

## DESENVOLVIMENTO DE LIGAS AMORFAS ELETRODEPOSITADAS

Olandir V. Correa, Clarice T. Kunioshi, Nelson B. de Lima e Lalgudi V. Ramanathan

IPEN/CNEN-SP  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, SP, Brasil  
e-mail: Ramanath@usp.br

### RESUMO

Materiais amorfos são caracterizados pela falta de ordem cristalográfica de longo alcance em sua estrutura atômica, mas que apresentam alguma ordem de curto alcance. Esta característica confere a esses materiais propriedades químicas e físicas diferentes dos materiais cristalinos. Particularmente, algumas ligas metálicas amorfas exibem excelente resistência à corrosão e podem ser utilizados como revestimentos para proteger outros materiais menos resistentes em meios agressivos. Uma das técnicas para obter revestimentos de ligas amorfas é a eletrodeposição aquosa convencional. Neste trabalho, estão apresentadas a preparação e a caracterização de depósitos quase amorfos (microcristalinos) de ligas Fe-Cr-P, obtidos a partir de banhos eletrolíticos usando citrato de sódio e glicina como agentes complexantes. Os resultados mostraram depósitos com tamanho de cristalitos de  $\sim 15\text{\AA}$  a partir de dois tipos de banhos. Ensaio eletroquímico revelaram aumento de resistência à corrosão de aço recoberto com depósito amorfo.

### INTRODUÇÃO

As principais características das ligas metálicas amorfas são (a) a sua estrutura atômica amorfa, (b) a ausência de defeitos cristalinos como contornos de grão e discordâncias e (c) a possibilidade de obtenção de ligas amorfas em uma larga faixa de composição [1]. O que torna esses materiais interessantes é o fato de apresentarem propriedades elétricas e mecânicas similares a dos metais e ao mesmo tempo exibirem comportamentos físico e químico diferentes dos materiais cristalinos. Entre as propriedades químicas, o estudo do comportamento à corrosão tornou-se de grande interesse a partir da descoberta da superior resistência à corrosão de várias ligas amorfas a base de Fe em relação a ligas metálicas cristalinas como aço inoxidável [2]. Este fato se deve principalmente à estrutura monofásica quimicamente homogênea, livre de defeitos formados pela difusão no estado sólido e associados com o estado cristalino [3]. Vários estudos têm sido realizados nesta área [4-10], e o que foi observado é que a elevada resistência à corrosão dessas ligas amorfas se deve, também, à presença de Cr em determinadas porcentagens [11-13] e à grande quantidade de elementos como boro, carbono, silício e fósforo [3,14-17]. Essas ligas amorfas contendo Cr podem ser utilizadas como revestimentos de substratos menos nobres como aço doce, conferindo

proteção pela formação de um filme passivo composto basicamente de oxi-hidróxido hidratado de cromo, que é também o principal constituinte de filmes passivos estáveis que protegem os aços inoxidáveis [3]. As aplicações práticas, neste sentido, são limitadas devido a forma, tamanho, estabilidade e trabalhabilidade com que esses materiais são obtidos pelos métodos convencionais de resfriamento rápido a partir do vapor ou do metal líquido, conhecidos como processos de evaporação ou "sputtering", que produzem filmes amorfos muito finos, ou "melt spinning", onde são obtidas tiras largas de  $\sim 50\ \mu\text{m}$  de espessura [1,18]. Muitas outras técnicas têm sido utilizadas com sucesso para obter revestimentos de ligas amorfas em vários substratos. Entre elas estão incluídas o processo convencional de eletrodeposição aquosa [19-22] e outros processos a seco como amorfização induzida por irradiação de feixe de partículas de alta energia [23-27] e processos a laser [28]. Os processos a seco resultam em uma menor taxa de deposição e não são práticos para produção em larga escala e para peças com grande área superficial. Por outro lado, o método de eletrodeposição é considerado simples, rápido e de baixo custo [29], e neste trabalho são apresentados alguns resultados do estudo da influência das condições do banho eletrolítico e dos parâmetros de processo sobre a estrutura e composição de ligas amorfas Fe-Cr-P.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A composição básica do banho eletrolítico utilizado para depositar as ligas amorfas Fe-Cr-P foi :

Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O	- 167 g/l
Fe(NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12 H <sub>2</sub> O	- 60 g/l
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	- 10 g/l
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 80 g/l
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 20 g/l

A presença do elemento não-metálico fósforo promove a amorfização de ligas cristalinas e é mais facilmente codepositado com íons de Fe em soluções aquosas.

