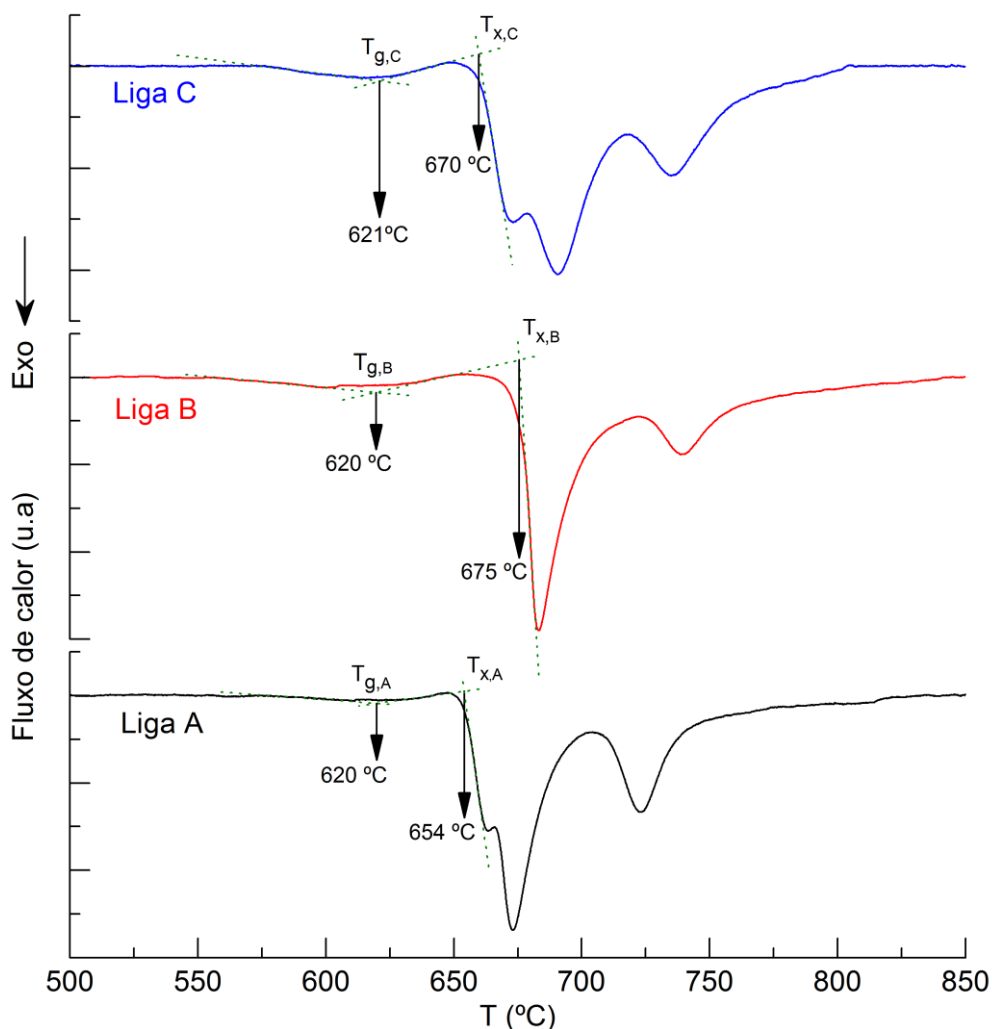
Os halos difusos das três ligas amorfas se distribuem em uma faixa de ângulos de, aproximadamente, 38 a 50° , que, nas amostras cristalinas, é onde se localiza grande parte dos picos. Em um estudo sobre a formação de ligas amorfas binárias do sistema Ni-Nb, Xia *et al.* (2006) obtiveram difratogramas semelhantes, cujos picos

difusos de composições Ni_xNb_{100-x} ($x=59,5$; $60,5$; 61 ; $61,5$; 62 ; e $62,5$) se distribuíram, também, entre 38 e 50° . Entretanto, as ligas $Ni_{59,5}Nb_{40,5}$, $Ni_{60,5}Nb_{39,5}$ e $Ni_{61}Nb_{39}$, apresentaram a formação de fases cristalinas cujos picos, bem definidos, se localizaram exatamente na região dos halos difusos (entre 38 e 45°). Em outro trabalho, Wang *et al.* (2007) compararam o comportamento à corrosão da estrutura amorfa com a estrutura cristalina, utilizando as ligas $Ni_{53}Nb_{20}Ti_{10}Zr_8Co_6Cu_3$ e $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$. Para ambas as composições, a faixa de ângulos contendo os halos difusos, nas amostras amorfas, é a mesma na qual ocorrem os picos da estrutura cristalina.

3.2 Análise térmica

Na Figura 3.2 apresentam-se os termogramas de DSC à taxa de aquecimento de $40^\circ C \cdot min^{-1}$ 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 a transição vítrea bem definida em 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 $\Delta T_{x,A} = 34^\circ C$, para as ligas B e C estes valores foram, respectivamente, $\Delta T_{x,B} = 55^\circ C$ e $\Delta T_{x,C} = 49^\circ C$. Desta forma, a presença de boro contribuiu para a formação da estrutura amorfa, aumentando a tendência à formação de metal amorfo (TFMA) das ligas B e C. Este resultado é corroborado pela literatura na qual elementos como B e Ni são normalmente utilizados para aumentar a tendência à formação de metal amorfo (SURYANARAYAMA; INOUE, 2011). Xia *et*

Figura 3.2 – Termogramas de DSC à taxa de aquecimento de $40\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ para determinação dos parâmetros térmicos correspondentes à fase amorfa



Fonte: O autor, 2017.

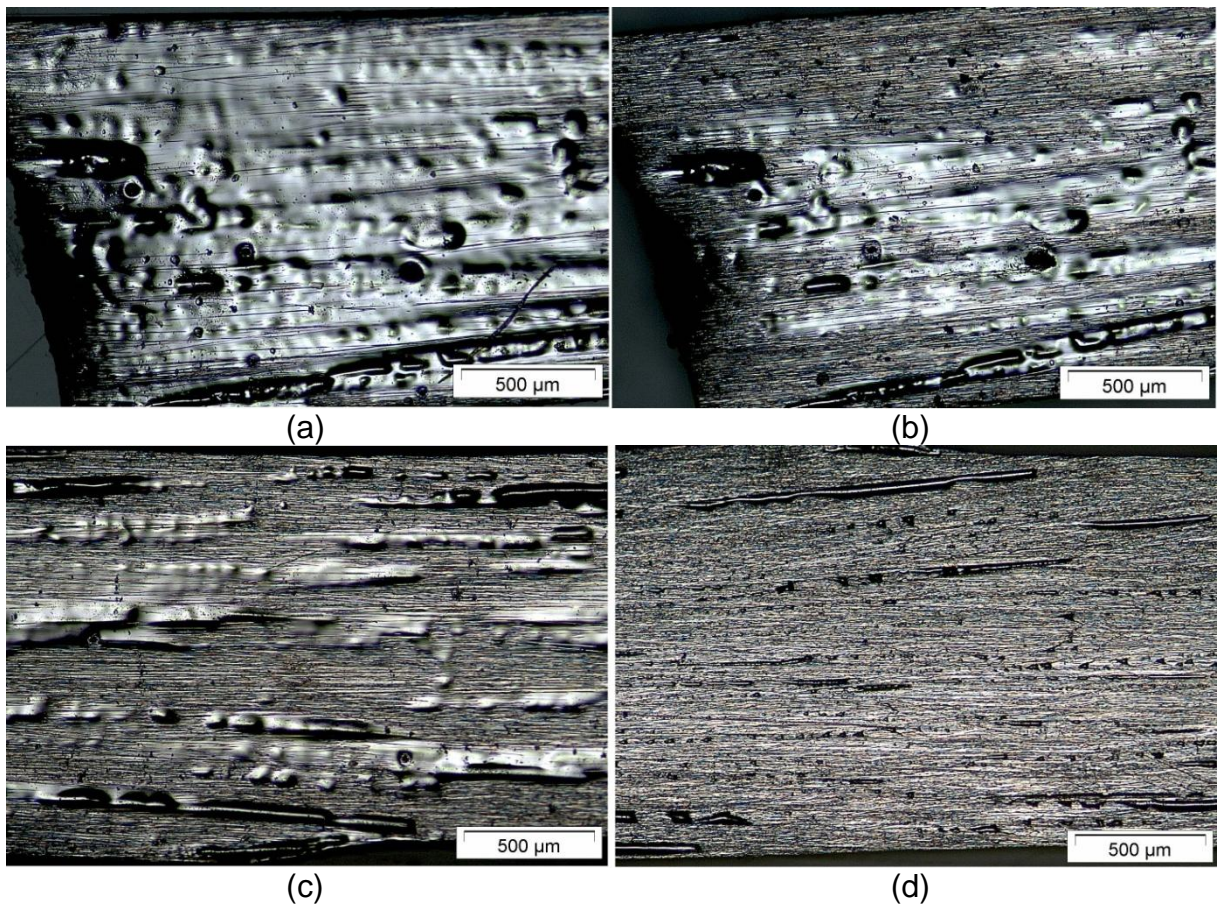
al. (2006) obtiveram resultados semelhantes aos deste trabalho no estudo da liga $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ (liga A). As curvas de DSC também apresentaram dois picos de cristalização nas temperaturas de 675 e 725 °C. Já a região de líquido super-resfriado apresentou um intervalo de temperaturas um pouco maior, sendo igual a 40 °C, enquanto neste trabalho o valor estimado foi de 34 °C. Essa pequena diferença pode ser consequência de diferentes métodos utilizados para o cálculo das temperaturas de transição vítrea e de cristalização. Por outro lado, é importante destacar que muito embora as ligas amorfas ternárias apresentem o mesmo teor de boro a estrutura amorfa ao nível de clusters pode ser diferente em vista que as

curvas de DSC mostram comportamento térmico bem diferente, isto pode refletir um comportamento em corrosão um tanto diferente.

3.3 Microscopia ótica

Na Figura 3.3 estão representadas as microscopias óticas de uma mesma região da liga B antes de ser lixada (a) e após o lixamento com lixa #600 (b), bem como as faces da liga A que solidificaram em contato com o ar (c) e em contato com o cilindro de cobre (d).

Figura 3.3 – Microscopia ótica de fitas amorfas com composição A e B



Legenda: (a) - liga B antes de ser lixada; (b) - liga B após o lixamento com lixa #600; (c) - face da liga A solidificada em contato com o ar; (d) - face da liga A solidificada em contato com o cilindro de cobre.

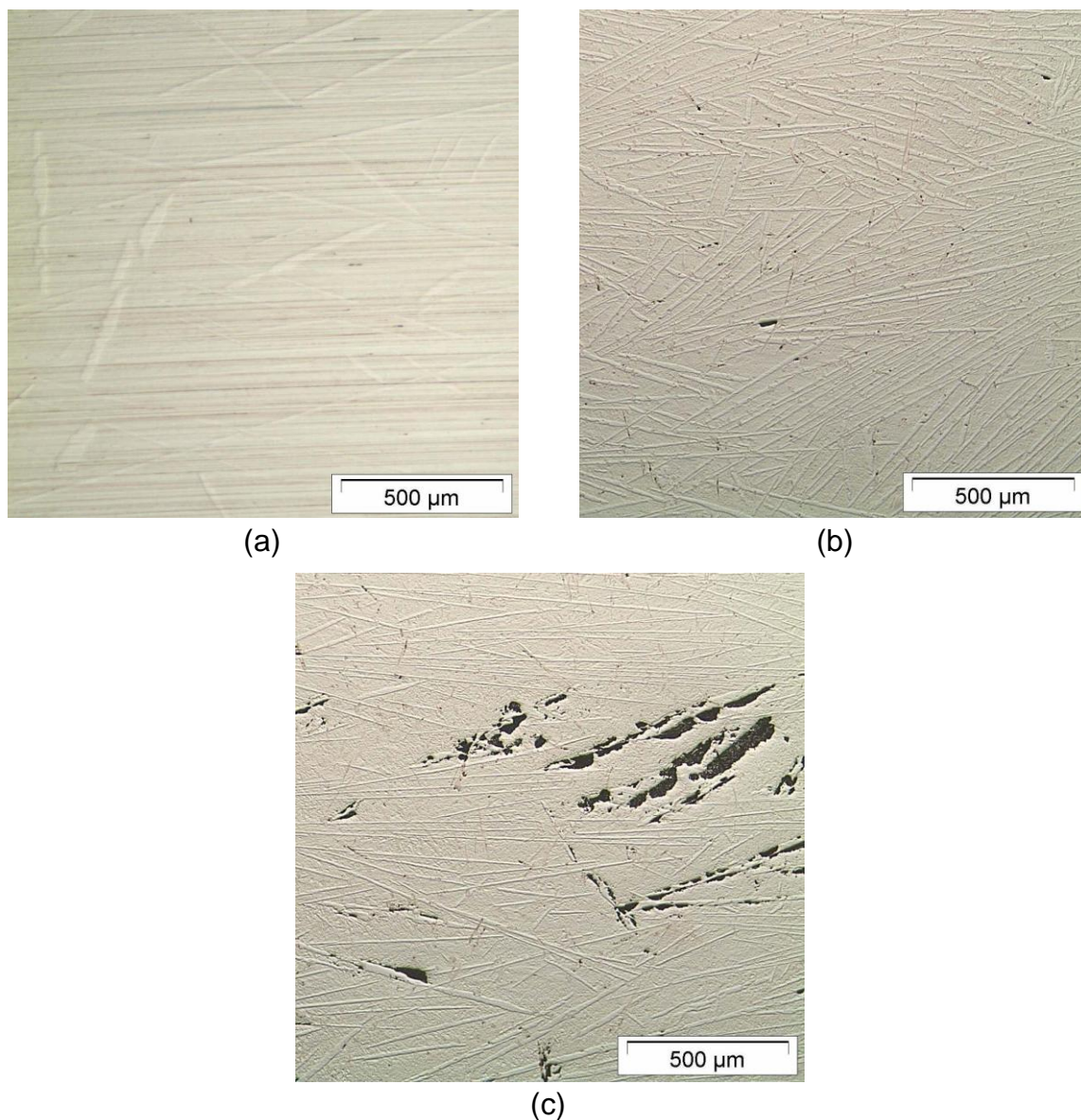
Fonte: O autor, 2017.

