ANDRÉ SILVESTRE KRAVETZ

**Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625
em solução de NaCl**

São Paulo

2018

ANDRÉ SILVESTRE KRAVETZ

**Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625 em
solução de cloreto de NaCl**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

São Paulo
2018

ANDRÉ SILVESTRE KRAVETZ

**Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625 em
solução de cloreto de NaCl**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Prof^a. Dra. Zehbour Panossian

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Kravez, André Silvestre

Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625 em solução de NaCl / A. S. Kravez -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
162 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Ligas Metálicas 2.Níquel 3.Corrosão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho,

à Deus, que sempre iluminou e guiou o meu caminho,

à minha família, Luiza e Tatiana,

a todos os amigos do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela constante atuação em minha vida.

À Professora Dra. Zehbour Panossian que, com imensa dedicação, carinho e sabedoria, orientou este trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Corrosão e Proteção, pelo incentivo e apoio, principalmente à Telma Santos Araújo, Renata Angelon Brunelli, Juliana Pereira Flor, Juliana Lopes Cardoso, Célia Aparecida Lino dos Santos, Mariliza dos Santos, Fabiano Raymundo dos Santos e a Cátia Fredericci do Laboratório de Processos Metalúrgicos.

A todas as pessoas que direta, ou, indiretamente colaboraram com este trabalho.

RESUMO

As curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas da liga de níquel Inconel 625, em solução de NaCl 3,56 %, pH 7,5, desaerada e a temperatura ambiente, obtidas com base na metodologia descrita na norma ASTM G61, foram estudadas com o objetivo de interpretá-las, especialmente no trecho após a reversão da polarização. Para esse estudo, foram realizadas análises complementares por MEV/EDS e por espectroscopia Raman da superfície do eletrodo de trabalho e determinação qualitativa por EDS da composição do eletrólito coletado nas vizinhas do eletrodo de trabalho. Medidas de pH e determinação do teor de O_2 do eletrólito junto ao eletrodo de trabalho também foram feitas. Os resultados obtidos mostraram que, entre o potencial de circuito aberto até potencial de quebra (E_b), da ordem de 0,600 V (ECS), a curva de polarização apresenta um comportamento passivo com tendência a atingir a densidade de corrente da ordem de 10^{-6} A/cm². Nessa região, ocorre o espessamento da camada devido à formação principalmente de Cr_2O_3 . Após E_b , ocorre a mudança na inclinação da curva, devido à ocorrência da reação de oxidação da água, comprovada pela acidificação do eletrólito. No potencial de 0,750 V (ECS) ocorre uma inflexão na curva, causando a diminuição discreta da corrente, atribuída à formação de MoO_4^{2-} (gel) que evita a incorporação de ânions como Cl^- ou OH^- , dificultando, porém não evitando, a oxidação/dissolução da camada passiva, comprovada pela presença de íons de Cr e de Ni no eletrólito, caracterizando uma região transpassiva. Após a reversão da polarização no potencial de 1,130 V (ECS), a curva apresenta uma histerese positiva, com valores de densidades de correntes menores em relação ao mesmo potencial aplicado durante a polarização direta, indicando a ocorrência de repassivação devido principalmente à formação de uma camada rica em Mo sobre a liga, cuja formação pode ser atribuída à transformação do molibdato para o óxido MoO_3 decorrente da forte acidificação do eletrólito verificado nesse trecho da curva. Ainda, após a inversão da polarização, ocorre a transição da corrente anódica para catódica em um potencial próximo de 0,720 V (ECS). Do potencial de 0,600 V (ECS) até 0,200 V (ECS), observa-se uma região de passivação secundária, atribuída à formação do MoO_3 de maneira mais significativa. Ao final a densidade de corrente volta a aumentar, indicando o início da oxidação/dissolução do MoO_3 para Mo^{3+} .

Palavras-chave: liga de níquel, polarização, Inconel 625.

ABSTRACT

Cyclic potentiodynamic polarization curves of the nickel alloy Inconel 625 in 3.56 % NaCl solution, pH 7.5, deaerated and at ambient temperature, obtained according to the ASTM G61, were studied in order to interpret them, especially after the reversion of the scanning direction. For this study, complementary analyzes by MEV/EDS and by Raman spectroscopy of the working electrode surfaces as well as EDS analyses of the electrolyte collected near the working electrode were carried out. The pH values and O₂ content of the electrolyte near the working electrode were also obtained. From the open circuit potential (*OPC*) up to breakdown potential (*E_b*), at about 0,600 V (ECS), the polarization curve presents a passive behavior with a tendency to reach the current density of 10⁻⁶ A/cm². In this region, the thickening of the passive film takes place mainly due to the formation of Cr₂O₃. After *E_b*, a change of the curve slope occurs due to the oxygen evolution reaction which is confirmed by the acidification of the electrolyte. At the 0,750 V (ECS) potential, an inflection of the curve is observed causing a discrete decrease in the current which was attributed to the formation of MoO₄²⁻ (gel) which, in turn, avoids the incorporation of anions as Cl⁻ or OH⁻ in the passive film. This fact makes the oxidation/dissolution of the passive film difficult but does not avoid it since Cr and Ni ions were detected in the electrolyte after the inflection, characterizing a transpassive region. After the reversion of the scanning direction at the potential 1,130 V (ECS), the curve shows a positive hysteresis with lower current densities than the values obtained at the same potential applied during the direct polarization. This indicates the occurrence of repassivation mainly due to the formation of a Mo rich layer on the alloy whose formation can be attributed to the transformation of the molybdate to the MoO₃ because of the strong acidification of the electrolyte. After the reversion of the polarization, a transition from the anodic current to cathodic occurs at a potential close to 0,720 V (ECS). From the potential of 0,600 V (ECS) up to 0,200 V (ECS), a secondary passivation region is observed which was attributed to the significant formation of MoO₃. At the end of the reverse polarization, the current increases again, indicating the initiation of the oxidation/dissolution of MoO₃ to Mo³⁺.

Keywords: nickel alloy, polarization, Inconel 625.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- (a) Representação esquemática do dispositivo formador de frestas (arruela segmentada) e da montagem do conjunto “dispositivos formadores de frestas/corpo de prova/parafuso-porca-arruelas”. (b) Aspecto visual do corpo de prova da liga de níquel Inconel 625 após ensaio de campo, na condição de imersão.....	3
Figura 2.1- Representação esquemática da rede contínua de Cr-O-Cr que forma a camada de óxido, assim como a introdução dos íons de Ni e de Mo.	7
Figura 2.2- Curva de polarização típica de metais que se passivam num determinado meio com filme passivo de alta resistividade elétrica.	20
Figura 2.3- Curva de polarização de metais que se passivam num determinado meio, representando a ocorrência do potencial de quebra E_b	21
Figura 2.4- Curva de polarização típica de metais passiváveis com filme protetor de baixa resistividade elétrica.	22
Figura 2.5- Curva de polarização típica de metais passiváveis que apresentam filmes protetores instáveis.	23
Figura 2.6- Curva de polarização esquemática ilustrando as condições sob as quais a corrosão por pites ou em frestas podem ou não ocorrer.	25
Figura 2.7- Ilustração esquemática do porta amostra empregado no ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica segundo a norma ASTM G 61.	27
Figura 2.8- Representação das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica apresentadas na norma ASTM 61 para os metais C-276 e AISI 304.	28
Figura 2.9- Fatores importantes a serem considerados na corrosão em frestas.....	30
Figura 2.10- Características da região de fresta: redução do transporte por difusão com o seio da solução; baixo volume de solução em contato com uma área de superfície metálica elevada (L/h elevado); extensa superfície externa (Se); resistência da solução entre a fresta e o seio da solução elevada (queda ôhmica IR).	32
Figura 2.11- Diagrama esquemático da velocidade de corrosão em função do tempo.	36
Figura 2.12- Representação esquemática da curva de polarização anódica, ilustrando o mecanismo de corrosão em frestas por queda ôhmica da liga Inconel 625, em solução de água do mar aerada. a) mostra a influência do aumento do teor de cloretos e da redução do pH na fresta, no potencial e na densidade de	

corrente. b) mostra efeitos da queda IR, podendo deslocar o potencial de corrosão para regiões ativas da curva.	40
Figura 2.13- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da liga Inconel 625 em solução de NaCl 3,5%. Ensaio realizado em temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 1 mV/s.	42
Figura 2.14- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica, demonstrando histerese negativa.....	43
Figura 2.15- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica, demonstrando histerese positiva.....	44
Figura 3.1- Aspecto visual do eletrodo de trabalho confeccionados em Inconel 625, já com a preparação de superfície, para ser utilizado nos ensaios eletroquímicos....	49
Figura 3.2- Imagens da célula desenvolvida. (a) Eletrodo de trabalho; (b) Área exposta do eletrodo de trabalho: 12,56 cm ² ; (c) Célula montada, mostrando o posicionamento do contraeletrodo de platina; (d) e (e) Célula montada com a solução de ensaio (NaCl a 3,56 %), mostrando o posicionamento do capilar de Luggin com o eletrodo de referência de calomelano saturado e o pHmetro. ..	50
Figura 3.3- Imagens da célula de ensaio utilizando o sensor para medição do teor de O ₂ . (a) Célula de ensaio montada com o sensor de O ₂ ; (b) Detalhe do sensor de O ₂ nas proximidades do eletrodo de trabalho (aproximadamente 1 cm entre a extremidade do sensor e a superfície do eletrodo de trabalho); (c) Célula de ensaio montada com o sensor de O ₂ e com o eletrodo de referência.....	52
Figura 3.4- Ilustração esquemática da célula de ensaio, mostrando a região onde, após realização dos ensaios de polarização, foram coletadas as alíquotas da solução, antes da desmontagem, com o auxílio de uma pipeta de <i>pasteur</i> longa.	53
Figura 3.5- Ilustração do eletrodo de trabalho, mostrando as regiões de análise por EDS/MEV.	53
Figura 3.6- Alíquota da solução após secagem.	54
Figura 3.7- Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) do padrão de MoO ₃ e MoO ₄ ²⁻	55
Figura 4.1- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica completa da liga de Ni Inconel 625 com o monitoramento de pH e densidade de corrente de inversão igual a 5 mA/cm ² (62,8 mA para a área de 12,56 cm ²) em solução desaerada de NaCl 3,56 %	57

Figura 4.2- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após ensaio de polarização completa. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem da região ensaiada.	59
Figura 4.3- Micrografias do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), na fresta e na região central com aumento de 100x, 1000x e 5000x, após polarização completa.	60
Figura 4.4- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.	62
Figura 4.5- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica completa da liga de Ni Inconel 625 com o monitoramento do teor de O ₂ e densidade de corrente de inversão igual a 5 mA/cm ² (62,8 mA para a área de 12,56 cm ²) em solução desaerada de NaCl 3,56 %	63
Figura 4.6- Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Cr/água, representando os pontos de interesse P₀ a P₉ e os potenciais de PCA (potencial de circuito aberto) e de P_f (potencial final).	67
Figura 4.7- Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Ni/água, representando os pontos de interesse P₀ a P₉ e os potenciais de PCA (potencial de circuito aberto) e de P_f (potencial final).	70
Figura 4.8- Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Mo/água, representando os pontos de interesse P₀ a P₉ e os potenciais de PCA (potencial de circuito aberto) e de P_f (potencial final).	74
Figura 4.9- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.....	78
Figura 4.10- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após ensaio de polarização até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.....	79
Figura 4.11- Micrografias do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), na fresta e na região central com aumento de 100x, 1000x e 5000x, após	

polarização até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.	80
Figura 4.12- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.	83
Figura 4.13- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização até 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada....	85
Figura 4.14- Micrografias do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), na fresta e na região central com aumento de 100x, 1000x e 5000x, após polarização até 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.	86
Figura 4.15- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 1,130 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por um tempo de 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.....	88
Figura 4.16- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada....	89
Figura 4.17- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.....	90
Figura 4.18- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.....	92
Figura 4.19- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 1,130 V (ECS), com o monitoramento do pH ao longo da polarização.....	94
Figura 4.20- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização até 1,130 V (ECS). (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o	

término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.	95
Figura 4.21- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização até 1,130 V (ECS).	96
Figura 4.22- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.	98
Figura 4.23- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal (após polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min, assim como do padrão de MoO_3 e MoO_4^{2-}	99
Figura 4.24- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal (após polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min, assim como do padrão de MoO_3 e MoO_4^{2-}	99
Figura 4.25- Detalhe da curva de polarização até o potencial de 1,130 V (ECS), realçando o trecho entre os pontos P_2 e P_3 e as correntes $i_1 < i_2$	103
Figura 4.26- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni Inconel 625, em solução des aerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,850 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.	104
Figura 4.27- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.	105
Figura 4.28- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.	106
Figura 4.29- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.	108
Figura 4.30- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal (após polarização reversa até 0,850 V (ECS) e do padrão de MoO_3	109

Figura 4.31- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, primeiramente até o potencial de 0,850 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa, ambas com o monitoramento do pH ao longo da polarização.....	111
Figura 4.32- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho submetido a duas polarizações, sendo a primeira até o potencial de 0,850 V (ECS), após inversão da polarização, seguida troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.....	112
Figura 4.33- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaia), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da troca da solução e após, uma segunda polarização completa.....	113
Figura 4.34- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.....	115
Figura 4.35- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,600 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.....	118
Figura 4.36- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,600 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.....	120
Figura 4.37- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,600 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.....	121
Figura 4.38- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.....	122

Figura 4.39- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal e do padrão de MoO_3 .	124
Figura 4.40- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução des aerada de NaCl 3,56 %, primeiramente até o potencial de 0,720 V (ECS), após inversão da polarização, sem troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa, ambas com o monitoramento do pH ao longo da polarização.	125
Figura 4.41- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho submetido a duas polarizações, sendo a primeira até o potencial de 0,720 V (ECS), após inversão da polarização, sem troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.	126
Figura 4.42- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaia), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,720 V (ECS), seguida da troca da solução e após, uma segunda polarização completa.	127
Figura 4.43- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.	128
Figura 4.44- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução des aerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,400 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.	131
Figura 4.45- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.	132
Figura 4.46- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.	133

Figura 4.47- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.	135
Figura 4.48- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal e do padrão de MoO_3 ..	136
Figura 4.49- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,200 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por um tempo de 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.	138
Figura 4.50- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.....	139
Figura 4.51- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaia), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min.	140
Figura 4.52- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.	141
Figura 4.53- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal e do padrão de MoO_3 ..	143
Figura 4.54- Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Cr/água, representando os pontos de interesse P_6 e P_8 e as linhas de equilíbrio do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ para as atividades de 10^0 mol/L e 10^{-6} mol/L.....	144
Figura 4.55- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por um tempo de 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.	145
Figura 4.56- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.....	146

Figura 4.57- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaia), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min.	147
Figura 4.58- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A - centro do cristal e Ponto B - externo ao cristal.	148
Figura 4.59- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal (após polarização reversa até 0 V (ECS) com 30 min, assim como do padrão de MoO_3 e MoO_4^{2-}	149
Figura 5.1- Curva de polarização potenciodinâmica completa contendo a síntese dos resultados encontrados nas polarizações parciais.	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Valores da resistência de polarização, <i>R_p</i> , corrente de corrosão, <i>I_{corr}</i> , e potencial de corrosão, <i>E_{corr}</i> , para o molibdênio imerso por 15 min em solução naturalmente aerada, em diferentes pHs.....	15
Tabela 2.2- Constantes de hidrólise dos possíveis íons metálicos presentes nas frestas.....	34
Tabela 3.1- Composição química da liga Inconel 625, conforme Norma ASTM B 704.....	48
Tabela 4.1- Composição química da liga Inconel 625 estudada, e a composição nominal segundo ASTM B 704.....	56
Tabela 4.2- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização completa, da região externa (não ensaiada), fresta, central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.	61
Tabela 4.3- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	62
Tabela 4.4- Seleção dos potenciais para realização das polarizações parciais.....	76
Tabela 4.5- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.	81
Tabela 4.6- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.	87
Tabela 4.7- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.	91
Tabela 4.8- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	92
Tabela 4.9- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 1,13 V (ECS), da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.	97

Tabela 4.10- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	98
Tabela 4.11- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 0 min e 30 min, da região externa (referência) e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.....	101
Tabela 4.12- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.....	107
Tabela 4.13- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente ao ponto A : centro do cristal, apresentando a porcentagem em massa.	108
Tabela 4.14- Resultado da microanálise por EDS/MEV, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse. Nesse ensaio o eletrodo de trabalho foi submetido a duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da troca da solução e na sequência, uma segunda polarização completa.	114
Tabela 4.15- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	115
Tabela 4.16- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,600 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min , da região externa, fresta, central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.	122
Tabela 4.17- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente ao ponto A : centro do cristal, apresentando a porcentagem em massa.	123
Tabela 4.18- Resultado da microanálise por EDS/MEV, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse. Nesse ensaio o eletrodo de trabalho foi submetido a duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,720 V (ECS), seguida de uma segunda polarização completa.	128

Tabela 4.19- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	129
Tabela 4.20- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min , da região externa, fresta, central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.	134
Tabela 4.21- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	135
Tabela 4.22- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min , da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.....	141
Tabela 4.23- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	142
Tabela 4.24- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min , da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.....	148
Tabela 4.25- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos A : centro do cristal; e B : externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.....	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI:	American Iron and Steel Institute
ASTM:	American Society for Testing and Materials
CPP:	Curva potenciodinâmica cíclica
ECS:	Eletrodo de calomelano saturado
EDS:	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
EPH:	Eletrodo padrão de hidrogênio
ISO:	International Standard Organization
MEV:	Microscópio eletrônico de varredura
PCA:	Potencial de circuito aberto
TOF-SIMS:	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
UPS:	Ultravioleta Photo Electron Spectroscopy
XPS:	X-ray Photoelectron Spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag/AgCl:	eletrodo padrão de prata
e^-	elétron
E_b:	potencial de quebra
E_{corr}:	potencial de corrosão
E_{crev}:	potencial de fresta
E_{crit}:	potencial crítico de corrosão
E_{O_2/H_2O}	potencial de equilíbrio de decomposição da água
E_p:	potencial de pite
E_{prot}:	potencial de repassivação ou de proteção
$E_{r, crev}$	potencial de repassivação em fresta
E_{trans}:	potencial de transpassivação
h:	altura
I_{corr}:	corrente de corrosão
i_{corr}:	densidade de corrente de corrosão
i_{crit}:	densidade de corrente crítica
i_{pass}:	densidade de corrente de passivação
IR:	queda ôhmica
K:	constante de hidrólise

L : largura

M : metal

M^{n+} : íon metálico

R_p : resistência de polarização

Se : superfície externa

V (EPH): volts em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio

V (ECS): volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado

Símbolos com letra grega

v : velocidade de varredura

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO PRIMEIRO	1
1.1. Introdução	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. Características e aplicações da liga de níquel Inconel 625	5
2.2. Passivação das ligas ricas em níquel.....	6
2.2.1. Passivação do níquel.....	8
2.2.2. Passivação do Cr e sua influência na passivação de ligas Ni	12
2.2.3. Passivação do Mo e sua influência na passivação de ligas Ni	14
2.2.4. Passivação das ligas de Ni-Cr-Mo.....	17
2.3. Características das curvas de polarização de metais passiváveis.....	19
2.3.1. Reação de decomposição da água	22
2.3.2. Transpassivação.....	23
2.3.3. Quebra localizada da camada passiva	24
2.4. Obtenção das curvas de polarização por meio de ensaios eletroquímicos	25
2.4.1. Técnica potenciodinâmica cíclica	26
2.5. Corrosão em frestas	29
2.5.1. Mecanismo	30
2.5.2. Mecanismo de desaeração-acidificação.....	32
2.6. Suscetibilidade à corrosão em frestas das ligas ricas em níquel	37
2.7. Interpretação das curvas de polarização experimentais das ligas ricas em níquel	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Eletrodo de trabalho	48
3.2. Preparação do eletrodo de trabalho	48
3.3. Preparação da solução de trabalho (eletrólito)	49
3.4. Preparação da célula de ensaio	50
3.5. Eletrodo de referencia e auxiliar	51
3.6. Ensaio de polarização	51
3.7. Coleta do eletrólito	52
3.8. Exames com auxílio do MEV e microanálises por EDS	53
3.9. Exames com auxílio da espectroscopia Raman	54

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Composição do eletrodo de trabalho	56
4.2. Resultados da polarização potenciodinâmica cíclica curva completa.....	56
4.2.1. Curva de polarização completa	56
4.2.2. Exames por MEV após polarização completa	59
4.2.3. Resultados das microanálises por EDS/MEV após polarização completa ...	60
4.2.4. Curva de polarização completa com medição do teor de O ₂	62
4.2.5. Discussão dos resultados após polarização completa	63
4.3. Análise das possíveis reações eletroquímicas do sistema Inconel 625/eletrolito	65
4.3.1. Pourbaix - Cr	66
4.3.2. Pourbaix – Ni	69
4.3.3. Pourbaix - Mo	73
4.4. Seleção dos potenciais	76
4.5. Resultados do ensaio de polarização até 0,400 V (ECS)	77
4.5.1. Curvas de polarização até 0,400 V (ECS)	77
4.5.2. Exames por MEV após polarização até 0,400 V (ECS).....	79
4.5.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização até 0,400 V (ECS).....	80
4.5.4. Discussão do ensaio de polarização até 0,400 V (ECS)	81
4.6. Resultados do ensaio de polarização até 0,750 V (ECS)	83
4.6.1. Curva de polarização até 0,750 V (ECS).....	83
4.6.2. Exames por MEV após polarização até 0,750 V (ECS).....	85
4.6.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização até 0,750 V (ECS).....	86
4.6.4. Discussão dos resultados após polarização até 0,750 V (ECS)	87
4.7. Resultados dos ensaios de polarização até 1,130 V (ECS)	88
4.7.1. Curva de polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min	88
4.7.2. Exames por MEV após polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min	89
4.7.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min	91
4.7.4. Curva de polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min	93
4.7.5. Exames por MEV após polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min	95

4.7.6. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min	96
4.7.7. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 1,130 V (ECS)	99
4.7.8. Discussão dos resultados após polarizações até 1,130 V (ECS)	100
4.8. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,850 V (ECS)	103
4.8.1. Curva de polarização reversa até 0,850 V (ECS)	103
4.8.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS)	105
4.8.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS)	106
4.8.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 0,850 V (ECS)	109
4.8.5. Curvas de polarização reversa até 0,850 V (ECS) e completa com troca da solução	110
4.8.6. Exames por MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS) e completa com troca da solução	112
4.8.7. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS) e completa com troca da solução	113
4.8.8. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,850 V (ECS)	116
4.9. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,600 V (ECS)	118
4.9.1. Curva de polarização reversa até 0,600 V (ECS)	118
4.9.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,600 V (ECS)	120
4.9.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,600 V (ECS)	121
4.9.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 0,600 V (ECS)	123
4.9.5. Curvas de polarização reversa até 0,720 V (ECS) e completa sem troca da solução	124
4.9.6. Exames por MEV após polarização reversa até 0,720 V (ECS) e completa sem troca da solução	126
4.9.7. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,720 V (ECS) e completa sem troca da solução	127
4.9.8. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,600 V (ECS)	129
4.10. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,400 V (ECS)	130

4.10.1. Curva de polarização reversa até 0,400 V (ECS).....	130
4.10.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,400 V (ECS).....	132
4.10.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,400 V (ECS).....	133
4.10.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 0,400 V (ECS).....	136
4.10.5. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,400 V (ECS)....	136
4.11. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,200 V (ECS).....	137
4.11.1. Curva de polarização reversa até 0,200 V (ECS).....	137
4.11.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,200 V (ECS).....	139
4.11.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,200 V (ECS).....	140
4.11.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização reversa até 0,200 V (ECS).....	142
4.11.5. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,200 V (ECS)....	143
4.12. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0 V (ECS)	145
4.12.1. Curva de polarização reversa até 0 V (ECS).....	145
4.12.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0 V (ECS).....	146
4.12.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0 V (ECS).....	147
4.12.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização reversa até 0 V (ECS).....	149
4.12.5. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0 V (ECS).....	150
4.13. Resultados do ensaio de polarização reversa de 0 V (ECS) até o <i>PCA</i>	150
4.13.1. Discussão dos resultados após polarização reversa de 0 V (ECS) até o <i>PCA</i>	150
5. DISCUSSÃO FINAL DA CURVA DE POLARIZAÇÃO COMPLETA	151
6. CONCLUSÕES FINAIS	154
6.1. Conclusões	154
6.2. Sugestões para trabalhos futuros	155
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156

1. CAPÍTULO PRIMEIRO

1.1. Introdução

As ligas à base de níquel (Ni) foram desenvolvidas para atender às necessidades cada vez mais exigentes da indústria, devido à boa combinação de propriedades mecânicas e sua elevada resistência em meios corrosivos com condições bastante severas, as quais podem envolver altas temperaturas, alto grau de tensão ou uma combinação das mesmas.