A adição de agentes complexantes ao banho eletrolítico tem como função a formação de compostos complexos de íons de Fe com potenciais de deposição mais negativos, o que permite a sua codeposição com íons de Cr. Resultados experimentais [20,30] mostram que glicina, citrato de sódio e ácido cítrico são particularmente mais efetivos em banhos contendo hipofosfito de sódio. Visando analisar os efeitos desses aditivos complexantes, foram preparados dois banhos: a solução I contendo ácido cítrico (30 g/l), citrato de sódio (45 g/l) e ácido bórico (40 g/l) e a solução II com glicina (15 g/l). Como anodo foi utilizado aço inoxidável AISI 408 e as eletrodeposições foram realizadas variando-se alguns parâmetros de ensaio:

- catodo: chapas de Cu, aço inoxidável AISI 304 e aço baixo carbono SAE 1020;
- densidade de corrente;
- temperatura do banho;
- tempo de deposição e
- acabamento superficial do catodo.

A caracterização dos eletrodepósitos obtidos foi feita através de análise semiquantitativa de composição por fluorescência de Raios-X (EDXRF), difração de Raios-X para análise do grau de cristalinidade por determinação de tamanho de cristalitos ( Apêndice I), microscopia eletrônica de varredura ( Phillips XL-30.) para estudos morfológicos e ensaios eletroquímicos ( Potenciostato / Galvanostato EG&G mod 173) em solução 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aerada para verificação e comparação do comportamento à corrosão nesse meio.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos experimentos iniciais, onde foi estudada a influência de diversos parâmetros de processo, como densidade de corrente, temperatura do banho eletroquímico e tempo de deposição sobre o grau de cristalinidade e composição do depósito, o substrato catódico utilizado foi chapa de cobre puro.

A Tabela 1 mostra os resultados do primeiro experimento com a solução I contendo citrato de sódio. Pode-se observar que, em densidade de corrente de 50

mA/cm<sup>2</sup> à temperatura ambiente (23-25°C) na faixa de 5-30 minutos de deposição, os depósitos obtidos foram quase amorfos com tamanho de cristalitos entre 20 e 32Å. Densidades de corrente maiores (100 e 128,2 mA/cm<sup>2</sup>) resultaram em tamanhos de cristalitos superiores a 80Å.

TABELA 1. Resultados Obtidos Com a Solução I (pH=1,3) à Temperatura Ambiente (23-25°C) em Substrato de Cobre

Amostra	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo de Deposição (min)	Tamanho de Cristalitos (Å)
EA01	50	10	32
EA02	50	15	22
EA03	50	20	20
EA04	50	25	-
EA05	50	30	26
EA06	100	15	89
EA07	100	20	84
EA08	100	25	102
EA09	100	30	89
EA10	128,2	5	102
EA11	128,2	10	79

TABELA 2. Resultados Obtidos Com a Solução I (pH=1,3) Com Densidade de Corrente de 50 mA/cm<sup>2</sup> em Substrato de Cobre

Amostra	Tempo de Deposição (min)	Temperatura do Banho (°C)	Tamanho de Cristalitos (Å)
SD01	15	23	17,0
SD02	15	23	17,0
SD03	15	23	15,0
SD04	30	23	-
SD05	30	23	15,0
SD06	30	23	15,0
SD07	30	23	15,0
SD08	30	23	-
SD09	30	23	16,0
SD10	30	23	15,4
SD11	45	23	16,0
SD12	60	23	15,0
SD13	60	23	15,8
SD14	45	23	-
SD15	30	23	15,0
SD16	30	23	15,8
SD17	10	50	14,4
SD18	20	50	16,5