Observa-se uma grande diferença na superfície da liga B após o lixamento, demonstrando a importância do processo para eliminar impurezas e tornar a superfície menos irregular. Contudo, a geometria das fitas amorfas dificulta a preparação de superfícies perfeitamente planas como as das amostras cristalinas que foram embutidas e lixadas utilizando a politriz. Dessa forma, as ligas amorfas apresentaram superfícies muito irregulares quando comparadas às amostras cristalinas. É possível notar também que a superfície da fita solidificada em contato com o ar apresenta irregularidades mais grosseiras do que a outra face que esteve em contato com o cilindro de cobre durante a solidificação. Muitas destas marcas são orientadas longitudinalmente nas fitas.

As imagens apresentadas na Figura 3.4 correspondem às superfícies das ligas cristalinas após terem sido lixadas. É possível identificar a presença de fases, com formatos de agulhas, nas três amostras. Estas regiões são provavelmente intermetálicos como Ni_3Nb e NiNb na liga binária, e, Ni_3Nb , NiNb e NbB nas ligas ternárias, conforme indica os resultados de DRX. Estes intermetálicos podem ser visualizados, após o lixamento, pois suas durezas são normalmente maiores que a da matriz. Assim, se sobressaem devido ao menor desgaste no processo de lixamento, o que é confirmado pelas imagens de microscopia de força atômica apresentadas no próximo item.

Analisando as imagens é possível concluir que as ligas contendo boro apresentam estruturas mais heterogêneas, com maior densidade superficial de intermetálicos que a liga binária. Além disso, as ligas ternárias apresentam imperfeições geradas durante o lixamento que foram, provavelmente, causadas por arrancamentos dos intermetálicos com maior dureza, como o NbB presente nestas ligas. Pode-se ainda, afirmar que tais imperfeições apresentam-se em maior quantidade na liga cristalina C^c , que apresenta maior teor de Nb, do que na liga B^c . Como as entalpias de mistura dos sistemas Nb-B, Nb-Ni e Ni-B são, respectivamente, -39 kJ.mol^{-1} , -30 kJ.mol^{-1} e -9 kJ.mol^{-1} (BOER, 1988), a tendência de formar compostos intermediários do sistema Ni-B é muito pequena comparada aos outros sistemas. De fato, nos resultados de DRX não foram identificados compostos contendo Ni e B. Assim, a liga com maior teor de Nb (liga C^c) provavelmente formou maior quantidade do composto NbB , resultando em mais arrancamentos causados durante o lixamento.

Figura 3.4 – Microscopia ótica das amostras cristalinas após terem sido lixadas com lixa #600

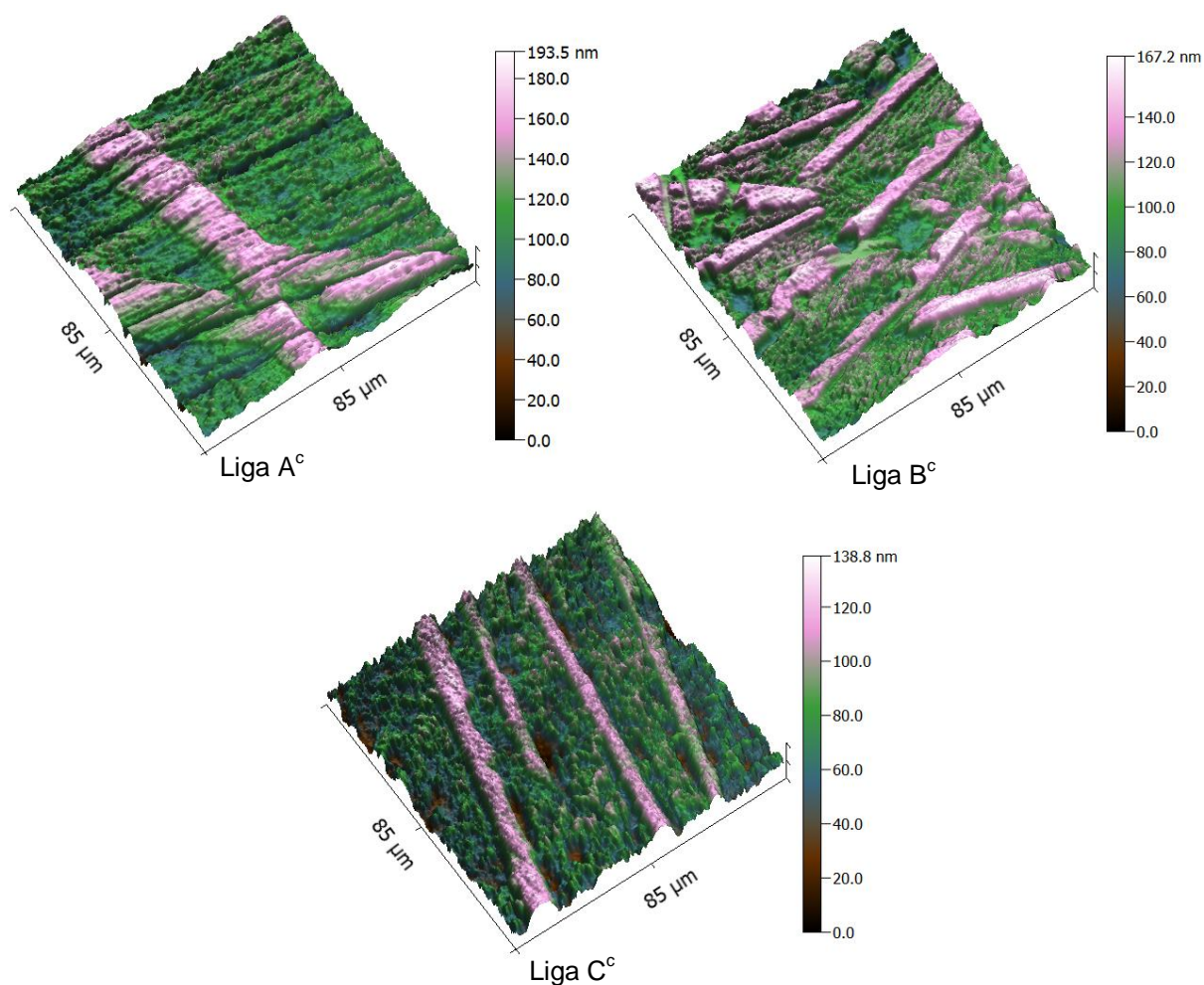


Legenda: (a) - liga A^c; (b) - liga B^c; (c) - liga C^c.
Fonte: O autor, 2017.

3.4 Microscopia de força atômica

Os resultados da microscopia de força atômica das estruturas cristalinas estão apresentados na Figura 3.5. Fica claro que os intermetálicos, por serem mais

Figura 3.5 – Microscopia de força atômica das superfícies das amostras cristalinas após lixamento



Fonte: O autor, 2017.

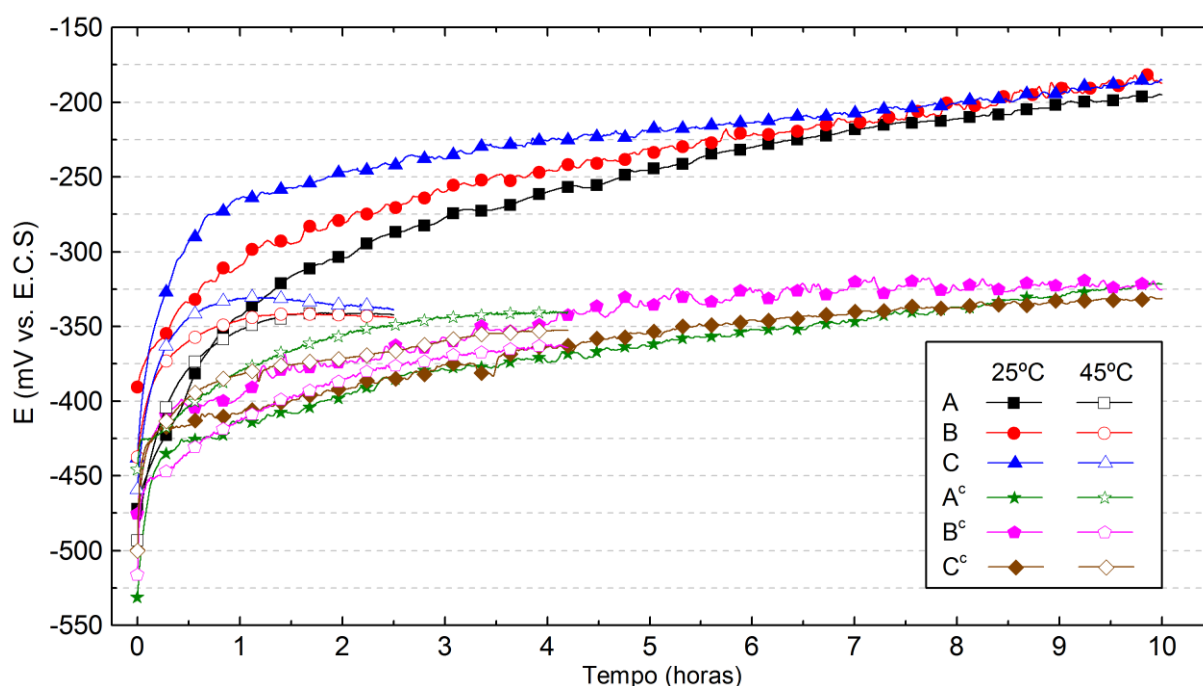
duros, são regiões que se desgastaram menos que a matriz (solução sólida) e, portanto, se sobressaem ao plano da superfície da amostra. Utilizando a escala arbitrária de cores é possível observar que esta diferença está, aproximadamente, entre 60 e 70 nm. Nas microscopias (óptica e de força atômica) da liga A^c observam-se riscos causados na superfície do material durante o lixamento. Nas ligas ternárias, entretanto, é difícil a identificação destes riscos, tanto nas imagens óticas quanto nas imagens de força atômica. Isso é explicado pela presença do boro que torna as ligas B^c e C^c mais duras devido à formação de boretos como o intermetálico NbB, conforme visualizado nos difratogramas da Figura 3.1. Importante mencionar

que esses boretos correspondem a fases intermediarias e de maneira geral existem 4 boretos no sistema Ni-B também como 4 boretos no sistema Nb-B, sendo estes fases estáveis, contudo é possível ainda de serem formados boretos metaestáveis devido a que mesmo no forno a arco não existem condições de resfriamento tão lentas como as necessárias para a formação das fases estáveis.

3.5 Potencial de circuito aberto

As curvas dos potenciais de circuito aberto das ligas cristalinas e amorfas em 25 e 45 °C estão apresentados na Figura 3.6. Considerando os ensaios realizados a 25 °C observa-se uma grande diferença entre os potenciais atingidos pelas amostras cristalinas e amorfas após as 10,0 h de imersão no eletrólito. Enquanto as ligas cristalinas atingiram potenciais próximos a $-325 \text{ mV} \times \text{ECS}$, os metais vítreos

Figura 3.6 – Curvas do potencial de circuito aberto das amostras cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C



Fonte: O autor, 2017.

alcançaram valores em torno de $-185 \text{ mV} \times \text{ECS}$. Estes resultados demonstram a maior reatividade das estruturas cristalinas, que atingem a estabilidade mais rapidamente, alcançando valores inferiores de potencial após 10 h em circuito aberto.

A elevação da temperatura para $45 \text{ }^\circ\text{C}$ causou um aumento considerável na velocidade de estabilização dos filmes passivos. Nas ligas amorfas, o aumento da temperatura reduziu para 2,5 h o tempo necessário para que os valores de potencial apresentaram variações pequenas o suficiente para considerar o sistema estável, e ter-se o potencial de corrosão. Já as ligas cristalinas, demonstraram, em relação ao tempo de circuito aberto, menor sensibilidade ao aumento da temperatura, necessitando de 4,2 h para estabilização do potencial.