Essas ligas foram concebidas por meio do desenvolvimento e aplicação de conhecimentos fundamentais sobre o papel de elementos de liga individuais, como cromo (Cr), molibdênio (Mo), nióbio (Nb) e tungstênio (W), e pela melhoria da seleção de processos de fabricação para obtenção da liga.

Atualmente as ligas de níquel são utilizadas em processos químicos, em empreendimentos *offshore* da indústria do petróleo, em escoamentos com teores elevados de CO₂, H₂S e Cl⁻ (ANDREOLLI, 2016), em indústria de celulose e papel, em processos de conversão de energia, em produção de energia, em água supercrítica, em incineração de resíduos, em indústria farmacêutica e em muitas outras indústrias.

Para se evitar ou minimizar a ocorrência da corrosão, uma seleção apropriada das ligas metálicas a serem utilizadas nos ambientes cada vez mais agressivos e hostis das indústrias de processo é uma prática recomendada. Tal seleção deve ser baseada na resistência à corrosão das ligas e deve levar em consideração a facilidade de fabricação e a relação custo-benefício da utilização de tais materiais.

Em relação à resistência à corrosão das ligas de níquel, a corrosão em frestas consiste em uma das formas de ataque mais incidente e menos reconhecida. Esse tipo de corrosão localizada é um problema que envolve os metais passiváveis, sendo motivo de preocupação de operadores e proprietários de equipamentos e plantas industriais. Como a corrosão em frestas ocorre em materiais relativamente resistentes à corrosão, como por exemplo, ligas de níquel, aços inoxidáveis, titânio e alumínio, tal fenômeno é frequentemente negligenciado, levando a falhas prematuras de componentes, algumas vezes com consequências catastróficas.

A realização de ensaios para verificar a suscetibilidade à corrosão em frestas é imprescindível para uma adequada seleção de materiais. Estudos do comportamento dos filmes formados, sobre o ferro, níquel, aços inoxidáveis e ligas do tipo Fe-Cr e Ni-Cr, utilizando técnicas eletroquímicas de corrosão, para avaliação do comportamento

eletroquímico da liga em meio aquoso, têm sido objeto de um grande número de investigações.

A utilização de ligas de alta resistência à corrosão, como liga de níquel Inconel 625 (20 % Cr, 8 % Mo, 58 % Ni) vem crescendo decorrente das condições mais agressivas dos novos campos de petróleo e gás, indústria química e nuclear, porém observa-se que os estudos relacionados à corrosão destas ligas não tem acompanhado na mesma proporção essa evolução.

Inicialmente a aplicação dessa liga deveu-se a sua boa resistência à corrosão, no entanto em determinadas condições de utilização, a liga Inconel 625 tem-se mostrado suscetível principalmente à corrosão localizada em frestas. Esse fato foi evidenciado durante a realização do projeto de pesquisa (RELATÓRIO TÉCNICO 118 029-205, 2010) desenvolvido e executado pelo Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. (IPT), no qual foram realizados ensaios acelerados (ensaios eletroquímicos e ensaios de imersão em laboratório) e de exposição natural (ensaio de campo) de diversas ligas passiváveis, inclusive o Inconel 625, para verificação da suscetibilidade à corrosão em frestas.

Como resultados gerais, tanto os ensaios eletroquímicos de polarização cíclica como os de imersão, em laboratório, ambos utilizando dispositivos formadores de fresta, mostraram que o Inconel 625 não é susceptível à corrosão em frestas, porém nos ensaios realizados em campo essa liga apresentou esse tipo de corrosão, demonstrando divergências entre os métodos utilizado em laboratório e as condições usuais de utilização em campo. Além disso, especificamente para o caso do Inconel 625, as curvas de polarização cíclicas apresentaram um comportamento não comum ao das outras ligas de alta resistência à corrosão estudados no referido projeto.

Na **Figura 1.1**, é apresentado de maneira simplificada o esquemático da montagem do dispositivo formador de fresta, além do aspecto do corpo de prova após o ensaio de imersão em campo (150 dias no canal de São Sebastião em condição de exposição a marolas). Na **Figura 1.1b**, pode-se observar o ataque nas frestas do corpo de prova e o manchamento das regiões onde ocorreu o contato dos *plateaus* dos dispositivos formadores de frestas com a superfície do material.

Figura 1.1- (a) Representação do dispositivo formador de frestas (arruela segmentada) e da montagem do conjunto “dispositivos formadores de frestas/corpo de prova/parafuso-porca-arruelas”. (b) Aspecto visual do corpo de prova da liga de níquel Inconel 625 após ensaio de campo, 150 dias na condição sujeita a marolas.

Fonte: Relatório Técnico 118 029-205 (2010).

Desta forma, a avaliação em laboratório das propriedades dessa liga no que se refere à corrosão localizada em frestas, fator de extrema importância, apresenta lacunas a serem investigadas. A primeira lacuna está na interpretação da curva de polarização potenciodinâmica, tradicionalmente usada para essa avaliação. Uma vez adequadamente compreendida e interpretada, modificações nos ensaios podem ser investigadas e propostas para que os resultados obtidos em laboratório possam refletir o comportamento em campo.

O objetivo do presente trabalho é focar na primeira lacuna, qual seja: investigar e interpretar a curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica da liga Inconel 625, obtida por meio da realização de ensaios eletroquímicos com base na norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009), utilizada para verificar a suscetibilidade à corrosão em frestas de ligas de níquel, em solução desacidificada de NaCl a 3,56 %, à temperatura ambiente, relacionando o seu comportamento com o aspecto da superfície da liga e da composição química e da variação do pH nas vizinhanças do eletrodo de trabalho durante o ensaio de polarização. A avaliação da variação do pH nas vizinhanças do eletrodo de trabalho foi realizada para auxiliar no entendimento do comportamento eletroquímico das reações de equilíbrio, utilizando os diagramas termodinâmicos de Pourbaix. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinada com a espectrometria de energia dispersiva (EDS) foram utilizadas para caracterização da superfície em relação às suas propriedades e composição. Análises complementares utilizando espectroscopia Raman foram realizadas, quando houve, a necessidade de identificação dos compostos formados na superfície da liga.

O presente trabalho está apresentado em sete capítulos, incluindo este primeiro.

No Capítulo Segundo, é apresentada a revisão da literatura, abordando as principais características e aplicações das ligas ricas em níquel, considerando o comportamento e composição da camada passiva das ligas e seus elementos ligantes, quando submetidos a estudos eletroquímicos, assim como os principais conceitos referentes aos mecanismos e técnicas eletroquímicas relacionadas à corrosão em frestas, além da interpretação das curvas de polarização dessas ligas.

No Capítulo Terceiro, são apresentadas as etapas do trabalho como também os materiais e a metodologia dos ensaios realizados.

No Capítulo Quarto, são apresentados e discutidos os resultados de todos os ensaios realizados.

No Capítulo Quinto, são apresentadas as discussões finais, com base nos resultados obtidos.

No Capítulo Sexto, são apresentadas as conclusões mais relevantes do estudo e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Características e aplicações da liga de níquel Inconel 625

Devido à resistência das ligas de níquel a ambientes severos (presença de espécies que favorecem a corrosão, altas temperaturas e solicitações mecânicas, ou a combinações dessas condições), além da excelente soldabilidade e facilidade de fabricação, a aplicação dessas ligas tem importante relevância no cenário industrial. Essas características são alcançadas devido à combinação de uma matriz de níquel, combinada com elementos de liga tais como cromo, molibdênio, nióbio e ferro (AMERICAN SOCIETY FOR METAL, 1992, p. 1362-1403).

A liga de níquel Inconel 625, devido à adição de 20 % a 23 % de Cr na matriz de Ni, possui elevada resistência à corrosão em ambientes oxidantes, proporcionada pela formação de uma camada passiva aderente sobre a superfície da liga. A adição de elementos como Mo e Nb, contribui para uma alta resistência à corrosão localizada por pites ou em frestas, além de melhorar a resistência mecânica, por meio do endurecimento por solução sólida ou precipitação de carbonetos (ROSENBERG, 1968; AMERICAN SOCIETY FOR METAL, 1992, p. 1362-1403).

No geral, em razão da combinação do seu alto teor Ni, Cr e Mo, a liga Inconel 625 tem boa resistência à corrosão uniforme, localizada e intergranular numa ampla variedade de ambientes altamente agressivos. Em ambientes como o de exposição à água do mar ou como meios com alto teor de cloreto, essa liga apresenta excelente desempenho em ensaios de corrosão-fadiga, corrosão sob tensão, além de ser praticamente imune à danificação por hidrogênio ou sulfetos (GANESAN; RENTERIA; CRUM, 1991).

Devido a essas características versáteis, essa liga tem sido amplamente utilizada, conforme segue (SMITH; TILLACK; PATEL, 2001; SPECIAL METALS, 2013):

- Aplicações com exposição à água do mar, devido a sua resistência a diversos mecanismos de corrosão, como corrosão localizada por pite ou em frestas, sob tensão causada por íons cloreto e corrosão-fadiga. Alguns exemplos de uso são cabos de ancoragem, componentes de sistemas de propulsão, transdutores de monitoramento e componentes estruturais;
- Aplicações na indústria aeroespacial, devido a sua resistência à corrosão, a solicitação mecânica, à fluência e à fadiga térmica e a sua ótima soldabilidade. Alguns exemplos de uso são turbinas, sistemas de exaustão, propulsores, tubulação de alimentação de

combustível e hidráulico, além de componentes de sistemas de controle desses equipamentos;

- Aplicações na indústria de processamento químico, também devido a sua excelente e versátil resistência à corrosão em largas faixas de temperatura e pressão. Alguns exemplos de uso são tanques de alimentação e armazenamento, válvulas e tubulações;
- Aplicações na indústria nuclear, devido a sua boa resistência mecânica em temperaturas elevadas, além da resistência à corrosão uniforme, localizada e sob tensão. Como principais exemplos têm-se os componentes de reatores nucleares;
- Aplicações na indústria petroquímica, devido a sua resistência a altas temperaturas, à corrosão e à estabilidade química, envolvendo processos de oxidação, nitretação, sulfetação, carbonetação e halogenação. Alguns exemplos de uso são separadores de produção, tubulações, sistemas de processamento, tanques de alimentação e armazenamento;
- Aplicações em revestimentos aplicados por cladeamento metalúrgico, principalmente para revestimento interno em tubulações e equipamentos submetidos a severas condições de corrosão, desgaste, temperatura e pressão. Alguns exemplos são gasodutos e oleodutos, equipamentos de segurança de poços de petróleo e gás.

2.2. Passivação das ligas ricas em Ni

Passividade é o estado de um metal ou de uma liga em atmosfera natural ou em solução aquosa (ou em alguns solventes orgânicos), em que a superfície é coberta por um filme¹ fino, compacto e aderente composto por um óxido ou hidróxido que protege o metal ou liga contra a corrosão. A passividade dos metais e ligas é um dos mais importantes fenômenos existentes para a ciência de materiais e de engenharia, responsável pela viabilidade na utilização dos metais nas mais diversas aplicações, devido à formação de uma película de óxido superficial, cuja espessura muitas vezes pode não exceder alguns nanômetros (MACDONALD, 1992; SEQUEIRA, 2010).

A camada passiva atua como uma barreira que separa a superfície do metal do meio ambiente corrosivo, controlando fundamentalmente a resistência à corrosão dos materiais metálicos. As características da camada passiva formada na superfície do metal dependem de vários parâmetros, tais como a composição e propriedades eletrônicas dos óxidos formadores

¹ Para este trabalho os termos *filme passivo* e *camada passiva* serão utilizados com o mesmo sentido.

da camada. Assim, torna-se importante compreender os referidos parâmetros para melhor avaliar o comportamento eletroquímico apresentado durante os ensaios de corrosão (ATTARZADEH; ABEDI; NESHATY, 2012).

Sendo assim, conhecer a estrutura atômica dos óxidos formados sobre a superfície do metal, incluindo a influência dos principais elementos que compõem a liga, como, Cr, Ni e Mo, é de vital importância para compreender a natureza e as propriedades da camada passiva formada durante ensaios eletroquímicos, como a polarização anódica (MAURICE; TALAH; MARCUS, 1994; CHEONG et al., 2007).

Estudo realizado sobre a passividade das ligas ternárias de Ni-Cr-Mo, como Inconel 625, apresentou como modelo básico para estrutura da camada passiva, uma camada de óxido formada por uma rede contínua de ligações Cr-O-Cr, contendo íons Ni^{2+} e Mo^{4+} (MCCAFFERTY, 2008). Nesse trabalho, o autor propõe uma representação matemática para estrutura dos óxidos, utilizando uma abordagem baseada em modelos gráficos e teóricos. Esse modelo foi comparado com resultados experimentais, obtendo uma correlação satisfatória. Na **Figura 2.1**, é apresentada de forma esquemática, a interação entre a estrutura da camada passiva, formada por uma rede contínua de Cr-O-Cr e os elementos Ni e Mo.

Figura 2.1- Representação esquemática da rede contínua de Cr-O-Cr que forma a camada de óxido, assim como a introdução dos íons de Ni e de Mo.

Fonte: Mccafferty (2008).

Da mesma forma, diversos outros estudos têm sido realizados com foco no comportamento passivo dos elementos de ligas, como o Cr e o Mo, e a sua função dentro da matriz de Ni, além do próprio papel do Ni dentro desse sistema. A seguir, será apresentada uma breve revisão bibliográfica, sobre a passivação dos metais puros Ni, Cr e Mo e das ligas binárias compostas por Ni-Cr e ternárias compostas por Ni-Cr-Mo.

2.2.1. Passivação do níquel

Como foi apresentada, a liga Inconel 625 é composta por uma matriz de níquel com composição mínima de 58 % de Ni. O Ni metálico é conhecido por ser altamente reativo com o ambiente externo, formando de forma espontânea camadas passivas compostas principalmente por NiO e Ni(OH)₂. Para estados de oxidação mais altos (potenciais elevados), óxidos de níquel, como Ni₂O₃, Ni₃O₄ e NiO₂, podem ser formados. Em solução aquosa, o cátion Ni²⁺ é a espécie dominante (SCHEIDT; GLOBL; DOSE, 1981; JUODKAZIS et al., 2007).

Amplamente discutido na literatura, o Ni tem extenso uso na composição estrutural das ligas, seja compondo a matriz base das ligas, como, por exemplo, em ligas classe 600 ou atuando como elemento de liga em matrizes austeníticas, como por exemplo, nos aços inoxidáveis, sendo o óxido NiO o principal elemento que compõe a camada passiva em soluções ácidas e alcalinas (SIKORA; MACDONALD, 2002).

Estudos comparando a camada passiva formada sobre o níquel em solução ácida de H₂SO₄, pH=1, com a camada formada ao ar mostraram que, em ambas as condições, o óxido NiO foi o principal componente da camada passiva formada (MAGNUSSEN et al., 2000).

Análises da influência da adsorção de íons sulfetos na camada passiva do níquel, realizada sobre monocristais de níquel, por meio de ensaios eletroquímicos e de uso de radiotraçadores, em soluções de ácido sulfúrico e ácido sulfídrico, também confirmaram a formação de uma camada protetora formada por NiO (OUDAR; MARCUS, 1979).

Maurice, Talah e Marcus (1994) conduziram um estudo detalhado da camada de NiO formada sobre monocristais de níquel puro em solução de H₂SO₄ (0,05 mol/L), utilizando polarização anódica em potenciais de +550 mV (EPH²), +650 mV (EPH) e +750 mV (EPH) e exames *ex situ* (ao ar) por microscopia de tunelamento³. As imagens obtidas com resolução atômica demonstraram um carácter cristalino do filme de óxido de NiO e seu crescimento

² EPH: eletrodo padrão de hidrogênio.

³ Permite obter a resolução da superfície em escala atômica.

epitaxial⁴ sobre o substrato. Os autores identificaram dois níveis de rugosidade⁵ quando compararam a camada de óxido formado sem e com polarização anódica: um em nível mesoscópico⁶ e outro em nível atômico. Na escala mesoscópica, da ordem de 100 nm, observaram que a rugosidade aumentava com o aumento do potencial anódico aplicado e que havia formação de uma camada composta por largos picos densamente agrupados e sem orientação de crescimento, diretamente dependente do potencial anódico aplicado. Esse comportamento foi atribuído como sendo o resultado da competição entre a dissolução do metal e a nucleação e o crescimento da camada de óxido. Na escala atômica, da ordem de 20 nm, observou-se a formação de superfícies escalonadas cristalinas, com características e estrutura independente do potencial anódico aplicado, decorrentes das prováveis interações entre o substrato e a camada de óxido composta de NiO, em diferentes direções cristalográficas (MAURICE; TALAH; MARCUS, 1994). Os autores levantam a hipótese de que há formação de hidróxido níquel (Ni(OH)₂) na superfície externa da camada de óxido e sugerem estudos específicos para a validação dessa hipótese.

Em um trabalho semelhante, Zuili, Maurice e Marcus (1997) investigaram a estrutura de filmes formados sobre um monocristal de níquel, em solução de sulfato, pH=3 (mistura de H₂SO₄ e NaOH), por meio de medidas *in situ* (sem interferência externa) por microscopia de tunelamento. Esses autores obtiveram imagens topográficas sugerindo a existência de dois tipos de estruturas: uma interna e lisa, cuja rugosidade independe do potencial aplicado, e outra externa com característica granular, cuja rugosidade aumenta com o aumento do potencial aplicado e com o tempo de polarização. Por meio de medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (em inglês- *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS), a estrutura rugosa foi atribuída a uma camada externa de Ni(OH)₂ e, a estrutura lisa, a uma camada interna de NiO.

Macdougall e Cohen (1976) reportaram que a camada formada sobre policristais de níquel, em solução de Na₂SO₄, na faixa de pH entre 2 e 8,4, é composta por NiO com uma espessura aproximadamente constante de 0,9 nm a 1,2 nm.

Suzuki, Yamada e Itaya (1996) realizaram estudos sobre monocristais de níquel, também em solução ácida de Na₂SO₄ (0,05 mol/L) com pH=3 e borbulhamento de H₂,

⁴ Deposição de fina camada monocristalina sobre substrato monocristalino, seguindo a mesma estrutura e orientação.

¹ Na literatura, não está definida explicitamente o termo “rugosidade”. Acredita-se que se refere a uma rugosidade em escala mesoscópica ou atômica.

⁶ Escala em que se pode discutir o comportamento dos fenômenos ou propriedades do material sem a necessidade de discutir o comportamento atômico individual.

utilizado polarização e microscopia de tunelamento. Partindo do potencial de -0,37 V (ECS⁷), correspondente ao potencial de circuito aberto (PCA), primeiramente foi aplicada uma polarização catódica até -0,8 V (ECS). Durante a polarização catódica, foi medida uma pequena corrente, atribuída a provável reação de evolução do H₂. Após reversão, foi feita uma varredura no sentido anódico até 0,25 V (ECS). Durante a varredura até o potencial de -0,05 V (ECS), a corrente teve um aumento significativo, indicando uma região ativa. Em seguida, a corrente diminuiu rapidamente, indicando, segundo os autores, que o Ni estava passivo pela formação do óxido NiO ou do hidróxido Ni(OH)₂.

Considerando a presença de mais de um elemento durante a formação da camada passiva, Nishimura (1987) propôs, em trabalho realizado sobre a resistência à corrosão dos filmes formados sobre níquel, um modelo de estrutura de camada dupla (*bilayer*) em que o filme passivo formado sobre Ni, em soluções neutras e alcalinas fracas, é composto de Ni(OH)₂ (camada externa) e NiO (camada interna).

Melendres e Pankuch (1992), com base em estudos da camada passiva formada sobre o Ni, em três diferentes soluções com pH 2, 8,5 e 12, utilizando análise de espectroscopia Raman e técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, afirmam que ambos os compostos, Ni(OH)₂ e NiO, estão presentes na camada formada sobre a superfície do níquel, na faixa de potenciais de passivação. Os autores propõem que primeiramente se forma o Ni(OH)₂ e depois, para potenciais mais positivos, forma-se o NiO. Segundo os autores, essa interpretação é consistente, quando se considera os potenciais de equilíbrio para formação do NiO, de -0,6 V (EH), e para formação do Ni(OH)₂, de -0,7 V (EH), calculados para as reações (2.1) e (2.2), respectivamente, utilizando pH=12 (HOARE, 1968; POURBAIX, 1974):

Estudos realizados em filmes passivos formados sobre o Ni puro e a liga Fe-53Ni em soluções alcalinas de hidróxido de sódio e soluções ácidas de ácido sulfúrico, empregando técnicas de análises por XPS e espectroscopia fotoeletrônica de ultravioleta (*Ultravioleta Photo Electron Spectroscopy* - UPS), apontam também a formação de uma camada passiva dupla, constituída por uma densa camada interna de NiO e uma fina camada externa de

⁷ ECS: eletrodo padrão de calomelano saturado.

Ni(OH)_2 (HOPPE; STREHBLOW, 1990). Nesse trabalho, foi verificado que o crescimento da camada interna, dentro da região passiva, tem correlação direta com o incremento de potencial aplicado, formando um filme protetor denso. Já a camada externa permanece praticamente inalterada e se caracteriza como sendo um filme fino com propriedades protetoras deficientes. Na região transpassiva⁸, a camada interna de NiO é dissolvida e a camada externa de hidróxido modifica-se para NiOOH , por meio da oxidação do Ni(OH)_2 , com um leve aumento em sua espessura.

Em soluções de ácido sulfúrico e ácido perclórico, a formação de uma dupla camada, constituída por uma camada interna composta por NiO e uma camada externa composta por Ni(OH)_2 foi também relatada durante a investigação sobre a passividade do níquel quando exposto a íons fluoreto (LOCHEL; STREHBLOW, 1984; MARCUS; HERBELIN, 1993).

Estudo sobre a composição química e a estrutura do filme passivo formado anodicamente sobre o Ni , em solução de borato ($\text{pH}=8,4$), concluiu que o NiO é o responsável pela passividade. No entanto, as análises foram baseadas em experimentos de polarização e cálculos termodinâmicos, que por si só, não permitem distinguir entre NiO e Ni(OH)_2 (OKUYAMA; HAGUYAMA, 1974). Nesse estudo, também foi concluído que Ni_2O_3 foi formado juntamente com NiO , criando desse modo uma estrutura mista de óxidos.