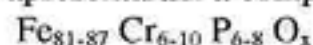
O segundo experimento com a solução I (Tabela 2), utilizando densidade de corrente de 50 mA/cm<sup>2</sup> por 15 a 60 minutos mostraram depósitos com tamanho médio de cristalitos de 15,6Å para a temperatura de 23°C e 15,4Å para 50°C. Estes resultados indicam que

variações no tempo de deposição não afetam o tamanho dos cristalitos, mesmo que tenha sido observado um aumento na espessura do depósito. Aumento na temperatura do banho de 23°C para 50°C também não alterou o tamanho dos cristalitos. Foram realizados ensaios à temperatura de 75°C, porém os depósitos obtidos não foram amorfos.

A Tabela 3 apresenta os tamanhos de cristalitos dos depósitos obtidos a partir da solução II, utilizando densidade de corrente de 50 mA/cm<sup>2</sup>. As primeiras quatro amostras resultaram em depósitos cristalinos e as três amostras subsequentes foram amorfas com tamanho médio de cristalitos de 18,8Å, para a temperatura de 23°C. Aparentemente a solução ficou deficiente de alguma substância ou componente, o que permitiu a amorfização dos últimos depósitos. Em temperaturas de 50°C e 75°C não foi possível obter depósitos amorfos.

Os resultados de análise semiquantitativa por fluorescência de Raios-X para alguns depósitos quase amorfos eletrodepositados com a solução I estão apresentados na Tabela 4.

As amostras SD11 e SD13 com tamanho de cristalitos de 16Å apresentaram a composição média:



A amostra SD14 que não apresentou microcristalinidade, embora tenha sido depositada sob condições idênticas à amostra SD13, revelou 26,6% P e 2,73% Cr, valores completamente diferentes dos depósitos quase amorfos.

Análises realizadas em amostras obtidas a partir da solução II apresentaram teor de enxofre em lugar de fósforo.

TABELA 3. Resultados Obtidos com a Solução II (pH=2,56) à Temperatura Ambiente (23°C) com Densidade de Corrente de 50mA/cm<sup>2</sup> em Substrato de Cobre

Amostra	Tempo de Deposição (min)	Tamanho de Cristalitos (Å)
SD19	10	#
SD20	15	#
SD21	30	#
SD22	15	#
SD23	15	17,5
SD24	30	18,0
SD25	30	21,0

TABELA 4. Resultados de EDXRF Para Amostras Depositadas Com a Solução I à Temperatura de 23°C

Amostra	Teor de Fe (%)	Teor de Cr (%)	Teor de P (%)
SD11	87,10	6,32	6,53
SD13	80,90	10,50	8,64
SD14	70,60	2,73	26,60

Visando estudar a influência do acabamento superficial sobre a aderência dos depósitos ao substrato

de cobre, foram utilizadas lixas de diferentes granulometrias (#180 a #600) para preparar as superfícies. Os resultados mostraram que a aderência é boa, independente da rugosidade da superfície das chapas de cobre, desde que seja acima da correspondente à lixa 180.

Também foi estudada a influência da natureza do substrato sobre a qualidade do depósito. Materiais como aço inoxidável AISI 304 e aço baixo carbono apresentaram baixa aderência dos depósitos e as camadas podiam ser destacadas com facilidade. A Figura 1 mostra um depósito sobre aço inoxidável obtido com densidade de corrente de 50 mA/cm<sup>2</sup> por 60 minutos, onde podem ser observadas trincas que reduzem consideravelmente a aderência do depósito.

