



https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2020

## Deposição de nióbio para redução da taxa de corrosão do aço DOMEX 700

# Deposition of niobium to reduce corrosion rate of DOMEX 700 steel

#### RESUMO

O DOMEX 700 é um aço de alta resistência mecânica e baixa liga, utilizado em projetos de estruturais de maquinários agrícolas e chassi de caminhões. A sua resistência à corrosão tem sido objeto de pesquisa para obtenção de argumentos técnicos para permitir sua utilização em ambientes corrosivos. Neste trabalho, depositou-se por Plasma Magnetron Sputtering revestimentos de nióbio utilizando como de gás de trabalho argônio, oxigênio e nitrogênio, todos com pureza 99,999%. Os efeitos na taxa de corrosão foram analisados em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, pois a sua influência na resistência à corrosão do nióbio já foi demonstrada, bem como a formação de óxidos estáveis de nióbio em solução aquosa, medindo-se o potencial de circuito aberto e realizando-se técnicas de polarizações. A taxa de corrosão foi determinada para o metal base e para as amostras revestidas. Os resultados indicam que os revestimentos de nióbio reduziram no mínimo em 80% a taxa de corrosão do aço DOMEX 700. Entretanto, houve a diluição dos revestimentos após a polarização. Esses resultados promissores indicam a necessidade de se aumentar a aderência dos revestimentos para permitir aplicação industrial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Magnetron Sputtering. Deposição à plasma. Eletroquímica. Redução de corrosão.

#### ABSTRACT

DOMEX 700 is a high strength, low-alloy steel used in structural design of agricultural machinery and truck chassis. The corrosion resistance of these steels has been the subject of research to obtain technical arguments in order to allow its use in corrosive environments. In this work, Plasma Magnetron Sputtering was employed to deposit niobium coatings using argon, oxygen and nitrogen as working gas. The effects on the corrosion rate were analyzed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M solution, because its influence on the corrosion resistance of niobium has already been demonstrated, as well as the formation of stable niobium oxides in aqueous solution, by measuring the open circuit potential and carrying out polarization techniques. The corrosion rate was determined for the base metal and the coated samples. The results indicate that the niobium coatings reduced the corrosion rate of DOMEX 700 steel by at least 80%. However, the coatings diluted after polarization. These promising results indicated the need to increase the adhesion of coatings to allow industrial application of the developed coatings.

**KEYWORDS:** Magnetron Sputtering. Plasma deposition. Electrochemistry. Corrosion reduction.







Página | 1

#### Andressa Boeno de Lima

andressaboeno@hotmail.com Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava, Paraná, Brasil

Viviane Teleginski Mazur vivianemazur@utfpr.edu.br Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava, Paraná, Brasil

Maurício Marlon Mazur mazur@utfpr.edu.br Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2020. **Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.







#### INTRODUÇÃO

O aço DOMEX 700 é um material cuja composição com 0,12% de carbono, 0,210% de silício, 2,10% de manganês, 0,020% de fósforo, 0,010% de enxofre, 0,015% de alumínio, 0,09% de nióbio, 0,20% de vanádio e 0,15% de titânio, apresenta baixo teor de carbono e elementos de liga em baixa concentração (SSAB, 2019; MAZUR et al., 2013). É um aço da família HSLA, do inglês, High Strenght Low Alloy, ou seja, é um aço de elevada resistência mecânica e baixa liga, de boa conformabilidade a frio e soldabilidade. Isso permite construção de projetos estruturais de peso reduzido em aplicações como carrocerias de caminhões e maquinário agrícola (BORKO; HADZIMA; JACKOVÁ, 2017; ZHENG et al., 2020). Entretanto, a resistência a corrosão deste aço e métodos para sua mitigação são objetos de estudo de trabalhos recentes da literatura (BORKO; HADZIMA; JACKOVÁ, 2017; ZHENG et al., 2020).

A técnica de deposição física de vapores (PVD - *Physical Vapor Deposition*), com o método *Plasma Magnetron Sputtering* (PMS) causa a remoção, ou seja, "sputtering", de átomos por meio de íons energéticos que atingem uma placa de alvo. Esses átomos então condensam em um substrato, formando uma película fina de revestimento (KELLY; ARNELL, 2000). O nióbio é um dos materiais que pode ser utilizado como alvo, gerando revestimentos de elevada resistência à corrosão, devido a formação de películas de óxidos protetivos. Além disso, o nióbio é o metal com maior participação brasileira na produção mundial e sua aplicação vem sendo ampliada nos setores siderúrgicos e nas indústrias de alta tecnologia (Ministério de Minas e Energia, 2020).