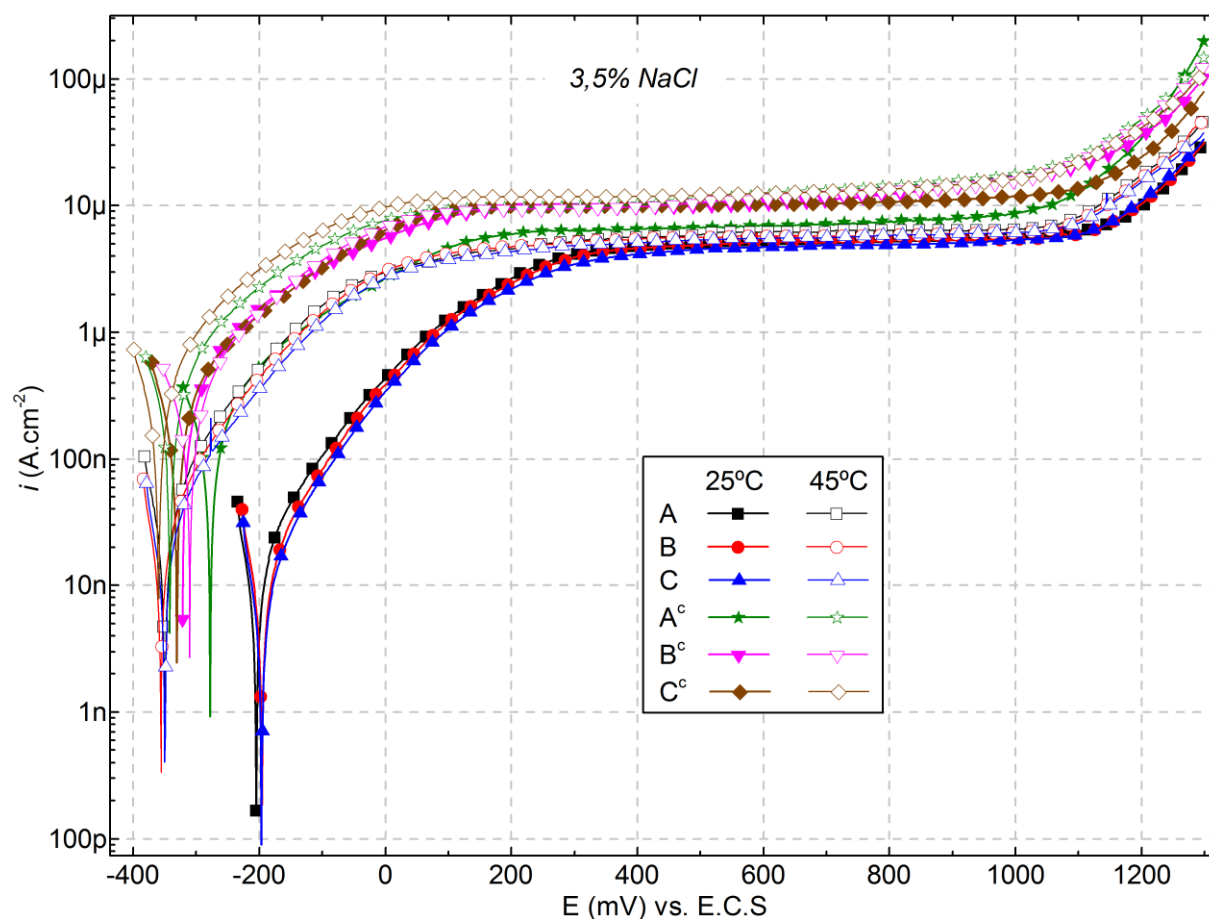
3.6 Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 3.7 estão apresentadas as curvas de polarização a 25 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$ das amostras estudadas. Inicialmente pode-se observar que todas as amostras apresentam uma ampla faixa de potenciais nas quais a densidade de corrente se mantém constante, caracterizando uma região passiva devido ao filme formado. Um comportamento semelhante na polarização de ligas metálicas amorfas foi obtido por Botta *et al.* (2014) e Koga *et al.* (2014) Em concordância com os resultados das curvas de potencial de circuito aberto, a polarização potenciodinâmica das amostras confirma que para uma mesma composição química, a estrutura cristalina apresenta maior reatividade que a amorfa. As ligas cristalinas apresentaram maiores densidades de corrente de corrosão do que as ligas amorfas, quando comparadas em um mesmo valor de potencial.

Em relação ao potencial de corrosão E_{corr} , os metais vítreos apresentaram maiores potenciais de que seus correspondentes cristalinos, quando avaliados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, com o aumento da temperatura, os valores de E_{corr} de ambas as estruturas foram semelhantes. As ligas amorfas ensaiadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentam potenciais de corrosão próximos a $-200 \text{ mV} \times \text{ECS}$, enquanto a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ os potenciais destas ligas se reduzem a valores próximos de $-350 \text{ mV} \times \text{ECS}$. Este comportamento é esperado uma vez que o aumento da temperatura tende a

favorecer a cinética das reações. Além disso, o teor de oxigênio dissolvido se reduz com a temperatura, e assim, tende a reduzir o potencial medido. Como consequência, observa-se que a 45 °C as amostras não cristalinas atingem a região de passivação mais facilmente, em torno de 200 mV × ECS. Já a 25 °C este valor se eleva para 400 mV × ECS nas ligas amorfas. Nas ligas cristalinas, entretanto, este efeito acontece com menor intensidade. Na liga binária A^c é possível identificar, com maior distinção, os ensaios realizados à temperatura de 25 e 45 °C, já nas ligas ternárias, as curvas obtidas em diferentes temperaturas estão bem próximas umas das outras.

Figura 3.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C



Fonte: O autor, 2017.

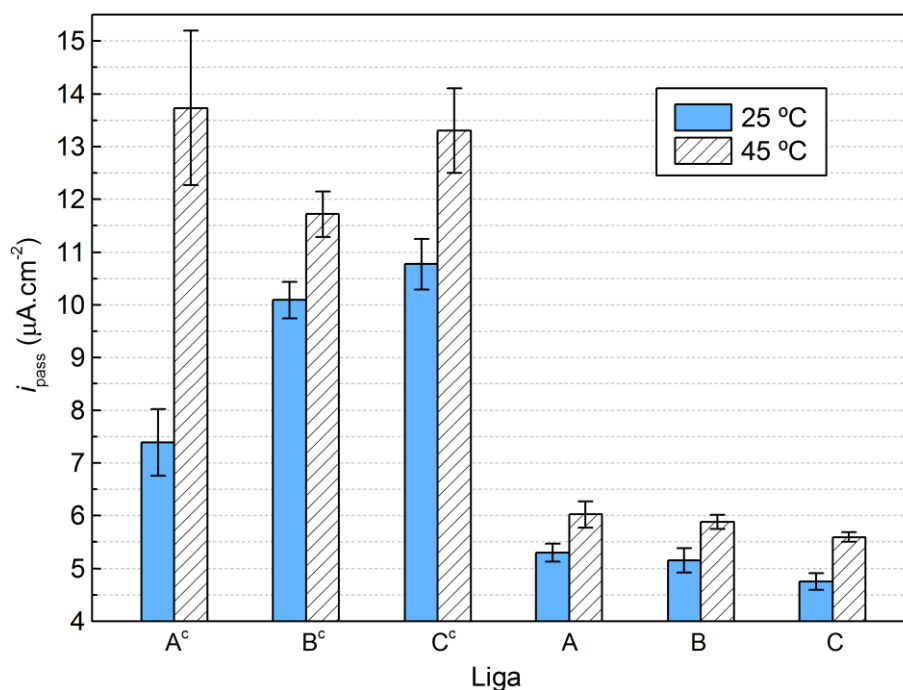
A partir de 1000 mV × ECS observa-se um aumento da corrente em todos os ensaios. Este aumento ocorre um pouco acima do potencial de oxidação da água, que, para um pH igual a 7,0, é de 967 mV × ECS a 25 °C e 961 mV × ECS a 45 °C (LANDOLT, 2007). Considerando que a diferença entre os potenciais (1000 mV e 967 mV × ECS) é devida à energia de ativação necessária na cinética do processo e que o aumento da corrente ocorre, aproximadamente, no mesmo potencial para todas as amostras, a variação da corrente partir de 1000 mV × ECS é provavelmente decorrente da liberação de elétrons na reação de oxidação da água, mostrada na Equação 3.1 (LANDOLT, 2007), e não causada por transpassivação do filme formado ou pites. A análise metalográfica da superfície após a polarização não indica a ocorrência de pites.



Os valores de densidade de corrente de passivação i_{pass} estão apresentados na Figura 3.8 e foram determinados como sendo o valor da corrente em um potencial igual a 700 mV × ECS para as ligas amorfas ensaiadas a 25 °C, e 600 mV × ECS para os demais ensaios. Conforme observado nas curvas de polarização, os valores de i_{pass} das ligas amorfas são consideravelmente menores que os das ligas cristalinas. Além disso, a Figura 3.8 mostra mais claramente que o aumento da temperatura resultou também no aumento da densidade de corrente de passivação para ambas as estruturas, de acordo com resultados disponíveis na literatura (CARDOSO; AMARAL; MARTINI, 2008; FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2011; PARK; AHN; KWONA, 2011). A densidade de corrente de passivação aumenta da liga binária para a ternária, em ambas as temperaturas, na condição amorfa. A 25 °C, a tendência se inverte para a estrutura cristalina. Dentre os metais vítreos, a liga binária (liga A) foi a que apresentou os maiores valores de i_{pass} , tanto em 25 quanto em 45 °C, indicando menor resistência à corrosão desta amostra em relação às ligas amorfas. Já entre as ligas cristalinas ocorreu o oposto a 25 °C, ou seja, a composição sem a presença do boro foi a que apresentou menor valor de corrente de passivação, demonstrando ser mais resistente à corrosão que as ligas B^c e C^c do sistema Ni-Nb-B. Este comportamento pode ser explicado pela análise da

Figura 3.4 onde são mostradas as superfícies das amostras cristalinas após o lixamento. É possível observar que a presença de boro resulta em uma estrutura com maior fração de intermetálicos, tornando a superfície das ligas B^c e C^c mais heterogêneas, com maior quantidade de contornos de grão e, provavelmente, menos resistentes à corrosão que a liga A^c. Por outro lado, a 45 °C, a corrente de passivação da liga Ni₆₂Nb₃₈, com estrutura cristalina, foi maior do que as das ligas cristalinas Ni_{59,24}Nb_{37,76}B_{3,00} e Ni_{58,1}Nb_{38,9}B_{3,0}. Este resultado sugere que, apesar da presença do boro tornar a microestrutura das ligas cristalinas mais heterogêneas, este elemento pode ser importante em aplicações cujas temperaturas de trabalho sejam acima de 25 °C.

Figura 3.8 – Densidade da corrente de passivação das estruturas cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C.
Média de três amostras



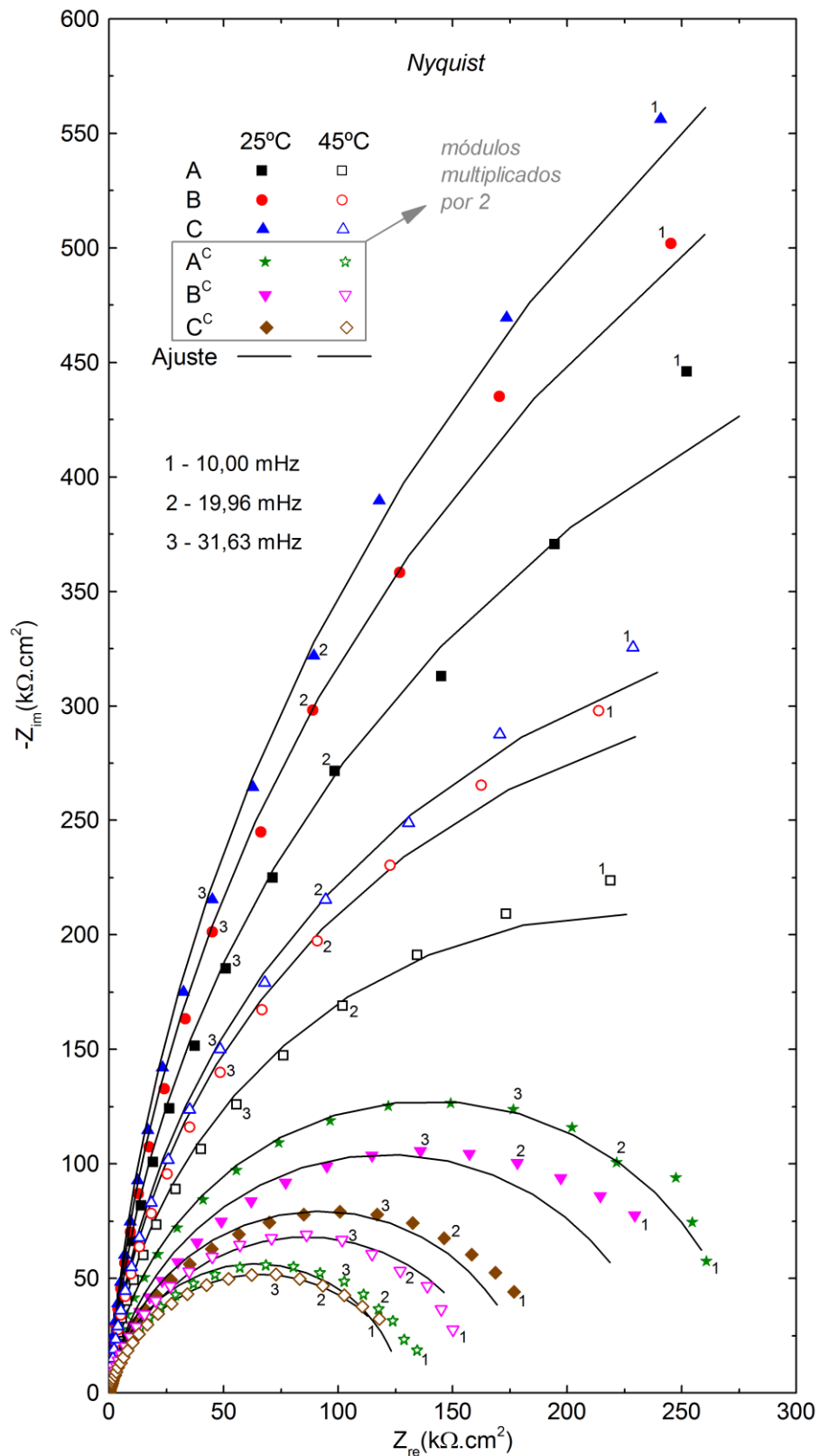
Fonte: O autor, 2017.

