



# FORMAÇÃO DE FILMES PASSIVOS COLORIDOS SOBRE A SUPERFÍCIE DE NIÓBIO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)<sup>1</sup>

Carlos Alberto Picon<sup>2</sup>  
 Luiz Carlos Casteletti<sup>3</sup>  
 Renato Goulart Jasinevicius<sup>3</sup>  
 Sérgio Spinola Machado<sup>4</sup>  
 Germano Tremiliosi Filho<sup>4</sup>

## Resumo

A aplicação de polarização potenciostática ca, em amostras de nióbio, em uma solução aquosa de ácido oxálico C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O produz um largo espectro de filmes coloridos, uniformes e reprodutíveis. A coloração depende da voltagem aplicada e do tempo de polarização. Ensaios de corrosão preliminares em água do mar mostram que esses filmes são passivos. As análises de superfície dos filmes formados por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura indicam que até 75 V, os filmes passivos no nióbio são compactos e não exibem qualquer irregularidade ou defeito sobre a superfície, porém os filmes crescidos acima de 80 V exibem pites. A composição semi-quantitativa obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), indica a existência somente de nióbio e oxigênio nesses filmes. As espessuras dos filmes aumentaram com a voltagem empregada.

**Palavras-chave:** Corrosão; Filmes de nióbio; Ácido oxálico; Polarização potenciostática ca.

## FORMATION OF COLORED PASSIVE FILMS ON NIOBIUM SURFACE IN OXALIC ACID SOLUTION (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)

### Abstract

The application of potentiostatic polarization ca, in niobium samples in an aqueous solution of oxalic acid C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O produces a broad spectrum of color film, that are uniform and reproducible. The colors depends on applied voltage and time of polarization. Preliminary corrosion tests in sea water show that these films are passive. The surface analysis of films formed, using optical microscopy and scanning electron, indicate that up to 75 V, the passive films on niobium are compact and do not exhibit any defect or irregularity on the surface, but the films grown above 80 V exhibit pits. The semi-quantitative composition obtained by energy dispersive spectroscopy X-ray (EDX) indicates the existence of only niobium and oxygen in these films. The thicknesses of the films increased with the voltage employed.

**Key words:** Corrosion; Niobium films; Oxalic acid; Potentiostatic AC polarization.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Prof. Dr. - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS/UNESP – Ilha Solteira – SP – Brasil

<sup>3</sup> Prof. Dr. - Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP – São Carlos – SP – Brasil.

<sup>4</sup> Prof. Dr. - Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP – São Carlos – SP – Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O nióbio parece ser um metal base (oxida ou corrói facilmente), quando os domínios de estabilidade termodinâmica estão em potenciais abaixo daqueles correspondentes à estabilidade da água. Para todo PH, sua superfície fica recoberta com uma camada de óxido. Em conseqüência, o comportamento do nióbio e sua resistência à corrosão irão depender das propriedades intrínsecas e da estabilidade dessa camada de óxido formada. Dependendo da boa qualidade dessa camada e de sua estabilidade termodinâmica no meio, o nióbio irá se comportar como um metal nobre ou um metal base.

O domínio de imunidade do nióbio corresponde ao domínio de estabilidade do nióbio metálico e o domínio de passivação corresponde ao domínio de estabilidade dos óxidos de nióbio; na ausência de substâncias complexantes o domínio de corrosão do metal é inexistente.

O comportamento do nióbio em relação aos reagentes químicos e sua capacidade de se tornar passivo levam à conclusão de que o pentóxido de nióbio  $Nb_2O_5$  formado sobre sua superfície é um óxido protetor.

