

**RICARDO YUZO YAI**

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEORES DE IMPUREZAS SOBRE A  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE NIÓBIO METÁLICO**

São Paulo

2010

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**RICARDO YUZO YAI**

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEORES DE IMPUREZAS SOBRE A  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE NIÓBIO METÁLICO**

São Paulo

2010

**RICARDO YUZO YAI**

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEORES DE IMPUREZAS SOBRE A  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE NIÓBIO METÁLICO**

Trabalho de Formatura apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista

Orientadora:  
Prof.Dr.Neusa Alonso Falleiros

São Paulo

2010

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, aos meus pais, Yozo Yai e Lúcia Eiko Oishi Yai, que sempre me apoiaram e me proporcionaram o melhor aprendizado para que eu siga uma trajetória de muito sucesso em minha carreira profissional.

Em especial à minha orientadora, Prof.Dr.Neusa Alonso Falleiros, por ter me atendido da melhor forma em todos os momentos que precisei de suas indicações, mostrando todos os passos necessários para a conclusão deste trabalho. Sem sua atenção e companheirismo não sei como eu concluiria meu curso de graduação.

À CBMM, representada pelo Eng.Edmundo Burgos Cruz, pela concessão das amostras e apoio à pesquisa, além da constante atenção quando necessário.

Ao técnico de laboratório (MEV), Vinicius Freire Elias, pelo grande apoio e disponibilidade para concluir os diversos ensaios no MEV.

Ao técnico de laboratório, Antônio Lívio da Silva Nunes, por ter sido muito prestativo e atencioso no auxílio dos procedimentos experimentais necessários para conclusão dos ensaios em laboratório.

Aos meus amigos, Fausto Mokoto Takahashi e Rodrigo Marins Yokota, pelo grande apoio durante a graduação, além da grande amizade criada durante este período de graduação.

## RESUMO

O nióbio metálico é caracterizado por ter alta resistência à corrosão em diversos ambientes, como soluções concentradas de ácidos minerais, ácidos orgânicos, metais líquidos e soluções salinas (Yau, 1987). O seu comportamento é similar ao do tântalo, podendo ser seu substituto em diversas aplicações. No entanto, assim como o tântalo, o nióbio pode absorver hidrogênio do meio corrosivo e se tornar suscetível à fragilização, mesmo em temperaturas baixas (Wah Chang, 2008).

A norma ASTM B391 (ASTM B391, 2003) especifica a composição química para lingotes de nióbio, a qual coloca limites para impurezas, tais como silício e oxigênio. Em princípio, não são conhecidos os efeitos dos teores de impurezas sobre a resistência à corrosão dos lingotes de nióbio. Por tal motivo, neste trabalho foram investigados os possíveis efeitos de diferentes teores de impurezas, sobre a resistência à corrosão de quatro lingotes de nióbio. Particularmente, estes lingotes apresentam diferentes teores de silício. Os lingotes foram recortados e ensaiados em solução 37% HCl. O estudo foi realizado a partir de medidas de perda de massa em função do tempo de imersão. Foram feitas também as macrografias das amostras, revelando a presença de grãos maiores no centro dos lingotes. Os resultados indicaram que os lingotes tiveram mudança na taxa de corrosão com o passar do tempo. Os lingotes apresentaram oscilações da taxa de corrosão nos primeiros dias de imersão, no entanto, a tendência para os quatro lingotes foi a de diminuir a taxa de corrosão para tempos mais longos de imersão (8 a 60 dias). As possíveis causas dessa oscilação na taxa de corrosão podem ser: a película passiva presente na superfície das amostras; a presença de produtos de corrosão que recobriram a superfície após certo tempo de imersão e os efeitos do lixamento da superfície, o qual pode aumentar a área exposta e introduzir deformação nos primeiros micrometros da espessura.

Com os resultados obtidos foi possível determinar que a alta concentração de silício (66 e 161 ppm Si), presente em dois dos quatro lingotes examinados, não influencia a resistência à corrosão no nióbio em 37% HCl na temperatura ambiente ( $23 \pm 2$ )°C. Foi observado que a taxa média de corrosão para todos os lingotes foi a mesma ( $8,5 \times 10^{-3}$  mm.ano<sup>-1</sup>) e que este valor é inferior aos relatados na literatura – Granham, 2001 - ( $2,5 \times 10^{-2}$  mm.ano<sup>-1</sup>).

**Palavras-chave:** nióbio, ácido clorídrico, corrosão, silício.

## ABSTRACT

Niobium metal is characterized by high resistance to corrosion in various environments, such as concentrated solutions of mineral acids, organic acids, liquid metals and salt solutions (Yau, 1987). Their behavior is similar to that of tantalum, may be his replacement in many applications. However, as tantalum, niobium can absorb hydrogen from the corrosive environment and become susceptible to embrittlement, even at low temperatures (Wah Chang, 2008).

ASTM B391 (ASTM B391, 2003) specifies the chemical composition of ingots of niobium, which set limits for impurities such as silicon and oxygen. In principle, there are not known effects of the levels of impurities on the corrosion resistance of niobium ingot. For this reason, this study investigated the possible effects of different levels of impurities on the corrosion resistance of four ingots of niobium. Particularly, these ingots different contents of silicon. The ingots were cut and tested in 37% HCl solution. The study was based on measurements of mass loss as a function of immersion time. Macrographs also been made of the samples revealed the presence of larger grains in the center of the ingots. The results indicated that the ingots were change in corrosion rate over time. The ingots were fluctuations in the corrosion rate in the first days of immersion, however, the trend for the four ingots was to decrease the corrosion rate for longer times of immersion (8-60 days). Possible causes of this behavior in the corrosion rate can be: the passive film on the surface of the samples and the presence of corrosion products that coated the surface after a certain period of immersion and the effects of surface roughening, which can increase the area exposed and introduce strain in the first microns of thickness.

With these results it was determined that the high concentration of silicon (Si 66 and 161 ppm), present in two of the four ingots examined, does not influence the corrosion resistance of niobium in 37% HCl at room temperature ( $23\pm2$ ) °C. It was observed that the average rate of corrosion for all ingots was the same ( $8.5 \times 10^{-3}$  mm.yr<sup>-1</sup>) and that this value is lower than that reported in the literature - Graham, 2001 - ( $2.5 \times 10^{-2}$  mm.yr<sup>-1</sup>).

**Keywords:** niobium, hydrochloric acid, corrosion, silicon.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Potencial-pH para o sistema nióbio-água, em 25°C.</b> .....                                                                                                                                 | 2  |
| <b>Figura 2 - Linhas de isocorrosão (0,13mm/ano) para diferentes metais em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</b>                                                                                                                  | 6  |
| <b>Figura 3 - Linhas de isocorrosão (0,13mm/ano) para diferentes metais em HCl.....</b>                                                                                                                                          | 9  |
| <b>Figura 4 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25°C, 75°C e 95°C, segundo Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007. ....</b>                                                                                       | 9  |
| <b>Figura 5 - Esquema da amostra tal como recebida e cortes para a preparação dos corpos-de-prova. ....</b>                                                                                                                      | 13 |
| <b>Figura 6 - (a) Representação da amostra destinada aos ensaios de perda de massa. (b) Primeiro corte. (c) Cortes para a elaboração dos corpos-de-prova com comprimentos diferentes para os ensaios de perda de massa. ....</b> | 14 |
| <b>Figura 7 - Configuração experimental para ensaio de perda de massa. ....</b>                                                                                                                                                  | 16 |
| <b>Figura 8 - Macrografia do lingote 2316-03-07 – Reactor Grade. ....</b>                                                                                                                                                        | 17 |
| <b>Figura 9 - Macrografia do lingote T.EXP-01-2/07 – Baixo Si.....</b>                                                                                                                                                           | 17 |
| <b>Figura 10 - Macrografia do lingote 1845-4-05 – Médio Si. ....</b>                                                                                                                                                             | 17 |
| <b>Figura 11 - Macrografia do lingote 2429-03-08 – Commercial Grade. ....</b>                                                                                                                                                    | 18 |
| <b>Figura 12 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote 2316-03-07 – Reactor Grade.....</b>                                                                                                                   | 19 |
| <b>Figura 13 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote T.EXP 01-2/07 - baixo Si.....</b>                                                                                                                     | 19 |
| <b>Figura 14 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 1845-4-05 – médio Si. ....</b>                                                                                                                    | 20 |
| <b>Figura 15 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 2429-03-08 – Commercial Grade. ....</b>                                                                                                           | 20 |
| <b>Figura 16 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote 2316-03-07 – Reactor Grade para o período de 60 dias, indicando os ajustes lineares.....</b>                                                          | 23 |

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 17 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote T.EXP 01-2/07 - baixo Si para o período de 60 dias, indicando os ajustes lineares.</b>          | 23 |
| <b>Figura 18 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 1845-4-05 – médio Si para o período de 60 dias , indicando os ajustes lineares.</b>         | 24 |
| <b>Figura 19 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 2429-03-08 – Commercial Grade para o período de 60 dias, indicando os ajustes lineares.</b> |    |
| .....                                                                                                                                                                      | 24 |
| <b>Figura 20 - Gráfico comparativo da perda de massa dos quatro lingotes para período de 16 dias.</b>                                                                      | 25 |
| <b>Figura 21 - Gráfico comparativo da perda de massa dos quatro lingotes para período de 60 dias.</b>                                                                      | 25 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tabela 1 - Comportamento do Nb em soluções de Ácido Sulfúrico .....</b>                                                                                                | <b>5</b>  |
| <b>Tabela 2 - Comportamento do Nb em soluções de HNO<sub>3</sub>.....</b>                                                                                                 | <b>7</b>  |
| <b>Tabela 3 - Comportamento do Nb em soluções de HCl .....</b>                                                                                                            | <b>8</b>  |
| <b>Tabela 4 - Composição química para lingotes de Nb segundo ASTM B391. ....</b>                                                                                          | <b>11</b> |
| <b>Tabela 5 - Composição química dos lingotes deste estudo. ....</b>                                                                                                      | <b>12</b> |
| <b>Tabela 6 - Taxa de corrosão média para períodos de tempo de 0d a 60d e de 8d a 60d para todos os lingotes; e taxa de corrosão média encontrada na literatura .....</b> | <b>22</b> |
| <b>Tabela 7 - Teores de Ta, O, Al e Si dos lingotes em estudo.....</b>                                                                                                    | <b>26</b> |
| <b>Tabela 8 - Morfologia de corrosão dos lingotes ensaiados por 16d (aumento: 650x).</b>                                                                                  | <b>27</b> |

## SUMÁRIO

|                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.INTRODUÇÃO.....</b>                                  | <b>1</b>  |
| <b>2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                      | <b>1</b>  |
| <b>2.1. Características do Nb .....</b>                   | <b>1</b>  |
| <b>2.2.Resistência à corrosão .....</b>                   | <b>2</b>  |
| <b>2.2.1.Diagrama de Pourbaix.....</b>                    | <b>2</b>  |
| <b>2.2.2. Soluções ácidas .....</b>                       | <b>4</b>  |
| <b>3.MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                        | <b>10</b> |
| <b>3.1.Materiais .....</b>                                | <b>10</b> |
| <b>3.1.1. Obtenção de lingotes de Nb .....</b>            | <b>10</b> |
| <b>3.1.2. Preparação dos corpos-de-prova.....</b>         | <b>12</b> |
| <b>3.1.3. Procedimentos experimentais.....</b>            | <b>15</b> |
| <b>4.RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                     | <b>17</b> |
| <b>4.1. Exames de macroestrutura .....</b>                | <b>17</b> |
| <b>4.2. Ensaios de Perda de Massa.....</b>                | <b>18</b> |
| <b>4.3.Morfologia de corrosão (exames em MEV) .....</b>   | <b>26</b> |
| <b>4.3.1. Morfologia de corrosão (exames em MEV).....</b> | <b>26</b> |
| <b>5.CONCLUSÕES.....</b>                                  | <b>29</b> |
| <b>6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>           | <b>30</b> |
| <b>7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                 | <b>30</b> |

## 1.INTRODUÇÃO

Nióbio (Nb) e ligas de nióbio são amplamente utilizados em aplicações que exigem alta resistência à corrosão. O Nb tem sua alta resistência à corrosão devido à formação de uma película de óxido aderente e passiva. A película de óxido pode ser composta de  $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ou uma mistura destes. No entanto, a capacidade de proteção da película passiva depende do meio em que o metal está exposto. A resistência à corrosão é excelente se os óxidos formarem uma fina e compacta película, como no caso de água pura e em várias soluções diluídas. (Granham, 2001)

## 2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Características do Nb

O Nb é um metal de baixa dureza e dúctil, com características semelhantes ao tântalo (Ta) quando se trata de resistência à corrosão. No entanto, sua densidade, que é de  $8,57\text{g/cm}^3$ , é apenas a metade da densidade do Ta, que é de  $16,65\text{g/cm}^3$  (Yau, 1987).