Utilizando também uma solução de borato ($\text{pH}=8,42$), Sato e Kudo (1974) pesquisando a passividade do Ni puro, por meio de técnicas elipsométricas⁹ e eletroquímicas, constataram que a espessura do filme anódico, estimado por elipsometria, varia de 0,4 nm a 1,0 nm, aumentando linearmente com o potencial dentro da região passiva. A espessura estimada por coulometria¹⁰ foi de 1,3 vezes maior, assumindo-se que o filme era constituído por NiO . Por outro lado, em função de um abrupto aumento nos valores das constantes ópticas, não foi possível fazer uma estimativa acurada da espessura do filme na região de passivação secundária¹¹ e da evolução de oxigênio. Contudo, uma primeira aproximação revela um valor na ordem de 7 nm, consideravelmente maior que o estimado por coulometria, na faixa de 1 nm a 3 nm. Além disso, observou-se que o filme passivo formado sobre o níquel é muito mais fino do que o formado sobre o ferro, sob as mesmas condições e na mesma solução.

⁸ Região onde ocorre o aumento brusco da densidade de corrente em relação ao potencial aplicado, devido à corrosão generalizada.

⁹ Técnica que se usa para determinar as propriedades de um material a partir das características da luz refletida por sua superfície, avaliando a mudança no estado da polarização após reflexão.

¹⁰ Baseado na quantidade de eletricidade (carga elétrica) requerida para oxidar ou reduzir uma amostra.

¹¹ Passivação secundária ocorre quando óxidos de maior valência são formados após a região transpassiva.

Com base nos trabalhos consultados, pode-se constatar que a passividade do Ni é decorrente da formação de uma camada dupla de óxidos, sendo a interna constituída por NiO, mais protetora, e outra de Ni(OH)₂, menos protetora. Esse entendimento é corroborado pela revisão dos diagramas de Pourbaix do Ni, realizada e publicada pelos autores Beverskog e Puigdomenech (1997) em que se afirma que os compostos mais estáveis em condições de equilíbrio aquoso são os compostos NiO e Ni(OH)₂.

2.2.2. Passivação do Cr e sua influência na passivação de ligas Ni

Assim como o Ni, as ligas de Ni-Cr formam uma camada passiva protetora. A adição de cromo aumenta significativamente a resistência à corrosão da liga, na mesma proporção do teor de Cr adicionado (ALVES; HEUBNER, 2010).

O Cr é um elemento metálico bem conhecido por sua excelente resistência à corrosão em condições oxidantes. A razão para isso se deve à formação de um filme constituído por Cr₂O₃ o qual atua como uma barreira entre o metal e o meio. O Cr₂O₃ é um semicondutor do tipo p¹² e cresce por difusão de cátions a partir do metal para a interface filme/solução, com o transporte se dando através de vacâncias catiônicas. Esse comportamento do cromo frente à corrosão é o principal motivo pelo qual tantas ligas são fabricadas tendo esse metal como um dos principais ligantes (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1997; KONG et al., 2003).

As ligas de Ni-Cr contendo percentual superior a 15 % de Cr, por exemplo, a liga Inconel 625, apresentam uma camada passiva de estrutura dupla, composta de uma camada externa mista de óxido-hidróxido, cobrindo uma densa e compacta camada interna de Cr₂O₃, com excelentes propriedades protetoras (MOFFAT; LATANISION, 1992).

A adição de Cr em outros metais, como o Fe, também melhora a resistência à corrosão. Mcbee e Kruger (1972) realizaram experimentos com ligas de Fe-Cr em que estudaram o crescimento da camada passiva, utilizando polarização anódica e percentuais de Cr variando de 0 até 24 %. Os autores apresentam evidências de mudanças na camada passiva decorrente do enriquecimento de Cr³⁺, para teores de Cr acima de 12 %, e atribuíram esse fato à formação do óxido Cr₂O₃.

Da mesma forma que Nishimura (1987) propôs para o Ni, Costa, Yang e Marcus (1995) constataram que o filme passivo formado sobre o Cr em solução aquosa é formado por uma estrutura do tipo dupla, com uma camada externa constituída de Cr(OH)₃ e uma interna de

¹² Semicondutor tipo p são óxidos com deficiência de cátions e o transporte de cargas se dá através da movimentação de lacunas (cargas positivas).

Cr₂O₃. Observaram que, imediatamente após a imersão, a camada de hidróxido é três vezes maior do que a camada de óxido e que, após 20 h, as espessuras de ambas se tornam equivalentes.

Realizando experimentos fotoeletroquímicos¹³ com o objetivo de identificar o crescimento da camada passiva sobre o Cr, em diferentes condições, os autores Quarto, Piazza e Sunseri (1990) também sugerem o óxido Cr₂O₃, como principal composto formado, quando o cromo é exposto ao ar. Segundo esses autores, para soluções neutras e ácidas, as composições próximas à CrOOH e Cr(OH)₃ são as formas mais estáveis encontradas.

Ferreira et al. (2002) estudaram largamente as propriedades eletrônicas e a composição química de filmes passivos e crescidos termicamente sobre os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316, nas mais diferentes condições. Mais recentemente, os autores realizaram um estudo com a Liga 600 (76 % Ni, 16 % Cr, 8 % Fe) e seus metais constituintes, em meio de borato (pH= 9,2), empregando medidas espectroscopia de elétrons Auger¹⁴ e medidas de capacitância (Mott-Schottky¹⁵). Os resultados obtidos nesse estudo permitiram descrever uma complexa relação existente entre a composição química e as propriedades semicondutoras dos filmes passivos formados. Constatou-se um comportamento qualitativamente similar ao já observado para os aços inoxidáveis. A investigação apresentou os filmes passivos formados sobre a liga Inconel 600 constituídos por uma camada interna de Cr₂O₃, com características semicondutoras do tipo p, uma camada intermediária composta por uma mistura de óxidos de ferro, níquel e cromo, com características do óxidos do tipo n¹⁶, devido à influência preponderantemente do óxido de ferro, e uma camada externa de óxido de níquel considerada um capacitor. Assim, o comportamento capacitivo do filme passivo é similar ao de uma heterojunção p-n¹⁷, ao qual o efeito barreira do NiO se soma. Segundo os autores, o NiO parece conferir propriedades bloqueantes na região de potenciais onde os outros dois óxidos tornam-se condutores.

¹³ Avaliação do espectro de fotocorrente (corrente elétrica produzida por efeito fotoelétrico) ao longo da espessura da camada passiva.

¹⁴ Técnica de análise que utiliza bombardeamento da superfície da amostra com elétrons, prótons ou raio X para avaliação da cinética (espectro) dos elétrons emitidos.

¹⁵ Técnica de avaliação do comportamento do filme de óxido formado utilizando os conceitos de semicondutor.

¹⁶ Semicondutor tipo n são óxidos que contém excesso de cátions e o transporte de cargas se dá através da movimentação de elétrons (cargas negativas).

¹⁷ Heterojunção p-n é uma junção formada por dois semicondutores, um do tipo p e um do tipo n, na qual as regiões de carga espacial não estão em contato umas com as outras, mas localizadas na interface entre metal/óxido e óxido/solução.

2.2.3. Passivação do Mo e sua influência na passivação de ligas Ni

Assim como o Cr, a adição de Mo nas ligas de Ni promove uma melhora significativa na resistência à corrosão localizada destas ligas. Porém, o exato mecanismo de proteção que o molibdênio proporciona ainda não está bem definido na literatura (NEWMAN, 1885; RUIJINI; IVES, 1989).

Estudos demonstram que a camada passiva formada sobre o Mo puro, em solução aquosa, é constituída principalmente do óxido MoO_2 , porém sobre diferentes condições, essa camada pode sofrer alterações. Em soluções ácidas, MoO_3 e $\text{Mo}(\text{OH})_3$ foram identificados como um dos constituintes da camada passiva além do MoO_2 . Para soluções alcalinas, MoO_3 e $\text{Mo}(\text{OH})_3$ também foram encontrados. Além disso, Mo_2O_5 pode estar presente na camada passiva em solução aquosa sob diferentes pHs, na presença de ânions cloreto e sulfato (WU YANG et al., 1984; URGEN; STOLZ; KIRCHHEIM, 1990, BADAWY; AL-KHARAFI, 1998).

Da mesma forma, em estudos realizados sobre o comportamento do Mo, em relação à passivação e à corrosão, por meio de ensaios eletroquímicos de impedância e polarização, utilizando eletrólitos com diferentes pHs, Badawy e Al-Kharafi (1998) concluíram que a camada passiva formada sobre o Mo é mais estável em solução ácidas. Em soluções básicas, sua estabilidade diminui com o aumento do pH da solução, devido principalmente à formação de espécies solúveis como HMoO_4^- e MoO_4^{2-} . Além disso, esses autores propuseram que os valores do potencial de circuito aberto assumido pelo Mo é função do pH do meio. Valores mais nobres de potenciais (mais positivos) são obtidos em meios de pH mais baixos. Adicionalmente, foi verificado que a energia necessária para dissolução da camada passiva é menor em soluções básicas do que em soluções ácidas e neutras.

Na mesma linha de pesquisa, considerando a estabilidade termodinâmica da formação dos óxidos de Mo em diferentes soluções e a conclusão de diversos autores, foram propostas as condições de equilíbrio para a camada passiva do Mo em solução ácida, neutra e alcalina.

Para soluções ácidas, Pozdeeva, Antonovskaya e Sukhotin (1966a) afirmam que a camada passiva consiste principalmente de MoO_2 , juntamente com MoO_3 e $\text{Mo}(\text{OH})_3$ que podem ser reduzidos de acordo com as reações (2.3) e (2.4):

Segundo Pourbaix (1974), em solução neutra a reação (2.5) de redução pode ocorrer para a formação do MoO_2 , que é mais estável:

Badawy e Al-Kharafi (1998) afirmam que, em solução básica, o óxido MoO_3 é reduzido segundo a reação (2.5). Ao mesmo tempo, o MoO_3 pode sofrer hidrólise formando a espécie solúvel HMoO_4^- segundo a reação (2.6), a saber:

Os mesmos autores, Badawy e Al-Kharafi (1998), com base em estudos eletroquímicos de impedância e de polarização, propuseram que a camada passiva formada sobre o Mo é relativamente mais estável em soluções ácidas do que em soluções neutras ou básicas. Na **Tabela 2.1**, pode-se observar a coerência dos resultados de impedância e de polarização, para Mo puro imerso por 15 min em solução natural aerada, em diferentes pH: os valores de resistência de polarização e potencial de corrosão diminuem com o aumento do pH, enquanto a corrente de corrosão aumenta.

Tabela 2.1- Valores da resistência de polarização, ***R_p***, corrente de corrosão, ***I_{corr}***, e potencial de corrosão, ***E_{corr}***, para o molibdênio imerso por 15 min em solução naturalmente aerada, em diferentes pHs.

pH	<i>R_p</i> ((kΩ cm ²))	<i>I_{corr}</i> (μA/cm ²)	<i>E_{corr}</i> (mV, Ag/AgCl)
2	8,780	0,654	-216
7	7,960	1,530	-281
12	7,110	3,390	-539

Fonte: Badawy e Al-Kharafi (1998).

Esse comportamento é atribuído, pelos autores, aos principais constituintes da camada passiva que são MoO_2 , com pequena quantidade de MoO_3 e Mo(OH)_3 , em solução alcalina e com pequena quantidade de MoO(OH)_2 em solução ácida (BADAWY; AL-KHARAFI, 1998).

¹⁸ MoO(OH)_2 ou $\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ corresponde ao Mo tetravalente mono-hidratado (POURBAIX, 1974).

Da mesma forma, em estudo realizado por Lu e Clayton (1989), utilizando polarização potenciodinâmica e análise por XPS, foi demonstrado que o Mo puro, em solução de HCl 0,1 mol/L, é passivo no intervalo de potencial entre -396 mV (ECS) e 125 mV (ECS). Essa passividade deve-se principalmente à formação de um filme compacto, composto principalmente de MoO_2 e $\text{MoO}(\text{OH})_2$. Considerando a região passiva e tomando como referencia a polarização do eletrodo de trabalho no potencial de -180 mV (ECS) por 10 s e 10 min, foram detectados os compostos Mo_2O_3 , MoO_2 e $\text{MoO}(\text{OH})_2$. No entanto, para polarização de 1 h, no mesmo potencial, o elemento Mo_2O_3 não foi detectado. Como explicação, os autores sugerem que Mo_2O_3 se forma nas fases iniciais da passivação e está localizado próximo da interface metal/filme, enquanto que o $\text{MoO}(\text{OH})_2$ está localizado na região mais externa da camada. Adicionalmente, os autores afirmam que a razão entre MoO_2 e $\text{MoO}(\text{OH})_2$ aumenta à medida que o tempo de passivação aumenta. As reações propostas pelos autores, para formação dos respectivos compostos são:

No mesmo estudo, considerando a região transpassiva e tomando como referência a polarização do eletrodo de trabalho acima de 125 mV (ECS) por 10 s, 10 min e 1 h, foram detectados os compostos Mo_2O_3 , MoO_2 , $\text{MoO}(\text{OH})_2$, Mo_2O_5 e MoO_3 . Nessa faixa de potencial, Mo_2O_5 foi formado por oxidação do HMoO_4^- , ao mesmo tempo em que ocorreu a perda de proteção passiva ou oxidação/dissolução dos óxidos MoO_2 e $\text{MoO}(\text{OH})_2$ e formação de um filme espesso como produto dessa oxidação. O composto HMoO_4^- foi detectado no anólito (solução) devido à dissolução dos respectivos óxidos. Os autores sugerem as possíveis reações a partir dos diferentes óxidos:

Também relativo à região transpassiva, estudos utilizando ensaios eletroquímicos e análise por XPS, em solução HCl (0,1 mol/L) + NaCl (0,4 mol/L), Halada, Kim e Clayton (1996) sugeriram que o MoO₃ somente é formado na região transpassiva.

2.2.4. Passivação das ligas de Ni-Cr-Mo

Para as ligas ternárias, como Inconel 625, composta por Ni-Cr-Mo, a interação entre os óxidos e hidróxidos formados durante o crescimento da camada passiva permitem que essas ligas tenham alta resistência à corrosão em diversas condições.

Lloyd et al. (2004), utilizando técnicas de análise de superfície por espectroscopia de massa de íon secundário por tempo de voo (em inglês- *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* - TOF- SIMS¹⁹) e XPS, caracterizaram os filmes formados sobre diversas ligas de Ni-Cr-Mo com diferentes teores de Cr. Para as ligas de níquel ricas em cromo (Cr > 20 %), no caso o Inconel 625, expostas ao ar, foram encontrados os óxidos NiO, Cr₂O₃ e MoO₃. Em solução de cloreto/sulfeto (pH= 1), após polarização potencioestática nos potenciais de 200 mV (Ag/AgCl), 500 mV (Ag/AgCl) e 700 mV (Ag/AgCl), os autores encontraram baixas correntes de passivação e atribuíram esse fato ao alto teor de Cr da liga estudada, favorecida pela habilidade de segregação do Cr e do Ni na interface metal/óxido e do Mo na interface óxido/solução, formando uma estrutura bipolar, composta internamente por uma camada de óxidos de Cr e de Ni e externamente, composta por uma camada rica em Mo.

A camada protetora interna rica em Cr, formada principalmente por Cr₂O₃, contendo Ni na forma de NiO, é corroborada na literatura por diversos autores, porém a natureza do filme passivo e o exato mecanismo de atuação do Mo na melhoria da resistência à corrosão, ainda é amplamente discutido (MCINTYRE; ZETARUK; OWEN, 1978; BELO; HAKIKI; FERREIRA, 1999; LLOYD et al., 2004; HAYNES et al., 2006).

Uma das hipóteses para função primária do Mo é de que esse atue no retardamento da corrosão localizada: o Mo atua nos locais de dissolução preferencial da camada passiva que são potenciais pontos de iniciação de pites (NEWMAN, 1985; LILLARD; JURINSKI; SCULLY, 1994). Além disso, a ligação metal-metal existente entre Mo-Mo é mais forte do que a ligação Cr-Cr, ou seja, a camada passiva contendo compostos com ligação Mo-Mo, é menos suscetível a dissolução (MARCUS, 1994; MARCUS; MAURICE; STREHBLOW, 2008).

¹⁹ Técnica que utiliza um feixe de íons focalizado com energia determinada, a qual incide sobre a superfície da amostra e como resultado os íons emitidos são caracterizados por meio de espectros de massa, perfis de profundidade e mapas elementares / moleculares.

Uma hipótese alternativa é que o ânion molibdato, MoO_4^{2-} , formado no estado sólido (gel), na região externa da camada passiva, torna esta região cátion seletiva, evitando a incorporação de ânions como Cl^- ou OH^- , permitindo o crescimento da camada interna protetora, rica em Cr, resultando em uma camada bipolar estável (CLAYTON; LU, 1986). Essa hipótese também foi sugerida pelo autor Wanklyn (1980), em estudo realizado sobre os aços inoxidáveis AISI 431, AISI 316 e sobre a liga de níquel Inconel 625, em solução de KCl e HCl, adicionando os íons Mo^{3+} , na forma de K_3MoCl_6 e Mo^{6+} , na forma de Na_2MoO_4 , nessa solução. O autor concluiu que apenas o Mo^{6+} atuava na inibição da corrosão localizada, seja modificando o potencial de corrosão por pite ou em fresta, seja dificultando a incorporação dos íons Cl^- na camada passiva.

Especificamente para liga de Ni Inconel 625, foi apresentado que o ânion molibdato MoO_4^{2-} pode ser formada durante a iniciação do pite, quando a solução ainda está relativamente neutra. Uma vez formado o pite, inicia-se a acidificação o que torna o MoO_4^{2-} termodinamicamente instável, podendo ocorrer a formação do MoO_2 , pela reação:

Como a dissolução continua ocorrendo dentro do pite, mais íons Cr são lançados para solução para hidrólise, reduzindo o pH, fato que favorece a ocorrência da reação:

Desta forma o Mo inibe a corrosão localizada, reduzindo a acidez da solução dentro do pite, porém de forma temporária, até que mais hidrólise ocorra (LILLARD; JURINSKI; SCULLY, 1994). Além disso, MoO_2 formado atua como uma barreira física para propagação do pite e para a difusão de espécies para dentro e para fora do pite (MORIYA; IVES, 1984).

De maneira geral, conforme apresentado na literatura, as teorias que vem sendo propostas para explicar o papel do Mo na inibição da corrosão estão relacionadas a três etapas principais, que são: formação da camada passiva; modificação localizada da solução e modificação da camada passiva. Esses conceitos e diretrizes serão introduzidas de maneira apropriada nos capítulos seguintes, ao longo da apresentação e discussões dos resultados.

A partir da presente revisão, pode-se constatar que a passividade dos metais e ligas, como o Ni, Cr e ligas binárias de Ni-Cr, envolve a formação dos compostos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. Para as ligas ternárias de Ni-Cr-Mo, especificamente o Inconel 625, existe um

reduzido número de trabalhos publicados sobre sua passividade, assim como para o exato papel do Mo, tanto em relação à caracterização do filme passivo formado, no que diz respeito à composição, estrutura e propriedades eletrônicas, quanto em relação aos processos eletroquímicos de dissolução e passivação envolvidos.

2.3. Características das curvas de polarização de metais passiváveis

A polarização anódica de um metal mergulhado num meio corrosivo favorece a reação de oxidação e o metal corrói com velocidade tanto maior quanto maior o potencial de polarização. Entretanto, isso só ocorre em metais que apresentam a polarização controlada pela barreira energética (chamada de polarização de ativação) e que o íon metálico oriundo da oxidação se dissolve na água (PANOSSIAN, 1993a).

Porém, existem casos de sistema metal/meio em que o íon metálico não se dissolve na água, mas forma óxidos insolúveis, que ficam aderidos à superfície metálica na forma de uma película (ou filme) compacta e aderente. Esse filme, em geral, funciona como barreira entre o metal e o meio, ocasionando uma diminuição considerável da velocidade de corrosão. Nessas condições, diz-se que o metal sofreu passivação. Os aços inoxidáveis, o titânio (Ti), o Ni e o alumínio (Al) são alguns exemplos de metais (ou ligas) que apresentam esse comportamento na maioria dos meios naturais (PANOSSIAN, 1993a, p. 399).

A **Figura 2.2** apresenta uma curva de polarização típica dos metais ou ligas metálicas que apresentam o fenômeno de passivação num determinado meio.

A região **A-B** representa a dissolução do metal ou região ativa, quando a densidade de corrente de dissolução do metal aumenta exponencialmente com o potencial. A região **B-C** representa a transição ativo-passivo, quando a partir de um valor de potencial característico para cada sistema metal/meio, denominado potencial crítico de passivação (E_{crit}), a formação da camada passiva começa a limitar a taxa de corrosão do metal. A máxima corrente obtida nesse potencial, antes do início da passivação, é denominada densidade de corrente crítica (i_{crit}), representado pelo ponto **B**. A partir do ponto **C**, inicia-se a região passiva, na qual a densidade de corrente diminui significativamente, recebendo o nome de densidade de corrente de passivação (i_{pass}), correspondente ao estabelecimento e crescimento da passividade, representada pela região **C-D**.

Figura 2.2- Curva de polarização típica de metais que se passivam num determinado meio com filme passivo de alta resistividade elétrica.

Fonte: adaptado de Panassion (1993a).

Porém, para a maioria dos metais passiváveis, a curva de polarização não apresenta exatamente o aspecto mostrado na **Figura 2.2**. Esse aspecto restringe-se aos casos em que o filme de óxido é extremamente estável para os potenciais acima do potencial de crítico de passivação e apresenta alta resistividade elétrica, de modo que é improvável o aumento da corrente elétrica.

Na **Figura 2.3**, também é apresentada uma curva de polarização característica de metais ou ligas passiváveis, porém considerando os principais fenômenos que podem alterar a trajetória da curva, a partir de determinado potencial.

Figura 2.3- Curva de polarização de metais que se passivam num determinado meio, representando a ocorrência do potencial de quebra E_b .

Fonte: adaptado de Cragnolino (2008).

A partir do ponto **D**, a curva pode sofrer perturbações caracterizadas pelo aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial aplicado, genericamente denominada potencial de quebra, E_b (em inglês - *breakdown potential*) (WOLYNEC, 2003, p. 147). Esse comportamento pode ser atribuído aos seguintes fenômenos:

- Ocorrência da reação de decomposição de água. Dependendo da composição da camada passiva e do pH do eletrólito, essa reação poderá ocorrer antes ou depois do potencial de pite ou de transpassivação, conforme será mencionado a seguir (JONES, 1996, p. 116-140; CRAGNOLINO, 2008, p. 5-61);
- Dissolução generalizada da camada passiva, conhecida como transpassivação. A causa do aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial aplicado é devido à oxidação dos compostos formadores do filme, tornando-os solúveis, levando à corrosão generalizada do metal ou liga. Nesse caso, o potencial E_b recebe o nome particular de potencial de transpassivação E_{trans} (PANOSSIAN, 1993a);
- Quebra localizada da camada passiva, levando o metal ou liga à corrosão por pite ou em frestas. Nesse caso, o potencial de quebra E_b , recebe a denominação particular de potencial de pite, E_p . É importante ressaltar que a confirmação da ocorrência desse tipo

de corrosão pode ser feita por exame visual da superfície do metal ou liga ensaiada (PANOSSIAN, 1993a).

A ocorrência preferencial de cada um dos três fenômenos dependerá das características do metal ou da liga e da composição da solução, incluindo pH, e das condições do ensaio, tais como, temperatura. A seguir, cada um desses três fenômenos será discutido com mais detalhes.