Os óxidos  $NbO$  e  $NbO_2$ , teoricamente são instáveis termodinamicamente na presença de água e soluções aquosas de qualquer pH, e decompõem a água, com evolução de hidrogênio. O  $NbO$  se oxida passando a  $NbO_2$  e esse se oxida passando a  $Nb_2O_5$ .<sup>(1-3)</sup>

O excelente trabalho de Jerkiewicz, Strzelecki e Wieckowski,<sup>(4)</sup> iniciado por volta de 1996 pesquisando pormenorizadamente a formação de filmes sobre o titânio em diversos eletrólitos, utilizando polarização potencioestática de C.A. em uma solução aquosa de  $NH_4BF_4$ . Esses filmes são passivos e revelam um amplo espectro de cores, dependendo da voltagem aplicada e do tempo de aplicação da mesma, porém, os filmes formados em outros eletrólitos, tais como as soluções aquosas de  $H_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$  e  $NaCl$  não produzem filmes passivos com cores bem definidas e tão brilhantes como os formados em  $NH_4BF_4$ , além disso, os filmes formados por polarização potencioestática empregando C.C. são significativamente diferentes morfológicamente, em termos de composição e coloração. A coloração dessas camadas sobre o titânio pode ser alterada de forma reversível pelo aumento ou diminuição da voltagem alternada.<sup>(4-6)</sup>

O efeito da concentração e da temperatura no processo de formação e dissolução do óxido de nióbio em solução de ácido fosfórico foi investigado usando-se medidas potencioestáticas, galvanostáticas e de capacitância. Foi observado que a taxa de formação de óxido de nióbio aumenta com o aumento da concentração do ácido fosfórico e decresce com o aumento da temperatura. O filme de óxido formado para altas voltagens tem características mais imperfeitas do que aquele formado em voltagens mais baixas. Nesses experimentos foram correlacionadas a densidade de corrente, a taxa de formação e crescimento dos filmes de óxido e suas espessuras.<sup>(7)</sup>

O comportamento eletrocromico de óxidos de nióbio amorfos crescidos por aplicação de potencial alternado, sobre o nióbio metálico, é estudado com ênfase para a cinética da reação eletrocromica e a avaliação dos processos de inserção/extração de íons  $Li^+$ . A anodização se dava pelo uso de um transformador de tensão elétrica ao qual se conectava um eletrodo de platina, como catodo e o eletrodo de nióbio, como anodo. Ambos eram imersos em solução aquosa 0,5M de  $H_2SO_4$ , contida em uma célula eletroquímica. A aplicação de um potencial ( $E_f$ ) aos

eletrodos, por aproximadamente 30s, possibilitava a obtenção imediata de filmes de óxido de nióbio com larga diversificação de cores iridescentes.<sup>(8)</sup>