3.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica e os resultados gráficos dos ajustes por circuito equivalente estão apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10 por meio dos diagramas de Nyquist e de Bode, respectivamente. A Figura 3.9 contém os diagramas de todas as amostras nas temperaturas de 25 e 45 °C. Nesta representação, os módulos de impedância das ligas cristalinas foram multiplicados por 2 possibilitando melhor visualização das informações. Na Figura 3.10 estão apresentados os resultados das ligas binárias, no estado amorfo e cristalino, a 25 e 45 °C. Os diagramas de Bode dos demais ensaios estão apresentados no Apêndice A por questão de clareza do texto. O formato dos diagramas obtidos fornece informações importantes sobre os fenômenos ocorridos, auxiliando na determinação do circuito equivalente a ser utilizado. No diagrama de Nyquist, por exemplo, processos de difusão sob restrição espacial dentro do filme são normalmente identificados quando se forma uma reta, em altas frequências, cuja inclinação é de aproximadamente 45°. Neste caso, é comum utilizar o elemento de Warburg para representar a impedância difusiva (ABD EL-LATEEF; EL-SAYED; MOHRAN *et al.*, 2015). Nos diagramas Nyquist das amostras ensaiadas nesta dissertação não se identifica a presença de fenômenos de difusão. O que pode ser observado é que todos os diagramas apresentam formatos de semicírculos caracterizando processos predominantemente capacitivos. Este comportamento é esperado em amostras que desenvolvem filmes passivos. No estudo do magnésio em 0,1 M Na₂SO₄ a 25 °C, Baril *et al.* (2007) obtêm, no diagrama de Nyquist, mais de um semicírculo em um mesmo ensaio. Este resultado foi atribuído a dois comportamentos capacitivos distintos, sendo um devido à formação de um filme passivo de MgO, e o outro às regiões onde o filme não se formou, existindo a capacitância de dupla camada. Os diagramas das amostras estudadas nesta dissertação sugerem, portanto, que os filmes passivos formados apresentam características uniformes sobre toda superfície do substrato, uma vez que apenas um semicírculo foi identificado nos diagramas de cada amostra.

Analisando a Figura 3.10, observa-se que todas as amostras apresentam uma larga faixa de frequências nas quais o ângulo de fase se mantém aproximadamente constante, indicando o comportamento do tipo CPE. Além disso, observa-se pelas

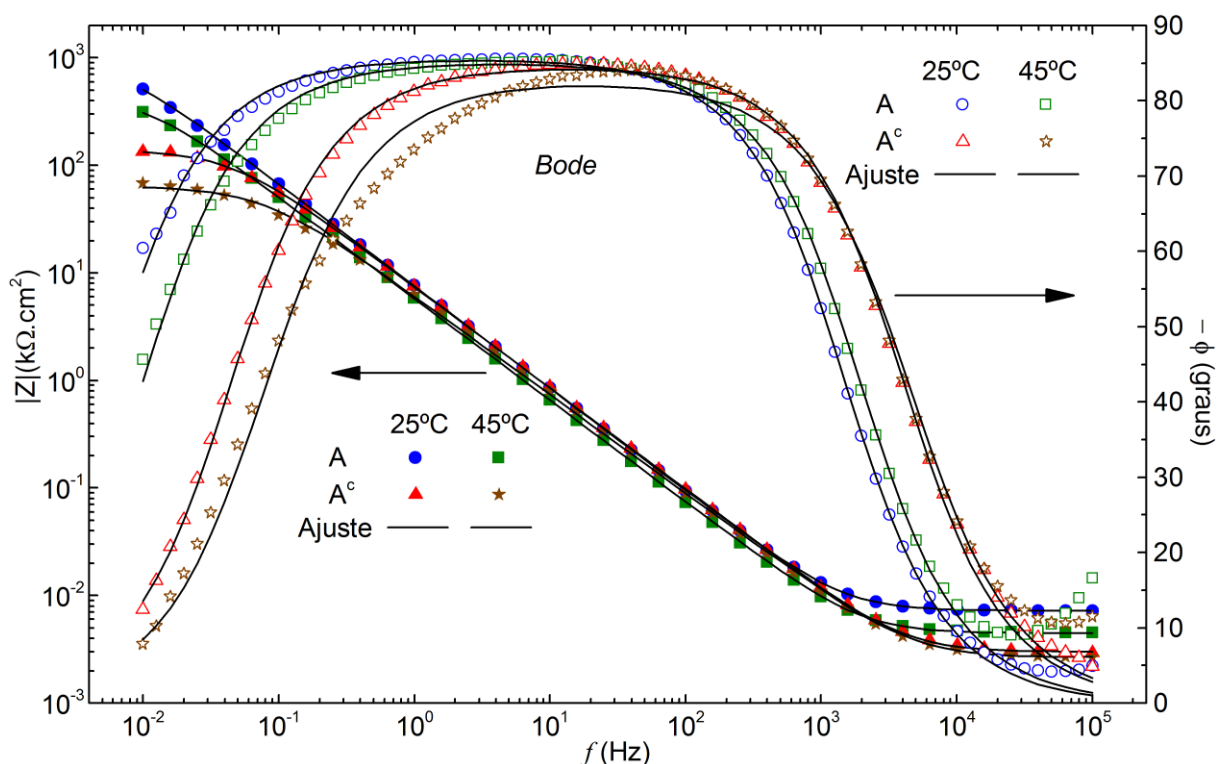
Figura 3.9 – Diagramas de Nyquist e curvas ajustadas por circuito elétrico equivalente das amostras cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C



Fonte: O autor, 2017.

linhas contínuas nos diagramas, que a resposta do circuito foi capaz de ajustar, com boa aproximação, os dados de EIE. No diagrama de Nyquist, uma análise qualitativa da resistência à polarização das amostras pode ser realizada avaliando os raios dos semicírculos formados. As ligas amorfas apresentaram diagramas consideravelmente maiores que as ligas cristalinas, revelando sua maior resistência à corrosão. Além disso, o aumento da temperatura reduz a resistência de polarização das ligas amorfas e cristalinas. Estes resultados estão de acordo com os obtidos nas curvas de polarização potenciodinâmica

Figura 3.10 – Diagramas de Bode e curvas ajustadas por circuito elétrico equivalente das ligas A e A^c a 25 e 45 °C



Fonte: O autor, 2017.

Dentre as ligas amorfas, os diagramas de Nyquist revelam que os valores de R_p apresentam a seguinte ordem decrescente: C, B e A. Este comportamento ocorre em ambas as temperaturas ensaiadas. Dentre as ligas cristalinas, esta ordem se inverte para a temperatura de 25 °C, enquanto que a 45 °C, ela é dada por B^c, C^c e A^c. Os resultados do diagrama de Nyquist e os da Figura 3.8 mostram que, de

maneira geral, quanto menor o valor da densidade de corrente de passivação i_{pass} , maior o valor da resistência à polarização R_p .

Mais informações a respeito do diagrama de Nyquist podem ser obtidas pela análise da Tabela 3.1 que apresenta os valores ajustados dos parâmetros do circuito elétrico equivalente. O comportamento dos valores de R_p correlaciona-se com os das curvas do diagrama de Nyquist discutidas anteriormente. Dentre as ligas amorfas, aquelas com 3 % de boro em suas composições (ligas B e C) apresentaram os maiores valores, tanto a 25 quanto a 45 °C, que indica maior resistência à corrosão. Um efeito semelhante foi obtido por Pang *et al.* (2002a) no estudo da resistência à corrosão das ligas $Fe_{50-x}Cr_{16}Mo_{16}C_{18}B_x$ ($x = 4, 6, 8$ at.%) em ácido clorídrico com concentrações de 1, 6 e 12 molar a 25 °C. As taxas de corrosão foram medidas após 168 h de imersão nos eletrólitos. Verificou-se que, em todas as condições, o aumento do percentual de boro provocou uma redução da taxa de corrosão. Além disso, imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que em 12 M HCl ocorreu corrosão por pite na liga com 4 % de boro, enquanto que as outras, com teores de 6 e 8 % de boro, não mostraram sinais de corrosão localizada.

Tabela 3.1 – Parâmetros ajustados do circuito elétrico equivalente

Temperatura	Liga	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_p ($10^5\Omega.cm^2$)	Q ($\mu s^\alpha.\Omega^{-2}.cm^{-2}$)	α
25 °C	A	6,6±0,8	11±1	23,7±0,9	0,954±0,002
	B	6,5±0,5	13±1	22±1	0,954±0,001
	C	6±1	18±2	20,4±0,5	0,954±0,003
	A ^c	3,4±0,4	1,5±0,2	24,0±0,3	0,937±0,005
	B ^c	3,1±0,2	1,2±0,07	26±2	0,918±0,003
	C ^c	3±1	0,91±0,01	36±4	0,90±0,01
45 °C	A	5±1	4,6±0,3	30±2	0,944±0,002
	B	5±2	6±1	30±1	0,946±0,001
	C	3,90±0,08	6,9±0,5	27,8±0,7	0,946±0,001
	A ^c	4±1	0,65±0,05	28±2	0,90±0,01
	B ^c	2,9±0,5	0,87±0,02	39±2	0,88±0,02
	C ^c	9±1	0,64±0,02	51±5	0,85±0,02

Fonte: O autor, 2017.

Dentre as ligas amorfas contendo boro, B e C, aquela com maior percentual de nióbio (liga C) apresentou maior R_p , sugerindo um aumento da resistência à corrosão devido ao aumento do percentual de nióbio. Este efeito também foi verificado por outros autores no estudo de diferentes ligas amorfas (QIN, *et al.*, 2004; TAM; PANG; SHEK, 2006 e 2007).

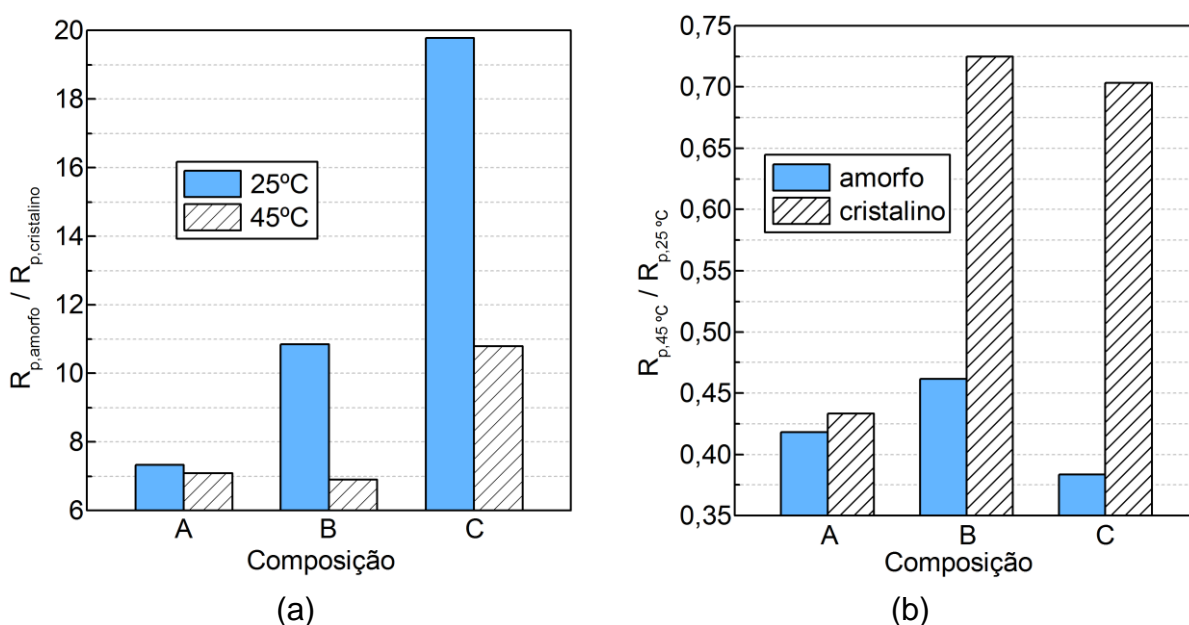
Nas ligas cristalinas ensaiadas a 25 °C, o efeito da adição de boro foi o oposto do ocorrido nas ligas amorfas, ou seja, a presença do boro reduziu a resistência de polarização das amostras cristalinas. Este resultado é coerente com os valores de densidade de corrente de passivação mostrados na Figura 3.8 e, conforme discutido no item 3.6, pode ser explicado pela maior heterogeneidade da superfície da liga cristalina $Ni_{62}Nb_{38}$ em relação às ligas cristalinas do sistema Ni-Nb-B. Já a 45 °C, dentre as amostras cristalinas, a liga B^c foi a que apresentou maior valor de R_p , enquanto as ligas A^c e C^c apresentaram valores próximos, sendo o da primeira, maior que o da segunda. Considerando as ligas cristalinas ternárias, os valores de i_{pass} e de R_p são coerentes e mostram que a liga B^c é mais resistente à corrosão que a liga C^c. Esta inversão em relação aos resultados das estruturas amorfas pode ser explicada pelos arrancamentos na superfície da liga C^c visualizados na Figura 3.4. Tais irregularidades tornaram a amostra mais reativa e menos resistente à corrosão.

Os efeitos relativos causados pelas mudanças de estrutura e da temperatura na resistência de polarização podem ser vistos na Figura 3.11. Nesta figura, estão apresentadas as razões entre os valores de R_p das estruturas amorfas e cristalinas de cada composição ($R_{p,amorfo}/R_{p,cristalino}$), bem como a razão entre as resistências de polarização obtidas a 45 e 25 °C de cada amostra ($R_{p,45°C}/R_{p,25°C}$). É possível estimar de forma quantitativa a superioridade da estrutura amorfa em relação à cristalina para uma mesma composição química. A 25 °C, a liga B apresentou resistência de polarização cerca de 10 vezes maior que sua correspondente cristalina, enquanto para a liga C este valor é de aproximadamente 20 vezes. Esta diferença pode ser explicada pelo maior percentual de nióbio na liga C aumentar a resistência da liga amorfa, e, pelos arrancamentos na superfície da liga C^c reduzirem a resistência da liga cristalina. Para a liga binária, a resistência de polarização foi 7,5 vezes maior no material amorfo do que no cristalino. Esta menor diferença entre as estruturas para a liga $Ni_{62}Nb_{38}$ se deve à maior homogeneidade superficial apresentada pela liga A^c, em relação às outras cristalinas. O aumento da temperatura para 45 °C reduziu a

razão $R_{p,amorpho}/R_{p,cristalino}$ em todas as composições. No entanto, esta redução foi pequena para a composição A quando comparada com as composições B e C.