2.3.1. Reação de decomposição da água

Em geral, o filme de óxido apresenta baixa resistividade elétrica, de modo que, ao atingir o valor do potencial de equilíbrio do oxigênio, a água é oxidada com formação de gás oxigênio de acordo com a seguinte reação:

Vale destacar que o metal continua passivo e funciona como anodo inerte. Para esse caso, a curva de polarização terá a forma apresentada na **Figura 2.4**, semelhante à curva apresentada na figura anterior, porém o aumento da densidade de corrente ocorre devido à decomposição da água, representado pelo potencial equilíbrio ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) que, em geral, ocorre de maneira pouco abrupta.

Figura 2.4- Curva de polarização típica de metais passiváveis com filme protetor de baixa resistividade elétrica.

A ocorrência da reação (2.16) poderá ou não estar associada aos fenômenos de transpassivação ou quebra localizada da camada passiva.

2.3.2. Transpassivação

Filmes passivos não estáveis podem sofrer dissolução eletroquímica a partir de um determinado valor de potencial, voltando o metal a corroer, por exemplo, nos aços inoxidáveis em que o filme protetor é o óxido de cromo, Cr_2O_3 , que passa para íon bicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, após um determinado valor de potencial. Conforme citado anteriormente, ao valor de potencial em que isso ocorre, dá-se o nome de potencial de transpassivação (E_{trans}) e a região acima deste potencial, recebe o nome de região transpassiva. A dissolução do filme passivo pode ocorrer antes ou depois do potencial de equilíbrio da decomposição da água ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$). Se ocorrer antes, não haverá a reação de formação de gás oxigênio até se atingir o potencial de equilíbrio $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$, porém a partir desse potencial a reação (2.16) ocorre com facilidade devido à ausência do filme isolante, provocando alterações na trajetória da curva. Uma curva de polarização típica de metais passiváveis que apresentam filmes protetores instáveis, é apresentada na **Figura 2.5**.

Figura 2.5- Curva de polarização típica de metais passiváveis que apresentam filmes protetores instáveis.

Fonte: Panossian (1993a, p. 83).

Nesse caso, representado na **Figura 2.5**, após atingir o potencial de transpassivação (E_{trans}), inicia-se a dissolução eletroquímica generalizada do filme protetor e, à medida que o potencial é elevado, atinge-se também o potencial de equilíbrio da decomposição da água (E_{O_2/H_2O}), e inicia-se a formação de gás oxigênio, concomitantemente com a dissolução do filme passivo.

2.3.3. Quebra localizada da camada passiva

Conforme já mencionado, a corrosão localizada (pite e em frestas) ocorre em metais cuja resistência à corrosão é decorrente da formação e preservação de um filme protetor de óxidos que se forma na superfície. Condições adversas, específicas para cada sistema, podem causar a quebra localizada do filme passivo, como, por exemplo, a presença de um ânion agressivo no meio considerado, como o Cl^- . Essa quebra ocorre em potenciais característicos denominados de potenciais de pite (E_p).

Um pite formado pode continuar ativo ou pode repassivar-se. A repassivação só ocorre quando o potencial metal/meio assume valores inferiores ao de potencial de pite, sendo também caracterizada por um potencial denominado de potencial de repassivação ou de proteção (E_{prot}).

Na prática, o conhecimento dos potenciais de pite e de proteção é de fundamental importância, pois se pode prever o comportamento de um metal ou liga em um determinado meio, comparando esses potenciais com o potencial da interface metal/meio. Três situações podem então ocorrer, a saber:

- Potencial da interface acima do potencial de pite: pites são nucleados e permanecem ativos;
- Potencial da interface entre o potencial de proteção e o potencial de pite: pites novos não são nucleados, porém pites pré-existentes permanecem ativos;
- Potencial da interface abaixo do potencial de proteção: pites novos não são nucleados e pites já existentes permanecem inativos. O metal permanecerá passivo se o potencial estiver acima do potencial correspondente ao início da região passiva. O metal permanecerá imune se o potencial for muito negativo e menor do que o seu potencial de equilíbrio.

A **Figura 2.6** mostra a curva de polarização típica de um metal passivável num meio em que ocorre quebra localizada do filme passivo, enfatizando o potencial de pite e o potencial de repassivação ou de proteção, com indicação da ocorrência ou não de corrosão por pite

(SEDRIKS, 1996). A faixa de potenciais acima do potencial de pite é conhecida como zona de corrosão; entre o potencial de proteção e o potencial de pite a faixa é conhecida como zona de passivação imperfeita e, a faixa de potenciais entre o potencial de início de passivação e o potencial de proteção, como zona de passivação perfeita.

Figura 2.6- Curva de polarização esquemática ilustrando as condições sob as quais a corrosão por pites ou em frestas podem ou não ocorrer.

Fonte: adaptada Sedriks (1996).

Para obtenção da curva e das respectivas informações representadas na **Figura 2.6**, são utilizadas técnicas eletroquímicas que definem a metodologia para realização dos ensaios e aquisição dos resultados. Nesse caso específico, a técnica utilizada é denominada polarização potenciodinâmica cíclica.

2.4. Obtenção das curvas de polarização por meio de ensaios eletroquímicos

Técnicas eletroquímicas são empregadas como uma poderosa ferramenta no estudo de corrosão, sendo as curvas de polarização cíclicas amplamente aplicadas para o estudo do desempenho de ligas de alta resistência, como o Inconel 625. Por esta razão, será apresentada

uma breve fundamentação teórica sobre essa técnica, focando a sua aplicação no estudo da susceptibilidade à corrosão localizada por pite ou em frestas.

2.4.1. Técnica potenciodinâmica cíclica

Na técnica potenciodinâmica cíclica, efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal ou liga dentro da solução de ensaio (normalmente uma solução aquosa representativa do meio correspondente à condição de uso) inicialmente na direção anódica, a partir de certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão (E_{corr})), e após atingir um determinado valor de densidade de corrente, faz-se a reversão na varredura do potencial na direção catódica. Ambas as etapas com uma velocidade de varredura padronizada.

Para as ligas ricas em níquel, os procedimentos desta técnica estão especificados na norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009) que tem o objetivo de determinar a susceptibilidade relativa à corrosão localizada (pites ou em frestas) de ligas a base de ferro, níquel ou cobalto em meios cloretados desaerados.

Segundo a referida norma, o corpo de prova (eletrodo de trabalho) da liga metálica a ser ensaiada é colocado num porta amostra com as características apresentadas na **Figura 2.7**. Para delimitar a área exposta do eletrodo, utiliza-se uma gaxeta ou um anel de Teflon[®] com o objetivo de minimizar a formação de frestas. No entanto, a norma não deixa claro se a utilização da gaxeta tem o objetivo de somente minimizar a formação de frestas de maneira aleatória ou se a intenção é evitar a formação de qualquer fresta no eletrodo de trabalho. Se a última afirmação for a correta, a norma serve apenas para verificar a susceptibilidade dos materiais à corrosão por pite, pois, segundo Wolynech (2003) e Sridhar et al. (2005), os ensaios eletroquímicos de avaliação da susceptibilidade de um material à corrosão em frestas podem, em princípio, ser os mesmos da corrosão por pite, desde que se tenha algum tipo de dispositivo em contato com a amostra formando uma fresta.

Figura 2.7- Ilustração esquemática do porta amostra empregado no ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica segundo a norma ASTM G 61.

Fonte: ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009).

Como resultados, o ensaio descrito na norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009) fornece uma indicação da susceptibilidade ao início da corrosão localizada, por meio da determinação do potencial de quebra ou de pite e do potencial de proteção ou de repassivação, conforme já apresentado no item 2.3.3. A partir das características das curvas de polarização e dos valores desses potenciais é possível fazer uma avaliação da susceptibilidade relativa à corrosão localizada das ligas a base de ferro, níquel ou cobalto ensaiadas. Quanto mais nobre for o potencial de quebra (E_b), menos susceptível é a liga à iniciação da corrosão localizada. Vale destacar que na referida norma, é enfatizado que os resultados deste ensaio não podem ser relacionados de maneira quantitativa com as taxas de propagação da corrosão localizada observadas em condições reais de serviço.

A **Figura 2.8** apresenta as curvas de polarização cíclicas para o aço inoxidável AISI 304 (UNS S30400) e para a liga C-276 (UNS N10276) que constam na norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009), obtidas de acordo com o procedimento descrito na mesma, ambas determinadas a 25 °C em solução aquosa 3,56 % NaCl desaerada.

Figura 2.8- Representação das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica apresentadas na norma ASTM 61 para os metais C-276 e AISI 304.

Fonte: adaptada ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009).

Segundo a referida norma, as curvas obtidas indicam que, no caso do aço inoxidável AISI 304 em meio cloretado, o início e a propagação da corrosão localizada ocorrem a potenciais mais eletronegativos que o potencial de evolução do oxigênio. Já para a liga C-276, a curva resultante não é decorrente de corrosão localizada, mas sim, da ocorrência da corrosão generalizada do material na região de transpassivação ou da ocorrência de evolução do oxigênio ou ainda, da ocorrência de corrosão generalizada seguida da evolução de oxigênio. Posto que os potenciais de corrosão das duas ligas são bastante próximos, as curvas da **Figura 2.8** indicam que a liga C276 é mais resistente ao início e propagação da corrosão localizada do que o aço inoxidável AISI 304.

Entretanto, vale destacar que nestes ensaios, dificuldades de vários aspectos têm sido enfrentadas. Por exemplo, mesmo utilizando o dispositivo da **Figura 2.7**, é muito difícil evitar a formação de uma fresta circunferencial entre o corpo de prova e a gaxeta em Teflon[®] utilizada para delimitar a área exposta do mesmo. Se ao invés do dispositivo da **Figura 2.7**, forem utilizados corpos de prova (eletrodos de trabalho) embutidos em resina, semelhantes aos corpos de prova preparados para exame metalográfico, e com a utilização de resinas de

excelente qualidade, ocorrerá a formação inesperada de frestas entre as bordas dos corpos de prova e a resina utilizada no embutimento dos mesmos. Tal fato resultará no processo denominado “corrosão eletrolítica em frestas” (BETTS; BOULTON, 1993). Além disto, há a dependência destas curvas com a velocidade de varredura adotada. Em geral, preferem-se baixas velocidades de varredura (≤ 1 mV/s), pois as mesmas favorecem o crescimento de uma camada passiva estável sobre a superfície da liga imersa no eletrólito em estudo. Segundo Oldfield (1987), apesar da norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009) recomendar a utilização da velocidade de varredura igual a 0,167 mV/s, na prática, velocidades alternativas têm sido utilizadas. O autor cita os trabalhos de Morris (1976) e de Scarberry, Hibner e Crum (1979) que utilizaram velocidades de varredura acima de 14 mV/s (50 V/h), e também no trabalho de Man e Gabe (1981), que empregou a velocidade intermediária de 1 mV/s.

2.5. Corrosão em frestas

A corrosão em frestas tem, em seu mecanismo, muita semelhança com a corrosão por pites. A diferença está em que a fresta é um ambiente ocluso pré-existente, enquanto que o pite se forma sobre uma superfície livre (WOLYNEC, 2003, p. 152).

Esse tipo de corrosão consiste em uma das formas de ataque mais incidente e menos reconhecida. Sua ocorrência afeta os metais passiváveis, sendo motivo de preocupação de operadores e proprietários de equipamentos e plantas industriais. Como a corrosão em frestas ocorre em materiais relativamente resistentes à corrosão, como, por exemplo, as ligas de Ni, aços inoxidáveis, Ti e Al, tal fenômeno é frequentemente negligenciado, levando a falhas prematuras de componentes, algumas vezes com consequências catastróficas. Também ocorre com metais ferrosos e outras ligas menos resistentes à corrosão, submetidos a ambientes altamente oxidantes ou passivantes. Em todos os casos, a ocorrência desse problema limita-se a frestas muito estreitas que são formadas quando são utilizadas gaxetas, parafusos e arruelas, estando presente também em juntas sobrepostas e depósitos de superfície (deposição de areia, produtos de corrosão permeáveis, incrustações marinhas e outros sólidos), além de outras heterogeneidades superficiais, como trincas, borrifos de solda e outros defeitos metalúrgicos (BETTS; BOULTON, 1993; PANOSSIAN, 1993a, p. 154-161).

2.5.1. Mecanismo

O mecanismo de corrosão em frestas pode variar dependendo da composição da liga, do caminho da reação de redução catódica, do potencial aplicado, da solução (temperatura, agitação, volume), da geometria das frestas etc. Na verdade, a corrosão em frestas é um fenômeno complexo, influenciado por muitos fatores. Na **Figura 2.9**, são apresentados, na forma de um diagrama, alguns dos principais parâmetros influenciadores deste tipo de corrosão.

Nos últimos anos, diversos mecanismos têm sido sugeridos para explicar a corrosão em frestas, como também, modelos matemáticos. A grande maioria desses modelos foca os aços inoxidáveis e ligas comercialmente importantes em soluções cloretadas neutras, a mais comum sendo a água do mar.

Figura 2.9- Fatores importantes a serem considerados na corrosão em frestas.

Fonte: Oldfield e Sutton (1978a); Betts e Boulton (1993).

Para que ocorra a corrosão, a fresta deve ser grande o suficiente para permitir o acesso do meio corrosivo, mas também, pequena para prevenir o transporte de matéria entre o ânodo e o cátodo, funcionando como célula oclusa. Segundo Shreir (1977), as aberturas típicas de frestas são da ordem de 0,025 mm a 0,1 mm.

Além disso, a especificidade da região de fresta surge a partir da: (a) transferência de massa limitada por difusão entre o interior da fresta e o seio da solução; (b) elevada razão entre a área de superfície e o volume da solução interna a fresta; (c) presença de uma extensa

superfície externa exposta ao seio da solução e, em muitos casos, (d) significativa resistência do eletrólito entre a parte interna e externa da fresta.

Sendo assim, na corrosão em frestas uma solução de composição química extremamente particular e corrosiva desenvolve-se dentro das aberturas estreitas, sendo muito diferente daquela do seio da solução, causando nos metais passiváveis, condições localizadas severas, muitas vezes suficientes para promover a quebra da camada passiva e o início da corrosão do metal (PANOSSIAN, 1993a, p. 106-110).

Normalmente essa mudança localizada acontece em duas etapas. A primeira etapa é devido ao consumo local dos reagentes, normalmente o oxigênio dissolvido, e a restrição severa no movimento do eletrólito (transporte cinético), entre a região interna à fresta e o seio da solução, causado pela própria geometria da fresta e/ou por produtos de corrosão resultantes da precipitação de hidróxidos metálicos. A falta de oxigênio dissolvido não consegue ser suplementada por difusão do exterior e, portanto, a única reação catódica possível no interior seria a redução do íon hidrogênio, a qual em geral acontece, em parte compensando a reação anódica. Isto lidera a formação de uma célula galvânica entre a superfície do metal na fresta e a superfície externa, causando duas principais consequências: (a) diferença de potencial de corrosão entre a região interna e externa da fresta, devido à resistência da solução, denominada de queda ôhmica e; (b) uma fonte adicional de modificação do ambiente, causada pela migração eletrolítica²⁰ entre a fresta e o seio da solução. A segunda etapa é a aceleração desses processos, tornando o ambiente local cada vez mais severo, tendendo ao aumento da corrente galvânica e a migração eletrolítica (PANOSSIAN, 1993a, p. 106-110; MARCUS, 2012).

Na **Figura 2.10**, estão ilustradas as características da região de fresta, para auxiliar na interpretação dos conceitos descritos nos parágrafos acima.

²⁰ Migração eletrolítica: devido ao excesso de cargas positivas no anólito, dentro da fresta, ocorre a migração (movimento de íons devido à atração eletrostática) de ânions presentes no católito adjacentes à região onde está confinado o anólito, por exemplo, íons Cl^- e OH^- , buscando restabelecer a eletroneutralidade entre a região interna a frestas e o seio da solução (PANOSSIAN, 1993a, p. 110).

Figura 2.10- Características da região de fresta: redução do transporte por difusão com o seio da solução; baixo volume de solução em contato com uma área de superfície metálica elevada (L/h elevado); extensa superfície externa (S_e); resistência da solução entre a fresta e o seio da solução elevada (queda ôhmica IR).

Fonte: Marcus (2012).

2.5.2. Mecanismo de desaeração-acidificação

Conforme já mencionado no item anterior, um dos mecanismos de corrosão em frestas bastante citado na literatura, o mecanismo de desaeração-acidificação, tem sido largamente utilizado por Oldfield e Sutton (1978a), entre outros autores, nos estudos de modelamento matemático. Esse mecanismo será tratado com mais detalhes nesse item.

A acidificação do eletrólito é fato bem conhecido na literatura. Nas frestas, o pH pode atingir valores muito baixos e o teor de cloretos pode aumentar significativamente (NASH; KELLY, 1993).

A fase de iniciação desse mecanismo consiste no desenvolvimento de uma solução de composição química crítica dentro da fresta. Nessa fase, o ataque do metal ou liga metálica passivável é mínimo. A fase de propagação, que ocorre logo em seguida, determina o ataque da superfície metálica na fresta. A superfície externa do metal ou liga permanece essencialmente no estado passivo.

De acordo com Oldfield e Sutton (1978a), a fase de iniciação do mecanismo em questão é dividida em três estágios: desaeração, hidrólise-acidificação e ativação (relacionado à formação de uma solução crítica na fresta).

O estágio inicial da corrosão em frestas ocorre quando o oxigênio consumido é reposto por difusão, fora da fresta, não ocorrendo o mesmo dentro dessa, onde, passado algum tempo, a sua concentração diminui, chegando a níveis muito baixos, podendo inclusive ser nula (na fresta ocorre desaeração). As reações catódicas de redução do oxigênio são as seguintes:

Por meio dessas reações, verifica-se claramente que, neste estágio, o pH da solução aumenta e há consumo de oxigênio dentro da fresta, o que leva a desaeração da solução na fresta.

Segundo Oldfield e Sutton (1978a), uma série de elementos importantes tem influência no avanço do estágio de desaeração na fresta, incluindo a densidade de corrente de passivação, a concentração inicial de oxigênio e a geometria da fresta.

Uma vez ocorrida a desaeração dentro da fresta, inicia-se o segundo estágio: como resultado da diminuição da concentração de oxigênio dentro das frestas, a redução do mesmo ocorre quase que exclusivamente fora das frestas. Ao mesmo tempo, dentro da fresta, ocorre a dissolução anódica dos constituintes do metal ou da liga, segundo a seguinte reação:

onde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mo}$. Em seguida, os cátions M^{n+} sofrem hidrólise, ocorrendo a produção simultânea de íons hidrogênio, segundo a reação:

Com o objetivo de manter a eletroneutralidade, é comum assumir que, nesse mecanismo, os íons cloreto são transportados do seio da solução para dentro da fresta e, no sentido oposto, outros cátions não envolvidos nas reações de hidrólise (como, por exemplo, o Na^+) são transportados das frestas para o seio da solução. Considerando que, durante o estágio inicial de desaeração, ocorre um leve aumento do pH como resultado da reação catódica, a hidrólise dos cátions na reação (2.20) leva à total acidificação ou à diminuição do pH dentro da fresta.

Os fatores que influenciam o segundo estágio do mecanismo incluem o teor de cromo da liga, a composição do seio da solução (especialmente o pH e a concentração de cloretos) e a profundidade das frestas.

O teor de Cr exerce um papel muito importante, pois a constante de hidrólise dos íons de cromo é significativamente maior do que as constantes de hidrólise dos íons de ferro e de outros metais presentes na fresta, como pode ser verificado na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2- Constantes de hidrólise dos possíveis íons metálicos presentes nas frestas.

Reação	Constante
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$K_1 = 1,58.10^{-4}$
$\text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$K_2 = 6,31.10^{-7}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$K_3 = 4,0.10^{-38}$
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	$K_4 = 5,0.10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$K_5 = 7,9.10^{-16}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	$K_6 = 3,16.10^{-10}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$K_7 = 1,35.10^{-15}$
$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E^\circ = +311 \text{ mV (EH)}$

Fonte: Oldfield e Sutton (1978a).

Assim sendo, a acidez dentro da fresta aumenta rapidamente à medida que ocorre a hidrólise dos íons de Cr, de acordo com a seguinte reação:

Conforme mostrado na **Figura 2.9**, diversos fatores podem influenciar na suscetibilidade de determinado metal ou liga, na corrosão em frestas. Um dos mais importantes é a temperatura. A influência da temperatura no processo de iniciação da corrosão em frestas é complexa. O aumento da temperatura acelera a cinética das reações envolvidas no processo de corrosão, como também, acelera os processos de transporte de massa (como, por exemplo, pelo aumento do coeficiente de difusão). Ao mesmo tempo, o aumento de temperatura reduz a solubilidade do oxigênio e, conseqüentemente, diminui a reação catódica do oxigênio.

Outro fator relevante, no processo de iniciação da corrosão em frestas, é a velocidade do seio da solução. Sob condições de fluxo relativamente moderado, o suprimento de oxigênio a ser reduzido aumenta, promovendo a reação catódica. Entretanto, para velocidades mais elevadas (1 m/s a 2 m/s), a corrente limite da reação de redução do oxigênio excede a corrente crítica de passivação, reduzindo a velocidade da reação.

O terceiro estágio do mecanismo de desaeração/acidificação ocorre quando o eletrólito dentro da fresta se torna suficientemente agressivo (baixo pH e elevada concentração de íons

cloreto), acarretando a quebra da camada passiva protetora. A formação de tal solução crítica na fresta leva à ideia da existência de um período de iniciação ou incubação, uma das principais consequências desse mecanismo. Portanto, a quebra da camada passiva de aços inoxidáveis e ligas de níquel contendo teores relativamente altos de Ni e Cr requer valores de pH extremamente baixos e elevada concentração de Cl^- . Esse estágio define o término da fase de iniciação da corrosão em frestas.

A próxima fase, chamada de fase de propagação, tem início logo após os eventos dos estágios anteriores. Geralmente, acredita-se que, a fase de iniciação da corrosão em frestas (marcada pelo estabelecimento de um estado estacionário (corrente constante)) ocorre muito mais rapidamente do que a fase de propagação. Oldfield e Sutton (1978a) descrevem essa fase de propagação por meio de uma nova sequência de estágios, resumida na **Figura 2.11**:

- I. **Queda ôhmica (queda *IR*):** imediatamente após a formação da solução crítica de fresta, a corrente de corrosão aumenta rapidamente, ficando limitada eventualmente pela queda ôhmica ao longo da fresta (PICKERING; FRANKENTHAL, 1972a, 1972b; PICKERING, 1989);
- II. **Crescimento da área corroída:** a área corroída cresce em direção à abertura da fresta (que controla a queda ôhmica) e a corrente aumenta gradualmente conforme a resistência na região da abertura diminui;
- III. **Início da corrosão rápida:** uma vez atingida a abertura da fresta, a corrosão avança, já que a mesma passa a ser controlada somente pela reação de dissolução anódica ou pela reação catódica correspondente;
- IV. **Restrição da reação:** finalmente, a velocidade da corrosão diminui à medida que os produtos de corrosão se acumulam na abertura da fresta. Tal fato tem como consequência um aumento efetivo da resistência entre as reações interna (oxidação do metal ou liga) e externa (redução de oxigênio). Se a reação de redução do íon hidrogênio, que leva à evolução de gás hidrogênio, ocorrer no interior da fresta, ela também pode restringir o estágio de propagação da corrosão em frestas, pois tal fenômeno tende a aumentar o pH dentro da fresta.

Figura 2.11- Diagrama esquemático da velocidade de corrosão em função do tempo.

Fonte: adaptado Betts e Boulton (1993).