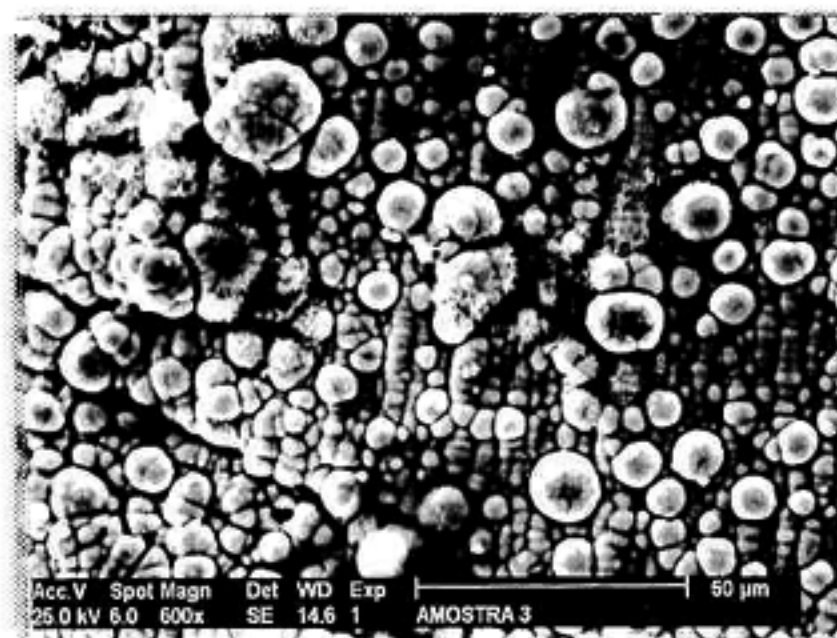


Figura 1. Depósito Quase Amorfo Sobre Aço Inoxidável AISI 304.

Para analisar o comportamento à corrosão aquosa desses depósitos amorfos, foram realizados ensaios eletroquímicos potenciodinâmicos preliminares em solução 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aerada. A Tabela 5 mostra os dados voltamétricos encontrados para os diversos tipos de substratos com e sem eletrodepósito amorfo.

Podemos observar que, tanto o aço carbono como o cobre com o depósito, a densidade de corrente crítica (*i<sub>crit</sub>*) e o potencial correspondente (*E<sub>pico</sub>*) são menores que os substratos isentos de depósito. As amostras com depósito iniciam a passivação em potenciais menores quando comparados com o substrato, mas com uma corrente de passivação (*i<sub>pass</sub>*) maior. Foi observado um patamar de passivação que subsequentemente decresce para um valor menor. A corrente de passivação do depósito é maior que a do substrato. Na prática, se o potencial estiver abaixo de 350 mV (vs. ECS), a camada depositada pode ser considerada protetora.

Análises morfológicas dos eletrodepósitos quase amorfos, realizadas através de microscopia eletrônica de varredura, mostraram diferentes formas de estrutura superficial, basicamente dependente do substrato, conforme pode ser observado nas Figuras 2 e 3.

TABELA 5. Resultados de Ensaio Eletroquímicos Com Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado (ECS)

Amostra Condição	Densidade de Corrente de Deposição (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo de Deposição (min)	$i_{crit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{pass}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pico}$ (mV)	$E_{pass}$ (mV)
Aço Carbono	-	-	490,3	19,2	+380,0	+430,0
" + depósito	50	60	288,4	48,1	+135,0	+222,5
" + depósito	50	60	307,7	48,1	+170,0	+307,5
Aço Carbono	-	-	289,1	32,1	+5,0	+337,5
" + depósito	50	60	51,28	35,2	+312,5	+360,0
" + depósito	50	60	105,7	288,5	+95,0	+397,5
" + depósito	50	60	31,4	32,1	+172,5	+297,5
Cobre Puro	-	-	391,0	6,4	+605,0	+687,5
" + depósito	50	15	224,4	166,7	+265,0	+522,5
" + depósito	50	15	256,4	256,4	-177,5	+782,5

Onde  $i_{crit}$  = densidade de corrente crítica,  $i_{pass}$  = densidade de corrente de passivação,  $E_{pico}$  = potencial correspondente à  $i_{crit}$  e  $E_{pass}$  = potencial de passivação.



Figura 2. Morfologia do Eletrodeposição Amorfo de Fe-Cr-P em Substrato de Cobre.