Em relação à razão $R_{p,45^{\circ}C}/R_{p,25^{\circ}C}$, observa-se que todas são menores que a unidade, mostrando que o aumento da temperatura reduziu a resistência de polarização em todas as amostras. As ligas cristalinas, entretanto, demonstraram menor sensibilidade à variação de temperatura uma vez que os valores foram mais próximos da unidade nestas estruturas do que em suas correspondentes amorfas, principalmente nas ligas ternárias. Nas ligas B^c e C^c, a resistência de polarização a 45 °C foi 72,5 e 70,3 % do valor de R_p a 25 °C respectivamente. Para todas as outras amostras, estes valores foram bem abaixo, sendo de 46,2 % para liga B e 38,3 % para a liga C. Estes resultados mostram que a presença de boro atenuou o efeito deletério causado pelo aumento da temperatura, nas ligas cristalinas.

Figura 3.11 – Efeitos da estrutura e temperatura nos valores da resistência de polarização de cada composição



Legenda: (a) - razão entre os valores de R_p das estruturas amorfas e cristalinas de cada composição nas temperaturas de 25 e 45 °C; (b) - razão entre as resistências de polarização obtidas a 25 e 45 °C de cada amostra.

Fonte: O autor, 2017.

Na tabela 3.1 observa-se que os valores da resistência do eletrólito de todos os ensaios são baixos devido à solução 3,5 % m/v NaCl apresentar boa

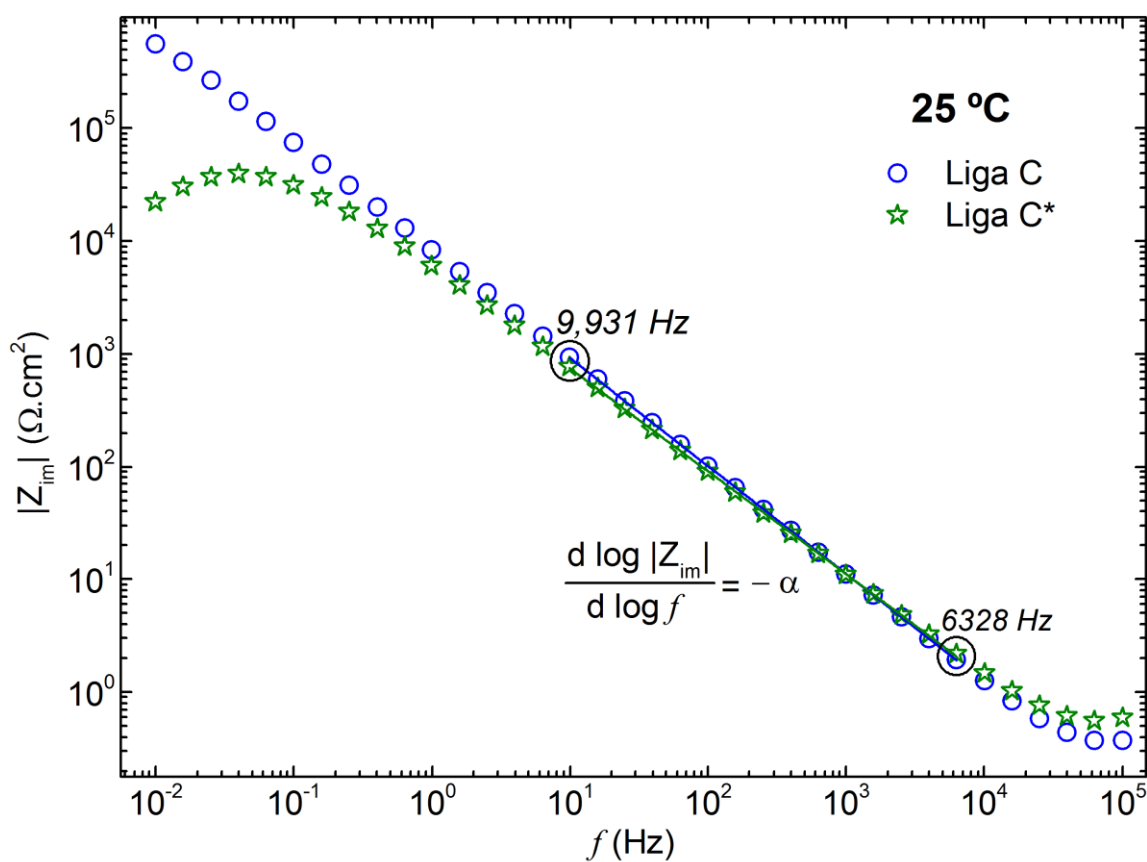
condutividade iônica. De maneira geral, o aumento da temperatura causou pequena redução dos valores de R_e , tornando as soluções mais condutoras. A pequena diferença observada se deve à variação de temperatura, e também às características do método de ajuste dos parâmetros empregado, conforme mostrado por Kappel *et al.* (2016).

Em relação aos parâmetros do CPE, observa-se que os valores de α nas ligas amorfas são sempre menores do que os das ligas cristalinas. Estes resultados mostram que os filmes formados sobre os substratos amorfos apresentam menores variações de propriedades como, por exemplo, a resistividade elétrica, em comparação às estruturas cristalinas. É possível observar também que o aumento da temperatura causou uma redução nos valores de α de ambas as estruturas, resultando na formação de filmes mais heterogêneos. Dentre os metais vítreos, a mudança de composição não resultou em uma grande variação dos valores de α . Já os filmes formados nas ligas cristalinas demonstraram maior sensibilidade à mudança de composição, conforme observado pelos valores de α . A liga A^c, que apresentou uma superfície mais homogênea de acordo com a Figura 3.4, teve os maiores valores de α entre as ligas cristalinas. Na liga C^c, o valor deste parâmetro foi consideravelmente inferior do que na liga B^c. Este resultado poderia ser explicado pela maior heterogeneidade da superfície da liga C^c em relação à B^c, conforme discutido no item 3.3.

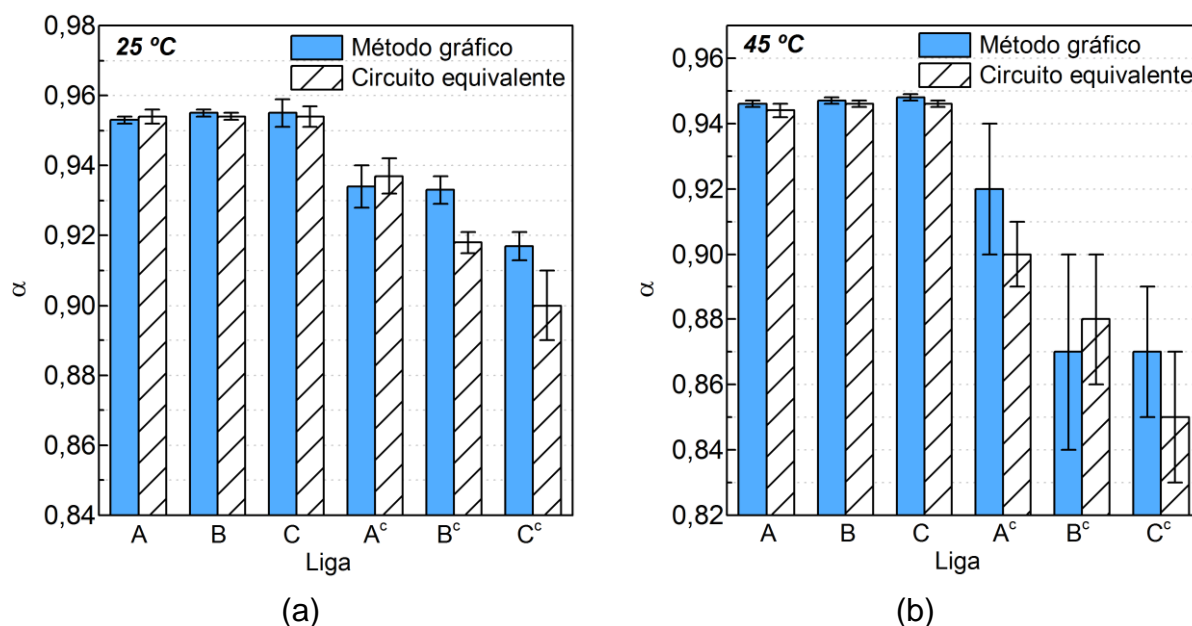
Na Figura 3.12 está representado o módulo da impedância imaginária em função da frequência para as ligas C e C^c ensaiadas a 25 °C. As curvas dos demais experimentos estão apresentadas no Apêndice B. Pode-se observar que a estrutura cristalina apresenta frequência característica f_c em torno de 4×10^{-2} Hz. Já para a liga amorfa, o valor de f_c está abaixo da faixa das frequências utilizadas no ensaio, não podendo ser visualizado na figura. A relação entre $\log |Z_{im}|$ e $\log f$ é linear em uma faixa de valores de frequência acima da frequência característica de cada sistema, possibilitando estimar o coeficiente α pelo método gráfico conforme apresentado por Orazem e Tribollet (2008). A faixa de frequências utilizada no cálculo de α foi a mesma para todos os ensaios, e está definida entre 9,931 e 6328 Hz, conforme observado na Figura 3.12. Os resultados dos ajustes do parâmetro α utilizando o método gráfico são apresentados na Figura 3.13 juntamente com os valores ajustados pelo circuito elétrico equivalente. Dentre as ligas amorfas, os valores ajustados pelos dois métodos estão próximos. Já entre as ligas

crystalinas, a diferença entre os métodos no parâmetro alfa foi bem maior, principalmente para as ligas B^c e C^c. Estes resultados são afetados, provavelmente, pela maior heterogeneidade das superfícies das amostras cristalinas em relação às amorfas, fazendo com que a diferença entre os métodos utilizados aumentasse.

Figura 3.12 – Módulo da componente imaginária em função da frequência das ligas C e C^c a 25 °C



Fonte: O autor, 2017.

Figura 3.13 – Ajuste do parâmetro α por método gráfico e por circuito equivalente

Legenda: (a) - ensaios realizados a 25 °C; (b) - ensaios realizados a 45 °C.
 Fonte: O autor, 2017.

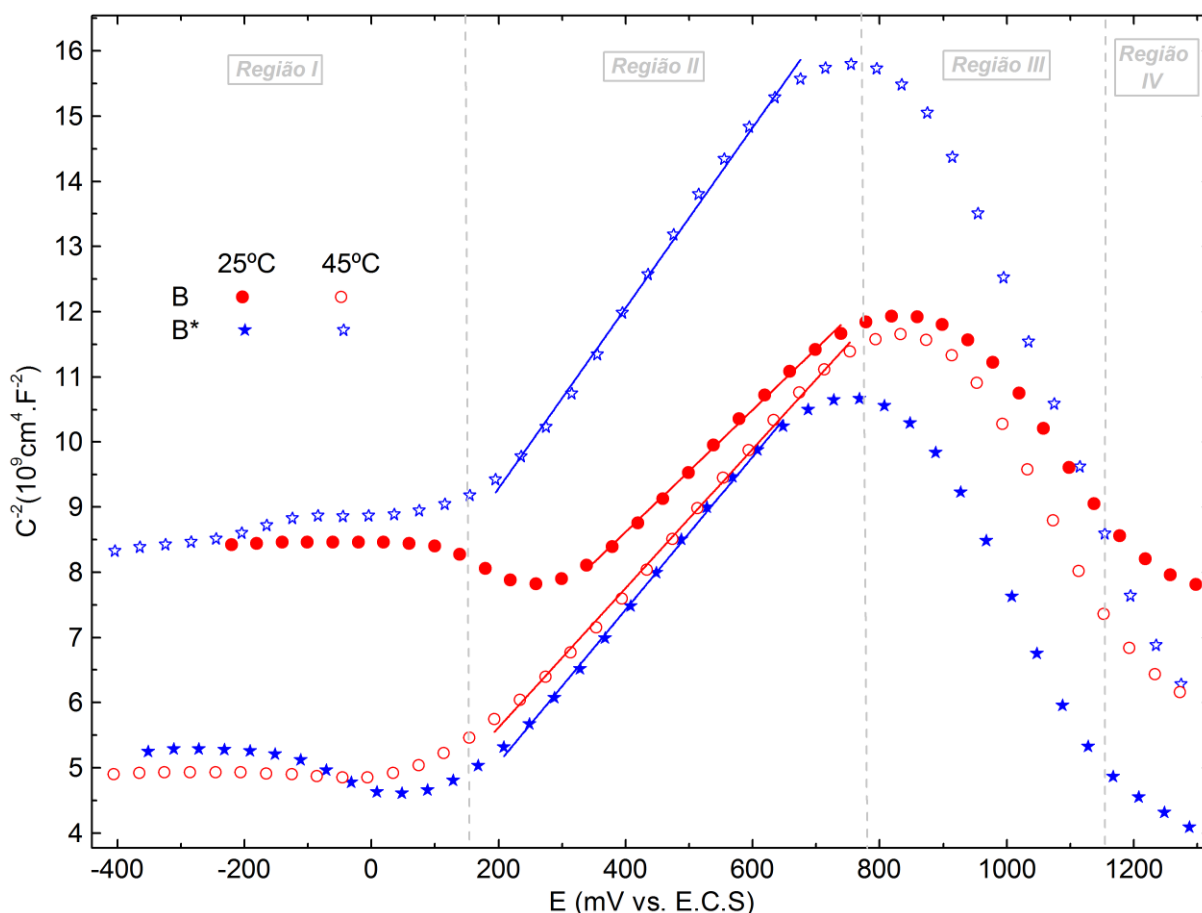
3.8 Análise de Mott-Schottky

Os dados do ensaio de Mott-Schottky das ligas B e B^c a 25 e 45 °C estão apresentados na Figura 3.14. Os resultados dos ensaios das ligas A, A^c, C e C^c, a 25 e 45 °C estão disponíveis no Apêndice C e apresentam comportamento semelhante aos da Figura 3.14. Para facilitar a discussão dos resultados, a análise de Mott-Schottky da Figura 3.14 foi dividida nas regiões I, II, III e IV.