Os mesmos autores (OLDFIELD; SUTTON, 1978a) citam que, após o estágio de propagação, dois tipos de morfologia foram observados para dois tipos diferentes de aços inoxidáveis. A liga austenítica AISI 316 apresentou uma superfície lisa, com máxima profundidade de ataque nas vizinhanças da abertura da fresta. Já a liga ferrítica (21 % Cr, 3 % Mo) apresentou pites, com profundidade máxima de ataque bem distante da abertura da fresta. Com base na análise das curvas de polarização anódica e catódica obtidas para estas ligas a baixos valores de pH, os autores concluíram que ocorreram duas reações diferentes de redução. Enquanto na liga austenítica prevaleceu a reação de redução do oxigênio fora da fresta, na liga ferrítica prevaleceu a reação de redução do hidrogênio dentro da fresta. Com isto, para Oldfield e Sutton (1978a) acreditam que aços inoxidáveis contendo pouco ou nenhum Ni favorecem a reação de redução do íon hidrogênio, enquanto outras ligas, como, por exemplo, os aços inoxidáveis austeníticos, favorecem a reação de redução do oxigênio na superfície externa da fresta durante a fase de propagação.

Finalmente, ressalta-se que existem muitas similaridades entre o estágio de propagação da corrosão em frestas e da corrosão por pites. Medidas de pH e das concentrações de outras espécies dentro de pites ativos e de frestas parecem confirmar esta teoria.

2.6. Suscetibilidade à corrosão em frestas das ligas ricas em níquel

Conforme já abordado anteriormente, esta classe de ligas, de maneira geral, possui uma excelente resistência à corrosão localizada em condições severas de utilização. No entanto diversos estudos têm demonstrado que as ligas de níquel, em especial o Inconel 625, podem ser suscetíveis à corrosão em frestas em ambientes marinhos (OLDFIELD, 1992, 1995; NEVILLE; HODGKIESS, 1996; MCCAFFERTY et al, 1997; LE GUYADER; DEBOUT; GROLLEAU, 1999).

Em estudo para avaliação da suscetibilidade da liga Inconel 625 à corrosão em frestas, os autores Martin et al. (2003) realizaram um trabalho, em água do mar natural, para a avaliação da influência dos parâmetros potencial, temperatura e o tempo. Utilizando um dispositivo para simulação de uma fresta artificial e a aplicação de determinados potenciais eletroquímicos e períodos de tempo, entre a temperatura ambiente e 65 °C, os autores realizaram avaliação da combinação de parâmetros críticos para início da corrosão em fresta. Como resultados, a análise mostrou que a correlação crítica entre potencial, temperatura e tempo, para início da corrosão em frestas no Inconel 625, ocorreu no potencial de 300 mV (Ag/AgCl), na temperatura ambiente, após 58 h de exposição. Conforme a temperatura foi aumentada, o potencial crítico diminuiu, estabilizando em 100 mV (Ag/AgCl), para uma temperatura de 40 °C e se manteve nesse patamar até 65 °C. De acordo com os autores, para extensos períodos de tempo, potenciais acima de 300 mV (Ag/AgCl), podem vir a ocorrer, como consequência do enobrecimento da superfície da liga, o que pode levar ao início da corrosão em frestas.

Outro trabalho com o objetivo verificar a resistência à corrosão em frestas comparou o desempenho de diversas ligas de Ni, inclusive o Inconel 625, utilizando técnicas eletroquímicas potenciodinâmicas e galvanostáticas, em soluções com diferentes concentrações de cloreto a 60 °C (HAUDET et al., 2012). Esse trabalho mostrou que a liga N10362, que possui aproximadamente 22 % de Mo em sua composição, é mais resistente à corrosão em frestas que a liga Inconel 625, que possui aproximadamente 9 % de Mo.

O efeito da temperatura e da composição do eletrólito sobre a suscetibilidade à corrosão localizada em ligas de Ni-Cr-Mo, utilizando técnicas eletroquímicas, tem sido extensivamente

estudado. Utilizando faixas de temperaturas de 25 °C até 200 °C²¹ em solução neutra de cloretos, com concentração inicial de 0,1 % em massa, até a saturação, os autores Postlethwaite, Scoular e Dobbin (1988) estudaram a resistência à corrosão por pite e em frestas das ligas Inconel 625 (21 % Cr, 8,5 % Mo, 4,7 % Fe, 3,5 % Nb + Ta, bal. Ni)²² e C276 (15,7 % Cr, 15,7 % Mo, 6,1 % Fe, 3,7 % W, 1,9 % Co, bal. Ni). A liga C276 apresentou um potencial de quebra, decorrente da corrosão em frestas, mais nobre do que o do Inconel 625, indicando, segundo os autores, a influência do Mo na resistência à corrosão em frestas, porém, para temperaturas e teores de cloretos mais altos, ambas as ligas tornaram-se mais susceptíveis à corrosão em frestas.

Da mesma forma, os autores Mulford e Tromans (1988) estudaram as ligas Inconel 625 e a Liga 600 (15,5 % Cr, 8,0 % Fe, bal. Ni), em solução neutra de NaCl (1 mol/L) e tiosulfato, composta por NaCl (1 mol/L) + Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L), utilizando ensaios de polarização anódica. Como resultado, os autores relatam que o Inconel 625 foi resistente à corrosão em frestas em todos os ensaios realizados, para temperaturas inferiores a 95 °C. Essa condição, também foi atribuída à influência positiva do Mo na estabilização da camada passiva.

Estudos comparando a liga Inconel 625 com a Liga 22 (22 % Cr, 13 % Mo, 3,6 % Fe, 2,8 % W, 1,0 % Co, bal. Ni), em relação à estabilização da corrosão em frestas e repassivação, foram realizados pelos autores Kehler, Ilevbare e Scully (2001). Da mesma forma aos diversos trabalhos apresentados anteriormente, foram adotados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica para determinar os potenciais críticos de quebra (E_b)²³, devido à corrosão em frestas, e de repassivação ou proteção (E_{prot})²⁴, em faixas de temperatura de 60 °C até 95 °C. Os autores utilizaram eletrólito de cloreto de lítio (LiCl), com variações de pH de 2,75 até 7,75 e adição de sulfato de sódio (Na₂SO₄) e nitrato de sódio (NaNO₃) para verificar a influência do pH e dos oxiânions (SO₄²⁻ e NO₃⁻). Os autores verificaram que a temperatura tem uma forte influência no valor do potencial de repassivação. A influência da composição do eletrólito no potencial de repassivação é desprezível a 95 °C, sendo essa influencia manifestada para temperaturas inferiores a 95 °C. O potencial de quebra é fortemente influenciado pela composição da solução em todas as temperaturas, sendo pouco

²¹ Para temperaturas acima de 100 °C foram utilizadas células de ensaio tipo autoclave.

²² A abreviação bal. significa balanço, e é utilizada para referenciar a quantidade do elemento que complementará a composição de 100 %.

²³ No artigo original o potencial de quebra (E_b) foi denominado de potencial de fresta (E_{crev}).

²⁴ No artigo original o potencial de proteção (E_{prot}) foi denominado de potencia de repassivação ($E_{r,crev}$).

influenciada pelo pH. Os autores constataram que quanto menor a razão $[Cl^-]/[oxi\acute{a}nions]$ maior é o potencial de quebra, que pode chegar a ultrapassar a região de transpassivação.

No trabalho dos autores Shaw, Moran e Gartland (1991) sobre corrosão em frestas da liga de níquel Inconel 625 (normalmente muito resistente à corrosão em água do mar a temperatura ambiente), a corrosão teve início entre 18 e 20 dias de imersão. Os autores justificaram o comportamento da liga em termos da formação de um biofilme, o qual desloca gradualmente o potencial da liga para potenciais mais nobres. Entretanto, a análise dos autores ainda se baseia no fato de que, antes do processo de iniciação da corrosão em frestas, ocorre o aumento da concentração de cloretos e a diminuição do pH dentro da fresta. Essas mudanças na composição da solução dentro da fresta foram consideradas responsáveis pelo aumento da densidade de corrente de passivação, pela diminuição do potencial de quebra da camada passiva da liga e pelo deslocamento do potencial crítico na direção dos potenciais mais positivos (nobres). De acordo com o ponto de vista dos mesmos, a corrosão em frestas somente poderá ocorrer se o valor da queda ôhmica exceder certo nível, movendo o potencial dentro da fresta para a região ativa da curva de polarização anódica, que foi determinada experimentalmente numa solução de baixo pH, simulando a solução encontrada dentro da fresta.

Na **Figura 2.12**, foi ilustrado de forma esquemática, para a liga Inconel 625 em água do mar, a influência do aumento do teor de Cl^- e da diminuição do pH ocorrido na fresta sobre a curva de polarização anódica (**Figura 2.12a**) e a influência da queda ôhmica ocorrida na fresta sobre a curva de polarização catódica (**Figura 2.12b**).

Pela **Figura 2.12a**, é possível perceber que as mudanças nas características da curva de polarização anódica da liga Inconel 625, resultante da formação de uma solução cada vez mais agressiva dentro da fresta (aumento de cloreto e diminuição do pH), deslocaram a curva de polarização anódica para uma condição mais susceptível ao efeito da queda ôhmica. A **Figura 2.12b** mostra a curva de polarização anódica no mesmo ambiente severo da fresta, sobreposta à curva de polarização catódica no seio da solução, demonstrando que, conforme os valores de IR e IR^* , o ponto de cruzamento entre as duas curvas pode ser deslocado para regiões de dissolução ativa e início da corrosão em frestas.

Figura 2.12 - Representação esquemática da curva de polarização anódica, ilustrando o mecanismo de corrosão em frestas por queda ôhmica da liga Inconel 625, em solução de água do mar aerada. a) mostra a influência do aumento do teor de cloretos e da redução do pH na fresta, no potencial e na densidade de corrente. b) mostra efeitos da queda IR, podendo deslocar o potencial de corrosão para regiões ativas da curva.

Fonte: adaptado Shaw, Moran e Gartland (1991); Betts e Boulton (1993).

Os autores Shan e Payer (2009), utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da suscetibilidade à corrosão em frestas, realizaram uma investigação sobre as características dos produtos de corrosão formados, após ensaio de corrosão em frestas na Liga 22 (21 % Cr, 13,1 % Mo, 3,8 % Fe, 2,8 % W, 2,1 % Co, 57,2 % Ni) em solução de NaCl (4 mol/L) e temperatura de 100 °C. Os ensaios foram realizados utilizando dispositivos formadores de frestas (em inglês- *multiple crevice assembly- MCA*) e potenciais acima do potencial de repassivação. Para caracterização da superfície foram utilizadas análise por XPS e SEM. Com base nos resultados obtidos os autores verificaram que o produto de corrosão formado na superfície do eletrodo de trabalho era rico em Mo (19,8 %) e pobre em Cr (6,7 %) e Ni (1,3 %) em relação aos valores de referência da liga. Como principais fatores para esse resultado, os autores sugerem que os óxidos/hidróxidos de Mo são mais estáveis quando comparados aos óxidos/hidróxidos de Cr e Ni em pH baixos. Os resultados mostraram ainda que para valores de pH entre 2 e 3, os produtos de corrosão sólidos compostos por óxidos/hidróxidos de Cr, formaram-se ao redor da região fora da fresta, enquanto que os óxidos/hidróxidos de Mo formaram-se na área corroída sob a fresta. Esse comportamento foi atribuído a diferença de solubilidade entre os produtos de corrosão formados, segundo os autores, é provavelmente o principal contribuinte para que o Mo seja altamente benéfico para aumento da resistência à corrosão em frestas.

Em trabalho semelhante em metodologia e resultados, os autores Jakupi et al. (2011) também analisaram o produto de corrosão formado sobre a Liga 22. Utilizando solução de NaCl (5 mol/L) em temperatura de 120 °C e dispositivo formador de fresta, o eletrodo de trabalho foi submetido a uma corrente constante de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Como principais resultados complementares ao que já foi discutido no paragrafo anterior, os autores identificaram os composto molibdato e MoO_3 como sendo os principais constituintes do produto de corrosão formado na fresta.

2.7. Interpretação das curvas de polarização experimentais das ligas ricas em níquel

O desenvolvimento da técnica e a interpretação de resultados das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica foram baseados inicialmente em ensaios utilizando os aços inoxidáveis em soluções aquosas contendo cloreto e, após, estendida para diversos outros materiais. O método da ASTM G61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009), utilizado para o levantamento das curvas de polarização das ligas de níquel, fornece informações consistentes para obtenção das curvas, porém é extremamente limitado em relação à análise e interpretação dessas curvas. O fato das curvas de polarização serem obtidas a partir da composição da uma varredura anódica seguida da inversão do sentido da polarização (volta no sentido catódico), auxilia na maximização das informações obtidas para verificação da suscetibilidade à corrosão localizada (BEAVERS; DURR; THOMPSON, 1998).

Na **Figura 2.13**, está apresentada uma curva de polarização potenciodinamica ciclica, da liga Inconel 625, em solução neutra de NaCl 3,5 %, obtida pelos autores Attarzadeh, Abedi e Neshaty (2012), para estudo do comportamento passivo desta liga. Nesse trabalho além das curvas de polarização, foram utilizados ensaios de impedância. Para os ensaios de polarização, primeiramente o eletrodo de trabalho foi exposto à solução de ensaio por 200 min e depois, submetido à polarização potenciodinâmica cíclica, iniciando no potencial de - 100 mV (ECS) até o potencial de reversão de 1000 mV (ECS), com uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Com o objetivo de avaliar o comportamento da corrente para os potenciais de 0 mV (ECS), 200 mV (ECS), 600 mV (ECS) e 700 mV (ECS), também foram realizados ensaios de cronoamperometria²⁵. Segundo os autores, de maneira geral, a curva de polarização apresentou, até o potencial de 600 mV (ECS), uma região passiva provavelmente

²⁵ Técnica eletroquímica utilizada para análises do comportamento da corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante.

decorrente da presença do Cr responsável pela formação de uma camada passiva formada pelos seus óxidos/hidróxidos ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2(\text{OH})_3$). Após esse potencial, aparentemente ocorreu uma perda dessa passividade, pois ocorreu o aumento brusco da corrente em relação ao potencial aplicado. Essa hipótese pode ser reforçada, segundo os autores, pelas análises do comportamento da corrente em relação ao tempo e pelos resultados dos ensaios de impedância. No primeiro, os resultados mostraram que para potenciais até 200 mV (ECS) o filme passivo formado é compacto e protetor, porém para potenciais mais elevados há indicativos da presença de poros no filme passivo. No segundo, os resultados mostraram uma redução na resistividade do filme passivo para potenciais acima de 300 mV (ECS), indicando um provável aumento de poros/defeitos na camada passiva. Após a inversão do sentido da polarização anódica para catódica, as densidades de corrente foram menores em relação ao mesmo potencial aplicado na varredura anódica, indicando, segundo os autores, a formação de uma camada passiva de melhor qualidade (repassivação). Esse desvio na trajetória, após a inversão, entre as curvas de ida e volta, foi denominado pelos autores como histerese.

Figura 2.13- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da liga Inconel 625 em solução de NaCl 3,5%. Ensaio realizado em temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 1 mV/s.

Fonte: adaptado de Attarzadeh, Abedi e Neshaty (2012).

O comportamento e o formato da histerese são informações importantes para identificar as características das curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas. Na literatura, aparecem basicamente dois formatos, denominados de histerese positiva e histerese negativa.

Conforme já mencionado, o conceito de histerese refere-se a uma característica da curva de polarização, que ocorre quando as trajetórias de varredura direta (anódica) e reversa (catódica) não se sobrepõem, criando-se uma perturbação na curva, causada pela diferença entre as densidades de corrente obtidas durante a varredura direta e as densidades de correntes obtidas durante a varredura reversa, para o mesmo potencial aplicado. Essa perturbação é diretamente decorrente das transformações que ocorrem na superfície do metal quando submetida à polarização e envolve, de maneira geral, os fenômenos de formação e dissolução da camada passiva.

Na **Figura 2.14**, é apresentado um exemplo de histerese negativa. Nesse caso, quando submetemos o metal a uma polarização anódica, em determinados materiais, pode ocorrer a perda da passividade, por exemplo, decorrente da dissolução da camada passiva, de modo que quando o mesmo potencial é alcançado durante a polarização reversa as densidades de corrente serão maiores, pois a superfície estará “menos passiva”. Esse tipo de comportamento é geralmente atribuído à maior suscetibilidade do metal a corrosão localizada, pois é um indicativo de enfraquecimento da camada passiva (SILVERMAN, 2008).

Figura 2.14- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica, demonstrando histerese negativa.

Fonte: adaptado de Silverman (2008).

Na **Figura 2.15**, é apresentado um exemplo de histerese positiva. Nesse caso, ao contrário da histerese negativa, quando submetemos o metal a uma polarização anódica, em determinados materiais pode ocorrer uma melhora da passividade, por exemplo, aumento da espessura da camada passiva, de modo que quando o mesmo potencial é alcançado durante a polarização reversa, as densidades de corrente são menores, pois a superfície está “mais passiva” (SILVERMAN, 2008).

Figura 2.15- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica, demonstrando histerese positiva.

Fonte: adaptado de Silvesrman (2008).

Utilizando ensaios de polarização anódica e análise de superfície por espectroscopia de elétrons Auger, Clough e Pinchback (1979) estudaram o comportamento das curvas de polarização da liga Inconel 625, em solução diluída de ácido nítrico contendo haletos (300 ppm NO_3^- , 3 ppm Cl^- e 8 ppm F^-) com pH de 3,7. Esses autores verificaram, da mesma forma que a curva obtida em solução neutra de NaCl, uma região com comportamento passivo até o potencial aproximado de 600 mV (Ag/AgCl), com correntes de passivação entre 10^{-5} A/cm² e 10^{-6} A/cm² e, após, um aumento brusco da corrente, com o incremento do potencial aplicado, caracterizando uma região transpassiva. Porém, após reversão, a curva de polarização se sobrepõe sobre a curva de polarização anódica (ida), não ocorrendo histerese entre as curvas. Analisando a composição do filme formado, após polarização anódica completa, os autores verificaram a presença predominante de Mo e O, com pequena

quantidade de Cr e Ni, na superfície mais externa do filme. Já na região mais interna do filme passivo (próxima ao substrato), detectaram maior presença de Cr e Ni. Foram analisadas também, as composições dos filmes formados, utilizando potencial de polarização parciais de +0,3 V (Ag/AgCl), +0,6 V (Ag/AgCl) e +0,9 V (Ag/AgCl). Os filmes formados na faixa de potencial entre +0,3 V (Ag/AgCl) e +0,6 V (Ag/AgCl), região passiva, eram bastante similares e os principais elementos encontrados na composição da camada foram Cr e Ni, com pequena quantidade de Mo. Para o potencial de 0,9 V (Ag/AgCl), já na região transpassiva, o filme formado foi significativamente mais espesso, quando comparado ao da região passiva e continha consideravelmente menos Ni e mais Mo na composição da região mais externa do filme. Na região mais interna, as quantidades de Cr e Ni praticamente se mantiveram (CLOUGH; PINCHBACK, 1979).

Também utilizando a interpretação das curvas de polarização potenciodinâmica, os autores Davydov et al. (2005) realizaram estudos em ligas de Ni-Cr, em solução neutra de NaCl. Nesse trabalho, foram utilizadas ligas com teores de Cr variando entre 2 % e 50 %, e soluções com diferentes concentrações de NaCl, valores de pH e temperatura. Em solução de NaCl (0,01 mol/L), foi evidenciado que a adição de Cr às ligas de Ni aumenta significativamente o potencial de pite (E_p) e reduz as densidades de corrente de passivação. Esse fato já foi abordado anteriormente como sendo um consenso na literatura. Em análise específica sobre a liga Ni com 20 % de Cr, submetendo o mesmo eletrodo de trabalho a duas polarizações sequenciais, os autores verificaram que após a primeira polarização, ocorreu uma melhoria na passivação da liga, confirmada por meio da segunda polarização, que apresentou um potencial de pite (E_p) maior e densidades de corrente passivas menores, comparadas às encontradas na primeira polarização, provavelmente, decorrente do enriquecimento de Cr na superfície do eletrodo.

Utilizando curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inoxidável UNS 31254 (18 % Ni, 20 % Cr, 6 % Mo e outros), em solução de NaCl 3,5 % com pH variando de 0,1 a 5, Liu e Wu (2007) verificaram que as características das curvas de polarização mudam com a variação do pH da solução. Para a liga polarizada em solução de pH 4 e 5, os autores obtiveram correntes de passivação da ordem de 10^{-6} A/cm², sem transição ativa/passiva, indicando que para esses valores de pH, ocorre uma passivação gradativa e espontânea já no potencial de circuito aberto. Para pHs mais ácidos, abaixo de 3, a transição da região ativa para passiva foi abrupta, quase instantânea, indicando uma passivação fortemente influenciada pelo meio. Para soluções mais ácidas, especificamente com pH de 0,1, as correntes de passivação eram da ordem de 10^{-4} A/cm², ou seja, significativamente maiores

quando comparadas às obtidas nas soluções com pHs menos ácidos. Para todos os pHs, por meio das análises por XPS, foi verificado que o filme formado inicialmente é composto primariamente pelos óxidos Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e também foi detectado a presença do óxido de Mo no estado de valência VI, principalmente nas regiões mais externas da camada. Observou-se também a formação de uma camada com estrutura bipolar, formada internamente por Cr_2O_3 e Mo(IV) e por $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e Mo (VI), na região externa (LIU; WU, 2007).

Comparando o comportamento das curvas de polarização do Inconel 625 de outros autores, discutidas anteriormente, com as curvas apresentadas por Liu e Wu (2007), é importante notar que as características das curvas polarização correlacionadas com o comportamento da camada passiva possuem semelhanças. Entre os principais fatores, estão as semelhanças na segregação e presença significativa do Mo, para potenciais mais nobres e soluções mais ácidas, além da influência dos óxidos de Ni, mesmo com teor inferior ao Inconel 625, na composição da camada passiva.

Assim com os autores Attarzadeh, Abedi e Neshaty (2012), os autores Jakupi et al. (2011), utilizando curvas de polarização em conjunto com ensaios de impedância e análise por XPS para caracterização da região passiva, estudaram a liga 22, semelhante em composição ao Inconel 625, exceto pelo maior teor de molibdênio (13 % Mo) e a presença do elemento tungstênio (3 % W). Esses autores utilizaram solução neutra de NaCl (5 mol/L) e temperatura de 30 °C. As análises foram divididas em três faixas de polarização, de -600 mV até -300 mV, de -300 mV até 300 mV e acima de 300 mV, todos referenciados ao eletrodo Ag/AgCl. Para potências abaixo de -300 mV (Ag/AgCl), a densidade de corrente final foi negativa, indicando uma região com correntes catódicas significativas, provavelmente decorrentes da reação de redução do oxigênio, além da presença de um filme em formação, com elevado índice de defeitos e pouco isolante. Essa interpretação foi corroborada pelos resultados de impedância que indicaram um aumento na resistividade do filme com o aumento do potencial e pela análise por XPS que identificou o aumento da presença do óxido Cr_2O_3 , além da presença de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Para potências de -300 mV (Ag/AgCl) até 300 mV (Ag/AgCl), a densidade de corrente foi positiva, aproximadamente 30 nA/cm², e tanto a resistividade como o teor do óxido Cr_2O_3 aumentaram, sinalizando o crescimento de uma camada passiva isolante. Já para potências acima de 300 mV (Ag/AgCl), observou-se a tendência de aumento significativo da corrente, indicando o início de uma região de transição passivo/ativo (LIAN et al., 2003), com a redução tanto na resistividade como no teor do óxido Cr_2O_3 , além do aumento significativo da capacitância e do teor de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Esse comportamento foi atribuído ao aumento de defeitos na camada passiva, provavelmente

devido à oxidação do Cr_2O_3 em CrO_4^{2-} . A ocorrência da degradação da camada passiva, para potenciais acima de 300 mV (Ag/AgCl), porém, sem perda da capacidade de proteção passiva, foi atribuída à segregação e ao enriquecimento do Mo e do W nas regiões mais externas, formando uma estrutura de camada bipolar, com acúmulo de Mo-gel²⁶, na interface entre o filme e o eletrólito.