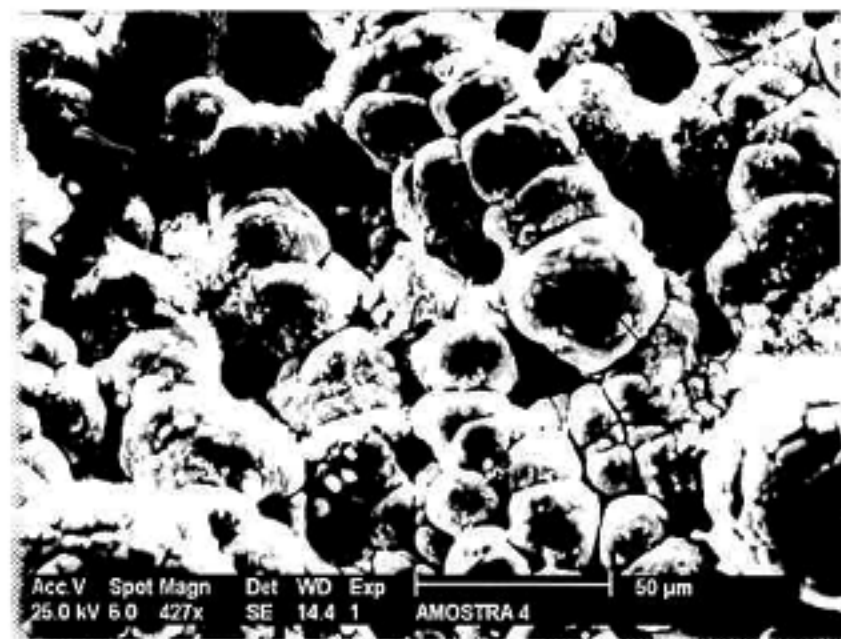


Figura 3. Morfologia do Eletrodeposição Amorfo de Fe-Cr-P em Substrato de Aço Inoxidável AISI 304.

## DISCUSSÕES GERAIS

Foram obtidas ligas quase amorfas, com tamanhos de cristalitos de  $\sim 15\text{Å}$ , a partir de banhos eletrolíticos aquosos contendo dois tipos de agentes complexantes. Depósitos obtidos da solução contendo citrato de sódio e ácido cítrico (solução I) apresentaram teor de P, enquanto que, com a solução contendo glicina (solução II), os depósitos continham S em lugar de P. A presença desses metalóides é necessária para conferir amorfização do depósito.

Investigações preliminares têm indicado que, tanto densidade de corrente como temperatura do banho afetam significativamente as características dos depósitos. Temperaturas até  $50^\circ\text{C}$  e densidades de corrente de  $50\text{ mA/cm}^2$  resultam depósitos quase amorfos.

A composição do banho eletrolítico deve ser ajustada para permitir a obtenção de depósitos com teores mínimos de Cr e P (ou S) que confirmam a amorfização do depósito. Além desse fator, é necessário testar outros tipos de aditivos que tenham a função de aliviadores de tensão, uma vez que os depósitos apresentam tensões internas que são aliviadas por meio de microtrincas.

A natureza do substrato afeta somente a aderência dos depósitos, sendo que no cobre, os depósitos são relativamente mais aderentes que no aço, provavelmente devido ao baixo potencial catódico do aço no banho.

Avaliações preliminares do comportamento à corrosão têm mostrado que os depósitos conferem um aumento na resistência à corrosão relativamente aos substratos sem depósito.

## CONCLUSÕES

1. Com a solução I, depósitos quase amorfos foram obtidos com densidade de corrente de 50 mA/cm<sup>2</sup> e temperatura do banho variando até 50 °C. Com a solução II foram obtidos depósitos quase amorfos somente à temperatura ambiente.

2. Resultados de análise semiquantitativa por fluorescência de Raios-X mostraram que teores de Cr e P (ou S) devem ser acima de 6%, para permitir a amorfização dos depósitos.

3. Mudança na natureza do substrato de cobre para aço resulta em uma diminuição na aderência do depósito. Isto se deve, provavelmente, à diferença de potencial catódico do substrato e conseqüente codeposição de outras espécies químicas do banho eletrolítico.