O Nb metálico e suas ligas, assim como o Ta, são caracterizados por terem elevada resistência à corrosão em diversos ambientes, como soluções concentradas de ácidos minerais, ácidos orgânicos, metais líquidos e soluções salinas. Entretanto, o Ta é mais resistente que o Nb em meios mais agressivos, como ácidos minerais quentes e concentrados (Yau, 1987).

Entre as aplicações do nióbio está a de elemento de adição em aços para fabricação de ferramentas; aços inoxidáveis (evitando a corrosão intergranular) e aços de alta resistência baixa liga (HSLA). Sua aplicação atinge a engenharia estrutural, na exploração de óleo e gás, vigas em edifícios e em torres de perfuração; em máquinas industriais especiais; em tubulações de petróleo e gás; em equipamentos ferroviários e para a fabricação de automóveis. Como ligas de nióbio (Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr), há aplicação nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade. Os tomógrafos de ressonância magnética para diagnóstico por imagem utilizam magnetos supercondutores feitos com a liga Nb-Ti (CBMM, 2008)

## 2.2.Resistência à corrosão

### 2.2.1.Diagrama de Pourbaix

O Nb, termodinamicamente, se apresenta combinado em diversas formas com o oxigênio, como ácido nióbico ou pentóxido de nióbio hidrolizado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e ácido pernióbico ou óxido pernióbico hidrolizado ( $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). No entanto, ainda não foram determinadas, experimentalmente, as condições para a formação destas substâncias. Desse modo, é apresentado a seguir as relações e fórmulas de equilíbrio entre Nb e  $\text{H}_2\text{O}$  que são utilizados para a determinação do diagrama de Pourbaix (Figura 1) para o sistema nióbio-água em 25°C.

1.  $\text{Nb} + \text{H}_2\text{O} = \text{NbO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \quad E_0 = -0.733 - 0.0591\text{pH}$
2.  $\text{NbO} + \text{H}_2\text{O} = \text{NbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \quad E_0 = -0.625 - 0.0591\text{pH}$
3.  $2\text{NbO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e^- \quad E_0 = -0.289 - 0.0591\text{pH}$

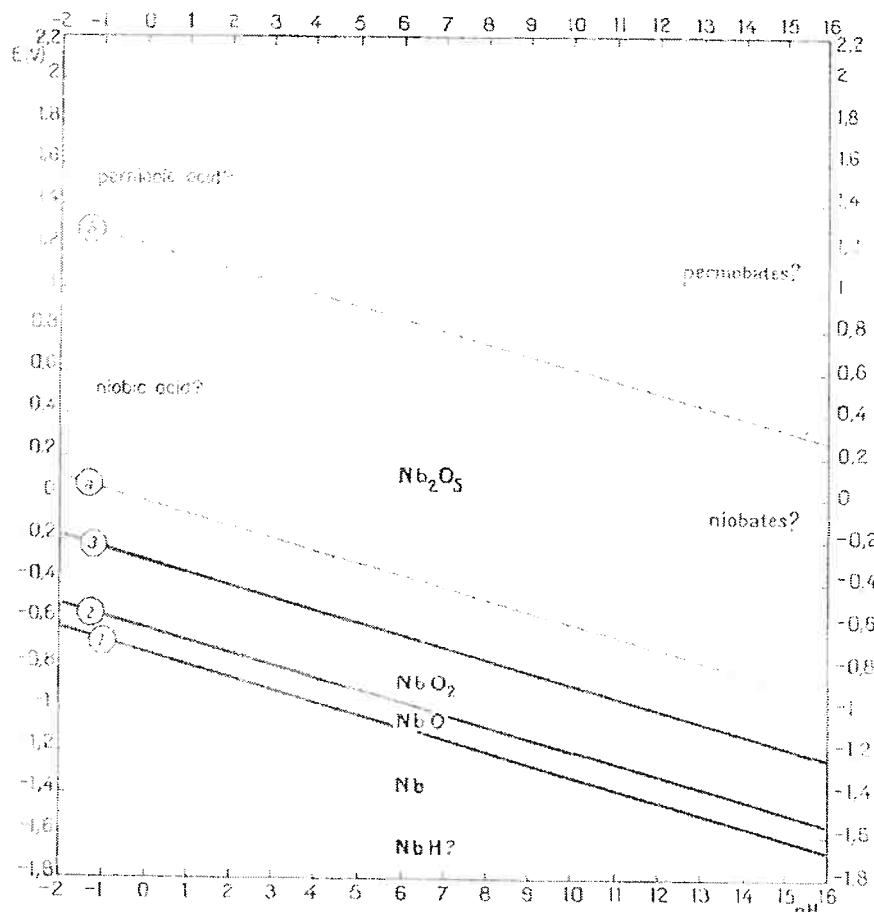


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Potencial-pH para o sistema nióbio-água, em 25°C (Van Muyder, 1974).

O diagrama da figura 1 representa as condições termodinâmicas para a estabilidade do Nb e substâncias derivadas deste, que podem existir na presença de água e em soluções aquosas livres de substâncias capazes de formar complexos solúveis ou componentes insolúveis com Nb.

Nota-se do diagrama que para todos os pH's o Nb tende a se cobrir com uma camada de óxido. Desse modo, é possível falar que sua resistência à corrosão dependerá das propriedades intrínsecas da camada de óxido presente na superfície do metal. Ou seja, se a camada será de boa qualidade (compactabilidade, continuidade, etc.), se será termodinamicamente estável ou instável dependendo do meio em que está, o nióbio pode ou não se comportar como um metal nobre. (Van Muyder, 1974).

#### 2.1.1.1. Estabilidade do monóxido de nióbio – NbO

Segundo o diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 1, o NbO se apresenta como uma substância instável na presença de água ou ácido e em soluções neutras e básicas. Ou seja, em qualquer pH tal composto tende, teoricamente, a decompor a água vindo a se oxidar para NbO<sub>2</sub> (Van Muyder, 1974).

#### 2.1.1.2. Estabilidade do dióxido de nióbio – NbO<sub>2</sub>

Já que a região de estabilidade do dióxido de nióbio está abaixo da linha “a” do diagrama, ou seja, está na região de redução a água e evolução de H<sub>2</sub>, este composto (NbO<sub>2</sub>) é termodinamicamente instável na presença de água e soluções aquosas em todos os pH's. Teoricamente, o NbO<sub>2</sub> também decompõe a água vinda a se oxidar para pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Van Muyder, 1974).

#### 2.1.1.3. Estabilidade do pentóxido de nióbio – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Observando a posição de estabilidade do pentóxido de nióbio no diagrama, nota-se que ele está apenas pouco abaixo da linha “a”, podendo-se dizer que, em 25°C, é uma substância termodinamicamente estável na presença de água, ácidos não complexos e em soluções neutras e alcalinas(Van Muyder, 1974).

## 2.2.2. Soluções ácidas

O Nb é resistente à maioria dos ácidos orgânicos e minerais em todas as concentrações abaixo de 100°C, exceto ácido fluorídrico (HF). Esta lista de ácidos inclui ácidos de halogênios, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Sua resistência à corrosão é especialmente elevada em certas condições oxidantes como:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e soluções de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e cloreto de cobre ( $\text{CuCl}$  e  $\text{CuCl}_2$ ). É resistente ao  $\text{HNO}_3$ , tendo uma taxa de corrosão de 0,025mm/ano em 70%  $\text{HNO}_3$  a 250°C. O Nb é também resistente à 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 100°C, mas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado na mesma temperatura, tem uma taxa de corrosão de 0,25mm/ano. Em suma, as propriedades de resistência à corrosão do Nb são muito similares as do tântalo; no entanto, apresenta menor custo e pode ser considerado em todas as aplicações nas quais tântalo é usado.(Wah Chang, 2008).

### 2.2.2.1 Ácido sulfúrico

Em soluções pouco concentradas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e em temperatura ambiente, o Nb apresenta uma boa resistência à corrosão. A taxa de corrosão aumenta rapidamente com o aumento da temperatura e da concentração (Yau, 1987). Em altas temperaturas e ácido sulfúrico em concentrações acima de 40%, o Nb corrói facilmente. Íons  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  podem melhorar a resistência à corrosão em solução de ácido sulfúrico (Granham, 2001). O comportamento do Nb em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em diferentes concentrações e temperaturas está mostrado na tabela 1 (Granham & Sutherlin, 2001). Nota-se que o aumento da temperatura e da concentração do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são fatores que influenciam a resistência à corrosão do Nb e, conforme mencionado anteriormente, a presença de íons  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  aprimoraram sua resistência à corrosão. Além disso, nota-se que a presença de diversas impurezas, principalmente  $\text{Cr}^{3+}$ , faz com que a taxa de corrosão fique menor que a taxa de corrosão em uma solução sem impureza nenhuma. É importante enfatizar que todas essas conclusões foram citadas pelos autores da referência sem explicação do porquê do comportamento diferenciado na presença dos diversos íons citados acima.

Segundo, Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007, o Nb apresenta uma taxa de corrosão abaixo de  $0,034 \text{ mm.ano}^{-1}$  para ensaios de duas semanas feitos em  $75^\circ\text{C}$  com eletrólito de 20%, 40% e 80% $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A figura 2 apresenta um gráfico comparativo de vários metais usados em aplicações em que se exige boa resistência à corrosão. As linhas correspondem à taxa de corrosão de  $0,13\text{mm/ano}$ .

**Tabela 1 - Comportamento do Nb em soluções de Ácido Sulfúrico. (Granham, 2001)**

| Ácido Sulfúrico | Impureza         | Concentração, ppm | Temperatura, Celsius | Taxa de corrosão, mm/ano |
|-----------------|------------------|-------------------|----------------------|--------------------------|
| 5 - 40          | ...              | ...               | TA                   | nil                      |
| 25              | ...              | ...               | 100                  | 0.125 (50)               |
| 98              | ...              | ...               | TA                   | Fragilizado              |
| 10              | ...              | ...               | Ebulição             | 0.125 (50)               |
| 25              | $\text{Cl}^-$    | 200               | Ebulição             | 0.25 (10)                |
|                 | $\text{F}^-$     | 5                 |                      |                          |
| 40              | ...              | ...               | Ebulição             | 0.5 (20)                 |
| 40              | $\text{FeCl}_3$  | 2%                | Ebulição             | 0.25 (10)                |
| 60              | ...              | ...               | Ebulição             | 1.25 (50)                |
| 60              | $\text{FeCl}_3$  | 1%                | Ebulição             | 0.5 (20)                 |
| 20              | $\text{HCl}$     | 7%                | Ebulição             | 0.5 (20)                 |
|                 | $\text{F}^-$     | 50                |                      |                          |
| 20              | $\text{HCl}$     | 7%                | Ebulição             | 0.5 (20)                 |
|                 | $\text{F}^-$     | 100               |                      |                          |
| 30              | $\text{HCl}$     | 7%                | Ebulição             | 0.25 (10)                |
| 50              | $\text{HNO}_3$   | 20%               | 50-80                | nil                      |
| 50              | $\text{HNO}_3$   | 20%               | Ebulição             | 0.25 (10)                |
| 00              | ...              | ...               | 90                   | 0.05 (20)                |
| 05              | ...              | ...               | 153                  | 2.5 (100)                |
| 70              | $\text{CuCl}_2$  | 200               | 158                  | >50 (200)                |
| 70              | $\text{CuCl}_2$  | 1,000             | 153                  | 2.5 (100)                |
| 70              | $\text{CoCl}_2$  | 10,000            | 154                  | 2.5 (100)                |
| 70              | ...              | ...               | 167                  | 5.0 (200)                |
| 70              | $\text{Cr}^{+3}$ | 15%               | 100                  | nil                      |
| 70              | $\text{Cr}^{+3}$ | 15%               | 125                  | 0.125 (50)               |
| 70              | $\text{Cr}^{+3}$ | 15%               | Ebulição             | 3.75 (150)               |
| 72              | $\text{CrO}_3$   | 3%                | 100                  | 0.025 (1.0)              |
| 72              | $\text{CrO}_3$   | 3%                | 125                  | 0.125 (50)               |
| 72              | $\text{CrO}_3$   | 3%                | Ebulição             | 3.75 (150)               |