Neste trabalho utilizou-se a técnica PMS para deposição de Nb em aço DOMEX 700 e foi analisado seus efeitos na taxa de corrosão. A importância e a principal contribuição científica do presente trabalho consistem no estudo da viabilidade de uma nova rota de processamento para fabricação de revestimentos utilizando um material de grande importância econômica para o país. Desta forma, busca-se contribuir para o desenvolvimento de tecnologias brasileiras de revestimentos para componentes de aço HSLA utilizados em equipamentos de grande porte.

#### **MATERIAIS E MÉTODOS**

O material base (MB) consistiu de uma chapa retificada de aço DOMEX 700 nas dimensões 120 x 40 x 5 mm. Foi realizada a deposição de revestimentos de nióbio (99,999%) utilizando um equipamento de *Plasma Magnetron Sputtering, PMS* (UEPG) à temperatura ambiente. Um sistema de vácuo composto por bombas mecânicas e difusora reduziu a pressão até 10<sup>-5</sup> mbar e o gás de trabalho foi inserido na câmara, aumentando a pressão para 3x10<sup>-3</sup> mbar. Foram utilizados gases de trabalho argônio, oxigênio e nitrogênio, todos com pureza 99,999%. Durante a deposição utilizou-se picos de tensão de trabalho de 489 V, corrente de 1,45 A e potência de 0,71 kW, com ciclos de trabalho de 50%. O tempo de deposição foi de 5 minutos.

Uma célula eletroquímica de três eletrodos (trabalho, eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl e contra eletrodo de platina) desenvolvida por Andrade (2019) foi adaptada para permitir maior agilidade no encaixe e fixação dos eletrodos de trabalho na célula eletroquímica. Para isso, a célula original, mostrada





na Figura 1 (a) foi usinada e rasgos laterais foram realizados com fresadora para permitir a fixação do eletrodo de trabalho entre a célula e tampa inferior, pela pressão exercida por grampos grandes. O contato elétrico é feito pela parte inferior da amostra com um fio de cobre.



Figura 1 - Célula de corrosão (a) desenvolvida por Andrade (2019) e (b) adaptada para este estudo

Fonte: (a) Andrade (2019) e (b) autoria própria (2020).

Uma solução 0,1 mol/L de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) foi utilizada, pois a sua influência, em diversas concentrações, na resistência à corrosão do nióbio já vem sendo investigada, bem como a formação de óxidos estáveis de nióbio em solução aquosa. (ARSOVA et al., 2006).

Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando um equipamento galvanostato/potenciostato AUTOLAB PGSTAT 204 (UTFPR-GP). Antes da realização de cada ensaio, as amostras do MB foram lixadas (600#), lavadas em água e secas. As amostras com revestimentos foram limpas com água corrente e secas.

Foram utilizadas as técnicas de acordo com a norma ASTM G59-97 (2009), com medição do potencial de circuito aberto (Ecor) e polarizações com variação de tensão de ±10 mV e ±100 mV em torno do Ecor, chamadas micro e macro polarização, respetivamente. A taxa de varredura no ensaio foi de 0,1 V/s.

A resistência a polarização, Rp ( $\Omega$ ) foi determinada pelo inverso do coeficiente angular da reta potencial versus corrente, medida durante a micropolarização. O gráfico log da corrente versus o potencial aplicado, foi utilizado para determinação dos coeficientes de Tafel catódico,  $\beta$ c (V/década) e anódico,  $\beta$ a (V/década), calculando-se então a corrente de corrosão, Icor (A/cm<sup>2</sup>), de acordo com a equação 1 (STERN; GEARY, 1957):

$$I_{cor} = \frac{\left|\beta_{c}\right| \cdot \beta_{a}}{2,303 \operatorname{Rp}\left(\beta_{a} + \left|\beta_{c}\right|\right)}$$
(1)