4. Acima de uma determinada espessura, o depósito quase amorfo apresenta trincas devido às tensões internas.

5. Substratos recobertos com depósitos quase amorfos apresentam aumento na resistência à corrosão em ácido sulfúrico.

## APÊNDICE I

A medida de tamanho médio de cristalito foi feita através dos resultados de Difração de Raios-X (Rigaku Denki) com tubo de CrK<sub>α</sub> - 40 kV/20 mA e faixa angular de 55-80°, utilizando a equação de Scherrer [30]:

$$D = \frac{K \lambda}{B_{1/2} \cos \theta}$$

onde K = constante = 0,9

$\lambda$  = comprimento de onda = 2,29092 Å

B = largura do pico à meia altura e

$\theta$  = ângulo de Bragg.

A Figura 4 abaixo mostra o difratograma obtido para a amostra SD15 com tamanho de cristalito de 15Å.

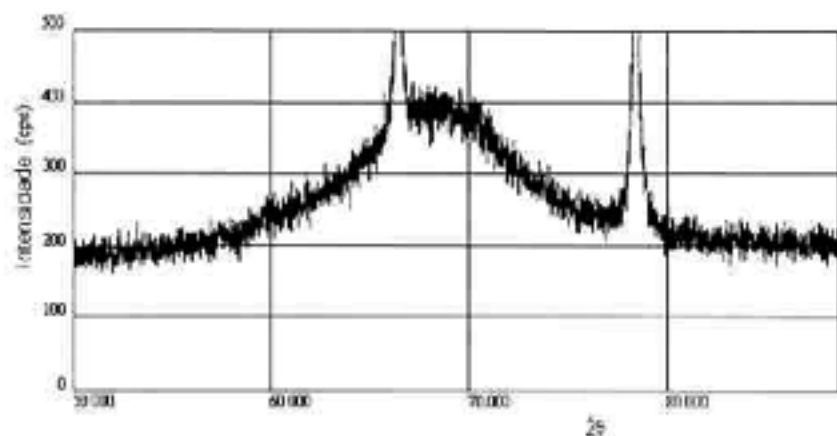


Figura 4. Difratograma de Raios-X da Amostra SD15.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Schultz, L., **Formation of Amorphous Metals by Mechanical Alloying**, Materials Science and Engineering, 97, p 15-23, 1998.
- [2] - Naka, M., Hashimoto, K., Masumoto, T., Journal of Japan Institute of Metals, 38, 835, 1974.
- [3] - Asami, K., Naka, M., Hashimoto, K., Masumoto, T., **Effect of Molybdenum on the Anodic Behavior of Amorphous Fe-Cr-Mo-B Alloys in Hydrochloric Acid**, Journal of Electrochemical Society, vol 127, 10, 2130-2138, 1980.
- [4] - Masumoto, T., Hashimoto, K., Ann. Rev. Materials Science, 8, 215, 1978.
- [5] - Hashimoto, K., Masumoto, T., H. Herman (ed), **Treatise on Materials Science and Technology**, Academic Press, New York, vol. 20, p. 291, 1981.
- [6] - Diegle, R.D., Sorensen, N.R., Tsuru, T., Latanision, R.M., J.C. Scully (ed), **Treatise on Materials Science and Technology**, Academic Press, New York, vol. 23, p. 59, 1983.
- [7] - Waseda, Y., Aust, K.T., Journal of Materials Science, 16, 2337, 1981.
- [8] - Hashimoto, K., M. Froment (ed), **Passivity of Metals and Semiconductors**, Elsevier, Amsterdam, p. 70, 1983.
- [9] - Hashimoto, K., S Steeb e H. Warlimont (eds), **Rapidly Quenched Metals**, Elsevier, Amsterdam, p. 1449, 1985.
- [10] - Cocke, D.L., Journal of Metals, Feb., p.70, 1987.
- [11] - Naka, M., Hashimoto, K., Masumoto, T., **High Corrosion Resistance of Chromium-Bearing Amorphous Iron Alloys in Neutral and Acidic Solutions Containing Chloride**, Corrosion (Houston), 32, p. 146, 1976.
- [12] - Hashimoto, K., Kasaya, M., Asami, K., Masumoto, T., Corrosion Engineering (Boshoku Gijutsu), 26, p. 445, 1977.
- [13] - Naka, M., Asami, K., Hashimoto, K., Masumoto, T., **Proceedings of 3<sup>th</sup> International Conference on Rapidly Quenched Metals**, The Metals Society, p. 449, 1978.
- [14] - Hashimoto, K., Naka, K., Asami, K., Masumoto, T., Corrosion Engineering (Boshoku Gijutsu), 27, p. 279, 1978.