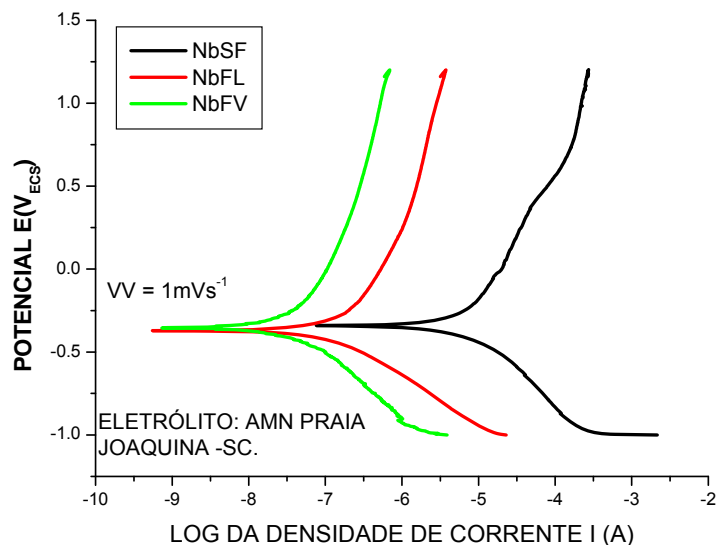
Neste trabalho empregou-se polarização potencioestática ca, para obter a formação eletroquímica de filmes passivos coloridos sobre o nióbio, em solução eletrolítica contendo ácido oxálico. Os filmes exibem um espectro amplo de cores bem definidas e brilhantes conseguidas com o ajuste da tensão ca e a utilização de dois eletrodos de nióbio com a mesma área ou mesmo um de nióbio e o outro de aço inoxidável (316L).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de nióbio em forma de discos com diâmetro de 20 mm e espessura 3 mm, foram lixadas e polidas e limpas com acetona, álcool e água em ultrassom. Foram utilizados dois eletrodos de nióbio com área idêntica ou ainda um eletrodo de nióbio e outro de aço inoxidável (316L), para a obtenção dos filmes coloridos. Foram fixados os potenciais no intervalo de 10 V a 80 V e aplicados sobre cada amostra durante 10s, em uma solução aquosa de 7,5% de ácido oxálico  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ . O dispositivo para aplicação da tensão e corrente alternadas, foi um variador de voltagem (Variac) JNG - TDGC-30 e multímetro Digital Minipa - ET-2082C. O levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas, empregou um potencioestato modelo Autolab-VGSTAT – 302. A célula eletroquímica utilizada, consta de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar de Pt, o de referência Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) e o de trabalho as amostras do material em que foram crescidos os filmes. A velocidade de varredura foi de  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . O eletrólito em que foram feitas as curvas foi água do mar natural da praia da Joaquina – Florianópolis - SC com valor de  $\text{pH}=7,28$  ( $T=25,5^\circ\text{C}$ ). Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo 440 Léo com filamento de tungstênio (IQSC-USP) e microsonda acoplada, para a obtenção das imagens e análise da composição semi-quantitativa dos filmes formados.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O levantamento das curvas potenciodinâmicas sobre a superfície do nióbio metálico em meio salino para a amostra sem filme (NbSF), para a amostra na qual foi formado filme em 60 V (NbFL-Lilás) e 80 V (NbFV –Verde) estão ilustradas na Figura 1. Inicialmente pode ser observado dessas curvas que o potencial de corrosão, encontra-se bastante próximo para as três curvas. O que diferencia o comportamento das mesmas é a diminuição da densidade de corrente de corrosão, com a aplicação de maiores potenciais, estando este fato relacionado com o aumento do oxigênio sobre a superfície do metal, conforme dados da Tabela 1, e, portanto é conferido ao material maior proteção em relação ao meio. Com a formação desses filmes, que é uma barreira de óxidos que não permite que os elétrons continuem saindo da superfície nua do metal, a reação de oxidação diminui e cessa a corrosão.



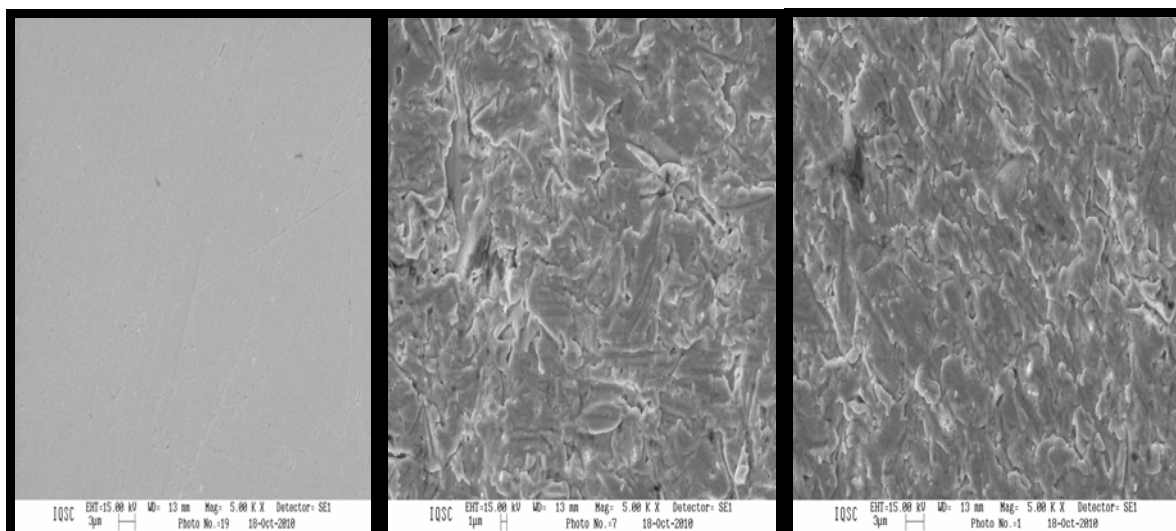
**Figura 1**– Curvas de polarização potenciodinâmica, para o nióbio sem filme (NbSF), filme formado no potencial de 60V (NbFL –Lilás) e filme formado no potencial de 80V (NbFV – Verde).