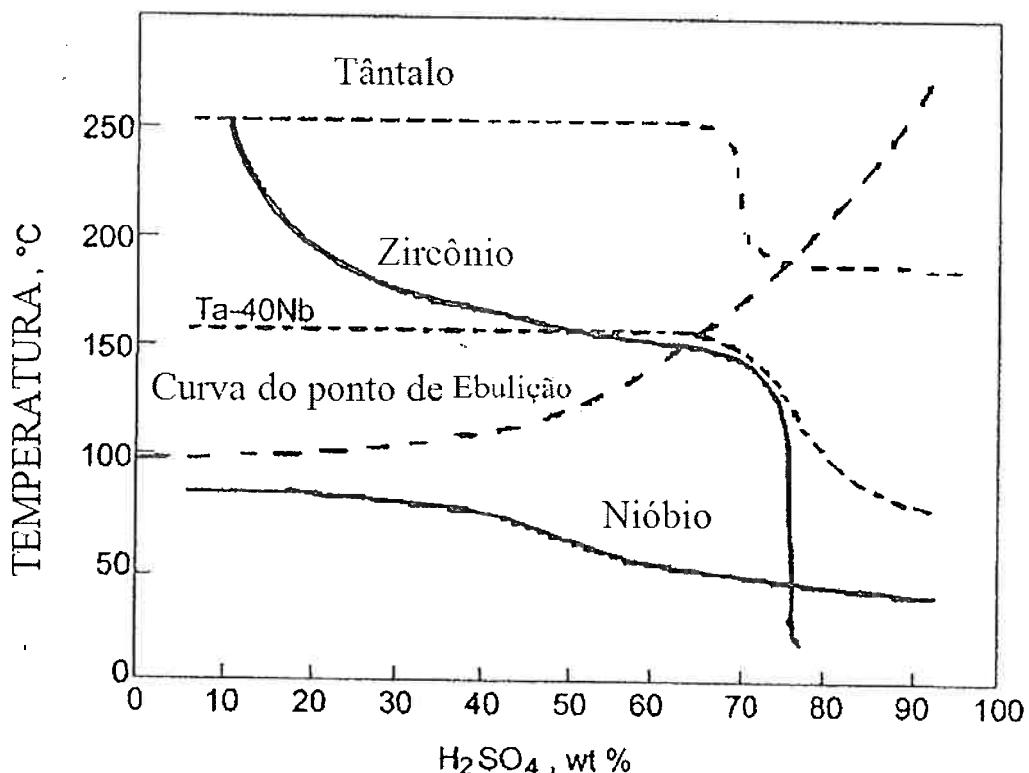


Figura 2 - Linhas de isocorrosão (0,13mm/ano) para diferentes metais em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Granham, 2001)

### 2.2.2.2. Ácido nítrico

O Nb apresenta uma taxa de corrosão mínima em soluções de HNO<sub>3</sub>, sendo resistente em todas as concentrações e em temperaturas acima da temperatura de ebulação (Granham, 2001). Um exemplo da alta resistência à corrosão em HNO<sub>3</sub> é o fato de que o Nb tem uma pequena taxa de corrosão de 0,025mm/ano em 70%HNO<sub>3</sub>, em 250°C (480°F). No entanto, o Nb pode dissolver-se facilmente em misturas de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Yau, 1987). O comportamento do Nb em soluções de ácido nítrico está apresentado na tabela 2 (Granham, 2001).

**Tabela 2 - Comportamento do Nb em soluções de HNO<sub>3</sub>. (Granham, 2001)**

| Ácido Nítrico (%) | Impureza       | Concentração, ppm | Temperatura, Celsius | Taxa de corrosão, mm/ano |
|-------------------|----------------|-------------------|----------------------|--------------------------|
| 10%               | ...            | ...               | 102                  | 0.001(0.04)              |
| 30%               | F <sup>-</sup> | 100               | 80                   | 0.025 (1.0)              |
| 30%               | F <sup>-</sup> | 200               | 80                   | 0.125 (5.0)              |
| 50%               | F <sup>-</sup> | 50                | 80                   | nil                      |
| 50%               | ...            | ...               | 80                   | 0.125 (5.0)              |
| 65%               | ...            | ...               | TA                   | nil                      |
| 65%               | ...            | ...               | Ebulição             | 0.025 (1.0)              |
| 70%               | F <sup>-</sup> | 50                | 80                   | 0.025 (1.0)              |
| 70%               | F <sup>-</sup> | 100               | 80                   | 0.125 (5.0)              |
| 70%               | F <sup>-</sup> | 200               | 80                   | 0.3 (20)                 |
| 70%               | ...            | ...               | 250                  | 0.025 (1.0)              |

Observando a tabela 2 nota-se que o Nb apresenta boa resistência à corrosão em todas as faixas de concentração de HNO<sub>3</sub> e de temperatura, tendo uma taxa de corrosão muito pequena. Nota-se também que, em 50%HNO<sub>3</sub> contendo 50ppm F<sup>-</sup>, a 80°C a resistência à corrosão é maior do que na ausência desta impureza. Já para outras temperaturas e concentrações de HNO<sub>3</sub>, o aumento do teor de F<sup>-</sup> prejudica a resistência à corrosão. Novamente, são fatos notados a partir análise da tabela retirada da referência bibliográfica, não sendo possível saber o porquê da diferença de comportamento do Nb nas diversas condições citadas.

#### 2.2.2.3. Ácido clorídrico

O Nb e ligas a base de Nb apresentam boa resistência a soluções de baixa concentração de ácido clorídrico até temperaturas acima da ebulação e em altas concentrações e baixas temperaturas. A adição de íon de ferro melhora bastante a resistência à corrosão do Nb, principalmente em temperaturas mais altas (Granham, 2001).

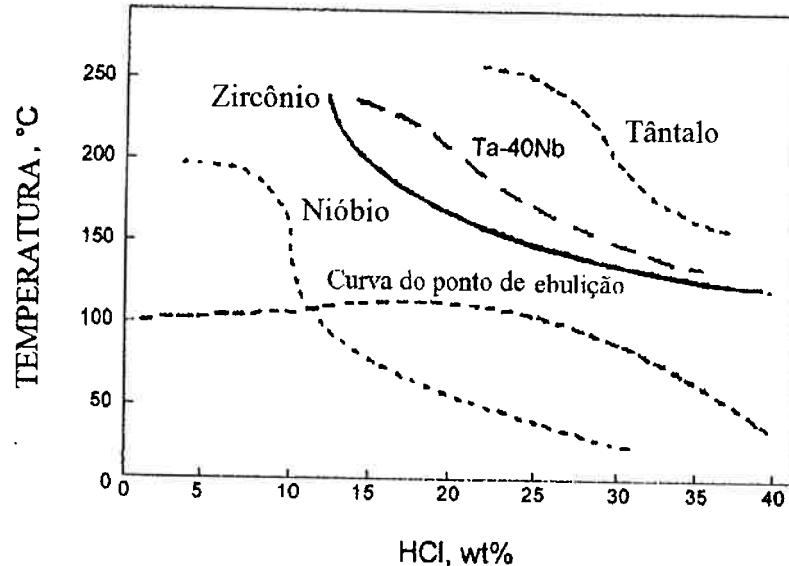
Em temperatura ambiente, a corrosão do Nb em soluções de ácido clorídrico concentrado (37% de HCl) é quase desprezível, tendo uma taxa de corrosão de apenas 0,025mm/ano. Em temperaturas mais altas, o Nb apresenta taxa de corrosão maior, porém ainda baixa. Segundo Bishop, 1963 a corrosão ocorrida no Nb, no ponto de ebulação, em 1%, 5% e 10% HCl, é

pequena sendo menor do que a ocorrida em ligas a base de titânio, vanádio e níquel e em 190°C, o Nb é resistente apenas à solução de 1% HCl (0,025mm/ano). A tabela 3 (Granham, 2001), mostra as taxas de corrosão do Nb em diversas concentrações de HCl.

**Tabela 3 - Comportamento do Nb em soluções de HCl (Granham, 2001).**

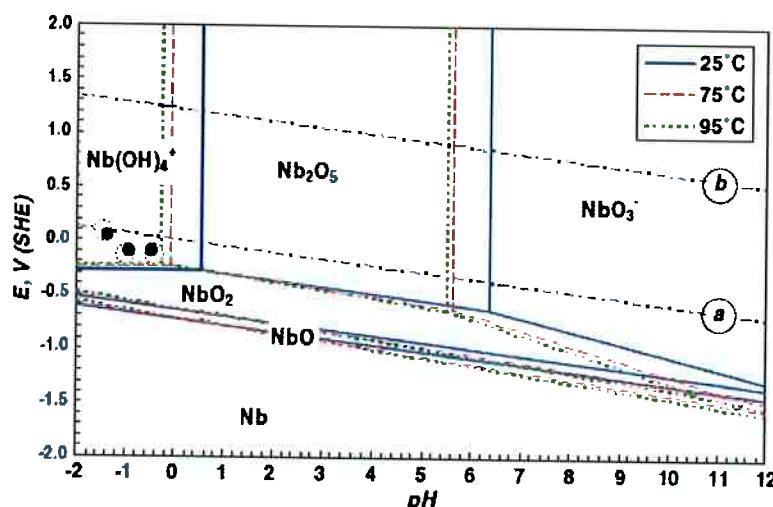
| HCl (%)     | Temperatura, Celsius | Taxa de corrosão, mm/ano |
|-------------|----------------------|--------------------------|
| 1           | Ebulição             | nil                      |
| 11          | 70                   | 0.0025 (0.1)             |
| 15 (gasoso) | TA- Ebulição         | nil                      |
| 15 (gasoso) | 100                  | 0.025 (1.0)              |
| 30 (gasoso) | 35                   | 0.025 (1.0)              |
| 30 (gasoso) | 60                   | 0.05 (2.0)               |
| 30 (gasoso) | 100                  | 0.125 (5.0)              |
| 35          | 22                   | 0.0025 (0.1)             |
| 37          | TA                   | 0.025 (1.0)              |
| 37          | 22                   | 0.015 (0.6)              |
| 37          | 60                   | 0.075 (3.0)              |
| 37          | 94                   | 0.21 (8.4)               |

Nota-se que, em HCl, o Nb apresenta boa resistência à corrosão em baixas temperaturas, mas em temperaturas mais altas nota-se um grande aumento na taxa de corrosão, que mesmo assim é relativamente baixa. Esse resultado concorda com o de Asselin, Ahmed, & Alfantazi, 2007, que diz que o Nb apresenta taxas de corrosão relativamente baixas para ensaios feitos em 75°C, no entanto, a taxa de corrosão aumenta significativamente com o aumento da temperatura para 90°C. Na figura 3, (Granham, 2001), tem-se um gráfico comparativo dos mesmos metais da figura 2, com a concentração e a temperatura necessárias para que se tenha uma taxa de corrosão de 0,13mm/ano.



**Figura 3 - Linhas de isocorrosão (0,13mm/ano) para diferentes metais em HCl (Granham, 2001).**

Na recente publicação de Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007, os autores ampliaram as informações termodinâmicas sobre a dissolução de Nb em meios ácidos e básicos. O Diagrama de Pourbaix proposto pelos autores está apresentado na figura 4.



**Figura 4 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25°C, 75°C e 95°C, segundo Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007.**

Visualizando este diagrama, pode-se dizer que Nb corrói de forma semelhante se exposto à HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (pH baixos), sendo corroído por um processo que inclui a oxidação do Nb ou seus óxidos para  $\text{Nb}(\text{OH})_4^+$  (Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007).

### **3.MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1.Materiais**

##### **3.1.1. Obtenção de lingotes de Nb**

Os lingotes utilizados neste trabalho foram produzidos através de processo de eletrofusão e refino (*Electro-beam Melting and Refining*) (Carneiro, 1993), tecnologia utilizada pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) desde 1989, que possibilita a formação de lingotes de Nb de acordo com a norma ASTM B391 (ASTM B391, 2003).

A obtenção do Nb inicia com a extração do pirocloro com 2,5 a 3% em massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que, após processo de refino, apresenta pureza de >99,5% em massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Depois disso, esse óxido sofre redução por aluminotermia, resultando em barras que pesam aproximadamente 75kg e que são usadas no processo de eletrofusão e refino (Carneiro, 1993).