[15] - Naka, M., Hashimoto, K., Inoue, A., Masumoto, T., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 31, p. 347, 1979.

[16] - Naka, M., Hashimoto, K., Masumoto, T., *ibid.*, 31, p. 355, 1979.

[17] - Hashimoto, K., Osada, K., Masumoto, T., Shimodaira, S., **Characteristics of Passivity of Extremely Corrosion-Resistant Amorphous Iron Alloys**, *Corrosion Science*, 16, P. 71, 1976.

[18] - Asami, K., Kawashima, A., Hashimoto, K., **Chemical Properties and Applications of Some Amorphous Alloys**, *Materials Science and Engineering*, 99, 475-481, 1988.

[19] - Ng, P.K., **Structure of Amorphous Fe-Cr-P Alloys Prepared by Electrodeposition**, *Journal of Materials Research*, vol. 4, Mar/Apr, 300-308, 1989.

[20] - Furuya, H., Hasegawa, N., Watanabe, T., Tanaba, Y., **Proceedings of 4<sup>th</sup> International Conference on Rapidly Quenched Metals**, 1981, V.1, T. Masumoto e K. Suzuki (eds), The Japan Institute of Metals, 93, 1982.

[21] - Freitas, W.O., Mathias, J.S., DiGiulio, G., *Journal of Electrochemical Society*, 111, p. 35, 1964.

[22] - Blakeslee, M.C., Olsen, J.D., Romankiw, L.T., U.S. Patent 4,440,609, Apr., 3, 1984.

[23] - McCormick, L.D., Wheeler, N.S., Molock, C.R., Chien, C.L., **Corrosion Properties of Amorphous Iron-Zirconium Films in 1N Sulfuric Acid**, *Journal of Electrochemical Society*, 131, p. 530, 1984.

[24] - Wang, R., Merz, M.D., **Corrosion Resistance of Amorphous FeNiCrW Alloys**, *Corrosion*, 40, p. 272, 1984.

[25] - Lee, N.L., Schulz, R., **Sputter Deposition of a Corrosion-Resistant Amorphous Metallic Coating**, *Journal of Materials Research*, 3(5), p. 862, 1988.

[26] - Grant, W.A., Ali, A., Chadderton, L.T., Grundy, P.J., Johnson, E., **Rapidly Quenched Metals II**, B. Cantor (ed), 1, p. 63, 1978.

[27] - Ashworth, V., Baxter, D., Grant, W.A., Proctor, R.P.M., **The Effect of Ion Implantation on The Corrosion Behaviour of Pure Iron - II Chromium Ion Implantation**, *Corrosion Science*, 16, p.775, 1976.

[28] - Anthony, T.R., Cline, H.E., **Surface Normalization of Sensitized Stainless Steel by Laser Surface Melting**, *Journal of Applied Physics*, 49, p. 1248, 1978.

[29] - Feng, L.Q., Shen, M.X., **Electrodeposition of Amorphous Iron-Nickel-Chromium-Phosphorus Alloys**, 8<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion, vol. 1, 1121-1126, 1981.

[30] - Cullity, B.D., **Elements of X-Ray Diffraction**, M.Cohen (ed), Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2ed., p. 102, 1978.

#### ABSTRACT

Amorphous materials are characterized by lack of long range order in its atomic structure, but have short range order. This property confers upon them certain chemical and physical properties which are different from those in crystalline materials. Some metallic amorphous alloys exhibit excellent resistance to corrosion and can be used as protective coatings. One of the techniques to obtain amorphous alloys is by conventional electrodeposition from aqueous solutions. This paper presents the preparation and characterization of near-amorphous deposits of Fe-Cr-P alloys from electrolytic baths containing sodium citrate and glycine as complexing agents. Experimental results showed near-amorphous deposits with average crystallite size of ~15Å. Electrochemical measurements revealed increased corrosion resistance of substrates coated with amorphous deposits.