Na região I os potenciais estão abaixo do potencial cuja densidade de corrente atinge o valor de passivação das amostras em cada condição e, portanto, não revelam o comportamento semicondutor dos filmes formados. A região II abrange faixas nas quais a densidade de corrente é constante, se estendendo até potenciais cuja derivada do inverso da capacitância ao quadrado em função do potencial (dC^{-2}/dE) muda de sinal. Observa-se que o valor de dC^{-2}/dE é constante e positivo para uma larga faixa de valores de potencial na região II, demonstrando que os filmes formados têm comportamento de semicondutor do tipo *n*. Para o cálculo da concentração de doadores de carga nesta região, foi utilizada a constante dielétrica do Nb₂O₅. Este óxido tem comportamento semicondutor do tipo *n* (LANDOLT, 2007)

e sua permissividade elétrica relativa, estimada em 45, já foi utilizada para calcular a quantidade de doadores de cargas no filme da liga amorfa $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ formado em 11,5 M HNO_3 a 25 °C (JAYARAJ *et al.*, 2015). Segundo Macdonald (2011), o comportamento de semicondutor do tipo n se deve a vacâncias de oxigênio, e/ou a átomos intersticiais de Nb, no caso de um filme composto por Nb_2O_5 .

Figura 3.14 – Análise de Mott-Schottky das ligas B e B^c a 25 e 45 °C



Fonte: O autor, 2017.

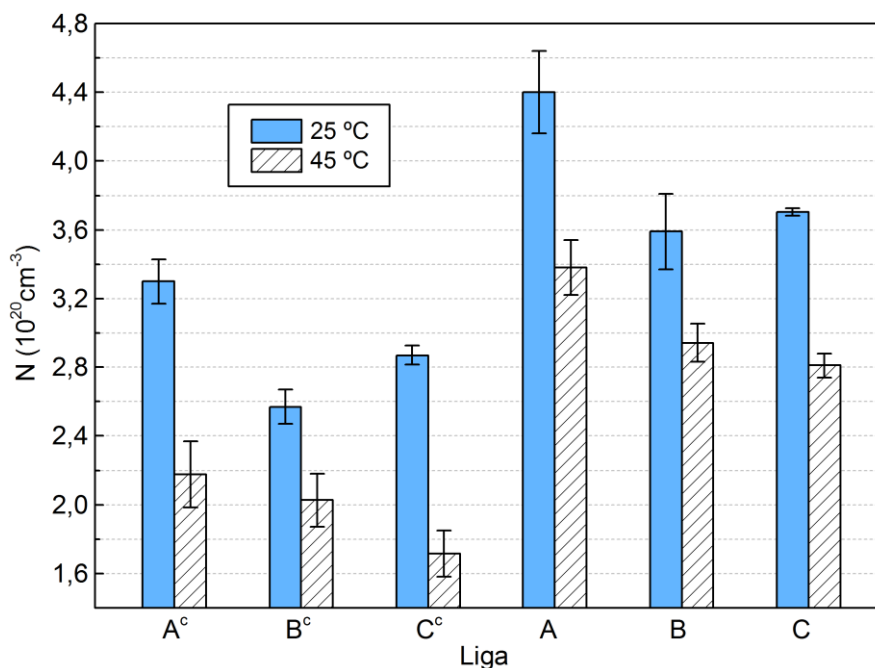
Na região III, a mudança de inclinação da curva de positiva para negativa sugere que o filme passa a se comportar como semicondutor do tipo p . Entretanto, mais investigações são necessárias para identificar o motivo desta mudança, porém, duas hipóteses foram propostas, baseadas em filmes constituídos por outros óxidos que apresentaram comportamento semelhante. A primeira hipótese é que o filme formado seria constituído por mais um óxido, além do Nb_2O_5 , como, por exemplo, o

NiO, que é um semicondutor do tipo *p* (LANDOLT, 2007). Desta forma, o óxido de nióbio seria responsável pelo comportamento das curvas na região III. Analogamente, os filmes passivos dos aços inoxidáveis apresentam inclinações positivas e negativas, nos ensaios de Mott-Schottky (HAKIKI *et al.*, 1995; TAVEIRA *et al.*, 2010). A inclinação positiva, nos aços inoxidáveis, foi atribuída à região do filme constituído por Fe₂O₃, enquanto a negativa representa o Cr₂O₃ que também compõe o filme desta liga (HAKIKI *et al.*, 1995; TAVEIRA *et al.*, 2010). A segunda hipótese é que, ao atingir potenciais mais altos, o nióbio mudou seu estado de oxidação, passando a se comportar como um filme semicondutor do tipo *p*. Fattah-Alhosseini e Vafaeian (2015) utilizaram a técnica de Mott-Schottky para estudar o filme passivo do aço inoxidável ferrítico AISI 430 em 0,1 M HNO₃ a 25 °C. Eles verificaram que em altos potenciais, ocorre variação no comportamento do filme sendo correlacionada à mudança do estado de oxidação do Cr³⁺ para Cr⁶⁺, que é um fenômeno de transpassivação.

A região IV da Figura 3.14 também é caracterizada por mudança nas inclinações das curvas dos diferentes ensaios. Entretanto, essas variações ocorrem, provavelmente, devido ao início da reação de oxidação da água conforme mostrado na Equação 3.1, e não está relacionada ao comportamento dos filmes. Devido à incerteza sobre os processos ocorridos na região III, decidiu-se calcular a concentração de doadores de carga somente na região II da Figura 3.13.

Na Figura 3.15 estão apresentados os valores da concentração de doadores de carga das ligas cristalinas e amorfas ensaiadas a 25 e 45 °C. Os valores obtidos são da ordem de 10²⁰ cm⁻³. Valores de mesma ordem de grandeza também foram obtidos na literatura para a liga Ni₆₀Nb₄₀, ensaiada em 11,5 M HNO₃ a 25 °C (JAYARAJ *et al.*, 2015).

Figura 3.15 – Concentração de doadores de cargas nos filmes passivos das ligas cristalinas e amorfas a 25 e 45 °C



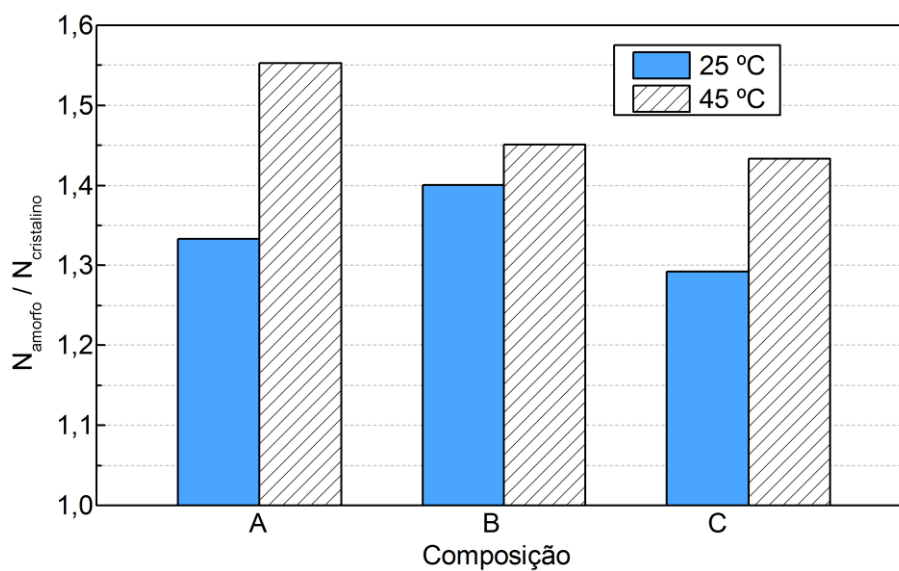
Fonte: O autor, 2017.

É possível observar que as ligas cristalinas apresentaram menor concentração de doadores de carga que suas correspondentes amorfas, quando avaliadas em uma mesma temperatura. Uma análise detalhada Figura 3.6, onde está apresentado o potencial de circuito aberto de cada amostra a 25 e 45 °C pode explicar tal resultado. Observa-se que ao final das 10 h nas quais as amostras ensaiadas a 25 °C permaneceram em circuito aberto, a taxa de variação do potencial é menor para as ligas cristalinas do que para as ligas amorfas. Isto sugere uma melhor formação dos filmes nas estruturas cristalinas em relação aos metais vítreos neste intervalo de tempo. Nos ensaios realizados a 45 °C, o maior tempo em circuito aberto das ligas cristalinas pode ter favorecido a rearranjo de defeitos, formando um filme com menor concentração de doadores de carga nesta estrutura do que nas ligas amorfas.

A diferença na concentração de doadores de cargas entre as ligas amorfas e cristalinas não é tão significativa quanto a variação de valores de R_p destas estruturas. Este aspecto pode ser melhor compreendido pela comparação da Figura 3.11 (a) e da Figura 3.16, cuja razão da concentração de doadores de carga entre a

liga amorfa e cristalina para uma mesma composição química ($N_{\text{amorfo}}/N_{\text{cristalino}}$) é apresentada.

Figura 3.16 – Efeito da estrutura na concentração de doadores de carga dos filmes passivos



Fonte: O autor, 2017.

As resistências de polarização das ligas amorfas foram de 7 a 20 vezes maiores que de suas correspondentes ligas cristalinas. Já as concentrações de doadores de cargas nos filmes dos substratos amorfos foram de, apenas, 1,3 a 1,6 vezes maiores que nos filmes das ligas cristalinas. Estes resultados mostram que a maior resistência à corrosão apresentada pelas ligas amorfas estudadas não se deve, principalmente, pelas propriedades da natureza semicondutora dos filmes, especialmente na faixa de potencial onde é possível estimar a densidade de portadores de carga.

Analisando a Figura 3.15, pode-se afirmar, também, que o aumento da temperatura resultou na formação de filmes com menor concentração de doadores de carga.

CONCLUSÕES

- Ligas metálicas com composições nominais $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, $\text{Ni}_{59,24}\text{Nb}_{37,76}\text{B}_{3,00}$ e $\text{Ni}_{58,1}\text{Nb}_{38,9}\text{B}_{3,0}$ produzidas com estrutura amorfa e cristalina por meio das técnicas de *arc-melting* e *melt-spinning* foram estudadas em corrosão eletroquímica. As ligas foram analisadas por difração de raios-X, cujos resultados mostraram a formação de picos difusos nas ligas amorfas, característicos dos metais vítreos, e picos bem definidos nas amostras cristalinas, revelando uma estrutura não amorfa. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização das fitas amorfas foram calculadas por calorimetria diferencial de varredura. Observou-se que a presença de boro favoreceu a formação da estrutura amorfa aumentando a região de líquido super-resfriado e assim a estabilidade da fase amorfa nas ligas ternárias. Além disso, todas as composições apresentaram processo de cristalização em mais de uma etapa, com dois picos de cristalização.
- Imagens de microscopia ótica e força atômica revelaram a formação de fases, provavelmente intermetálicos, com formatos de agulhas nas ligas cristalinas. As composições ternárias apresentaram estruturas mais heterogêneas, com maior densidade de intermetálicos que a composição binária.
- Utilizando técnicas eletroquímicas foi possível demonstrar a superioridade das ligas amorfas em relação às cristalinas para uma mesma composição química. Por meio das curvas de polarização foi possível demonstrar que os metais vítreos apresentaram densidade de corrente de passivação bem inferior que os correspondentes cristalinos. Além disso, os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica ajustados por circuito elétrico equivalente mostraram que a resistência de polarização da liga amorfa foi de até 20 vezes a da cristalina para uma mesma composição química. O aumento da temperatura, de 25 para 45 °C, reduziu a resistência à corrosão de todas ligas estudadas, principalmente das amorfas, que apresentou maior sensibilidade ao efeito térmico do que as cristalinas. Esta alta temperatura, entretanto, é baixa para promover alteração estrutural das ligas amorfas.

- Para os metais vítreos, a presença de boro nas ligas ternárias aumentou a resistência de polarização e reduziu a densidade de corrente de passivação, tanto a 25 °C quanto a 45 °C em relação à liga binária sem este elemento. Dentre as ligas amorfas ternárias, o maior percentual de nióbio também melhorou as propriedades de resistência à corrosão das amostras nas duas temperaturas utilizadas.
- Nas ligas cristalinas, as curvas de polarização e os dados de impedância eletroquímica revelaram a maior resistência à corrosão da liga binária em relação às composições ternárias, quando ensaiadas a 25 °C. Entretanto, o aumento da temperatura para 45 °C alterou este comportamento, sugerindo que a presença de boro melhore a resistência das ligas cristalinas em relação ao efeito térmico.
- Os dados de Mott-Schottky mostraram que para uma larga faixa de potenciais que os filmes passivos de todas as ligas se comportaram como semicondutores do tipo *n*. Além disso, em potenciais mais elevados, acontece uma mudança na natureza dos doadores de cargas, fazendo com que o filme se comporte como um semicondutor do tipo *p*. Utilizando a equação de Mott-Schottky, foi possível estimar a concentração de doadores de carga majoritários dos filmes passivos na região onde se comportaram como semicondutores do tipo *n*. Nos substratos amorfos, os filmes formados apresentaram quantidade de defeitos um pouco maior que nas ligas cristalinas. Além disso, o aumento da temperatura reduziu a quantidade de doadores de cargas em todas as amostras.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para investigações futuras, indica-se a utilização da técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, conhecida pela sigla em inglês XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) para melhor compreender a estrutura do filme passivo estudado. Por meio desta técnica, talvez seja possível identificar o motivo pelo qual houve mudança de inclinação na curva de Mott-Schottky.