O presente trabalho empregou quatro amostras de lingotes de Nb, fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia Mineração (CBMM). Pela norma ASTM B391 o teor de Si para qualquer dos tipos é 0,005%, no entanto, somente as amostras que a CBMM usa comercialmente estão com teores de Si de acordo com esta norma. Além do Si, há também diferença nos teores de Ta e O. Desse modo, surgiu o interesse pela pesquisa sobre qual seria o efeito dessas diferenças no teor de Ta, de O e, principalmente, de Si.

Na identificação das amostras, procurou-se conservar a simbologia da usina onde estas foram produzidas. Desse modo, as amostras estão identificadas como:

- Nb médio Si (1845-4-05), com 161ppm Si;
- Nb baixo Si (T.EXP-01-2/07), com 66ppm Si;
- *Commercial Grade Unalloyed Niobium* (ling 2429-03-08), com <20ppm Si;
- *Reactor Grade Unalloyed Niobium* (ling 2316-03-07), com 20ppm Si.

A rigor o teor de Si é especificado pela norma ASTM B391, conforme apresentado na tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Composição química para lingotes de Nb segundo ASTM B391.

| Element                                         | Type 1 (Reactor Grade Unalloyed | Type 2 (Commercial Grade Unalloyed | Type 3 (Reactor Grade Niobium-1% Zirconium) | Type 4 (Commercial Grade Niobium-1% Zirconium) |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                                 | Niobium                         | Niobium                            | Zirconium                                   | Zirconium                                      |
| Max Weight % (Except Where Otherwise Specified) |                                 |                                    |                                             |                                                |
| Each Ingot                                      |                                 |                                    |                                             |                                                |
| Carbon                                          | 0.01                            | 0.01                               | 0.01                                        | 0.01                                           |
| Nitrogen                                        | 0.01                            | 0.01                               | 0.01                                        | 0.01                                           |
| Oxygen                                          | 0.015                           | 0.025                              | 0.015                                       | 0.025                                          |
| Hydrogen                                        | 0.0015                          | 0.0015                             | 0.0015                                      | 0.0015                                         |
| Zirconium                                       | 0.02                            | 0.02                               | 0.8 to 1.2 (range)                          | 0.8 to 1.2 (range)                             |
| Titanium                                        | 0.1                             | 0.3                                | 0.1                                         | 0.5                                            |
| Iron                                            | 0.005                           | 0.01                               | 0.005                                       | 0.01                                           |
| Silicon                                         | 0.005                           | 0.005                              | 0.005                                       | 0.005                                          |
| Tungsten                                        | 0.03                            | 0.05                               | 0.03                                        | 0.05                                           |
| Nickel                                          | 0.005                           | 0.005                              | 0.005                                       | 0.005                                          |
| Molybdenum                                      | 0.010                           | 0.020                              | 0.010                                       | 0.050                                          |
| Hafnium                                         | 0.02                            | 0.02                               | 0.02                                        | 0.02                                           |
| Titanium                                        | 0.02                            | 0.03                               | 0.02                                        | 0.03                                           |
| When Specified                                  |                                 |                                    |                                             |                                                |
| Soot                                            | 2 ppm                           | ...                                | 2 ppm                                       | ...                                            |
| Aurum                                           | 0.002                           | 0.005                              | 0.002                                       | 0.005                                          |
| Beryllium                                       | 0.005                           | ...                                | 0.005                                       | ...                                            |
| Chromium                                        | 0.002                           | ...                                | 0.002                                       | ...                                            |
| Cobalt                                          | 0.002                           | ...                                | 0.002                                       | ...                                            |

Os lingotes *Reactor Grade* e *Commercial Grade* são fabricados e utilizados comercialmente pela CBMM. Suas características de processamento e desempenho na forma de produto acabado são, portanto, conhecidos. Já os outros dois lingotes foram produzidos pela CBMM e ainda carecem de caracterização – particularmente quanto à resistência à corrosão. As composições **químicas** dos quatro lingotes estão apresentadas na tabela 5 A análise química foi fornecida pela própria CBMM.

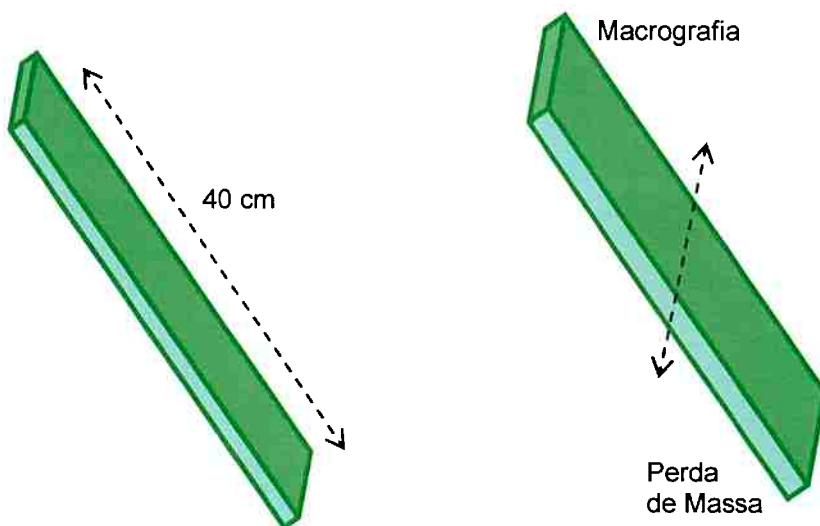
**Tabela 5 - Composição química dos lingotes deste estudo.**

|           |            | 1845-4-05<br>(médio Si) | T.EXP-01-2/07<br>(baixo Si) | 2429-03-08<br>(Commercial) | 2316-03-07<br>(Reactor) |
|-----------|------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| <b>W</b>  | <b>ppm</b> | < 50                    | <18                         | < 18                       | 18                      |
| <b>Ta</b> |            | 2022                    | 1287                        | 1.307                      | 429                     |
| <b>Mo</b> |            | < 50                    | <25                         | < 50                       | 50                      |
| <b>H</b>  |            | -                       | 11                          | < 10                       | 10                      |
| <b>O</b>  |            | 45                      | 148                         | 43                         | 90                      |
| <b>N</b>  |            | < 10                    | 20                          | 11                         | 11                      |
| <b>Al</b> |            | < 10                    | <10                         | < 10                       | 10                      |
| <b>Fe</b> |            | < 10                    | <10                         | < 10                       | 10                      |
| <b>Zr</b> |            | < 7                     | 11                          | < 7                        | 7                       |
| <b>Ti</b> |            | < 13                    | <13                         | < 13                       | 13                      |
| <b>Si</b> |            | <b>161</b>              | <b>66</b>                   | < 20                       | <b>20</b>               |
| <b>Ni</b> |            | < 20                    | <20                         | < 20                       | <20                     |
| <b>Cr</b> |            | < 10                    | <10                         | < 10                       | <10                     |
| <b>Be</b> |            | < 1                     | <1                          | 1                          | <1                      |
| <b>Hf</b> |            | < 25                    | <25                         | < 25                       | <25                     |
| <b>Co</b> |            | -                       | -                           | -                          | <1                      |
| <b>C</b>  | <b>%</b>   | < 0,003                 | <0,003                      | < 0,003                    | 0,003                   |
| <b>S</b>  |            | < 0,001                 | <0,002                      | < 0,001                    | 0,001                   |

### 3.1.2. Preparação dos corpos-de-prova

As amostras foram disponibilizadas em forma de barras com dimensões aproximadas de 40cm x 4cm x 1cm. Todas as amostras foram cortadas ao meio do comprimento original, resultando em 8 amostras de dimensões 20cm x 4cm x 1cm: uma das partes de cada amostra de lingote foi destinada aos exames da macroestrutura e a outra aos ensaios de perda de massa, além

de exames e análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Estes cortes estão representados na figura 5 a seguir.



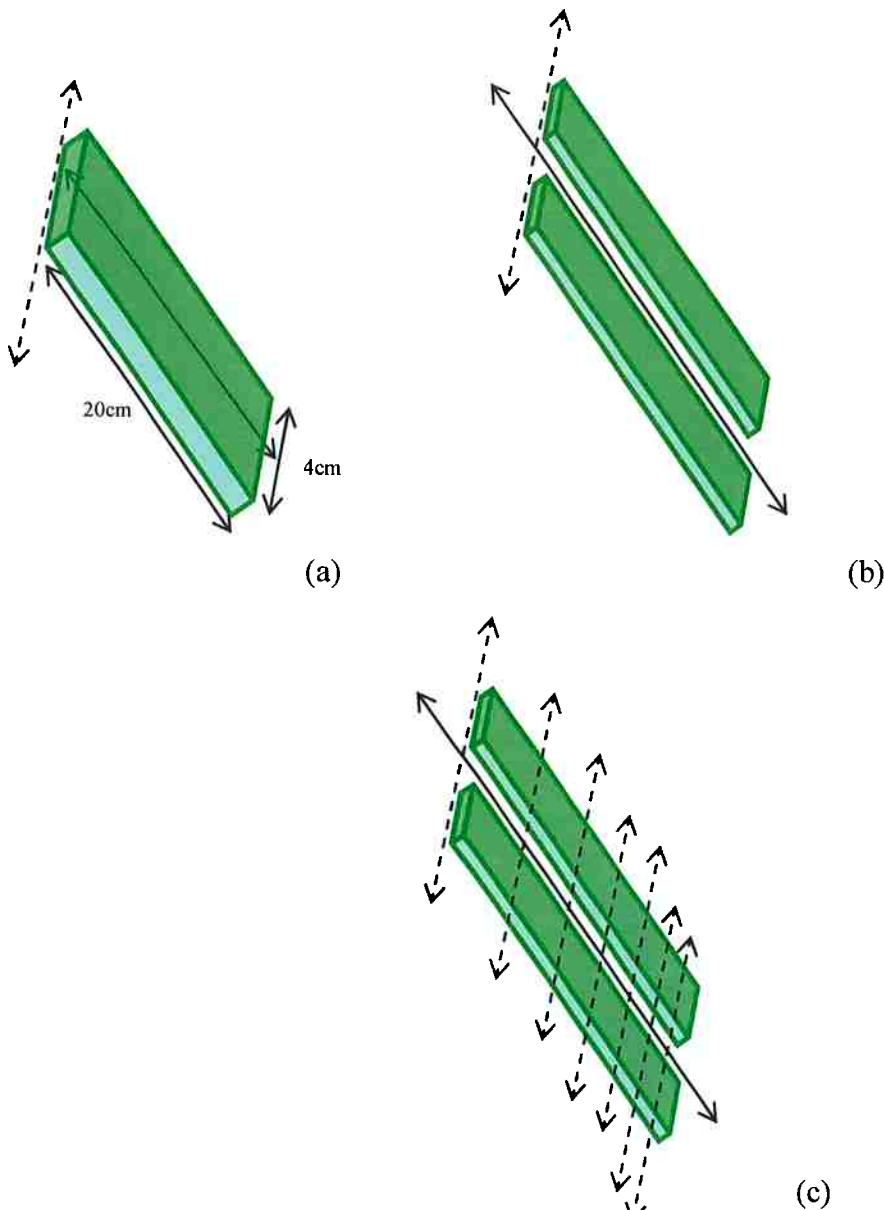
**Figura 5 - Esquema da amostra tal como recebida e cortes para a preparação dos corpos-de-prova.**

### 3.1.2.1. Preparação dos corpos-de-prova para macrografias

Uma das faces de cada amostra foi lixada nas seguintes lixas: #100, #180, #320, #400, #600, #1000, #1500, lavadas em água corrente e secas antes da imersão na solução de ataque.

### 3.1.2.2. Preparação dos corpos-de-prova para os ensaios de perda de massa

As amostras de 20cm x 4cm x 1cm foram cortadas em máquina de corte a disco (*cut off*), em 7 pedaços de dimensões diferentes, com o intuito de se garantir a identificação da posição da amostra relativamente ao centro do lingote. O objetivo foi identificar um possível efeito da microestrutura ou de segregação sobre os resultados da perda de massa. As dimensões foram 1cm; 1,3cm; 1,6cm; 1,9cm; 2,1cm; 2,4cm; 5,5cm, da borda da amostra inicial para o centro do lingote (ou seja, quanto mais próximo do centro do lingote, maior era o comprimento do corpo-de-prova). O corte feito em cada lingote está representado na figura 6 a seguir.