A taxa de corrosão, em mm/ano, foi calculada de acordo com a equação 2 (STERN; GEARY, 1957):

$$Taxa \ de \ corrosão = \frac{PA. I_{cor}. t}{n. \rho. S. F}$$
(2)





onde os dados do peso atômico do nióbio, PA (52 g/mol), o número de elétrons envolvidos na reação, n (Nb<sup>+3</sup>), a área do eletrodo de trabalho, S (0,785 cm<sup>2</sup>), a constante de Faraday, F (96487 Coulomb) e o tempo de um ano em segundos, t (31536000 segundos) foram utilizados.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados das medidas do potencial de corrosão (Ecor) são apresentados na Figura 2. Também são mostradas dentro do gráfico da Figura 2 as fotografias da superfície das amostras após a deposição. Assim que a amostra do MB foi colocada na solução, o potencial medido foi de aproximadamente -0,94 V. Após 55 minutos de imersão, o potencial final foi em torno de -0,95 V (Ecor), indicando estabilidade na solução.



Fonte: autoria própria (2020).

Já nas amostras com as deposições de nióbio, o potencial iniciou com valores mais positivos, aproximadamente de -0,90 V e após cerca de 16 minutos houve redução do potencial Ecor até em torno de -1,0 V. Essa diferença com MB indica que as camadas de óxidos de nióbio na superfície causaram alterações no comportamento de corrosão.

Após a medição do Ecor, realizou-se a micropolarização dos eletrodos e o resultado é mostrado na Figura 3, onde a Rp calculada é indicada. A Rp do MB se destaca por possui grande inclinação, indicando menor Rp (113  $\Omega$ ), sendo que as amostras com deposição apresentaram aumento resistência de polarização de pelo menos 5 vezes, pois para os revestimentos depositado com argônio, nitrogênio e oxigênio, a Rp foi de 500, 770 e 526  $\Omega$ , respectivamente. Dentre os revestimentos, o nióbio com oxigênio apresentou maior resistência de polarização.





Figura 3 - Micropolarização e resistência a polarização



Fonte: autoria própria (2020).

Os gráficos resultantes da macropolarização são mostrados na Figura 4. Não são observados domínios de passivação no braço anódico para as amostras ensaiadas, indicando que tipo de corrosão é uniforme, não havendo indícios de corrosão localizada para a varredura de potenciais realizada.

Figura 4 – Macropolarização e fotografias das amostras após a polarização, com destaque na região de alteração do braço catódico



Fonte: autoria própria (2020).

O MB apresenta comportamento de Tafel com uma variação em direção a potenciais mais catódicos devido as diferenças do Ecor, que é mais positivo e as correntes de corrosão são maiores. No MB, o elemento que se oxida é o ferro e há evolução de hidrogênio. As regiões onde a amostra entrou em contato com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentam aspecto fosco e escuro ao final da polarização, como é mostrado na fotografia contida na Figura 4.

Para os materiais revestidos, durante a polarização há evolução de hidrogênio no eletrodo de trabalho e dissolução do nióbio metálico. No final da aplicação da polarização a superfície das amostras com o revestimento apresentaram grande quantidade de bolhas e os revestimentos foram degradados, como pode ser observado nas fotografias da Figura 4. O degrau observado nas curvas de





polarização das amostras revestidas (região ampliada na Figura 4), indica uma mudança nas condições da superfície devido a diluição dos revestimentos.

Com os dados eletroquímicos dos ensaios de corrosão foi calculada a taxa de corrosão, conforme indicado no Quadro 1. A taxa de corrosão para o MB foi de 2,72 mm/ano, em média. Comparando-se o resultado do MB com os revestimentos de nióbio, houve redução de 80% em média, na taxa de corrosão.

Amostra	E <sub>cor</sub> (V)	β <sub>c</sub> (V/dec)	βª (V/dec)	Rp (Ω)	I <sub>cor</sub> (A/cm²)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Taxa de corrosão média (mm/ano)
MB 1	-0,94	0,156	0,11	80	3,50×10-4	3,51	2,72
MB 2	-0,95	0,136	0,079	113	1,92×10-4	1,93	
Nb+Ar 1	-1	0,121	0,105	406	6,01×10-5	0,6	0,56
Nb+Ar 2	-1	0,121	0,118	500	5,18×10-5	0,52	
Nb+N2 1	-0,99	0,126	0,102	540	4,53×10-5	0,46	0,46
Nb+N2 2	-0,99	0,106	0,118	526	4,60×10-5	0,46	
Nb+O2 1	-1	0,159	0,099	613	4,32×10-5	0,43	0,42
Nb+O2 2	-0,99	0,165	0,125	770	4,01×10-5	0,4	

Fonte: autoria própria (2020).