Outra frente futura de pesquisa seria utilizar para as ligas aqui estudadas outros eletrólitos, em especial, ácidos e básicos.

Por fim, seria interessante realizar o estudo de cristalização parcial e sua caracterização eletroquímica para entender a influência dos nanocristais na matriz amorfa.

REFERÊNCIAS

ABD EL-LATEEF, H. M.; EL-SAYED, A.; MOHRAN, H. S. Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5 % NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies. *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, v. 25, p. 2807–2816, 2015.

ALFA AESAR, Metals & Materials, Pure elements. Disponível em: <https://www.alfa.com/pt/pure-elements/>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ALIAGA, L. C. R.; SCHIMIDT, C. S.; LIMA, L. V.; DOMINGUES, G. M. B.; BASTOS, I. N. Estudo da formação de fase amorfa nas ligas ternárias $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ e $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ por Dinâmica Molecular. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. *22º Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais*. Natal, 2016.

BAKARE, M. S.; VOISEY, K. T.; CHOKETHAWAI, K.; MCCARTNEY, D. G. Corrosion behaviour of crystalline and amorphous forms of the glass forming alloy $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 527, p. 210-218, 2012.

BARIL, G.; GALICIA, G.; DESLOUIS, C.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. An impedance investigation of the mechanism of pure magnesium corrosion in sodium sulfate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, p. 108-113, 2007.

BENAVIDES FILHO, M. A. *Avaliação da tendência à formação de fase vítrea nas ligas a base de alumínio do sistema Al-Y-Fe*. 2009. 51 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

BOER, F. R. *Cohesion in metals: transition metal alloys*. 2nd ed. Elsevier Science Publishers B. V, 1988.

BOTTA, W. J.; BERGER, J. E.; KIMINAMI, C. S.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P.; BOLFARINI, C. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 586, p. S105–S110, 2014.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARDOSO, M. V.; AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A. Temperature effect in the corrosion resistance of Ni–Fe–Cr alloy in chloride medium. *Corrosion Science*, v. 50, p. 2429–2436, 2008.

CHEN, H.; DU, Y. Refinement of the thermodynamic modelling of the Nb-Ni system. In: VILLARS, P.; OKAMOTO, H.; CENZUAL, K. *ASM Alloy Phase Diagrams Database*. Disponível em: <<http://www.asminternational.org>>, ASM International, Materials Park, OH, 2016. Acesso em: 10 nov. 2016.

CHIEHA, T. C.; CHUA, J.; LIUB, C. T.; WUA, 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, 2003.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; SOLTANI, F.; SHIRSALIMI, F.; EZADI, B.; ATTARZADEH, N. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM). *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1662–1669, 2011.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott-Schottky analysis and EIS measurements. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 639, p. 301–307, 2015.

GAMRY INSTRUMENTS INCORPORATED. Echem Analyst. Versão 6.11. Warminster: 2012.

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.

GUO, S. F.; ZHANG, H. J.; LIU, Z.; CHEN, W.; XIE, S. F. Corrosion resistances of amorphous and crystalline Zr-based alloys in simulated seawater. *Electrochemistry Communications*, v. 24, p. 39-42, 2012.

HABAZAKI, H.; SATO, T.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. Preparation of corrosion-resistant amorphous Ni–Cr–P–B bulk alloys containing molybdenum and tantalum. *Materials Science Engineering A*, v 304-306, p. 696-700, 2001.

HABAZAKI, H.; UKAI, H.; IZUMIYA, K.; HASHIMOTO, K. Corrosion behavior of amorphous Ni–Cr–Nb–P–B bulk alloys in 6 M HCl solution. *Materials Science Engineering A*, v. 318, p. 77–86, 2001.

HAINES, PP. P. J.; READING, M.; WILBURN, F. W. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In: BROWN, M. E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*. 1st ed. Elsevier, 1998. v. 1, chap. 5, p. 279-361.

HAKIKI, N. B.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. *Corrosion Science*, v. 37, p. 1809-1822, 1995.

HEUSLER, K. E.; HUERTA, D. Kinetics and mechanisms of the anodic dissolution of metallic glasses. *Journal of Electrochemical Society*, v. 136, p. 65-71, 1989.

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.

ICHITSUBO, T.; MATSUBARA, E.; SAIDA, J.; CHEN, H. Local structure and glass transition in Zr-based binary amorphous alloys. *Materials Transactions*, v. 46, p. 2282-2286, 2005.

ICSD, Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_why_use.html>. Acesso em: 20 jan. 2017.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent progress in bulk glassy alloys. *Materials Transactions*, v. 43, p. 1892-1906, 2002.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions*, v. 38, p. 179-183, 1997.

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.

KAPPEL, M. A. A.; FABRI, R.; DOMINGOS, R. P.; BASTOS, I. N. Novel electrochemical impedance simulation design via stochastic algorithms for fitting equivalent circuits. *Measurement*, v. 94, p. 344-354, 2016.

KAWASHIMA, A.; HABAZAKI, H.; HASHIMOTO, K. Highly corrosion-resistant Ni-based bulk amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 304-306, p. 753-757, 2001.

KHANOLKAR, G. R.; RAULS, M. B.; KELLY, J. P.; GRAEVE, O. A.; HODGE, A. M.; ELIASSON, V. Shock wave response of iron-based *in situ* metallic glass matrix composites. *Scientific Reports* 6, 22568, 2016.

KIMINAMI, C. S.; SOUZA, C. A. C.; BONAVINA, L. F.; LIMA, L. R. P. A.; SURINACH, S.; BARÓ, M. D.; 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, p. 2651-2657, 2010.

KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified Au-Si alloys. *Nature*, v. 187, p. 869-870, 1960.

KOGA, G. Y.; NOGUEIRA, R. P.; ROCHE, V.; YAVARI, A. R.; MELLE, A. K.; GALLEGÓ, J.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J. Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 254, p. 238-243, 2014.

LANDOLT, D. *Corrosion and surface chemistry of metals*. New York: Taylor and Francis Group, 2007.

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.

MACDONALD, D. D. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1761–1772, 2011.

MARQUES, P. W. B.; CHAVES, J. M.; SILVA, P. S.; FLORÊNCIO, O.; MORENO-GOBBI, A.; ALIAGA, L. C. R.; BOTTA, W. J. Mechanical spectroscopy study on the $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$ amorphous matrix alloy at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 621, p. 319-323, 2015.

MATHUR, S.; VYAS, R.; SACHDEV, K.; SHARMA, S.K. XPS characterization of corrosion films formed on the crystalline, amorphous and nanocrystalline states of the alloy $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, p. 1632-1635, 2011.

MATIAS, T. B.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P.; ASATO G. H.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; JORGE JR., A M. Mg-Zn-Ca amorphous alloys for application as temporary implant: Effect of Zn content on the mechanical and corrosion properties. *Materials and Design*, v. 110, p. 188–195, 2016.

MATSUBARA, E.; ICHITSUBOA, T.; ITOH, K.; FUKUNAGA, T.; SAIDA, J.; NISHIYAMA, N.; KATO, H.; INOUE, A. Heating rate dependence of T_g and T_x in Zr-based BMGs with characteristic structures. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, p. 8-13, 2009.

MINGGE, W.; CONGDA, L.; TAO, H.; GUOHAI, C.; DONGHUI, W. Chromium interlayer amorphous carbon film for 304 stainless steel bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell. *Surface & Coatings Technology*, v. 307, p. 374–381, 2016.

ORAZEM M.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*, Hoboken: John Wiley, 2008.

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, 2002a.

_____. Formation of bulk glassy Ni–(Co–)Nb–Ti–Zr alloys with high corrosion resistance. *Materials Transactions*, v. 43, p. 1771–1773. 2002b.

PANG, S. J.; SHEK, C. H.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. Corrosion behavior of glassy $\text{Ni}_{55}\text{Co}_5\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$ alloy in 1 N HCl solution studied by potentiostatic polarization and XPS. *Corrosion Science*, v. 48, p. 625–633, 2006.

PARK, K.; AHN, S.; KWONA, H. Effects of solution temperature on the kinetic nature of passive film on Ni. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1662–1669, 2011.

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.

QIN, C. L.; ZHANG, W.; NAKATA, H.; KIMURA, H. M.; ASAMI, K.; INOUE, A. Effect of tantalum on corrosion resistance of Ni–Nb(–Ta)–Ti–Zr glassy alloys at high temperature. *Materials Transactions*, v. 46, p. 858–862, 2005.

RICHARDSON, J. A. Shreir's Corrosion. In: ALVES, H.; HEUBNER, U. *3.0 – Aqueous Corrosion of Nickel and its Alloys*. 4^a Ed. Elsevier Science, 2010, v. 3, p. 1879-1915.

SCHROEDER, V.; GILBERT, 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. 1481-1458, 1998.

SCHUH, C. A.; HUFNAGEL, T. C.; RAMAMURTY, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, v. 55, p. 4067-4109, 2007.

SOBOLEV, A. S.; KUZMA, Y. B.; FEDOROV, T. F. System niobium-nickel-boron. In: VILLARS, P.; OKAMOTO, H.; CENZUAL, K. *ASM Alloy Phase Diagrams Database*. Disponível em: <<http://www.asminternational.org>>, ASM International, Materials Park, OH, 2016. Acesso em: 10 nov. 2016.

SURYANARAYAMA, C.; INOUE, A. *Bulk metallic glasses*. New York: Taylor & Francis, 2011.

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.

_____. 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.

TAVEIRA, L. V.; MONTEMOR, M. F.; DA CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M. G.; DICK, L. F. P. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2813–2818, 2010.

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, 2007a.

_____. Preparation and corrosion behaviour of amorphous Ni-based alloy coatings. *Materials Science and Engineering*, v. 449-451, p. 277-280, 2007b.

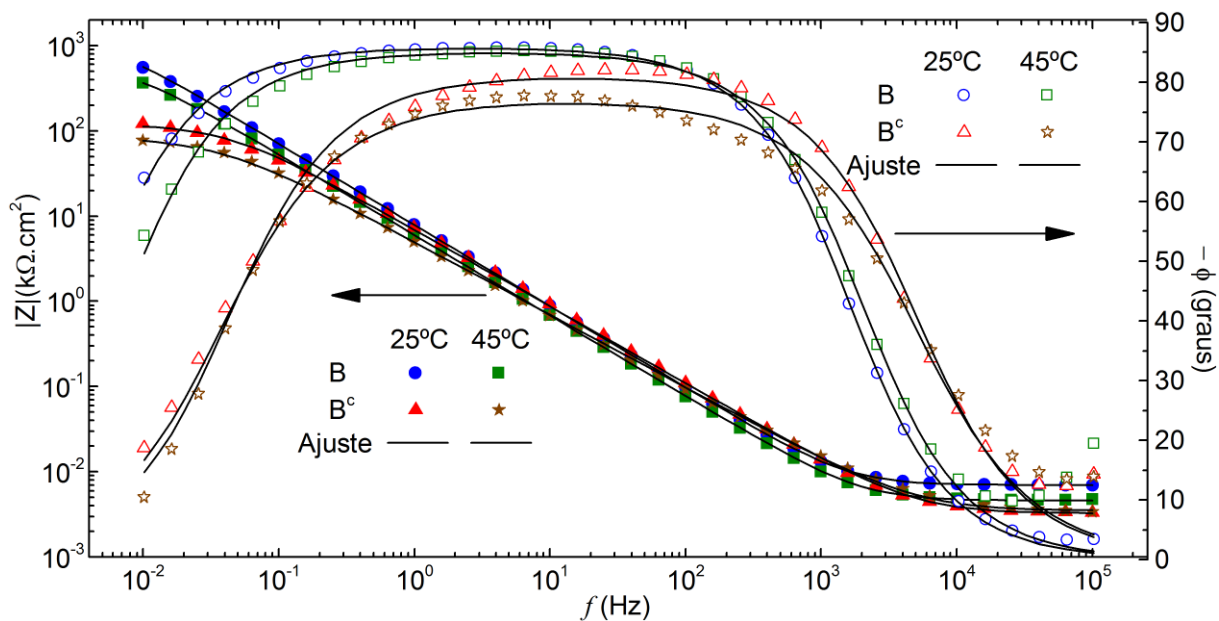
WANG, Z. M.; ZHANG, J.; WANG, J. Q. Pit growth in a Ni-Nb metallic glass compared with its crystalline counterpart. *Intermetallics*, v. 18, p. 2077-2082, 2010.

WOLF, W.; ALIAGA, L. C. R.; TRAVESSA, D. N.; AFONSO, C. R. M.; BOLFARINI C.; KIMINAMI C. S.; BOTTA, W. J. Enhancement of mechanical properties of aluminum and 2124 aluminum alloy by the addition of quasicrystalline phases. *Materials Research*, v. 20, p. 1516-1521, 2016.

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, 2004.