**Figura 6 - (a)** Representação da amostra destinada aos ensaios de perda de massa. **(b)** Primeiro corte. **(c)** Cortes para a elaboração dos corpos-de-prova com comprimentos diferentes para os ensaios de perda de massa.

Após esse procedimento, foi feito o lixamento de todas as faces de cada corpo-de-prova em lixadeira elétrica, nas seguintes lixas: #100, #180, #320. E após o lixamento (e logo antes de cada ensaio de perda de massa) foi feito um novo lixamento, breve, em lixa #600 somente para retirar a película passiva presente na superfície dos corpos-de-prova.

### 3.1.3. Procedimentos experimentais

Para a macrografia foi utilizado um procedimento recomendado pelo Metals Handbook (ASM Handbook, 2004), que consiste numa solução preparada com a mistura de 25mL HNO<sub>3</sub>, 5mL HF e 50mL H<sub>2</sub>O. O tempo de imersão recomendado era de 60s a 120s, no entanto, quando a microestrutura não era completamente revelada, eram utilizados tempo de até 5 minutos. Com essa solução é possível revelar os grãos e observar a estrutura dos lingotes de Nb.

No ensaio de perda de massa foram feitas a medida da área de cada face de cada um dos 56 corpos-de-prova (14 de cada lingote e 4 lingotes presentes) e a medida de sua massa inicial. Após imersão por tempos específicos em 37% HCl (meio mais agressivo encontrado na literatura) – reagente para análise (PA) - foram medidas as novas massas (massa final). Os tempos utilizados foram de: 1 dia, 2 dias, 4 dias, 8 dias, 16 dias e 60 dias. A temperatura dos ensaios foi de (23±2)°C.

Para o procedimento experimental foram utilizados balões de Erlenmeyer de 1000mL acoplados a condensadores de 4 gomos, instalados numa das capelas do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE). Tomou-se o cuidado de posicionar as amostras sob uma de suas faces menores; isso tende a minimizar possíveis efeitos de corrosão em fresta, além de expor uma maior área à solução ácida. A figura 7 ilustra tal procedimento. O emprego dos condensadores teve por objetivo minimizar a vaporização do HCl, a qual se mostrou muito intensa, o que gerava problemas de segurança laboratorial.



**Figura 7 - Configuração experimental para ensaio de perda de massa.**

Cada balão de Erlenmeyer continha de 3 a 4 corpos-de-prova e eram preenchidos com 300 a 700mL HCl, de acordo com o tamanho das amostras. A solução de ácido era renovada a cada pesagem.

Após o tempo de imersão, os corpos-de-prova eram retirados da solução de HCl e lavados em água corrente e depois imersos em álcool para limpeza em ultra-som. Em seguida, foram secos com jato de ar e pesados em balança analítica para medida da perda de massa. Com a medida desta massa final, calculou-se a perda de massa ( $\Delta m$ ) por unidade de área de cada corpo-de-prova. Com tais resultados foram obtidos os gráficos de *Perda de Massa* em função do *Tempo de Imersão*.

Depois de serem feitos os ensaios de perda de massa, foram feitos exames dos corpos-de-prova no MEV. Nesta etapa foram examinados corpos-de-prova com acabamento superficial diferentes: com produto de corrosão (não foram limpos após imersão no eletrólito), sem produto de corrosão (foram limpos com auxílio de ultra-som) e lixados (não foram ensaiados).

## **4.RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Exames de macroestrutura**

As Figuras 8 a 11 apresentam as macrografias dos lingotes 2316, EXP, 1845 e 2429, respectivamente. O lado esquerdo das macrografias corresponde ao centro dos lingotes e o lado direito à sua borda; vale lembrar que as amostras ensaiadas correspondem ao raio dos respectivos lingotes.



**Figura 8 - Macrografia do lingote 2316-03-07 – Reactor Grade.**



**Figura 9 - Macrografia do lingote T.EXP-01-2/07 – Baixo Si.**



**Figura 10 - Macrografia do lingote 1845-4-05 – Médio Si.**



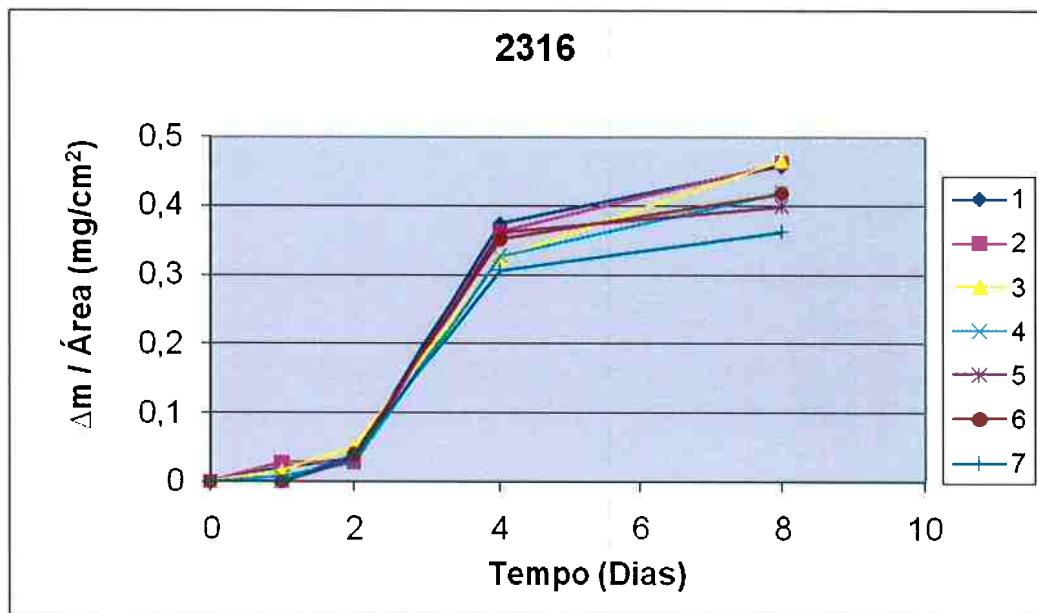
**Figura 11 - Macrografia do lingote 2429-03-08 – Commercial Grade.**

Nota-se que na região da borda do lingote há maior número de grãos de menor tamanho e grãos maiores nas partes mais próximas do centro dos lingotes.

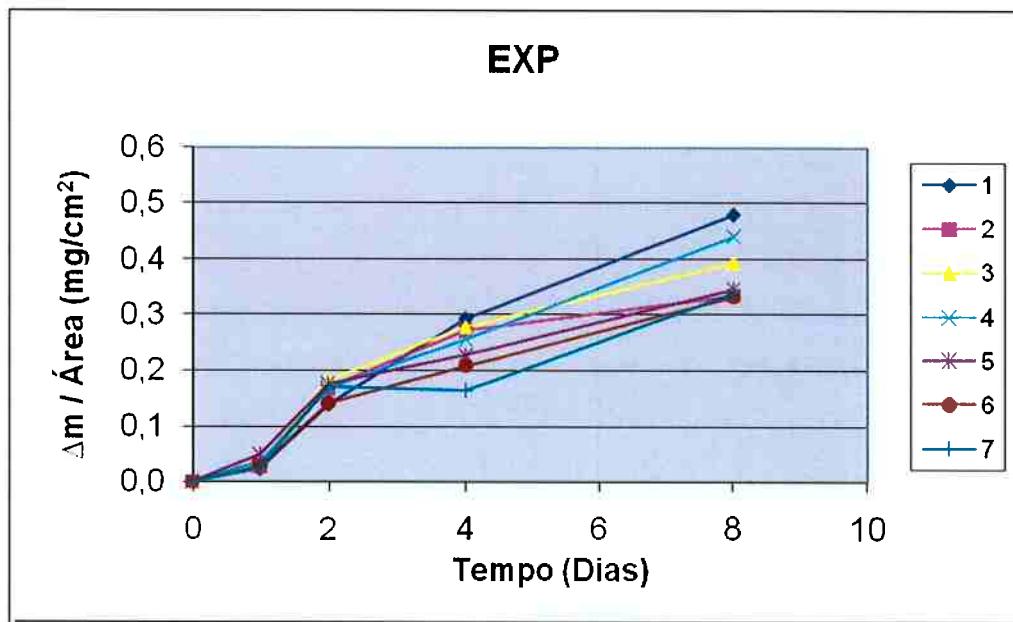
#### 4.2. Ensaios de Perda de Massa

As Figuras 12 a 19 apresentam os gráficos de perda de massa para os lingotes ensaiados em 37% HCl. Cada um dos gráficos apresentam sete curvas, que correspondem a posição da amostra no lingote original. A amostra 1 é aquela de menor área e corresponde a maior distância do centro do lingote; a amostra 2 é aquela seguida da amostra 1; e assim por diante até a amostra 7, que tem a maior área e, portanto, está mais próxima do centro do lingote.

Inicialmente, todas as posições dos lingotes (corpos-de-prova 1 a 7) foram ensaiadas em todos os tempos de imersão; no entanto, para os tempos de imersão mais longos (16d e 60d) apenas três das posições de cada lingote foram ensaiadas. Este procedimento se fez necessário para otimizar o espaço disponível na capela do laboratório e o consumo de HCl. No entanto, este procedimento não alterou as conclusões, pois foi verificado para imersões de até 8d, que o comportamento quanto à corrosão não depende da posição da qual foi retirado o corpo-de-prova (Figuras 12 a 15).



**Figura 12 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote 2316-03-07 – Reactor Grade.**



**Figura 13 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote T.EXP 01-2/07 - baixo Si.**

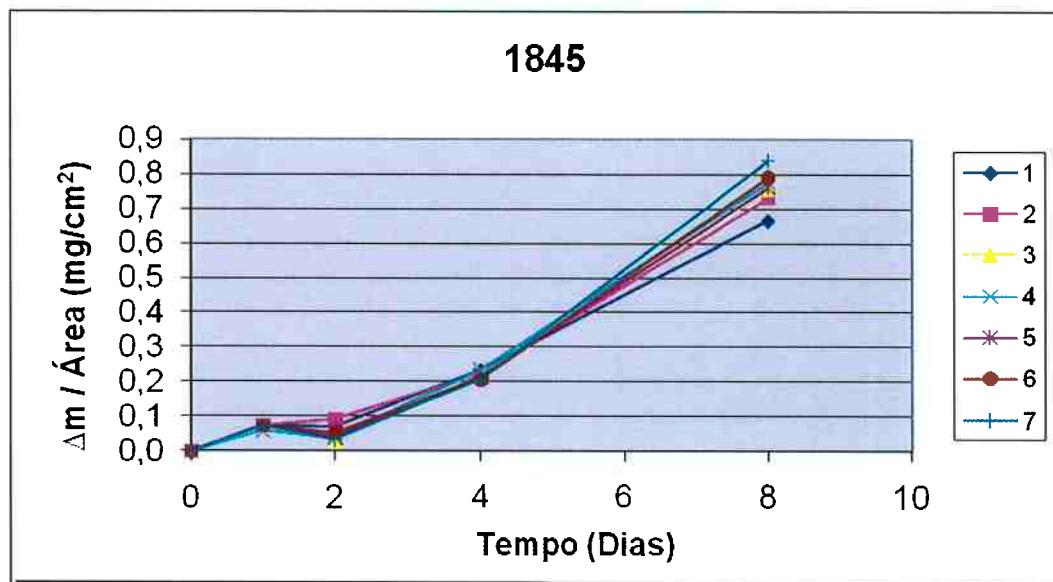


Figura 14 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 1845-4-05 – médio Si.