A Tabela 1 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas, onde pode ser verificado que o aumento da resistência do material é observado através da resistência de polarização,<sup>(9)</sup> pois quanto maior seu valor, menor a influência do meio salino.

**Tabela1**- Parâmetros eletroquímicos<sup>(10-12)</sup> para o Nb metálico, com e sem filmes

Amostra	Potencial	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (nA)	$R_p \times 10^6$ ( $\Omega$ )	$V_{corr}$ (mm/ano)
NbSF	0 V	-341	76,29	0,02	$1,0 \times 10^{-2}$
NbFL	60V	-372	0,55	1,21	$1,9 \times 10^{-4}$
NbFV	80V	-356	0,73	1,37	$1,3 \times 10^{-4}$

Os valores dos parâmetros eletroquímicos, densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização e velocidade de corrosão, indicam que a formação desses filmes, promovem excelente proteção ao metal. A Microscopia Eletrônica de Varredura realizada sobre a superfície do nióbio metálico sem aplicação de potencial (NbSF) está inserida à esquerda da Figura 2. No centro e a direita são visualizadas as superfícies das amostras em que foram aplicados os potenciais de 60 V (NbFL), cujo filme formado tem coloração lilás, e 80 V (NbFV), com filme verde.



**Figura 2** – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostrando o aspecto da superfície do nióbio sem filme (esquerda), filme formado em 60V (centro) e filme formado em 80V (direita).

As micrografias mostram uma grande diferença entre a superfície sem filme e nas quais existem os filmes, porém devido ao fato de que o MEV fornecer imagens em preto e branco é impossível diferenciar uma superfície da outra, por esta técnica. Porém, na análise por meio de microsonda eletrônica, pode-se perceber que o conteúdo de oxigênio sobre cada amostra é diferente. Por esse motivo, foram obtidas as composições semi-quantitativas por meio de EDX, para as amostras sem filme (0 V) e para os filmes formados no intervalo de potenciais de 10-80 V, que estão inseridas na Tabela 2.

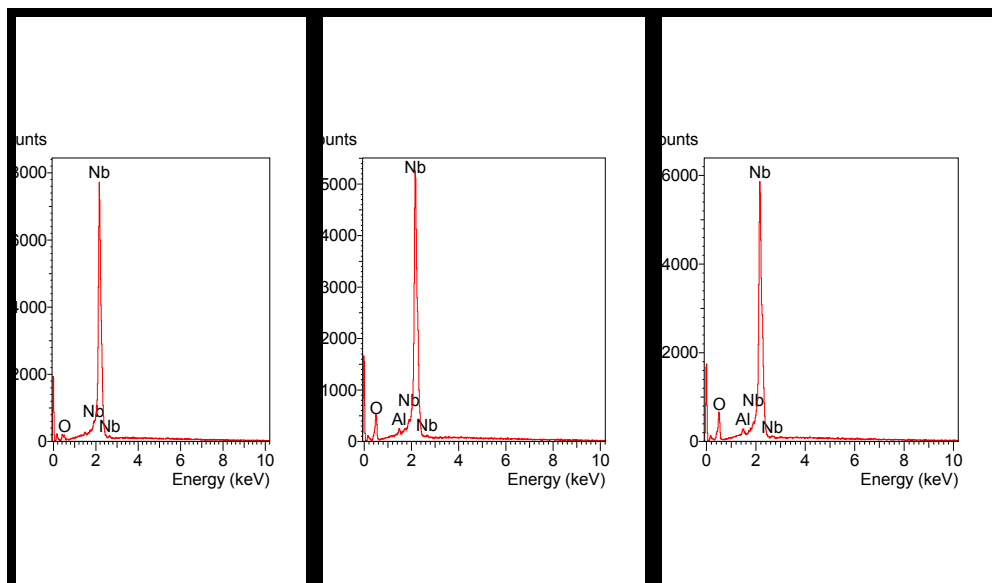
**Tabela 2** – Composição semi-quantitativa (% elementos) através de EDX