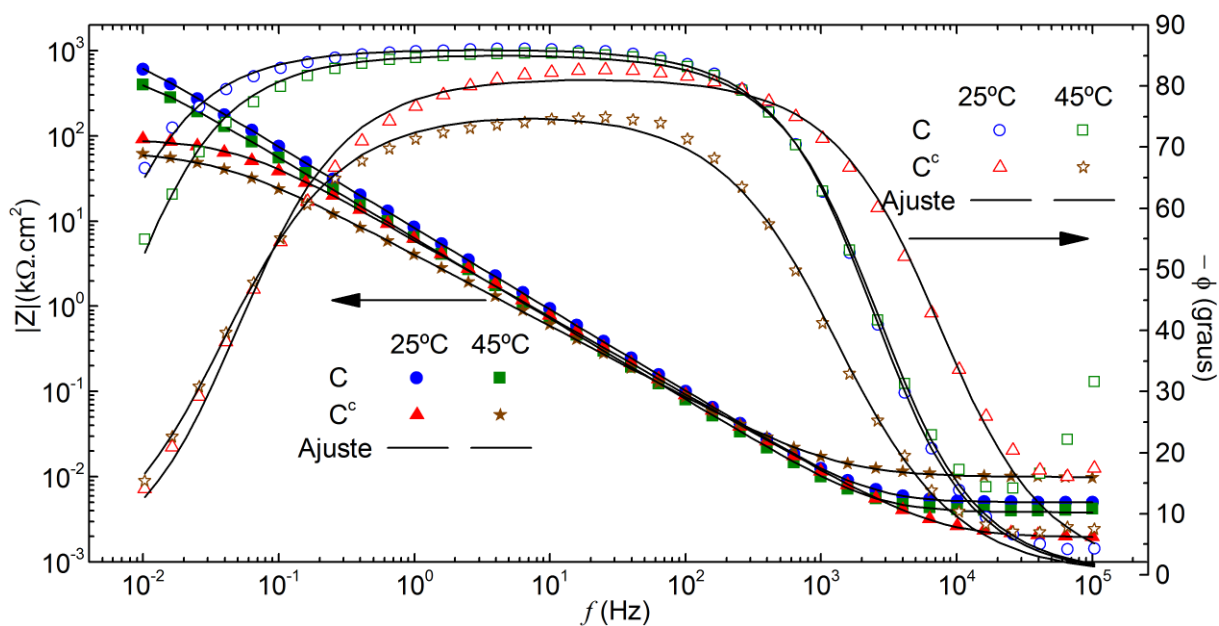
APÊNDICE A – Diagramas de bode e curvas ajustadas por circuito elétrico

Figura A.1 – Diagramas de Bode e curvas ajustadas por circuito elétrico equivalente das ligas B e B^c a 25 e 45 °C



Fonte: O autor, 2017.

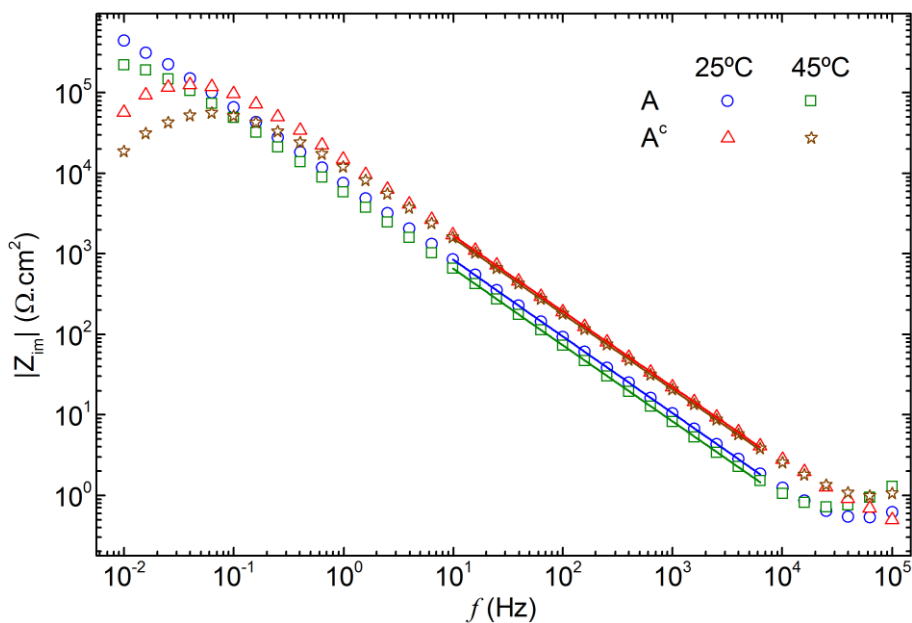
Figura A.2 – Diagramas de Bode e curvas ajustadas por circuito elétrico equivalente das ligas C e C^c a 25 e 45 °C



Fonte: O autor, 2017.

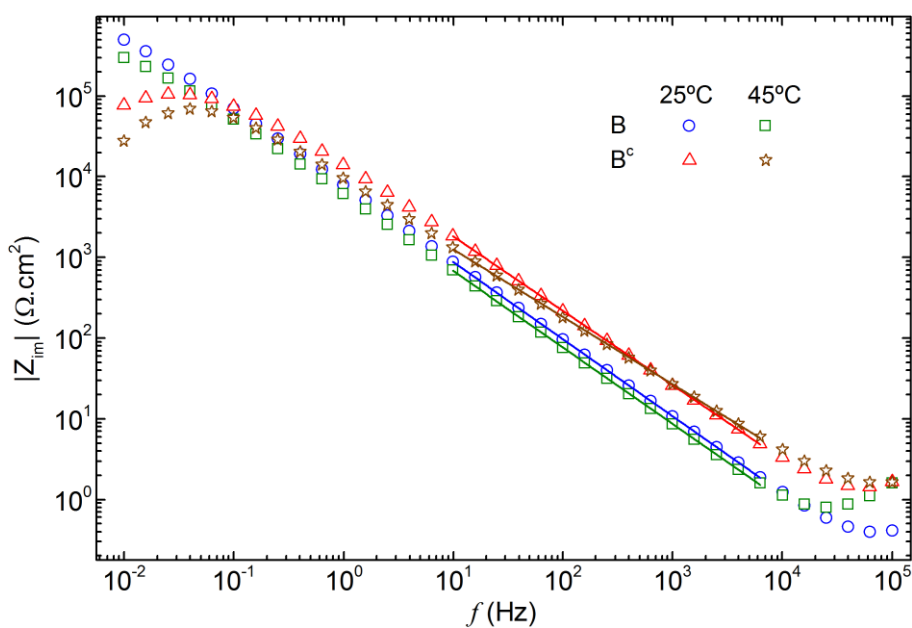
APÊNDICE B – Módulo da impedância imaginária em função da frequência

Figura B.1 – Módulo da impedância imaginária em função da frequência das ligas A e A^c a 25 e 45 °C



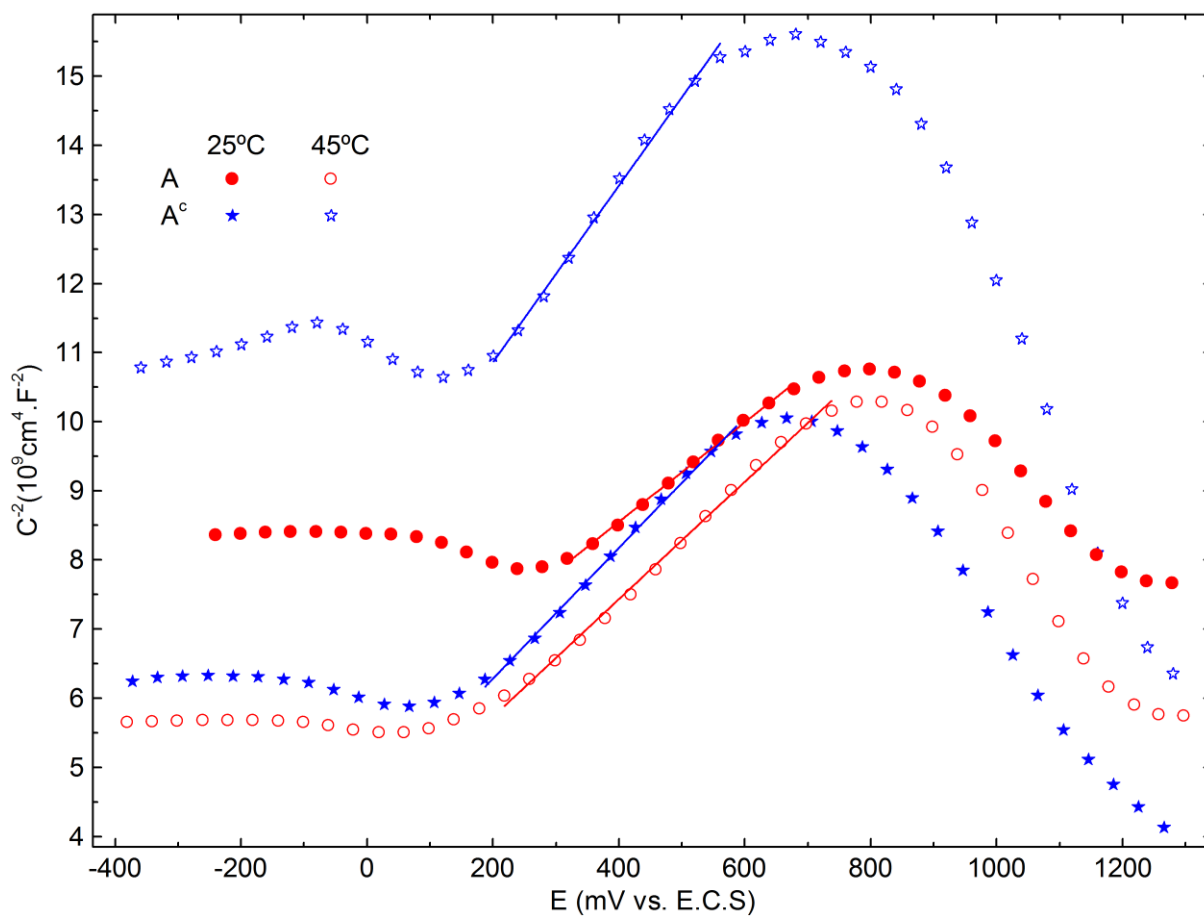
Fonte: O autor, 2017.

Figura B.2 – Módulo da impedância imaginária em função da frequência das ligas B e B^c a 25 e 45 °C

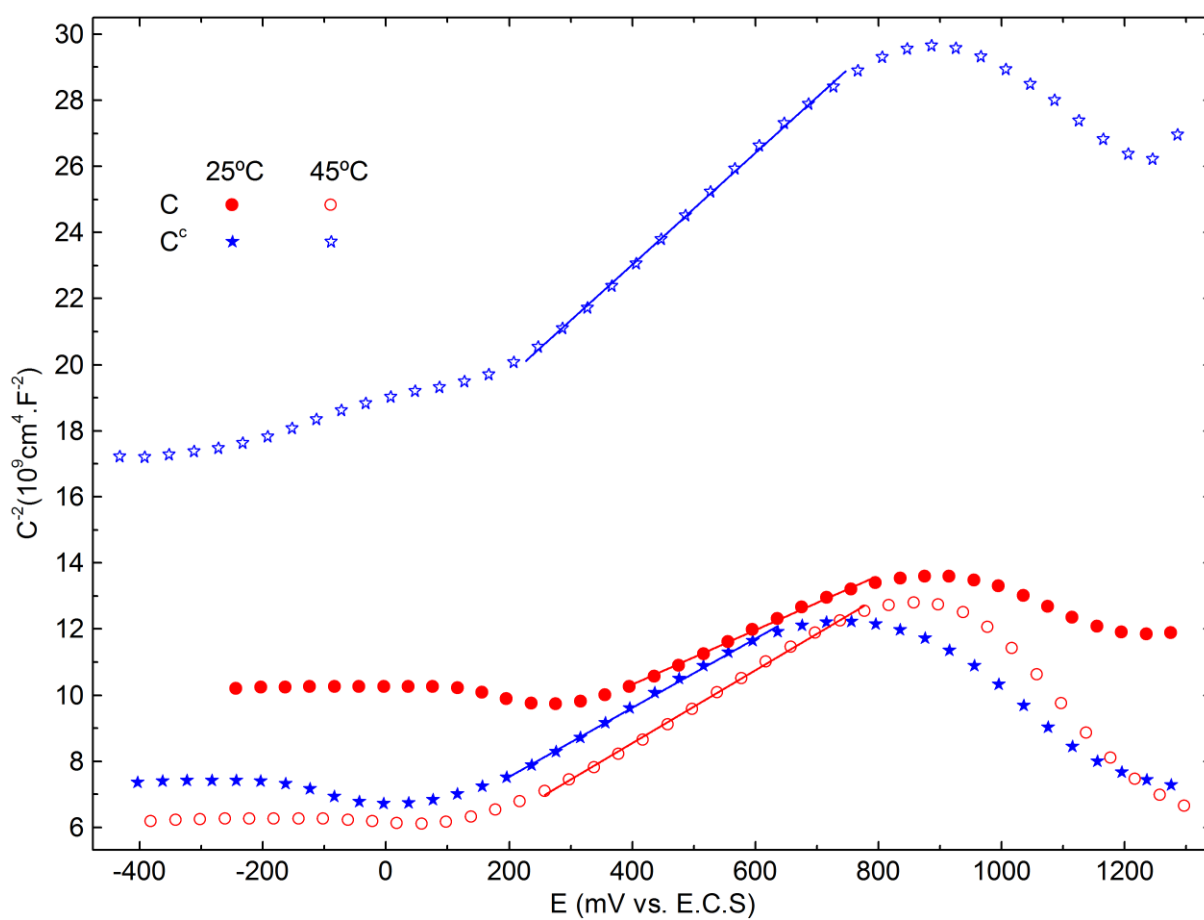


Fonte: O autor, 2017.

APÊNDICE C – Análise de Mott-Schottky

Figura C.1 – Análise de Mott-Schottky das ligas A e A^c a 25 e 45 °C

Fonte: O autor, 2017.

Figura C.2 – Análise de Mott-Schottky das ligas C e C^c a 25 e 45 °C

Fonte: O autor, 2017.