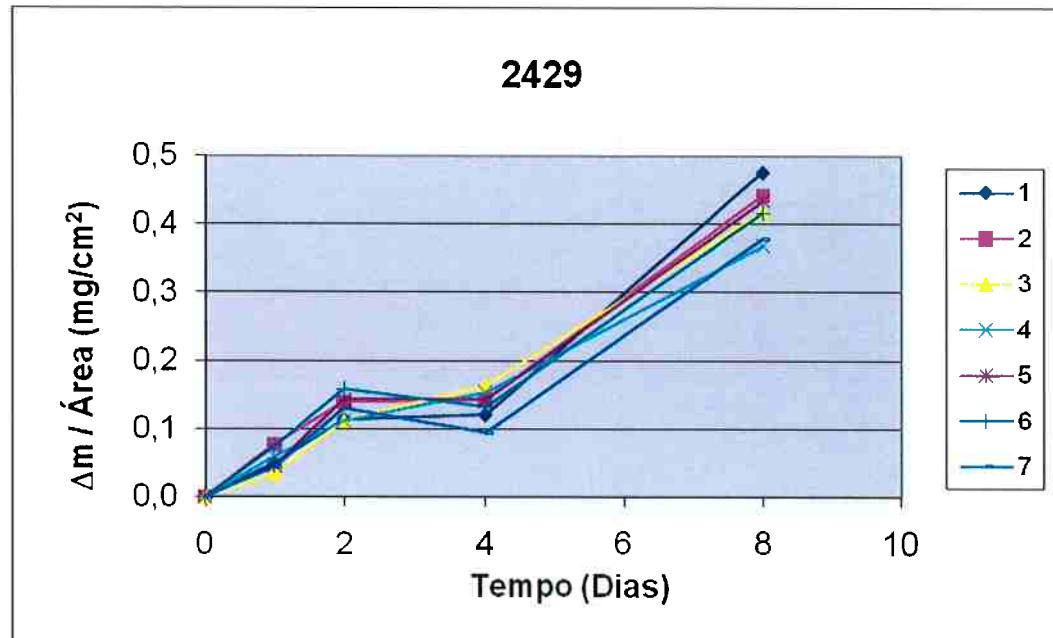


Figura 15 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 2429-03-08 – Commercial Grade.

Considerando o lingote 2316-03-07 (figura 12), observa-se que até 2 dias de imersão a perda de massa é a menor entre os 4 lingotes. No entanto, entre 2 a 4 dias, a taxa de corrosão aumentou e após 4 dias a taxa de corrosão voltou a diminuir. A razão da queda da taxa de corrosão após 4 dias pode ser explicada pela formação de produtos de corrosão que servem como

barreira impedindo o acesso do eletrólito ao material metálico. De fato, durante a lavagem em ultra-som notou-se a presença de um resíduo escuro para tempos maiores que 4 dias.

Para o lingote EXP (Figura 13) também são observadas variações nas taxas de corrosão, mas de forma diferente daquela do lingote 2316: o lingote EXP apresenta um aumento da taxa de corrosão após 4 dias e não uma diminuição, como foi o caso do lingote 2316.

Já o lingote 1845 (Figura 14) também apresenta variações da taxa de corrosão até 2 dias, mas a partir daí não aumenta sua taxa de corrosão, a qual permanece praticamente constante até 8 dias de ensaio. Tal comportamento originou a maior perda de massa, para o período de 8 dias, entre os 4 lingotes.

Na perda de massa do lingote 2429 (Figura 15) nota-se que há uma grande variação na taxa de corrosão nos primeiros dias de ensaio, sendo alta nos dois primeiros dias, caindo um pouco até o quarto dia e voltando a subir até o oitavo dia.

Neste ponto, surgiram dúvidas sobre qual seria a taxa de corrosão desses lingotes, para tempos maiores que 8 dias, isto é, se a taxa de corrosão voltaria a aumentar ou diminuiria ainda mais. Sendo assim, foram realizados experimentos para 16d e 60d de imersão que foram acrescentados às respectivas curvas de perda de massa. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 16 a 19.

Os gráficos das Figuras 16 a 19 mostram que todos os lingotes apresentam uma diminuição da taxa de corrosão para tempos prolongados de ensaio. Novamente, este comportamento pode ser explicado pela formação de produtos de corrosão sobre a superfície, que diminuem a área exposta e, portanto, geram menores perdas de massa. Outra possibilidade é a alteração do acabamento superficial no decorrer da imersão: conforme mencionado anteriormente, o acabamento dos corpos-de-prova é o de lixa #600; a deformação provocada pelo lixamento bem como a rugosidade superficial são fatores que aumentam a taxa de corrosão dos materiais; após certo período de imersão estes fatores desaparecem, pela própria corrosão, e a taxa de corrosão assume o valor mais baixo.

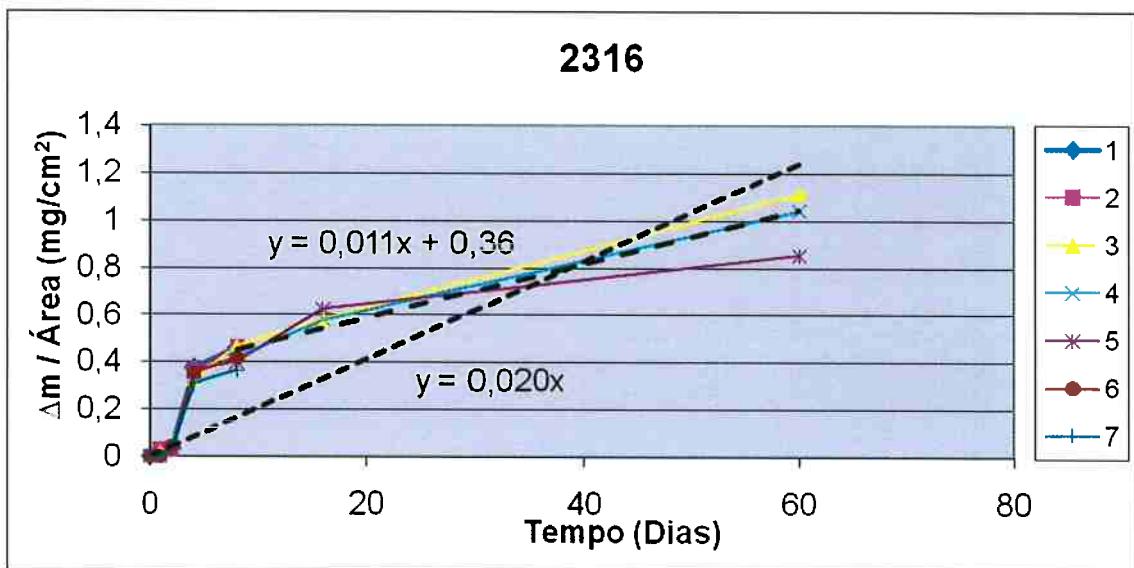
É possível concluir que, em geral, todas as amostras não apresentaram resultados que ressaltasse alguma segregação ao longo do lingote. Fato visto pela semelhança nos resultados dos ensaios de perda de massa das amostras enumeradas de 1 a 7. Além disso, foi possível observar que o tamanho de grão também não influenciou o comportamento do metal ao ser imerso em HCl 37%.

Com o intuito de determinar a diferença entre a *taxa de corrosão média* durante todo o período de ensaio e somente após a deposição de produtos de corrosão na superfície dos lingotes, foram feitas duas linhas de tendência linear: uma para o período de 0d a 60d e outra para o período de 8d a 60d. As linhas de tendência estão indicadas nos gráficos com retas tracejadas e determinam a *taxa de corrosão média*, através do seu coeficiente angular. Os valores estão apresentados nos respectivos gráficos e estão resumidos na tabela 6. Estes valores foram convertidos de  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1}$  para  $\text{mm.ano}^{-1}$  (unidade utilizada na literatura) dividindo-se pela densidade do Nb ( $8570\text{mg/cm}^3$ ) e multiplicando-se por 3650, obtendo-se os valores das colunas da tabela 6 a seguir:

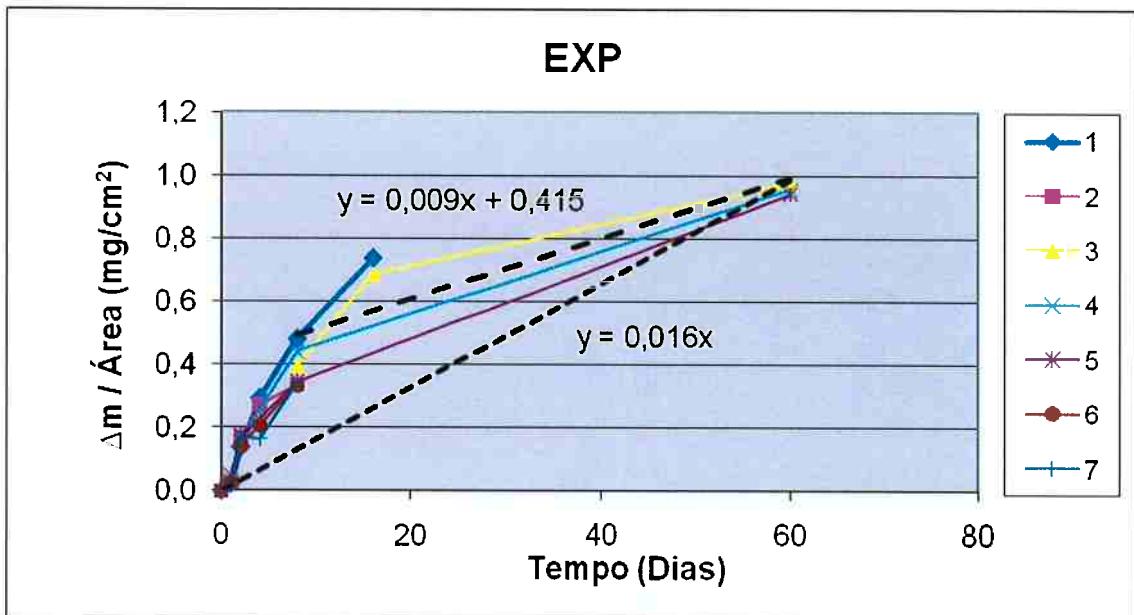
**Tabela 6 - Taxa de corrosão média para períodos de tempo de 0d a 60d e de 8d a 60d para todos os lingotes; e taxa de corrosão média encontrada na literatura (Granham, 2001).**

| Lingotes | Taxa de corrosão média                |            |                        |            |
|----------|---------------------------------------|------------|------------------------|------------|
|          | $(\text{mg.cm}^{-2}.\text{dia}^{-1})$ |            | $(\text{mm.ano}^{-1})$ |            |
|          | 0d até 60d                            | 8d até 60d | 0d até 60d             | 8d até 60d |
| 1845     | 0,02                                  | 0,007      | 8,52E-03               | 2,98E-03   |
| 2429     | 0,019                                 | 0,013      | 8,09E-03               | 5,54E-03   |
| 2316     | 0,02                                  | 0,011      | 8,52E-03               | 4,68E-03   |
| EXP      | 0,016                                 | 0,009      | 6,81E-03               | 3,83E-03   |
|          |                                       | Granham    | 2,50E-02               |            |

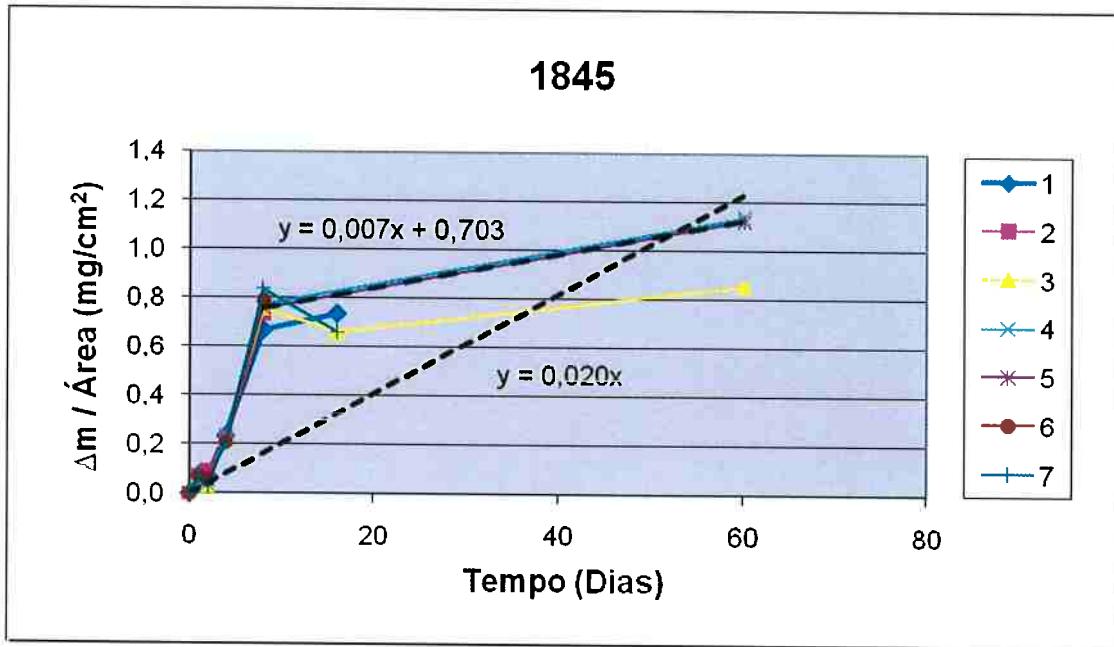
É importante notar que as *taxas de corrosão média* de todos os lingotes são menores do que a apresentada na literatura (Granham, 2001), que é de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mm.ano}^{-1}$ . Além disso, o coeficiente angular da linha de tendência *média* é maior que o coeficiente angular da linha entre 8d e 60d para todos os lingotes. Podendo concluir que após longo tempo de imersão, os lingotes se comportam melhor em 37% HCl a 25°C, se comparado com períodos de tempo curtos. Ou seja, em condições de aplicação deste material (períodos de tempo muito longo de imersão), seu comportamento será satisfatório. Convém observar que não foi possível encontrar na literatura consultada as condições de determinação do valor  $2,5 \times 10^{-2} \text{ mm.ano}^{-1}$ ; não são informados a duração da perda de massa e o número de pontos da perda de massa nas referências aqui consultadas. Se os valores da literatura são provenientes de imersões tão longas quanto 15 ou 60 dias, então os presentes lingotes tem, comparativamente, melhor desempenho.