Outra liga de níquel com composição semelhante ao Inconel 625, o C-2000 (23 % Cr, 16 % Mo, 1,6 % Cu, bal. Ni), porém com 16 % Mo e com adição de 1,6 % Cu, foi estudada por meio das curvas de polarização na faixa de potenciais entre -0,4 V (Ag/AgCl) e 0,6 V (Ag/AgCl), em solução de NaCl (5 mol/L). Utilizando técnicas de análise de superfície, como AR-XPS, TOF-SIMS e SEM, foram caracterizados os filmes formados para os potenciais propostos. Da mesma forma que o Inconel 625, a liga C-2000 apresentou um estrutura de camada “*bilayer*”, contendo internamente Cr^{+3} , proveniente do óxido Cr_2O_3 , além do Ni e Mo. E a camada externa composta por hidróxidos, formada principalmente por hidrólise dos cátions ejetados da camada interna. Conforme o potencial é aumentado de -0,4 V (Ag/AgCl) para 0 V (Ag/AgCl), ocorre o aumento da espessura da camada interna com o aumento da concentração de Cr^{+3} . Outro importante fato observado nessa faixa de potencial foi a diminuição do teor de Ni, indicando retenção preferencial do Cr em detrimento do Ni. Para o potencial de 0,6 V (Ag/AgCl), a composição e a estrutura da camada passiva muda significativamente, pois o potencial avança para região transpassiva, ocorrendo a oxidação do Cr^{+3} para Cr^{+6} , com consequente dissolução do óxido Cr_2O_3 . Essa dissolução oxidativa promove a formação de muitas vacâncias catiônicas na estrutura do óxido, reduzindo a resistência à polarização. Essa redução da passividade permite o transporte de Ni através do filme e a sua dissolução na interface oxido/solução. Além disso, o teor de Mo (VI) aumenta acentuadamente, indicando a transformação de estados de oxidação mais baixos do Mo, nas regiões internas do filme, para estados de oxidação mais altos, nas regiões externas do filme. Esse fenômeno pode atuar no retardo da dissolução do Cr. Segundo os autores, os resultados mostraram que o teor de Cr_2O_3 na camada superficial do óxido não diminuiu e que a oxidação transpassiva parece se espalhar lateralmente na superfície e, ainda o estado mais oxidado do Mo forma um filme parcialmente protetor na superfície. Esse filme é aproximadamente seis vezes mais espesso que o filme formado em potenciais menos positivos (ZHANGA; ZAGIDULINA; SHOESMITHA, 2013).

²⁶ Entende-se do referido artigo, que se trata de um filme espesso formado na interface filme/solução, com aderência limitada à superfície do metal.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e os procedimentos utilizados para realização dos ensaios eletroquímicos, assim como as técnicas utilizadas para a caracterização da superfície durante as investigações para a interpretação das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica.

3.1. Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho consistiu de um corpo de prova retangular da liga de níquel Inconel 625 (UNS N06625)²⁷. A composição química nominal da liga, segundo o fabricante, é mostrada na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1- Composição química da liga Inconel 625, conforme Norma ASTM B 704.

Material metálico	-	Composição química (%)													
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co	Ti	Fe	Nb + Ta
Inconel® 625 (norma: ASTM B 704)	Mín. nominal	-	-	-	-	-	20,0	58,0	8,0	-	-	-	-	-	3,15
	Máx. nominal	0,10	0,5	0,5	0,015	0,015	23,0	-	10,0	0,4	-	1,0	0,4 0	5,0	4,15

Fonte: Norma ASTM B 704 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009).

3.2. Preparação do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de trabalho utilizados para realização dos ensaios de polarização possuíam dimensões aproximadas de 100 mm x 80 mm x 40 mm.

A superfície do eletrodo de trabalho foi preparada conforme a seguinte sequência:

- Desengraxe com acetona comercial;
- Lixamento utilizando lixas na seguinte sequência: grana 120, grana 240, grana 360, grana 400 e grana 600;
- Lavagem com água destilada até eliminação de toda a sujidade superficial;
- Secagem com ar quente.

Os eletrodos de trabalho assim preparados foram conservados em dessecadores. A **Figura 3.1** mostra o aspecto visual de um eletrodo de trabalho após a preparação da superfície.

²⁷ UNS N06625 é a designação da liga Inconel 625 segundo o Sistema de Numeração Unificado (em inglês- *Unified Numbering System*).

Figura 3.1- Aspecto visual do eletrodo de trabalho confeccionados em Inconel 625, já com a preparação de superfície, para ser utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Antes de iniciar os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, o eletrodo de trabalho foi submetido à decapagem ácida, seguindo o procedimento:

- a. Imersão por 2 min em solução contendo 150 ml de HCl e 1000 ml de água destilada, a temperatura entre 20 °C e 25 °C;
- b. Lavagem com água destilada;
- c. Secagem com ar quente.

Esse procedimento teve como objetivo uniformizar a condição inicial da superfície do eletrodo de trabalho antes do início do ensaio de polarização.

3.3. Preparação da solução de trabalho (eletrólito)

Para todos os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, utilizou-se uma solução de NaCl 3,56 %, preparada com 34 g de NaCl dissolvidos em 920 ml de água destilada, com pH ajustado em 7,5, utilizando soluções de HCl ou NaOH.

Antes do início da polarização, foi realizado o borbulhamento de N₂ por 60 min utilizando um difusor nas proximidades do eletrodo de trabalho.

3.4. Preparação da célula de ensaio

A célula de ensaio foi desenvolvida pelo Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. Essa célula, similar à célula eletroquímica de Tait, foi concebida de modo a simular uma fresta proposital. A área exposta do eletrodo de trabalho era de $12,56 \text{ cm}^2$. A formação de uma fresta proposital foi conseguida por meio de um anel de vedação (de Viton[®]) colocado entre o cilindro de vidro da célula e o eletrodo de trabalho, conforme mostra a **Figura 3.2**. A referida fresta apresentava formato circular.

Figura 3.2- Imagens da célula desenvolvida. (a) Eletrodo de trabalho; (b) Área exposta do eletrodo de trabalho: $12,56 \text{ cm}^2$; (c) Célula montada, mostrando o posicionamento do contraeletrodo de platina; (d) e (e) Célula montada com a solução de ensaio (NaCl a 3,56 %), mostrando o posicionamento do capilar de Luggin com o eletrodo de referência de calomelano saturado e o pHmetro.

3.5. Eletrodo de referencia e auxiliar

O eletrodo de referência utilizado foi o calomelano saturado (ECS) o qual foi inserido em um capilar de Luggin, usado como ponte salina, preenchido com solução de NaCl a 3,56 %.

Como eletrodo auxiliar ou contraeletrodo, foi utilizado um eletrodo de platina, no formato de um cesto cilíndrico com área aproximada de 54 cm².

3.6. Ensaio de polarização

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com base na norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009). Para o levantamento das curvas, foi utilizado o potenciostato marca PAR, modelo 273 A. A seguir, estão listadas a sequência de montagem e as configurações utilizadas no ensaio.

- a. Montagem do eletrodo de trabalho na célula de ensaio;
- b. Adição da solução do ensaio tomando o cuidado para eliminar possíveis bolhas de ar na superfície do eletrodo de trabalho;
- c. Borbulhamento de N₂ por 60 min, com o difusor posicionado próximo ao eletrodo de trabalho. A injeção de N₂ foi mantida durante todo o ensaio com o difusor mantido na região acima da solução, com objetivo de não permitir a entrada de oxigênio;
- d. Ajuste da posição do contraeletrodo e inserção dos sensores de temperatura, pHmetro e capilar de Luggin;
- e. Monitoramento do potencial de circuito aberto (*PCA*), por 60 min;
- f. Realização da polarização anódica cíclica com velocidade de varredura de 0,167 mV/s e corrente de inversão de 5 mA/cm²;
- g. Monitoramento da variação do pH nas proximidades do eletrodo de trabalho durante o ensaio de polarização;
- h. Após atingir o potencial final de polarização o eletrodo de trabalho, manutenção nesse potencial por 30 min;
- i. Após término da polarização, coleta da solução, conforme descrito no item 3.7;
- j. Desmontagem da célula de ensaio, seguida da lavagem do eletrodo de trabalho com água destilada e posterior secagem com ar quente;

- k. Armazenamento do eletrodo de trabalho em saco plástico lacrado e seu encaminhamento para análise microscópica.

Utilizando a mesma metodologia descrita acima, foram realizados ensaios de polarização para medição do teor de O_2 ao logo do levantamento da curva de polarização.

Nesse caso, a preparação da célula de ensaio foi feita com os mesmo parâmetros de montagem apresentados no item 3.4, porém não foi possível a montagem simultânea do sensor de O_2 e do sensor de pH, desta forma, os resultados dos valores de pH e de teor de O_2 foram apresentados separadamente. Na **Figura 3.3**, são apresentadas as imagens da montagem da célula de ensaio. Após montagem, a distância entre o ponto de medição do sensor de O_2 e a superfície do eletrodo de trabalho era de aproximadamente 1 cm.

Figura 3.3- Imagens da célula de ensaio utilizando o sensor para medição do teor de O_2 . (a) Célula de ensaio montada com o sensor de O_2 ; (b) Detalhe do sensor de O_2 nas proximidades do eletrodo de trabalho (aproximadamente 1 cm entre a extremidade do sensor e a superfície do eletrodo de trabalho); (c) Célula de ensaio montada com o sensor de O_2 e com o eletrodo de referência.

3.7. Coleta do eletrólito

Após o término da polarização, utilizando uma pipeta *pasteur* longa, foi coletada uma alíquota da solução nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, o mais próximo possível da região da fresta. A amostra coletada foi acondicionada em recipiente de vidro, selado com Parafilm® e tampa.

A **Figura 3.4** ilustra esquematicamente a região onde a coleta foi feita. O volume coletado foi de aproximadamente 0,5 ml.

Figura 3.4- Ilustração esquemática da célula de ensaio, mostrando a região onde, após realização dos ensaios de polarização, foram coletadas as alíquotas da solução, antes da desmontagem, com o auxílio de uma pipeta de *pasteur* longa.

3.8. Exames com auxílio do MEV e microanálises por EDS

A superfície do eletrodo de trabalho submetido ao ensaio de polarização foi examinada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM 5200 e analisada por EDS. A tensão de aceleração empregada foi igual a 15 keV. Para isso, foram selecionadas três regiões conforme mostra a **Figura 3.5**.

Figura 3.5- Ilustração do eletrodo de trabalho, mostrando as regiões de análise por EDS/ MEV.

Para caracterização da solução, foi utilizada a seguinte metodologia:

- Depósito da alíquota da solução em fita carbono dupla face da marca KOCH;
- Secagem da alíquota à temperatura aproximada de 100 °C, por aproximadamente 30 min em estufa da marca Fanem, modelo 307/4, 110 V, 4000 W de potência.

Na **Figura 3.6**, são apresentados os detalhes da alíquota da solução após secagem, pronta para realização dos exames por MEV/EDS.

Figura 3.6- (a) Duas amostras no porta amostras; (b) Detalhe da alíquota da solução após secagem.

3.9. Exames com auxílio da espectroscopia Raman

Considerando o elevado teor de Mo detectado na camada que se formou sobre o eletrodo de trabalho durante a polarização, decidiu-se realizar análise por espectroscopia Raman para verificar a possível formação dos compostos MoO_3 e MoO_4^{2-} . Sendo assim, análises por espectroscopia Raman foram realizadas utilizando os padrões dos compostos MoO_3 e para o MoO_4^{2-} foi utilizado o Na_2MoO_4 (mais provável considerando a solução de trabalho de NaCl), conforme apresentados na **Figura 3.7**

Figura 3.7- Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) do padrão de MoO_3 e MoO_4^{2-} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1. Composição do eletrodo de trabalho

Na **Tabela 4.1**, são apresentados os resultados das análises químicas da liga de níquel Inconel 625 utilizada neste estudo. Esses resultados foram obtidos por análises realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas do IPT.

Tabela 4.1- Composição química da liga Inconel 625 estudada, e a composição nominal segundo ASTM B 704.

Material metálico	–	Composição química (%)													
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co	Ti	Fe	Nb + Ta
Inconel® 625	Mín. nominal	–	–	–	–	–	20,0	58,0	8,0	–	–	–	–	–	3,15
	Máx. nominal	0,10	0,5	0,50	0,015	0,015	23,0	–	10,0	0,4	–	1,0	0,40	5,0	4,15
	Resultado	0,02	0,15	0,29	< 0,01	< 0,01	21,3	57,6	8,3	0,25	0,059	0,11	0,22	4,1	3,6 (Nb)

Fonte: Norma ASTM B 704 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009).

Pode-se verificar pela **Tabela 4.1**, que a liga atende a composição nominal especificada, com exceção do teor de Ni que é um pouco abaixo da especificação nominal.

4.2. Resultados da polarização potenciodinâmica cíclica curva completa

4.2.1. Curva de polarização completa

A curva de polarização cíclica obtida com a liga de níquel Inconel 625 com corrente de reversão igual à 5 mA/cm^2 , juntamente com os valores de pH medidos nas vizinhanças do eletrodo de trabalho a diferentes potenciais, está apresentada na **Figura 4.1**. Para facilitar a análise global preliminar da curva, foram indicadas, seguindo o sentido de polarização, as regiões de **I** a **VIII** e os pontos de P_0 a P_9 de interesse, conforme ressaltado na **Figura 4.1**.

Figura 4.1- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica completa da liga de Ni Inconel 625 com o monitoramento de pH e densidade de corrente de inversão igual a 5 mA/cm^2 ($62,8 \text{ mA}$ para a área de $12,56 \text{ cm}^2$) em solução desaerada de NaCl 3,56 % .

Analisando a curva de polarização, observam-se os seguintes eventos:

- **Região I** - essa região compreende a faixa entre o potencial de circuito aberto, de aproximadamente $-0,250 \text{ V (ECS)}$, e o potencial correspondente ao início do aumento brusco de corrente, aproximadamente $0,630 \text{ V (ECS)}$, correspondente ao ponto P_1 . Verifica-se que essa região é característica de passivação, com tendência a atingir a corrente de 10^{-6} A/cm^2 , nas proximidades do ponto P_0 . Nota-se que ocorreu uma ligeira diminuição do pH nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, de 8,1 para aproximadamente 6,9;
- **Ponto P_1 seguido da região II** - no ponto P_1 (em torno de $0,630 \text{ V (ECS)}$), observa-se mudança brusca da inclinação da curva a partir do qual se inicia a **região II**, onde se observa um aumento significativo de corrente com o aumento do potencial. Nessa região, continua ocorrendo a diminuição gradual do pH da solução nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, de 6,9 para aproximadamente 5,8;
- **Ponto P_2 seguido da região III** - no ponto P_2 , aproximadamente $0,750 \text{ V (ECS)}$, observa-se a ocorrência de uma inflexão na curva a partir da qual se inicia a **região III**, onde não se observa mudanças significativas na inclinação da curva, quando comparado com a

região II. Em relação ao pH nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, é possível perceber uma diminuição significativa, chegando ao final da **região III** em aproximadamente 2,6;

- **Ponto P_3 seguido da região IV** - no ponto P_3 , situado no potencial de 1,130 V (ECS), ocorre a inversão de polarização imposta pelo potenciostato. Após a inversão, já na **região IV**, compreendida entre o potencial de inversão até o ponto P_4 , situado no potencial de 0,850 V (ECS), observa-se uma diminuição da densidade de corrente em relação ao mesmo potencial aplicado durante a subida da curva, ou seja, a histerese é do tipo positiva (SILVERMAN, 2008). Observa-se também menor variação no valor do pH que continua diminuindo, porém de maneira discreta, chegando ao final da **região IV** em aproximadamente 2,2;
- **Ponto P_4 seguido da região V** - no ponto P_4 , aproximadamente 0,850 V (ECS), até o final da **região V**, ponto P_5 , situado entre os potenciais 0,700 V (ECS) e 0,650 V (ECS), continua-se observando uma diminuição da densidade de corrente em relação ao mesmo potencial aplicado durante a subida da curva. Observa-se também pouca variação no valor do pH que continua diminuindo, porém de maneira discreta, chegando ao final da **região V** em aproximadamente 1,9;
- **Ponto P_5** – nesse ponto, é observada nitidamente a transição da corrente anódica para catódica;
- **Região VI** – nessa região, a corrente aumenta significativamente com a diminuição de potencial, observando-se a reversão da diminuição do pH, com discreto aumento no valor, chegando ao final da **região VI** em aproximadamente 2,0;
- **Ponto P_6 seguido da região VII** – a partir do ponto P_6 , aproximadamente 0,600 V (ECS), passando pelo ponto P_7 , observa-se a tendência de estabilização da corrente em um valor inferior a 10^{-6} A/cm², à medida que o potencial diminui. Essa tendência é mantida até o ponto P_8 , aproximadamente 0,200 V (ECS). Os valores de pH continuam aumentando de forma discreta, chegando ao final da **região VII** em aproximadamente 2,3;
- **Ponto P_8 seguido da região VIII** – a partir do ponto P_8 , passando pelo ponto P_9 , a corrente volta a aumentar até o final da polarização. Em relação ao pH, o valor final foi de 2,4.

Na **Figura 4.2**, são apresentadas as imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após o ensaio de polarização. Pode-se verificar a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, assim como a ocorrência do manchamento do corpo de prova na região ensaiada.

Figura 4.2- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após ensaio de polarização completa. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem da região ensaiada.

4.2.2. Exames por MEV após polarização completa

Na **Figura 4.3**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho após o ensaio de polarização, correspondente à região externa, à região da fresta e a região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x.

Na região externa, por se tratar de uma região não ensaiada, as imagens mostram o metal base sem alterações, apenas com as marcas provenientes da preparação da superfície realizada, conforme descrita no item 3.2.

Nas imagens obtidas da região da fresta, observa-se com aumento de 100x, o delineamento entre a região ensaiada, mais escura, e a não ensaiada, mais clara.

Analisando as imagens correspondentes à região central, pode-se verificar a formação de uma camada na superfície do eletrodo de trabalho. Essa camada adicional, formada durante o ensaio de polarização completa, apresentou aspecto de reticulado (fissurado/craqueada) e pode ser claramente observada nos aumentos de 1000x e 5000x. Como hipótese, supõe-se que essas fissuras possam ter ocorrido em decorrência da secagem da superfície do eletrodo de trabalho após ensaio.

Analisando as imagens correspondentes à região da fresta e central com aumento de 5000x, pode-se verificar que não ocorreu corrosão preferencial na região da fresta. Pelas imagens, verifica-se que na região da fresta é possível observar a formação do reticulado, ficando mais evidente na região central, indicando claramente que na fresta as alterações de superfície do eletrodo de trabalho foram menos intensas.

Figura 4.3- Micrografias do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), na fresta e na região central com aumento de 100x, 1000x e 5000x, após polarização completa.

4.2.3. Resultados das microanálises por EDS/MEV após polarização completa

Na **Tabela 4.2**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV para a região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise da solução final, coletada próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados mostram valores semelhantes aos valores da composição da liga, apresentados na **Tabela 4.2**. Esses resultados serão utilizados como referência para comparação com os resultados das outras regiões.

Comparando os resultados da região da fresta com os da região externa, verifica-se a diminuição do teor de Cr e de Ni e um aumento do teor de Mo. Para região central, as mesmas

variações foram observadas, porém de maneira mais significativa. Por exemplo, o teor de Cr diminuiu de 21,3 % para 15,9 % na região da fresta e para 10,6 % para a região central. Já o teor de Mo apresentou um aumento de 9,8 % para 16,4 % para a região da fresta e para 23,8 % para a região central.

Considerando a análise do eletrólito coletado, os resultados mostram a presença dos elementos Cr e Ni.

Tabela 4.2- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização completa, da região externa (não ensaiada), fresta, central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região/Eletrólito	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	21,3	55,9	9,8	13,0
Fresta	15,9	33,7	16,4	33,9
Central	10,6	20,0	23,8	45,5
Eletrólito	0,8	0,8	0	98,4

Com o objetivo de caracterizar com mais detalhes a camada reticulada formada, foram realizadas análises complementares por MEV/EDS para comparar a composição da superfície da região abaixo da camada formada com a composição do cristal.

A **Figura 4.4** apresenta a imagem da região central do eletrodo de trabalho, referenciando os pontos **A** e **B**, correspondentes à região no centro do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal, respectivamente.

Figura 4.4- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto **A**- centro do cristal e Ponto **B**- externo ao cristal.

Na **Tabela 4.3**, são apresentados os resultados por MEV/EDS dos pontos **A** e **B**. De acordo com as composições apresentadas, é possível evidenciar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresentou uma redução nos teores de Cr e Ni e um aumento no teor de Mo, comparados com os valores de referência da liga. Em relação à região externa ao cristal, a composição foi muito semelhante à de referência da liga.

Tabela 4.3- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos **A**: centro do cristal; e **B**: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	21,3	55,9	9,8	13,0
Ponto A (centro cristal)	18,7	45,6	22,2	13,5
Ponto B (externo ao cristal)	22,0	57,7	9,5	11,6

4.2.4. Curva de polarização completa com medição do teor de O₂

Com o objetivo de avaliar a variação do teor de O₂ ao longo da curva de polarização completa, foi realizado um novo ensaio, utilizando os mesmos parâmetros eletroquímicos para obtenção da curva completa apresentada no item 4.2.1, porém acoplando um sensor de medição de O₂ na célula de ensaio, conforme descrito no item 3.6.

A curva de polarização completa obtida com a liga de níquel Inconel 625 com corrente de reversão igual à 5 mA/cm², juntamente com os valores do teor de O₂ medidos a diferentes potencias, está apresentada na **Figura 4.5**.

Figura 4.5- Curva de polarização potenciodinâmica cíclica completa da liga de Ni Inconel 625 com o monitoramento do teor de O_2 e densidade de corrente de inversão igual a 5 mA/cm^2 ($62,8 \text{ mA}$ para a área de $12,56 \text{ cm}^2$) em solução desaerada de NaCl 3,56 % .

Analisando a curva, observa-se que após a desaeração seguida da medição do potencial de circuito aberto, o teor de O_2 inicial foi de 28,6 ppb. Até as proximidades do ponto P_0 o teor de O_2 vai gradativamente reduzindo, chegando em 22,3 ppb em um potencial intermediário entre os pontos P_0 e P_1 . A partir do ponto P_1 , o teor de O_2 volta a aumentar, chegando em 28,2 ppb, um pouco antes do ponto P_3 . A partir do ponto P_3 até o final da **região V** (proximidades do ponto P_5), o teor de O_2 se mantém entre de 18 ppb e 20 ppb. Após o ponto P_5 até o final da polarização o teor de O_2 continua reduzindo, iniciando em 18,3 ppb no ponto P_5 e finalizando em 10,1 ppb no final da curva de polarização, quando apresenta um tendência de estabilização.

4.2.5. Discussão dos resultados após polarização completa

Observando o aspecto visual da curva de polarização da liga Inconel 625 na condição desaerada verifica-se que há inicialmente um trecho passivo (com correntes de passivação da ordem de 10^{-6} A/cm^2). A partir do potencial aproximado de 0,630 V (ECS), ocorre um aumento brusco da corrente anódica com o aumento do potencial, além da redução gradativa do pH do eletrólito nas regiões próximas ao eletrodo de trabalho.