O revestimento depositado com gás inerte Ar, proporciona deposição de nióbio metálico. O nióbio metálico oxida-se quando em contato com o ar atmosférico, gerando proteção contra corrosão (0,56 mm/ano). Os revestimentos obtidos com N<sub>2</sub> (0,46 mm/ano) e O<sub>2</sub> (0,42 mm/ano), apresentaram taxa de corrosão ainda menores, possivelmente por apresentarem camadas de óxidos mais espessas ou mais estáveis. Como comparação, Gogola (2014) realizou análises similares, em aços de uso comum na indústria. O aço inoxidável AISI 304 apresentou taxas de 0,94 mm/ano e o aço carbono AISI 1020 1,56 mm/ano. O DOMEX 700 sem revestimentos possui taxa de corrosão maior do que o aço carbono, mas os revestimentos de nióbio o tornam mais resistente que um aço inoxidável.

#### CONCLUSÃO

Revestimentos de nióbio, depositados pela técnica de *Plasma Magnetron Sputtering* com diferentes gases de trabalho reduziram, no mínimo, em 80% a taxa de corrosão do aço DOMEX 700 em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Durante a polarização houve a diluição dos revestimentos, indicando a necessidade de aumentar a aderência dos revestimentos no material base para viabilizar a aplicação industrial.

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao Laboratório de Plasma da Universidade Estadual de Ponta Grossa. À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Guarapuava.





#### REFERÊNCIAS

ANDRADE, L. A. S. **Estudo da alteração em taxa de corrosão da liga DOMEX 700 MC devido a soldagem a laser**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava, 2019. Disponível em: <u>http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/15507</u>. Acesso em: 31 jul. 2020.

ARSOVA, I. et al. Electrochemical characterization of the passive films formed on niobium surfaces in H2SO4 solutions. **Jounal of the Serbian Chemical Society**, V.71, p. 177–187, 2006.

ASTM. **ASTM G59-97**: Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. ASTM G59-97, 2009.

BORKO, K.; HADZIMA, B.; JACKOVÀ, M. N. Corrosion Resistance of Domex 700 Steel After Combined Surface Treatment in Chloride Environment. **Procedia Engineering**, v. 192, p. 58–63, 2017. ISSN 18777058. Disponível em: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705817325560</u>. Acesso em: 31 jul. 2020.

GOGOLA, Eliane Engel. Estudo da corrosão dos aços AISI 1020, 304L, 316L e duplex SAF2205 em planta de tratamento de efluentes em indústria de celulose e papel. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014. Disponível em https://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/1457. Acesso em 01 set. 2020.

KELLY, P.J.; ARNELL, R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000. Disponível em: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X9900189X?via%3Di</u> <u>hub#aep-section-id26</u>. Acesso em: 22 mai. 2020.

MAZUR, M. et al. The structure and mechanical properties of Domex 700 MC steel. **Communications-Scientific letters of the University of Zilina**, v. 15, n. 4, p. 54-57, 2013. Disponível em: http://komunikacie.uniza.sk/index.php/communications/article/view/710.

Acesso em: 11 mai. 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim do setor mineral**. Outubro, 2019. Disponível em: <u>http://www.mme.gov.br/documents/78404/0/BOLETIM+SETOR+MINERAL.pdf/ac</u> b1ca8d-b2bd-825c-03e8-939e87f94682. Acesso em 20 ago. 2020.





QABAN, A. et.al. The effect of Al and Nb contents, cooling rate and rolling condition on the microstructure and corrosion behaviour of HSLA steel. **Materials Today Communications**, v. 25. Article 101362. Jun. 2020.

SSAB. Data Sheet Strenx R 700MC. 2019. Disponível em: <u>https://www.ssab.com.br/products/brands/strenx/products/strenx-700-mc</u>. Acesso em: 11 mai. 2020.

STERN, M.; GEARY, A.L. Electrochemical polarization: a theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 104, p. 56-63. 1957.

ZHENG, W. et.al. Pitting corrosion behavior of cerium treated HSLA steel induced by sulfide inclusions in 3.5 wt% NaCl solution. **Journal of Rare Earths**. Available online. Jul. 2020.