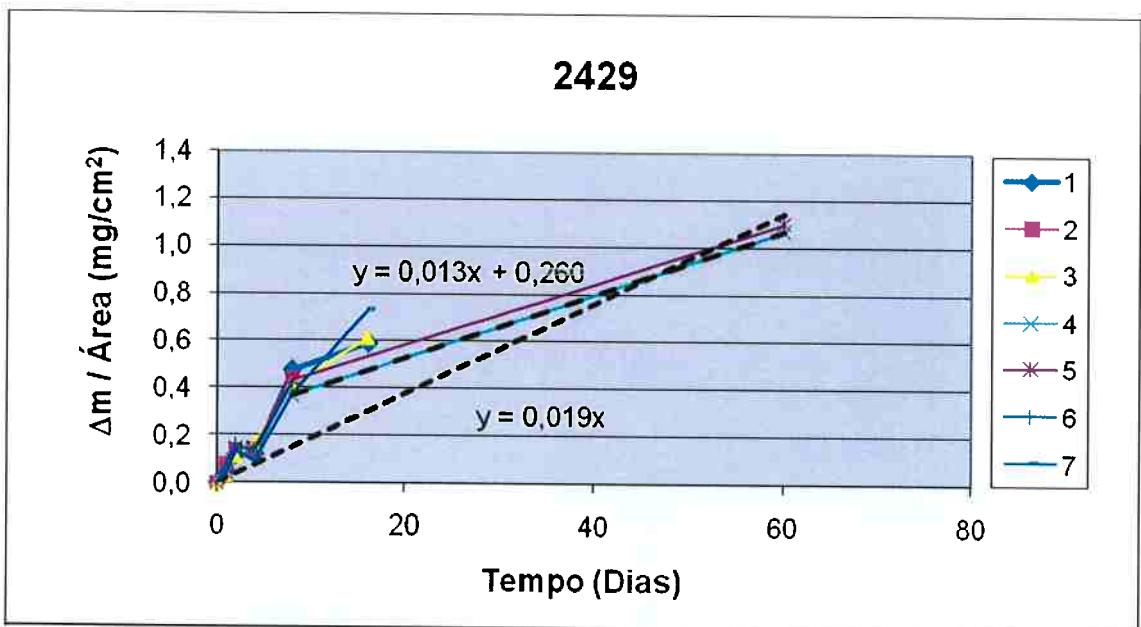
**Figura 16 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote 2316-03-07 – Reactor Grade para o período de 60 dias, indicando os ajustes lineares.**



**Figura 17 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl do lingote T.EXP 01-2/07 - baixo Si para o período de 60 dias, indicando os ajustes lineares.**

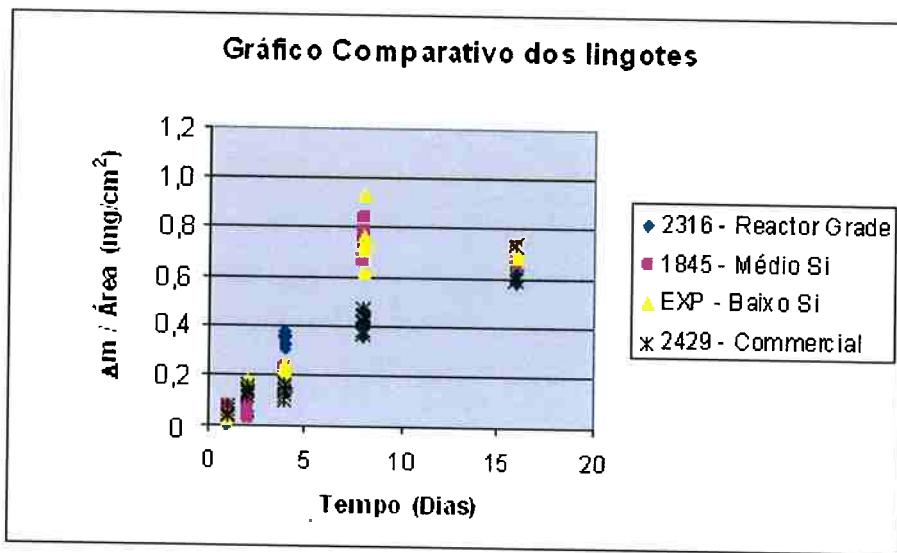


**Figura 18 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 1845-4-05 – médio Si para o período de 60 dias , indicando os ajustes lineares.**

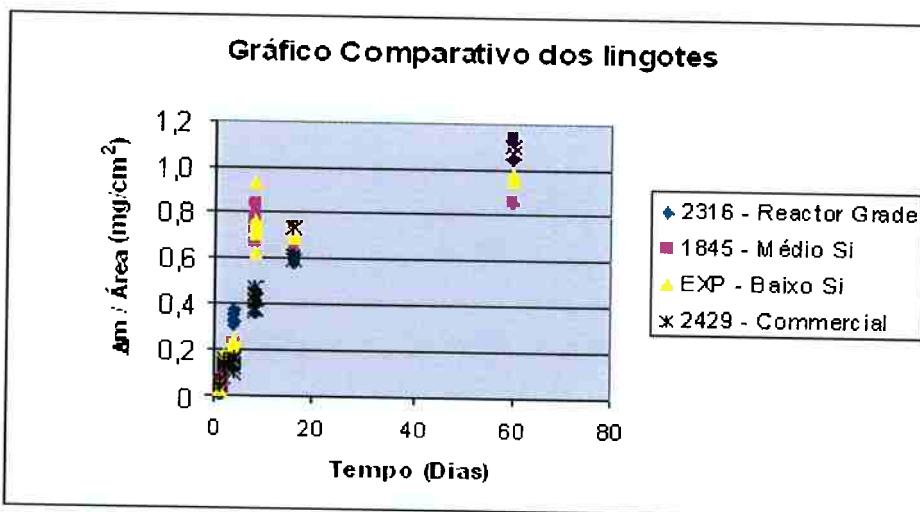


**Figura 19 - Resultado do ensaio de perda de massa em 37% HCl para o lingote 2429-03-08 – Commercial Grade para o período de 60 dias, indicando os ajustes lineares.**

Por sua vez, os gráficos das Figuras 20 e 21 ajudam a comparar os comportamentos entre os diferentes lingotes. O primeiro apresenta as perdas de massa até 16d e o segundo para o período completo de 60d.



**Figura 20 - Gráfico comparativo da perda de massa dos quatro lingotes para período de 16 dias.**



**Figura 21 - Gráfico comparativo da perda de massa dos quatro lingotes para período de 60 dias.**

Visualizando o gráfico da Figura 20, nota-se que até 8d de imersão a tendência seria indicar os lingotes EXP e 1845 como menos resistentes à corrosão. No entanto, a análise da perda de massa até 60d (Figura 20) mostra que ao final desse período as perdas de massa são muito próximas entre os diferentes lingotes.

As diferenças de comportamento que são observadas para os períodos mais curtos de imersão ainda necessitam mais pesquisa para se determinar sua razão, no entanto, a primeira diferença que chama atenção é a composição química, particularmente os teores de Ta, O e Si: o

lingote 2316 apresenta o menor teor de Ta e de Si e um teor intermediário de O. A Tabela 7 mostra, em destaque, os teores de Ta, O, Al e Si de cada lingote.

**Tabela 7 - Teores de Ta, O, Al e Si dos lingotes em estudo.**

|            |           | 1845-4-05<br>(médio Si) | T.EXP-01-2/07<br>(baixo Si) | 2429/8/3<br>(Commercial) | 2316/7/3<br>(Reactor) |
|------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| <b>ppm</b> | <b>Ta</b> | 2022                    | 1287                        | 1307                     | 429                   |
|            | <b>O</b>  | 45                      | 148                         | 43                       | 90                    |
|            | <b>Al</b> | < 10                    | <10                         | < 10                     | 10                    |
|            | <b>Si</b> | 161                     | 66                          | < 20                     | 20                    |

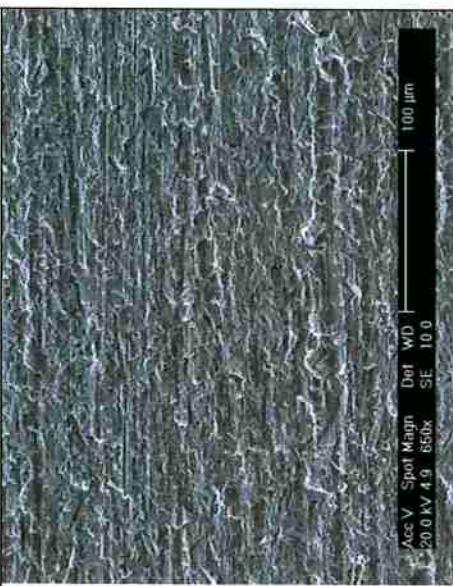
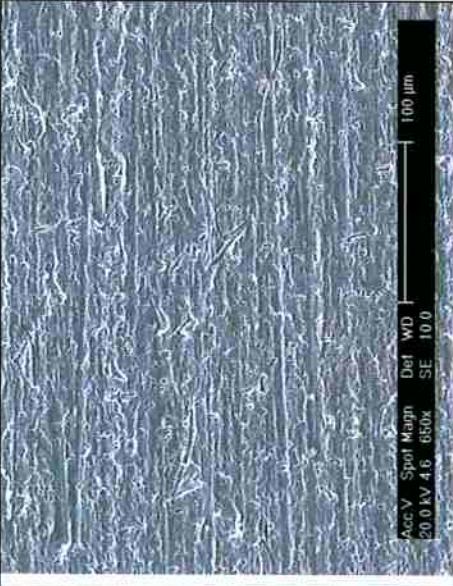
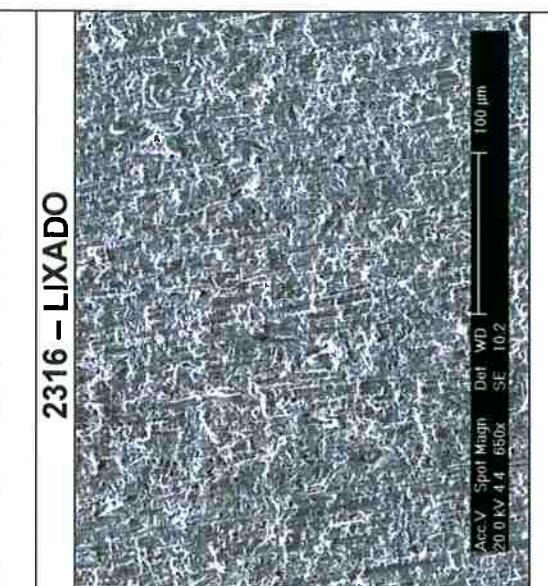
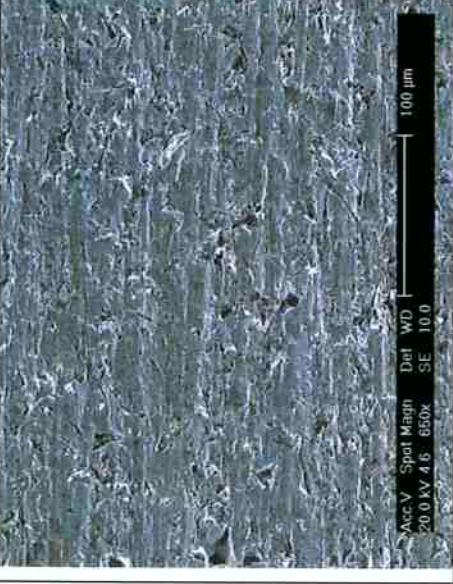
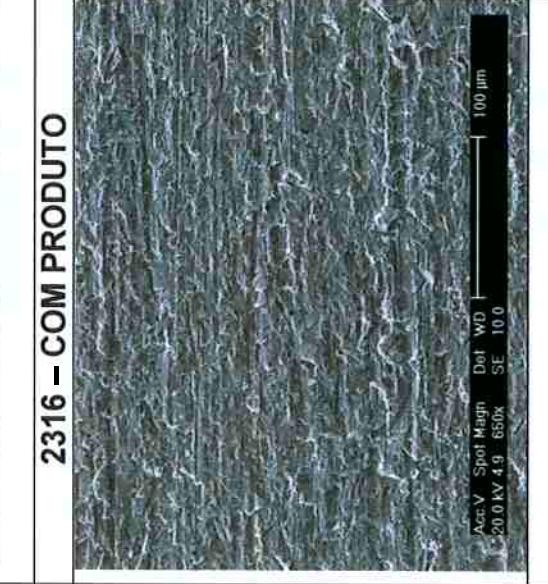
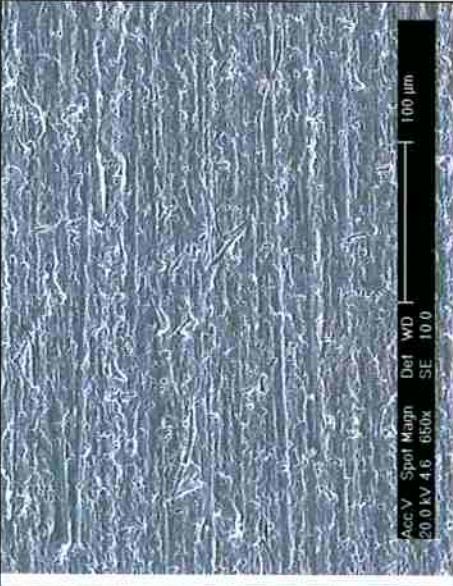
Isso posto, pode-se inferir que os baixos teores de Ta e Si e relativo alto teor de O no lingote 2316 sejam as razões da maior perda de massa obtida para tempos curtos de imersão (Figura 21). Apesar disso, para tempos longos as diferenças de composição não afetaram o desempenho dos lingotes no ensaio de perda de massa.