O referido aumento da corrente é decorrente das reações que ocorrem através da interface do eletrodo de trabalho/eletrolito, porém é preciso correlacionar esse comportamento com pelo menos duas hipóteses: o aumento da corrente pode ter sido causado pelo valor elevado de potencial que causou mudanças na camada passiva, permitindo que a reação de decomposição da água ocorresse através da camada passiva (condução eletrônica através da camada de óxidos) ou, ainda, ocorreu a quebra localizada ou dissolução generalizada da camada passiva (PANOSSIAN, 1993; JONES, p. 116-140, 1996; WOLYNEC, 2003; CRAGNOLINO, p. 5-61, 2008).

Considerando a Norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009) e os resultados obtidos, a hipótese mais provável é que tenha ocorrido primeiramente a reação de decomposição da água, considerando a tendência de aumento do teor de O_2 após o ponto P_1 , seguida da dissolução generalizada da camada passiva, considerando a presença de Ni e Cr no eletrólito no final do ensaio.

Após a inversão de polarização, verifica-se outro fato importante que é a ocorrência da histerese positiva. Esse comportamento diverge do observado para os principais metais passiváveis que, em sua maioria, apresentam histerese negativa, caracterizada pelos valores de densidade de corrente maiores no retorno (SILVERMAN, 1998; ATTARZADEH; ABEDI; NESHATY, 2012).

A ocorrência da histerese positiva indica a formação de uma camada protetora mais efetiva (SILVERMAN, 1998, BEAVERS; DURR; THOMPSON, 2008), porém é necessário melhorar o entendimento sobre esta interpretação, considerando também as alterações que ocorreram no eletrólito, referente à tonalidade, comprovada após o término do ensaio, e a acidificação severa nas regiões próximas ao eletrodo de trabalho, observada ao longo do ensaio, com mais intensidade na região da inversão da polarização.

Para as questões levantadas para a região de inversão da polarização, referentes a possíveis modificações tanto na superfície do eletrodo de trabalho como no eletrólito, duas novas hipóteses podem ser levantadas: a formação de compostos no eletrólito, como cromatos, que podem eventualmente promover a formação de uma camada protetora mais eficiente após a inversão da polarização ou alterações na superfície do eletrodo de trabalho, por meio da formação de novos compostos, por exemplo, óxidos (LLOYD et al., 2004).

Adicionalmente, a interpretação da curva de polarização cíclica completa com base na norma ASTM G 61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009) leva a concluir que a liga não é susceptível à corrosão em frestas, porém torna-se evidente, por meio

das hipóteses levantadas, a necessidade de realizar mais estudos, para que possamos interpretar, de uma maneira mais detalhada, o comportamento da liga ao longo do ensaio.

Para isso, primeiramente precisamos analisar as possíveis reações que podem ocorrer no eletrólito e no eletrodo de trabalho, para suportar a interpretação do comportamento das curvas. Com base nessas reações e no comportamento da curva da **Figura 4.1**, foram idealizados ensaios adicionais conforme proposto no item 4.4.

4.3. Análise das possíveis reações eletroquímicas do sistema Inconel 625/eletrólito

Para possibilitar a interpretação da curva de polarização apresentada na **Figura 4.1**, é necessário primeiramente conhecer do ponto de vista termodinâmico, as principais reações que possam influenciar de maneira significativa o comportamento da curva.

Em relação à participação da água, utilizando conceitos eletroquímicos, podemos calcular o potencial de equilíbrio da reação de oxirredução de oxigênio:

Para o eletrólito utilizado, NaCl a 3,56 %, pH inicial igual a 7,5, porém na condição desaerada (pressão parcial de oxigênio igual a 10^{-6} atm^{28}), esse potencial pode ser obtido usando a equação de Nernst, a saber (WOLYNEC, 2003):

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 + 0,0147 p_{\text{O}_2} - 0,0591 \text{ pH} \quad (4.2)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 + 0,0147 \times 10^{-6} - 0,0591 \times 7,5 \quad (4.3)$$

$$\boxed{E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,782 \text{ V (EH)} = 0,541 \text{ V (ECS)}} \quad (4.4)$$

Isto mostra que quando a curva de polarização atinge o valor do potencial igual a 0,541 V (ECS), sob o ponto de vista termodinâmico começa a ocorrer a reação (4.1) no sentido da oxidação, ou seja, ocorre a decomposição da água com formação de gás oxigênio (PANOSSIAN, 1993a, p. 82):

²⁸ O valor de 10^{-6} atm foi adotado para indicar uma pressão muito baixa, principio semelhante ao que Pourbaix (1974) usa para indicar concentrações desprezíveis de íons na solução ou seja, 10^{-6} mol/L .

Obviamente, logo que se atinge este potencial, a velocidade desta reação é muito baixa e aumenta com o incremento da polarização anódica. Em alguns casos, quando a camada passiva formada sobre a liga polariza a reação da decomposição da água, decorrente da alta resistência à corrosão de determinadas ligas, o aumento da corrente pode ser perceptível somente em potenciais muito acima do potencial de equilíbrio calculado.

Durante o ensaio para obtenção da curva de polarização da **Figura 4.1**, a ocorrência da reação de decomposição da água (reação (4.5)) pode ser percebida por meio de observação visual da formação de bolhas de oxigênio e do acompanhamento do valor do pH do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo de trabalho que diminui devido à formação de H^+ .

Em relação à participação dos principais elementos metálicos de interesse, que compõem a camada passiva da liga estudada, serão utilizados os diagramas de Pourbaix (POUBAIX; DELTOMBE; ZOUBOV, 1974) que possibilitam identificar facilmente as principais reações de equilíbrio e correlacioná-las com as faixas de potencial e pH envolvidas nos ensaios de polarização, do presente estudo.

4.3.1. Pourbaix - Cr

Na **Figura 4.5**, são representados, utilizando o diagrama de Pourbaix do Cr, os pontos de interesse P_0 a P_9 , discutidos no item 4.2.1, além dos pontos PCA e P_f , referentes ao potencial de circuito aberto inicial e potencial final do ensaio de polarização, respectivamente.

Figura 4.6- Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Cr/água, representando os pontos de interesse P_0 a P_9 e os potenciais de PCA (potencial de circuito aberto) e de P_f (potencial final).

Fonte: adaptado de Pourbaix (1974).

De acordo com o diagrama de equilíbrio do Cr, temos as seguintes reações de interesse (POURBAIX, 1974):

Conforme discutido na revisão da literatura, antes do contato da superfície do eletrodo de trabalho com o eletrólito, o óxido Cr_2O_3 já está presente na composição da camada passiva do Inconel 625 (LLOYD et al., 2004). Após o contato do eletrólito (pH=7,5) com o eletrodo

de trabalho, seguida da desaeração e medição do *PCA*, pode-se verificar que inicialmente o sistema eletrodo/eletrolito encontra-se na região de estabilidade do Cr_2O_3 . Sendo assim, considerando o *PCA* como ponto de interesse, podemos supor que a formação do Cr_2O_3 pode ter ocorrido considerando as reações (4.6), (4.7) e (4.8).

A reação (4.6) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o Cr metálico e o íon Cr^{2+} . O cálculo do potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5 pode ser feito pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,913 + 0,0295 [\text{Cr}^{2+}] \quad (4.12)$$

$$E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,913 + 0,0295 \times 10^{-6} \quad (4.13)$$

$$\boxed{E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,913 \text{ V (EH)} = -1,15 \text{ V (ECS)}} \quad (4.14)$$

A reação (4.7) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o íon Cr^{2+} e o óxido Cr_2O_3 . O cálculo do potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5 pode ser feito pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{2+}} = 0,088 - 0,1773 \text{ pH} + 0,0591 \log [\text{Cr}^{2+}] \quad (4.15)$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{2+}} = 0,088 - 0,1773 \times 7,5 + 0,0591 \log [10^{-6}] \quad (4.16)$$

$$\boxed{E_{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{2+}} = -0,887 \text{ V (EH)} = -1,13 \text{ V (ECS)}} \quad (4.17)$$

A reação (4.8) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o Cr metálico e o óxido Cr_2O_3 . O cálculo do potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5 pode ser feito pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}} = -0,579 - 0,0591 \text{ pH} \quad (4.18)$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}} = -0,579 - 0,0591 \times 7,5 \quad (4.19)$$

$$\boxed{E_{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}} = -1,03 \text{ V (EH)} = -1,27 \text{ V (ECS)}} \quad (4.20)$$

Considerando os pontos P_0 e P_I como pontos de interesse, a reação (4.9) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido Cr_2O_3 e o ânion cromato CrO_4^{2-} . O cálculo do potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5 e atividade dos íons CrO_4^{2-} de 10^{-6} mol/L pode ser feito pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{CrO_4^{2-}/Cr_2O_3} = 1,386 - 0,0985 \text{ pH} + 0,0197 \log[CrO_4^{2-}] \quad (4.21)$$

$$E_{CrO_4^{2-}/Cr_2O_3} = 1,386 - 0,0985 \times 7,5 + 0,0197 \log[10^{-6}] \quad (4.22)$$

$$E_{CrO_4^{2-}/Cr_2O_3} = 0,524 \text{ V (EH)} = 0,283 \text{ V (ECS)} \quad (4.23)$$

Considerando os pontos P_2 , P_3 e P_4 como pontos de interesse, a reação (4.10) apresenta o equilíbrio químico entre o ânions cromato CrO_4^{2-} e o espécie $HCrO_4^-$, que pode ser formado a partir da presença do ânions cromato CrO_4^{2-} e acidificação do eletrólito, para $pH < 6,45$ (POURBAIX, 1974).

Considerando os pontos P_5 até P_f como pontos de interesse, a reação (4.11) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre a espécie $HCrO_4^-$ e o cátion Cr^{3+} , que ocorre para $pH < 5$. Nesse caso, iremos utilizar o pH 5 e 2,4 (esse último correspondente ao pH medido ao final do ensaio) e atividades dos íons CrO_4^{2-} e $HCrO_4^-$ de 10^{-6} mol/L. O cálculo do potencial de equilíbrio pode ser obtido pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{HCrO_4^-/Cr^{3+}} = 1,350 - 0,1379 \text{ pH} + 0,0197 \log[HCrO_4^-]/[Cr^{3+}] \quad (4.24)$$

$$E_{HCrO_4^-/Cr^{3+}} = 1,350 - 0,1379 \times 2,4 + 0,0197 \log[10^{-6}]/[10^{-6}] \quad (4.25)$$

$$E_{HCrO_4^-/Cr^{3+}} = 1,02 \text{ V (EH)} = 0,778 \text{ V (ECS)} \quad (4.26)$$

$$E_{HCrO_4^-/Cr^{3+}} = 1,350 - 0,1379 \times 5 + 0,0197 \log[10^{-6}]/[10^{-6}] \quad (4.27)$$

$$E_{HCrO_4^-/Cr^{3+}} = 0,660 \text{ V (EH)} = 0,420 \text{ V (ECS)} \quad (4.28)$$

4.3.2. Pourbaix – Ni

Na **Figura 4.7**, da mesma forma com que foi apresentado para Cr no item anterior, estão representados os pontos de interesse para Ni.

Figura 4.7- Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Ni/água, representando os pontos de interesse P_0 a P_9 e os potenciais de PCA (potencial de circuito aberto) e de P_f (potencial final).

Fonte: adaptado de Pourbaix (1974).

De acordo com o diagrama de equilíbrio do níquel, temos as seguintes reações de interesse (POURBAIX, 1974):

Conforme discutido na revisão da literatura, antes do contato da superfície do eletrodo de trabalho com o eletrólito, o óxido NiO já está presente na composição da camada passiva do Inconel 625 (LLOYD et al., 2004). Após o contato do eletrólito (pH= 7,5) com o eletrodo

de trabalho, seguida da desaeração e medição do *PCA*, pode-se verificar que inicialmente o sistema eletrodo/eletrolito encontra-se na região de estabilidade do íon Ni^{2+} . Sendo assim, considerando o *PCA* como ponto de interesse, podemos supor que a formação do Ni^{2+} pode ter ocorrido considerando as reações (4.43) e (4.44).

A reação (4.29) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o Ni metálico e o cátion Ni^{2+} . O potencial de equilíbrio pode ser calculado para condição do eletrólito de $\text{pH} < 7,5$, considerando a atividade dos íons Ni^{2+} de 10^{-6} mol/L, utilizando a seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,250 + 0,0295 \log[\text{Ni}^{2+}] \quad (4.37)$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,250 + 0,0295 \log[10^{-6}] \quad (4.38)$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,427 \text{ V(EH)} = -0,668 \text{ V (ECS)} \quad (4.39)$$

A reação (4.30) apresenta o equilíbrio químico entre o óxido NiO e o cátion Ni^{2+} , que pode ser formado a partir do potencial acima de $-0,641 \text{ V (ECS)}$ e $\text{pH} < 9$ (POURBAIX, 1974).

Na sequência, para estados de oxidação mais altos (potenciais elevados), óxidos de níquel, como Ni_2O_3 , Ni_3O_4 e NiO_2 , podem ser formados (SCHEIDT; GLOBL; DOSE, 1981; JUODKAZIS et al., 2007). Sendo assim, tanto a formação dos referidos óxidos como a formação do cátion Ni^{2+} deverão ser consideradas.

Considerando o ponto P_0 como ponto de interesse, verifica-se que tanto a reação (4.31), que apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido NiO e o óxido Ni_3O_4 , como a reação (4.32), que apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido Ni_3O_4 e o cátion Ni^{2+} , são possíveis de ocorrer, considerando que o ponto P_0 está localizado na fronteira entre essas reações.

Para reação (4.31) o cálculo do potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de $\text{pH } 7,5$ pode ser feito pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{NiO}} = 0,876 - 0,0591 \text{ pH} \quad (4.40)$$

$$E_{\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{NiO}} = 0,876 - 0,0591 \times 7,5 \quad (4.41)$$

$$E_{\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{NiO}} = 0,430 \text{ V(EH)} = 0,189 \text{ V (ECS)} \quad (4.42)$$

Para reação (4.32) utilizando o $pH < 9$ e 7,5 (este último correspondente ao pH para condição inicial do eletrólito) e atividade dos íons Ni^{2+} de 10^{-6} mol/L. O cálculo do potencial de equilíbrio pode ser obtido pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{Ni_3O_4 / Ni^{2+}} = 1,977 - 0,2364 pH - 0,0886 \log[Ni^{2+}] \quad (4.43)$$

$$E_{Ni_3O_4 / Ni^{2+}} = 1,977 - 0,2364 \times 9 - 0,0886 \log[10^{-6}] \quad (4.44)$$

$$\boxed{E_{Ni_3O_4 / Ni^{2+}} = 0,381 \text{ V(EH)} = 0,140 \text{ V (ECS)}} \quad (4.45)$$

$$E_{Ni_3O_4 / Ni^{2+}} = 1,977 - 0,2364 \times 7,5 - 0,0886 \log[10^{-6}] \quad (4.46)$$

$$\boxed{E_{Ni_3O_4 / Ni^{2+}} = 0,736 \text{ V(EH)} = 0,495 \text{ V (ECS)}} \quad (4.47)$$

Considerando o ponto P_I como ponto de interesse, verifica-se que tanto a reação (4.33) que apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido Ni_3O_4 e o óxido Ni_2O_3 , como a reação (4.34) que apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido Ni_2O_3 e o cátion Ni^{2+} , são possíveis de ocorrer, considerando que o ponto P_I está localizado na fronteira entre essas reações.

Para reação (4.33) o cálculo do potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5 pode ser feito pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{Ni_2O_3 / Ni_3O_4} = 1,305 - 0,0591 pH \quad (4.48)$$

$$E_{Ni_2O_3 / Ni_3O_4} = 1,305 - 0,0591 \times 7,5 \quad (4.49)$$

$$\boxed{E_{Ni_2O_3 / Ni_3O_4} = 0,859 \text{ V(EH)} = 0,618 \text{ V (ECS)}} \quad (4.50)$$

A reação (4.34) que apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido Ni_2O_3 e o cátion Ni^{2+} . O potencial de equilíbrio pode ser calculado para condição do eletrólito de $pH < 6,5$, considerando a atividade dos íons Ni^{2+} de 10^{-6} mol/L, utilizando a seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{Ni_2O_3 / Ni^{2+}} = 1,753 - 0,1773 pH - 0,0591 \log[Ni^{2+}] \quad (4.51)$$

$$E_{Ni_2O_3 / Ni^{2+}} = 1,753 - 0,1773 \times 6,5 - 0,0591 \log[10^{-6}] \quad (4.52)$$

$$\boxed{E_{Ni_2O_3 / Ni^{2+}} = 0,955 \text{ V(EH)} = 0,714 \text{ V (ECS)}} \quad (4.53)$$

Considerando o ponto P_2 como ponto de interesse, verifica-se que tanto a reação (4.35) que apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido Ni_2O_3 e o óxido NiO_2 , como a reação (4.53) que apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido NiO_2 e o cátion Ni^{2+} , são possíveis de ocorrer, considerando que o ponto P_2 está localizado na fronteira entre essas reações.

Para reação (4.35) o cálculo do potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5 pode ser feito pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{NiO_2 / Ni_2O_3} = 1,434 - 0,0591 \text{ pH} \quad (4.54)$$

$$E_{NiO_2 / Ni_2O_3} = 1,434 - 0,0591 \times 7,5 \quad (4.55)$$

$$E_{NiO_2 / Ni_2O_3} = 0,988 \text{ V(EH)} = 0,747 \text{ V (ECS)} \quad (4.56)$$

A reação (4.36) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido NiO_2 e o cátion Ni^{2+} , que ocorre para $pH < 5$. Nesse caso, iremos utilizar o pH 5 e 2,4 (correspondente ao pH medido ao final do ensaio) e atividades $[Ni^{2+}]$ de 10^{-6} mol/L. O cálculo do potencial de equilíbrio pode ser obtido pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{NiO_2 / Ni^{2+}} = 1,593 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0295 \log[Ni^{2+}] \quad (4.57)$$

$$E_{NiO_2 / Ni^{2+}} = 1,593 - 0,1182 \times 5 - 0,0295 \log[10^{-6}] \quad (4.58)$$

$$E_{NiO_2 / Ni^{2+}} = 1,179 \text{ V(EH)} = 0,938 \text{ V (ECS)} \quad (4.59)$$

$$E_{NiO_2 / Ni^{2+}} = 1,593 - 0,1182 \times 2,4 - 0,0295 \log[10^{-6}] \quad (4.60)$$

$$E_{NiO_2 / Ni^{2+}} = 1,486 \text{ V(EH)} = 1,245 \text{ V (ECS)} \quad (4.61)$$

4.3.3. Pourbaix - Mo

Na **Figura 4.8**, da mesma forma com que foram apresentados para Cr e Ni nos itens anteriores, estão representados os pontos de interesse para o Mo.

Sendo assim, considerando o *PCA* e os pontos P_0 e P_1 como pontos de interesse, podemos supor que a formação do MoO_4^{2-} pode ter ocorrido considerando as reações (4.62) e (4.63).

A reação (4.62) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o Mo metálico e o óxido MoO_2 . O potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5, pode ser calculado pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{MoO}_2/\text{Mo}} = -0,072 - 0,0591 \text{ pH} \quad (4.67)$$

$$E_{\text{MoO}_2/\text{Mo}} = -0,072 - 0,0591 \times 7,5 \quad (4.68)$$

$$\boxed{E_{\text{MoO}_2/\text{Mo}} = -0,518 \text{ V (EH)} = -0,759 \text{ V (ECS)}} \quad (4.69)$$

A reação (4.63) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o óxido MoO_2 e o ânion molibdato MoO_4^{2-} . O potencial de equilíbrio para condição inicial do eletrólito de pH 7,5 e atividade dos íons MoO_4^{2-} de 10^{-6} mol/L pode ser calculado pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_2} = 0,606 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \log[\text{MoO}_4^{2-}] \quad (4.70)$$

$$E_{\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_2} = 0,606 - 0,1182 \times 7,5 + 0,0295 \log[10^{-6}] \quad (4.71)$$

$$\boxed{E_{\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_2} = -0,463 \text{ V (EH)} = -0,704 \text{ V (ECS)}} \quad (4.72)$$

Considerando o ponto P_2 , a reação (4.64) apresenta o equilíbrio químico entre o ânions molibdato MoO_4^{2-} e o molibdato ácido HMoO_4^- , que pode ser formado a partir da presença do ânion molibdato MoO_4^{2-} e acidificação do eletrólito, para $\text{pH} < 6$ (POURBAIX, 1974).

Considerando os pontos P_3 a P_9 , a reação (4.65) apresenta o equilíbrio químico entre o ânion HMoO_4^- e o óxido MoO_3 , que pode ser formado a partir da presença do ânion HMoO_4^- e acidificação do eletrólito, para $\text{pH} < 4$ (POURBAIX, 1974).

Considerando o ponto P_f , a reação (4.66) apresenta o equilíbrio eletroquímico entre o cátion Mo^{3+} e o óxido MoO_3 . O potencial de equilíbrio, considerando pH 2,4 e atividade dos íons Mo^{3+} de 10^{-6} mol/L, pode ser calculado pela seguinte equação (POURBAIX, 1974):

$$E_{\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+}} = 0,317 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0197 \log[\text{Mo}^{3+}] \quad (4.73)$$

$$E_{\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+}} = 0,317 - 0,1182 \times 2,4 - 0,0197 \log[10^{-6}] \quad (4.74)$$

$$\boxed{E_{\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+}} = 0,151 \text{ V (EH)} = -0,089 \text{ V (ECS)}} \quad (4.75)$$

Sendo assim, com base nas análises das reações no eletrólito e no eletrodo de trabalho, em conjunto com os resultados obtidos no **item 4.2**, foi possível definir os potenciais para os quais estudos de polarização detalhados serão realizados.

4.4. Seleção dos potenciais

Com base nos resultados obtidos nas análises realizadas da curva de polarização completa e, considerando também as principais reações de equilíbrio eletroquímico do eletrólito e do eletrodo de trabalho, foram definidos alguns potenciais com o objetivo de investigar de uma maneira mais detalhada, por meio de análises parciais, as regiões da curva de polarização potenciodinâmica cíclica discutidas no item 4.2.

Na **Tabela 4.4**, estão indicados os potenciais intermediários definidos.

Tabela 4.4- Seleção dos potenciais para realização das polarizações parciais.

Ponto de Interesse	pH	Potencial (V, (ECS))
P_0	7,9	0,400
P_2	5,8	0,750
P_3	2,6	1,130 (inversão)
P_4	2,2	0,850
P_6	1,9	0,600
P_7	2,1	0,400
P_8	2,3	0,200
P_9	2,3	0

O primeiro potencial selecionado foi 0,400 V (ECS), representado pelo ponto P_0 . Esse potencial está localizado na **região I**, correspondente à faixa de potencial entre os pontos PCA (-0,250 V (ECS)) e o ponto P_1 (0,630 V (ECS)). O objetivo foi identificar o comportamento da camada passiva formada inicialmente, considerando, principalmente, a reação (4.9) referente à possível oxidação do Cr_2O_3 para o ânion cromato CrO_4^{2-} , a partir do potencial de equilíbrio próximo ao valor calculado pela eq. (4.21) para pH 7,5, que foi de 0,283 V (ECS).

Na sequência, entre as **regiões II e III**, correspondentes à faixa de potencial entre os pontos P_1 (0,630 V (ECS)) e P_3 (1,130 V (ECS)), foi selecionado o potencial 0,750 V (ECS),

ponto P_2 , considerando, principalmente, a influência da reação (4.5) de decomposição da água que ocorre a partir do potencial de equilíbrio calculado pela eq. (4.2), de 0,541 V (ECS).

O próximo potencial selecionado foi o próprio potencial de inversão (1,130 V (ECS), ponto P_3) para investigação da influência da acidificação do eletrólito nas reações (4.10) e (4.64), respectivamente, referentes à formação dos ânions HCrO_4^- e HMoO_4^- e, principalmente, na reação (4.65) que considera a formação do óxido MoO_3 em potenciais elevados e pHs menores que 4.