Potencial	NIÓBIO	OXIGÊNIO
0 V	95,93	4,07
10 V	92,15	7,85
20 V	89,05	10,95
30 V	84,23	15,77
40 V	81,16	18,84
50 V	80,59	19,41
60 V	80,47	19,53
70 V	79,94	20,06
75 V	79,79	20,21
80 V	78,40	21,60

O espectro de energia dispersiva de raios  $\gamma$ -X, (EDX), obtido para as amostras de nióbio sem filme e das duas amostras com filmes formados nos potenciais de 60 V e 80 V, estão inseridas na Figura 3.

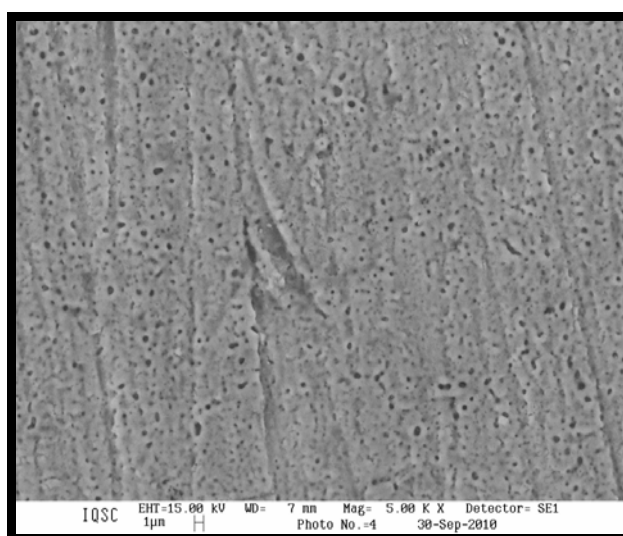
O conteúdo de oxigênio aumenta, em relação à superfície sem filme, conforme valores inseridos na Tabela 2. No espectro central e também da direita, é visualizada uma quantidade muito pequena de alumínio, provavelmente oriunda da alumina utilizada para polimento e que não foi retirada na limpeza.





**Figura 3** – Espectro das amostras obtidas por EDX, da superfície do nióbio sem filme (esquerda), filme formado em 60 V (centro) e filme formado em 80 V (direita).

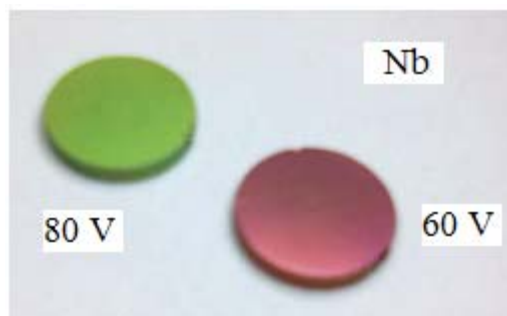
A Microscopia Eletrônica de Varredura de uma amostra, na qual foi formado filme acima do potencial de 80 V e que adquiriu coloração cinza-chumbo, em solução aquosa de ácido oxálico está ilustrada na Figura 4, onde são observados pites sobre toda a superfície da amostra, devido ao rompimento dos filmes formados nesse meio.