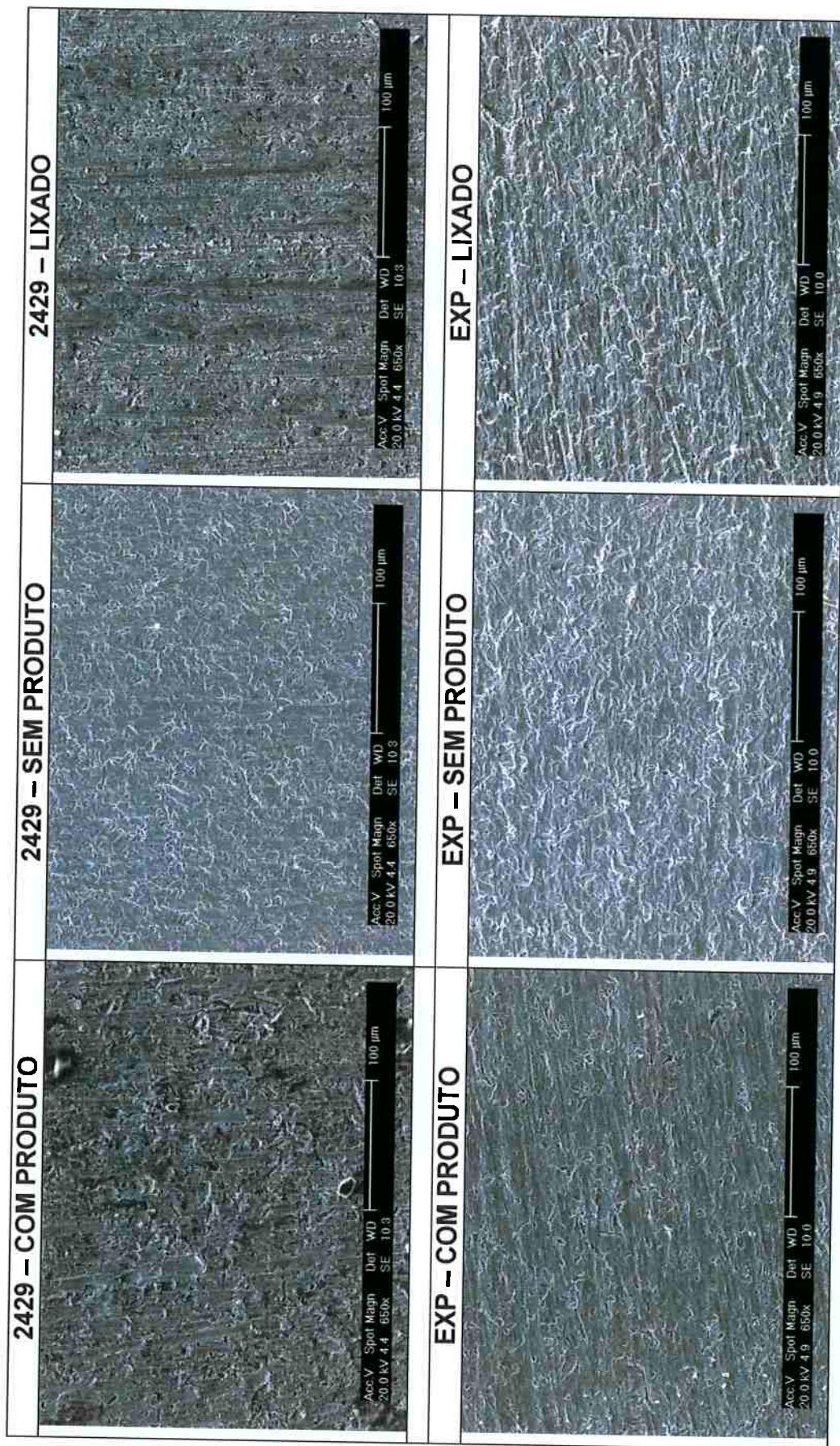
#### 4.3.Morfologia de corrosão (exames em MEV)

##### 4.3.1. Morfologia de corrosão (exames em MEV)

Depois da imersão por 16d em 37%HCl, os corpos-de-prova foram examinados em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com o objetivo de se conhecer a morfologia de corrosão. Como há formação de produto de corrosão e, eventualmente, pode ocorrer enriquecimento de elementos na superfície metálica, optou-se por análises em três condições distintas: com produto de corrosão (os corpos-de-prova foram secos naturalmente por exposição ao ar e não foram limpos, pois o objetivo foi conservar o produto de corrosão intacto); sem produto de corrosão (os corpos-de-prova foram limpos com auxílio de ultra-som e secos com jato de ar quente); e, finalmente, os corpos-de-prova foram lixados para restaurar a superfície original.

Tabela 8 - Morfologia de corrosão dos lingotes ensaiados por 16d (aumento: 650x).

| 1845 – COM PRODUTO                                                                  | 1845 – SEM PRODUTO                                                                   | 1845 – LIXADO                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |  |
| 2316 – COM PRODUTO                                                                  | 2316 – SEM PRODUTO                                                                   | 2316 – LIXADO                                                                      |
|  |  |  |



Comparando-se as morfologias obtidas dos lingotes lixados e ensaiados, pode-se dizer que há, no primeiro caso, linhas de abrasão, formadas a partir do lixamento e, no segundo caso, essas linhas são menos notadas, devido à corrosão no ensaio de perda de massa. Além disso, nota-se que não há sinais de corrosão localizada, sendo possível concluir que o tipo de corrosão é a corrosão uniforme ou generalizada.

## 5.CONCLUSÕES

O presente trabalho de pesquisa permite as seguintes conclusões sobre a resistência à corrosão, em ácido clorídrico concentrado, de lingotes de nióbio com diferentes teores de impurezas, particularmente de silício:

1. A resistência à corrosão dos lingotes não apresenta variação em relação aos diversos tamanhos de grão e à eventual segregação.
2. Para imersões de até 16d em HCl 37% (concentração mais severa em temperatura ambiente encontrada na literatura), a perda de massa não apresentou comportamento linear, sendo observadas diferenças entre os lingotes. Após cerca de 8d a 60d de imersão, todos os lingotes apresentaram uma queda na taxa de corrosão.
3. A taxa média, calculada considerando-se todo o período de 60d, apresentou valores muito próximos para os quatro lingotes: os lingotes 1845 e 2316 apresentaram  $8,52 \times 10^{-3} \text{ mm.ano}^{-1}$  e os lingotes 2429 e EXP, por sua vez, obtiveram uma taxa média de  $8,09 \times 10^{-3} \text{ mm.ano}^{-1}$  e  $6,81 \times 10^{-3} \text{ mm.ano}^{-1}$ , respectivamente.
4. Estas taxas médias de corrosão para o período de 60d foi menor que a encontrada na literatura ( $2,5 \times 10^{-2} \text{ mm.ano}^{-1}$ , segundo Granham, 2001).
5. Observou-se que os lingotes com maior teor de Si (EXP e 1845 com 66ppm e 161ppm, respectivamente) obtiveram a menor taxa de corrosão se considerado somente o intervalo de tempo entre 8d e 60d.
6. Os exames em MEV mostraram uma morfologia de corrosão uniforme para todos os lingotes. Não foram encontrados sinais de corrosão localizada.

## **6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Sugere-se analisar as amostras por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), para que, desse modo, se possa determinar a composição química na superfície das amostras, podendo analisar mais precisamente quais as substâncias químicas que se formaram após os ensaios de perda de massa. Ou seja, ao determinar os elementos químicos que se dissolveram para a superfície, pode-se visualizar os óxidos que foram formados (produtos de corrosão) e, além disso, se o silício afetou quimicamente na resistência à corrosão.

Neste trabalho não foram feitos ensaios de polarização eletroquímica (curvas de polarização), porque não foi possível a construção de um arranjo experimental que vedasse perfeitamente os dispositivos de ensaio, deixando exposta apenas a superfície de ensaio. Foram feitas algumas tentativas, empregando-se embutimento em baquelite, mas os vapores de ácido clorídrico e os longos tempos de imersão invalidaram os ensaios. Para trabalhos futuros é necessário obter uma configuração experimental que possibilite o levantamento de curvas de polarização, uma vez que este é um importante método para estudo de mecanismos e de estimativa das velocidades de corrosão, inclusive em função do tempo de imersão.

## **7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Alonso, N., Takano, C., & Wolynec, S. (December de 1989). Corrosion resistance of niobium and its alloys. *Niobium Technical Report*, 14.
- ASM Handbook. (2004). Metallography and microstructures of refractory metals and alloys. In: *American Society for Metals International, ASM Handbook* (Vol. 9, p. 878). Ohio: ASM International.
- Asselin, E., Ahmed, T. M., & Alfantazi, A. (2007). Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C. *Corrosion Science*, 49, pp. 694-710.
- ASTM B391. (2003). Standard Specification for Niobium and Niobium Alloys Ingots. *ASTM International*.
- Bishop, C. (Sept de 1963). Corrosion tests at elevated temperatures and pressures. *Corrosion*, 19, pp. 308t-314t.

Carneiro, T., Moura, E. (1993). *Electron-beam Melting and refining of Niobium at CBMM*. Acesso em 16 de Dezembro de 2008, disponível em <http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/report/electron/electron.htm>

CBMM, 2008. (s.d.). Acesso em 4 de Dezembro de 2008, disponível em <http://www.cbmm.com.br/portug2/capitulos/nickel/nickel.htm>

Granham, R., Sutherlin, R. 2. (2001). Niobium and niobium alloys in corrosive applications. *International Symposium Niobium* (pp. 345-351). Orlando: TMS.

Van Muylder J., De Zoubov N., Pourbaix M. *Niobium* In: Pourbaix M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston, Texas, NACE, 1974, p.246-250.

Wah Chang, 2008. (s.d.). Acesso em 25 de março de 2008, disponível em <http://www.wahchang.com/pages/products/data/pdf/Niobium.pdf>

Yau, T. (1987). *Corrosion of Niobium and Niobium Alloys* (Vol. 13). Ohio: ASM International.