**Figura 4** – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sobre a superfície do nióbio em potencial de crescimento de filme cinza-chumbo, acima de 80 V, com aumento de 5.000X.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura, acoplada ao EDX, empregada nesses ensaios preliminares da formação de filmes sobre nióbio, não promove uma completa caracterização desses filmes, informando somente que não é perceptível a existência de outros elementos além de óxidos, ou seja, o oxigênio é quem promove a proteção e em relação aos testes de corrosão, o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas, sobre os filmes formados, não foram encontrados na literatura consultada, artigos similares. A coloração encontrada em cada potencial é semelhante àquela encontrada por Jerkiewicz, Strzelecki e Wieckowski<sup>(4)</sup> para o

titânio em meio ao  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ . A caracterização completa desses filmes está sendo realizada por outras técnicas e estão sendo utilizados outros eletrólitos. O aspecto visual das amostras lilás (60 V) e verde (80 V), obtido com câmera fotográfica comum é mostrado na Figura 5.



**Figura 5** – Fotografia das amostras após formação dos filmes sobre a superfície do Nióbio.

## 5 CONCLUSÃO

- A formação de filmes sobre a superfície do nióbio em uma solução aquosa de ácido oxálico  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , com a aplicação de potencial e corrente alternada, produz um largo espectro de filmes coloridos, uniformes e reprodutíveis.
- O levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas, para a verificação dos parâmetros eletroquímicos sobre a superfície dos filmes, mostra que eles possuem características de excelente proteção contra a corrosão.
- A Microscopia Eletrônica de Varredura, com microsonda acoplada, indica que os filmes sobre a superfície possuem somente oxigênio e nióbio e mostra a proporção entre esses elementos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES FAPESP e FUNDUNESP. Aos colaboradores do CAQI, GMEME - IQSC-USP, LAQ-EESC-USP e DFQ-FEIS-UNESP.

## REFERÊNCIAS

- 1 POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria-Niobium National Association of Corrosion Engineers – Houston, Texas, USA – CEBELCOR –Brussels, 1974.
- 2 NIGAM, R.K, SINGH, K.C., MAKEN, S. Anodic Oxidation of niobium in solution of weak organic acids – preparation and characterization. *Thin Solid Films* Pages 115-124 1987.
- 3 NIGAM, R.K, SINGH, K.C., MAKEN, S. Kinetics of growth of anodic oxide film on niobium in aqueous electrolyte. *Thin Solid Films* Pages 245 -254, 1988.
- 4 JERKIEWICZ, G; STRZELECKI, H; WIECKOWSKI, A. A New Procedure of Formation of Multicolor Passive Films on Titanium: Compositional Depth Profile Analysis. *Langmuir*, V.12 (4), p. 1005-1010, 1996.
- 5 HRAPOVIC, S; LUAN, B.L; D'AMOURS, M; VATANKHAH, G; JERKIEWICZ, G. Morphology, Chemical Composition, and Electrochemical Characteristics of Colored Titanium Passive Layers. *Langmuir*, V. 17, P.3051-3060, 2001.



- 6 JERKIEWICZ,G; ZHAO,B; HRAPOVIC,S; LUAN,B.L. Discovery of Reversible Switching of Coloration of Passive Layers on Titanium. *Chem. Mater*, v.20, p.1877–1880, 2008.
- 7 EL-MAHDY,G,A. Formation and dissolution behaviour of niobium oxide in phosphoric acid solutions. *Thin Solid Films*,Volume 307, Issues 1-2, 10, Pages 141-147 October 1997.
- 8 MARANHÃO, S.L. A.; TORRESI, R.M.; Filmes de óxidos anódicos de nióbio: efeito eletrocrômico e cinética da reação de eletro-intercalação. *Quím. Nova*, v.21, no.3, p.284-288,1998
- 9 WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. EDUSP, São Paulo, 2003.
- 10 PEREZ, N. Electrochemistry and Corrosion Science. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- 11 BABOIAN, R. et al. Corrosion Engineer's Reference Book -.NACE Houston, Texas,2002.
- 12 ROBERGE, P.R. Corrosion Basics: An Introduction.NACE International 2nd ed. Houston, Texas, USA, 2006.