Na sequência, entre as **regiões IV e V**, correspondente à faixa de potencial entre os pontos P_3 (1,130 V (ECS)) e P_5 (0,700 V (ECS)), foi selecionado o potencial intermediário de 0,850 V (ECS), representado pelo ponto P_4 . Nesse potencial, a intenção foi investigar as alterações tanto no eletrodo de trabalho como no eletrólito que justificassem a ocorrência da histerese positiva durante a polarização reversa.

Nas **regiões VI, VII e VIII** foram selecionados os potenciais correspondentes aos pontos P_6 (0,600 V (ECS)), P_7 (0,400 V (ECS)), P_8 (0,200 V (ECS)) e P_9 (0 V (ECS)), para investigação do patamar de corrente formado entre esses pontos.

Adicionalmente às polarizações parciais definidas na **Tabela 4.4**, realizaram-se os seguintes ensaios complementares de polarização:

- Curva de polarização até o potencial de 1,130 V (ECS), sem a manutenção por 30 min, nesse potencial;
- Polarizações sequenciais no mesmo eletrodo de trabalho.

Os resultados dos referidos ensaios complementares de polarização estão inseridos e contextualizados ao longo da apresentação dos resultados das polarizações parciais.

4.5. Resultados do ensaio de polarização até 0,400 V (ECS)

4.5.1. Curvas de polarização até 0,400 V (ECS)

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 0,400 V (ECS), juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potenciais nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.9**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (0,400 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange a **região I**, com potencial final correspondente ao ponto P_0 , apresentados no item 4.2.1.

Figura 4.9- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.

Analisando a curva, observa-se que após a desaeração seguida da medição do potencial de circuito aberto, o pH medido nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, antes do início da polarização foi de 7,9. Ao longo do levantamento da curva, ocorreu a diminuição discreta do pH, chegando ao final do ensaio, incluindo os referidos 30 min, em 6,8.

O comportamento da densidade de corrente ao longo do ensaio é característica de materiais passiváveis, ocorrendo um incremento inicial na corrente, à medida que a sobretensão anódica aumenta, com tendência a atingir a densidade de corrente de 10^{-6} A/cm², típica de passivação.

Considerando as principais reações possíveis de ocorrer até o potencial final da **Figura 4.9**, temos a reação (4.9), representada na figura, correspondente à possibilidade do óxido Cr_2O_3 formar o ânion cromato CrO_4^{2-} (POURBAIX, 1974) e a reação (4.63), correspondente à possibilidade do óxido MoO_2 , possivelmente presente na superfície do eletrodo de trabalho antes da polarização (LU; CLAYTON, 1989; BADAWY; AL-KHARAFI, 1998), formar o ânion molibdato MoO_4^{2-} (POURBAIX, 1974).

Considerando o potencial de equilíbrio de 0,283 V (ECS), referente à formação de CrO_4^{2-} , observa-se que acima desse potencial até o término do ensaio não há variações na inclinação da curva de polarização, o que indica que a formação desse composto ou não

ocorreu ou, se ocorreu, a velocidade da reação foi muito lenta, causando pouca influência sobre a trajetória da curva.

Da mesma forma, considerando o potencial de equilíbrio de $-0,704\text{ V (ECS)}$, referente à formação de MoO_4^{2-} , mesmo o potencial final do ensaio estando muito acima do referido potencial de equilíbrio, somente pela curva de polarização, torna-se muito difícil essa detecção, devido principalmente à quantidade de molibdênio presente na liga (8 % a 10 %), comparada ao Ni (58 %) e ao Cr (20 % a 23 %), ser muito inferior.

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.10**. Pode-se verificar que não ocorreu a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, indicativo da presença de CrO_4^{2-} , nem alterações significativas na superfície do eletrodo de trabalho na região ensaiada, apenas um leve manchamento na região da fresta.

Com base nesses resultados, a hipótese de formação do ânion cromato CrO_4^{2-} ou molibdato MoO_4^{2-} até o potencial de $0,400\text{ V (ECS)}$ não pôde ser confirmada.

Figura 4.10- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após ensaio de polarização até $0,400\text{ V}$ (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.5.2. Exames por MEV após polarização até $0,400\text{ V (ECS)}$

Na **Figura 4.11**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até $0,400\text{ V (ECS)}$, seguida da manutenção neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analisando as imagens correspondentes à região da fresta e à região central e comparando com as imagens da região externa, não se observou nenhuma alteração significativa na superfície do eletrodo de trabalho ensaiado, dessa forma foi possível concluir que não ocorreu alteração perceptível da superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 4.11- Micrografias do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), na fresta e na região central com aumento de 100x, 1000x e 5000x, após polarização até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.

4.5.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização até 0,400 V (ECS)

Na **Tabela 4.5**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa (não ensaiada), fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio nas vizinhanças do eletrodo de trabalho. Para

região externa foram apresentados também os valores médios obtidos, considerando o universo de análises realizadas no presente trabalho, assim como o desvio padrão.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Comparando os resultados obtidos na região da fresta e central com os resultados obtidos na região externa, não se observaram variações significativas dos elementos Cr e Ni, apenas nota-se um pequeno aumento do teor de Mo. Na análise do eletrólito, não foi identificada a presença de elementos da liga, como Cr, Ni ou Mo.

Com base nos resultados consolidados das microanálises por EDS/MEV, foi possível concluir que não houve evidências de dissolução ou outras reações de oxidação da camada passiva na superfície do eletrodo de trabalho, corroborando com os demais resultados.

Tabela 4.5- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região/Eletrólito	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Média/desvio padrão	21,6/0,6	57,7/2,7	9,5/0,2	-
Externa (referência)	21,7	56,6	9,6	12,0
Fresta	21,3	56,3	10,1	12,3
Central	21,5	56,5	10,1	11,9
Eletrólito	0	0	0	100

4.5.4. Discussão do ensaio de polarização até 0,400 V (ECS)

O aumento discreto do pH de 7,5 para 7,9 no *PCA*, pode ser atribuído ao processo de desaeração que arrastou o CO₂ atmosférico inicialmente presente no eletrólito.

As baixas densidades de corrente confirmam que essa faixa de potencial corresponde à região de passivação, corroborando com os estudos publicados na literatura, utilizando técnicas eletroquímicas como polarização e impedância (JAKUPI et al., 2011; ATTARZADEH; ABEDI; NESHATY, 2012).

Segundo a literatura, nessa faixa de potencial a passivação para as ligas de Ni ricas em Cr, se dá principalmente pela formação dos óxidos/hidróxidos. Os filmes formados na região passiva, apresentam uma natureza duplex, com estrutura “*bilayer*”, com a região interna compacta composta principalmente por Cr₂O₃, além de NiO, e uma região externa composta

por $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (MCINTYRE; ZETARUK; OWEN, 1978; MARCUS; GRIMAL, 1992; CUNHA BELO, 1999; LLOYD et al., 2004; OVANEISSIAN, 2014).

A discreta diminuição do pH, de 7,9 (*PCA*) para 6,8 (0,400 V (ECS)), provavelmente está relacionada ao espessamento da camada passiva, composta principalmente por óxidos/hidróxidos de Cr e Ni já presentes na superfície do eletrodo de trabalho durante a medição do *PCA*, por meio das reações (4.76) e (4.77), nas quais ocorre a formação de H^+ (RHODES, 1969; DELTOMBE; ZOUBOV; POURBAIX, 1974; MANKOWSKI; SMIALOWSKA, 1975):

Além disso, a não detecção de íons metálicos na solução, conforme resultados das análises EDS/MEV do eletrólito, provenientes de uma possível oxidação/dissolução da camada passiva, reforça a caracterização desta região como de espessamento da camada passiva.

Porém, é importante ressaltar que a possibilidade do MoO_2 oxidar para Mo^{6+} , na forma de MoO_4^{2-} , foi relatada na literatura para condições de ensaios de longa duração (275 h) abaixo do potencial de 0,400 V (ECS), utilizando técnicas de análise do eletrólito mais sensíveis, como cromatografia iônica (LILLARD; JURINSKI; SCULLY, 1994), ou seja, considerando a metodologia proposta, o ânion MoO_4^{2-} pode ter sido formado, porém não detectado. Já a não formação do íon Cr^{6+} , proveniente da oxidação do Cr_2O_3 , na forma de CrO_4^{2-} , há referências na literatura que afirmam que isso pode ocorrer para potenciais na faixa de 0,500 (Ag/AgCl) a 0,700 V (Ag/AgCl) (LLOYD et al., 2004), potenciais esses acima do valor de 0,400 V (ECS) calculado.

A ocorrência da segregação do Mo na interface óxido/solução, conforme verificado nos estudos de Lloyd et al. (2004) pode ser sugerida, porém não confirmada, pois o incremento do teor de Mo na região ensaiada foi muito discreta conforme os resultados do EDS/MEV.

Observando os resultados obtidos com a polarização parcial até 0,400 V (ECS), considerando aspecto visual da curva de polarização e os resultados das análises por ESD/MEV, conclui-se que não houve mudanças significativas nem na superfície do eletrodo de trabalho nem na composição do eletrólito.

4.6. Resultados do ensaio de polarização até 0,750 V (ECS)

4.6.1. Curva de polarização até 0,750 V (ECS)

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 0,750 V (ECS), juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potencias nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.12**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (0,750 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange o ponto P_1 e a **região II**, com potencial final correspondente ao ponto P_2 , apresentados no item 4.2.1.

Figura 4.12- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.

Analisando este trecho da curva, é possível identificar a região em que ocorre uma inflexão (mudança na inclinação da curva) com aumento da taxa de crescimento da corrente. Por meio da intersecção da reta tangente à curva antes da inflexão e a reta tangente à curva após a inflexão, é possível definir o potencial de quebra (E_b) (WOLYNEC, 2003), representado pelo ponto P_1 . O valor de E_b obtido foi de aproximadamente 0,590 V (ECS).

No ponto de inflexão, o pH do eletrólito medido nas vizinhanças do eletrodo de trabalho foi de 7,0, como mostra a **Figura 4.12**. Para esse pH, o valor calculado do potencial de

equilíbrio da reação de decomposição da água (em condição desaerada) por meio da eq. (4.2) é de 0,573 V (ECS).

Comparando esse valor com o potencial de quebra de 0,590 V (ECS), obtido da curva de polarização, verifica-se que esse valor é maior do que o potencial de equilíbrio da reação de decomposição da água, ou seja, quando a curva de polarização atinge o valor do potencial igual a 0,573 V (ECS), termodinamicamente, inicia-se a reação de decomposição da água. Assim, pode-se supor que o ponto de inflexão é decorrente da reação de decomposição da água, conforme descrito no item 2.3.1. Obviamente, logo que se atinge o potencial de 0,573 V (ECS), a velocidade dessa reação é baixa, aumentando de forma gradual com o aumento da polarização anódica. No presente caso, a corrente continua baixa por cerca de 20 mV até atingir o potencial de quebra, a partir do qual a corrente aumenta com mais intensidade.

Focando apenas a variação do pH da **Figura 4.12**, verifica-se que ocorre a diminuição gradual do pH, chegando ao final da polarização (0,750 V (ECS)) em 6,3. Observa-se ainda que essa redução intensifica-se após o potencial de quebra, corroborando com a hipótese da ocorrência da reação de decomposição da água, que gera H^+ nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, conforme reação (4.5). Outra observação que reforça essa hipótese é o fato do pH ter diminuído de 6,3 para 5,3 durante o tempo de 30 min de manutenção em 0,750 V (ECS).

É importante mencionar ainda que, durante o ensaio se observou visualmente a formação de bolhas na superfície do eletrodo de trabalho, cuja quantidade aumentou após o potencial de quebra. Isso é mais um fator que confirma a ocorrência da reação de decomposição da água.

Analogamente ao que foi discutido no item 4.5, outra possibilidade do aumento da corrente seria a oxidação/dissolução da camada passiva, porém considerando as imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, apresentadas na **Figura 4.13**, pode-se verificar que não ocorreu a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, indicativo da presença de CrO_4^{2-} . Além disso, não foram observadas alterações significativas na superfície do eletrodo de trabalho na região ensaiada, apenas a ocorrência de um leve manchamento da amostra, tanto na região da fresta como na região central.

Figura 4.13- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização até 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.6.2. Exames por MEV após polarização até 0,750 V (ECS)

Na **Figura 4.14**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo de trabalho.

Analisando as imagens correspondentes à região da fresta e à região central e comparando com as imagens da região externa, não se observou nenhuma alteração significativa na superfície do eletrodo de trabalho ensaiado, dessa forma foi possível concluir que não ocorreu oxidação/dissolução perceptível da camada passiva.

Figura 4.14- Micrografias do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), na fresta e na região central com aumento de 100x, 1000x e 5000x, após polarização até 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.

4.6.3. Resultados das microanálises por EDS/MEV após polarização até 0,750 V (ECS)

Na **Tabela 4.6**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa (não ensaiada), fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio nas vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Comparando os resultados obtidos na região da fresta e central com os resultados obtidos na região externa, não se observaram variações significativas dos elementos Cr e Ni,

apenas nota-se um pequeno aumento do teor de Mo. Na análise do eletrólito, não foi identificada a presença de elementos da liga, como Cr, Ni ou Mo.

Com base nos resultados consolidados das microanálises por EDS/ MEV, foi possível concluir que não houve evidências de oxidação/dissolução da camada passiva, corroborando com os demais resultados.

Tabela 4.6- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	22,0	56,7	9,6	11,8
Fresta	22,0	56,8	9,7	11,5
Central	21,4	55,8	10,0	12,8
Eletrólito	0	0	0	100

4.6.4. Discussão dos resultados após polarização até 0,750 V (ECS)

O potencial de quebra da curva de polarização é maior do que o potencial de decomposição da água, indicando que a quebra ocorreu devido a essa reação. Isso foi confirmado pela diminuição do pH, de 7,9 (*PCA*) para 5,3 (no final do ensaio). Conforme já discutido, esse fato está relacionado à formação de H^+ . Além disso, outro fator que confirmar a ocorrência da reação de decomposição da água, conforme apresentados no item 4.2.4, foi o aumento do teor de O_2 nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, a partir do ponto P_1 , indicando ocorrência da reação de decomposição da água.

Segunda ASTM G61 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2009), esse tipo de comportamento indica uma alta resistência da camada passiva formada sobre a superfície do Inconel 625, não devendo apresentar corrosão localizada em meios naturais, como a água do mar.

Os resultados obtidos no presente estudo não mostraram evidências de ocorrência de oxidação/dissolução da camada passiva. Porém, conforme citado na revisão, em estudos realizados com a liga Inconel 625, utilizando técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica a potenciais pouco acima do potencial de quebra, foi verificada uma redução na resistividade e um aumento da capacitância da camada passiva (ATTARZADEH; ABEDI; NESHTY, 2012), fato que foi atribuído às transformações que ocorrem na camada passiva,

relacionadas a uma possível dissolução do filme passivo e principalmente ao aumento da quantidade de defeitos na camada (MACDONALD, 1992).

Com base no exposto, pode-se concluir que, o potencial de quebra foi decorrente principalmente da reação de oxidação da água acompanhada de possíveis alterações da camada passiva, não detectadas pelas técnicas adotadas no presente estudo.

4.7. Resultados dos ensaios de polarização até 1,130 V (ECS)

4.7.1. Curva de polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 1,130 V (ECS), juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potencias nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.15**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (1,130 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange o ponto P_2 e a **região III**, com potencial final correspondente ao ponto P_3 , apresentados no item 4.2.1.

Figura 4.15- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 1,130 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por um tempo de 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização

Analizando este trecho da curva, é possível observar, após o término da **região II**, uma inflexão na curva, referenciada pelo ponto P_2 .

Considerando a região de interesse (**região III**), verifica-se que ocorre uma diminuição significativa do pH, chegando ao final em 2,1, ponto P_3 . Considerando toda a curva, observa-se que a redução do pH, devido à formação de H^+ nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, intensifica-se significativamente após o ponto P_2 , caracterizando o aumento significativo da velocidade da reação de decomposição da água.

Durante as inspeções visuais, ao longo do ensaio, observou-se a gradativa formação de gás oxigênio, esse fato também se intensifica após o ponto P_2 , e também corrobora com o aumento da ocorrência da reação de decomposição da água.

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.16**. Pode-se verificar na **Figura 4.16a** que ocorre a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada. Esse fato indica a formação do ânion cromato CrO_4^{2-} . Pelas **Figura 4.16b** e **Figura 4.16c**, observa-se a presença de uma camada densa de tonalidade amarelada em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho.

Figura 4.16- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.7.2. Exames por MEV após polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min

Na **Figura 4.17**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central,

com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Figura 4.17- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.

Analisando as imagens correspondentes à região da fresta e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente a interface entre a região ensaiada, mais escura, e a não ensaiada. Para aumentos maiores, podemos observar a formação de uma espécie de camada em forma de reticulado, na superfície do eletrodo de trabalho. Esse fato se torna mais evidente analisando a imagem com aumento 5000x, em que é possível observar claramente a presença desta camada adicional.

Analisando as imagens correspondentes à região central com aumento de 1000x e 5000x, a formação da referida camada fica mais evidente. Essa camada adicional não estava totalmente aderente à superfície do eletrodo. Esse fato foi evidenciado ao longo das análises por MEV/EDS, pois boa parte dos cristais se soltou da superfície, restando apenas alguns dispersos ao longo da região de centro.

Com base nos resultados consolidados das imagens por MEV apresentadas na **Figura 4.17**, foi possível concluir que houve a formação de uma camada adicional com consistência densa e tonalidade amarelada intensa, porém essa camada não apresentou aderência na superfície do eletrodo de trabalho.

4.7.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min

Na **Tabela 4.7**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa (não ensaiada), fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Comparando os resultados obtidos na região da fresta e central com os resultados obtidos na região externa, observaram-se variações significativas dos elementos Cr, Ni e Mo. Na análise do eletrólito, foi identificada a presença dos elementos de liga Cr, Ni e Mo.

Com base nos resultados consolidados das microanálises por EDS/MEV, foi possível concluir que houve evidências de corrosão generalizada na superfície do eletrodo de trabalho, além da evidente redução do teor de Cr e Ni e aumento significativo de Mo, em ambas as regiões ensaiadas.

Tabela 4.7- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	21,6	55,8	9,7	12,9
Fresta	15,9	34,1	18,1	31,9
Central	19,4	48,4	14,0	18,2
Eletrólito	2,0	9,5	0,9	87,6

Com o objetivo de caracterizar com mais detalhes a camada formada, foram realizadas análises complementares por MEV/EDS para comparar a composição da superfície da região abaixo da camada formada com a composição do cristal.

A **Figura 4.18** apresenta a imagem da região de centro do eletrodo de trabalho, referenciando os pontos **A** e **B**, correspondentes à região no centro do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal, respectivamente.

Figura 4.18- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto **A**- centro do cristal e Ponto **B**- externo ao cristal.

Na **Tabela 4.8**, são apresentados os resultados por MEV/EDS dos pontos **A** e **B**. De acordo com as composições apresentadas, é possível evidenciar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição pobre em Cr e Ni e rica em Mo, comparados com os valores de referência da liga. Esses resultados confirmam a forte influência do elemento Mo nesta faixa de potencial e pH. Em relação à região externa ao cristal, a composição foi muito semelhante à de referência da liga.

Tabela 4.8- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos **A**: centro do cristal; e **B**: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	21,6	55,8	9,7	12,9
Ponto A (centro cristal)	5,2	7,0	32,0	55,8
Ponto B (externo ao cristal)	21,6	57,1	10,4	10,9

Considerando a importância da região de inversão (proximidades do ponto P_3) para o estudo e entendimento da curva de polarização, além das modificações significativas que ocorreram na superfície do eletrodo de trabalho, evidenciadas pelos resultados apresentados, que mostraram a formação de uma camada composta por um produto de corrosão rico em Mo, formado, provavelmente, predominantemente por molibdato e óxidos de Mo, verificou-se a necessidade da obtenção dos mesmos resultados, porém, para a condição de polarização na qual o eletrodo de trabalho é polarizado somente até o potencial final de 1,130 V (ECS), sem a manutenção nesse potencial por 30 min. Assim, pode-se avaliar e comparar as características do produto de corrosão formado em ambas as condições, com e sem a manutenção dos 30 min. Adicionalmente foi realizada a análise por espectroscopia Raman, na tentativa de identificação dos compostos MoO_4^{2-} e MoO_3 na composição dessa camada. Sendo assim, na sequência serão apresentados os resultados dos ensaios complementares para a polarização até 1,130 V (ECS).

4.7.4. Curva de polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 1,130 V (ECS), juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potências nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.19**. O eletrodo de trabalho foi polarizado até o potencial final (1,130 V (ECS)), sem a manutenção por 30 min nesse potencial.

O comportamento da curva de polarização já foi discutido no item 4.7.1, sendo representativo da curva apresentada na **Figura 4.19**.

Figura 4.19- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 1,130 V (ECS), com o monitoramento do pH ao longo da polarização

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.20**. Comparando com as imagens da **Figura 4.16**, pode-se verificar, que tanto as alterações em relação à mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, como a presença de uma camada densa de tonalidade amarelada em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho foram menos intensas. Isso pode ser facilmente atribuído ao fato da amostra não ter permanecido polarizada por 30 min, no potencial final de ensaio.

Figura 4.20- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização até 1,130 V (ECS).
(a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.7.5. Exames por MEV após polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min

Na **Figura 4.21**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 1,130 V (ECS), correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analisando as imagens correspondentes, principalmente à região central com aumento de 1000x e 5000x, verificou-se a formação de uma camada compacta e aderente à superfície do eletrodo. Considerando esse fato, pode-se afirmar que a camada que se formou após o eletrodo de trabalho ser polarizado até o potencial de 1,130 V (ECS) tem características melhores do que a camada formada após polarização até o mesmo o potencial, porém, com manutenção nesse potencial por 30 min.

Figura 4.21- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização até 1,130 V (ECS).

4.7.6. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min

Na **Tabela 4.9**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa (não ensaiada), fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Comparando os resultados obtidos na região da fresta e central com os resultados obtidos na região externa, também se observaram variações dos elementos Cr, Ni e Mo. Porém, essas variações foram menos significativas do que as variações obtidas no eletrodo de trabalho polarizado até o mesmo potencial (1,130 V (ECS)) e após, mantido nesse potencial, por 30 min. Da mesma forma, na análise do eletrólito foi identificada a presença dos elementos de liga Cr e Ni, porém, significativamente em menor quantidade. O elemento Mo não foi detectado.

Com base nos resultados consolidados das microanálises por EDS/ MEV, foi possível concluir que também houve evidências de corrosão generalizada na superfície do eletrodo de trabalho, além da evidente redução do teor de Cr e Ni e aumento de Mo na região ensaiada.

Tabela 4.9- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 1,13 V (ECS), da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	22,1	59,0	9,1	9,8
Fresta	21,8	58,6	9,3	10,3
Central	19,3	50,2	12,3	18,2
Eletrólito	0,8	1,8	0	97,4

Com o objetivo de caracterizar com mais detalhes a camada formada, foram realizadas análises complementares por MEV/EDS para comparar a composição da superfície da região abaixo da camada formada com a composição do cristal.

A **Figura 4.22** apresenta a imagem da região de centro do eletrodo de trabalho, referenciando os pontos **A** e **B**, correspondentes à região no centro do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal, respectivamente.

Figura 4.22- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto *A*- centro do cristal e Ponto *B*- externo ao cristal.

Na **Tabela 4.10**, são apresentados os resultados por MEV/EDS dos pontos *A* e *B*. Comparando o ponto *A*, com os respectivos valores encontrados na **Tabela 4.8**, referente aos resultados da polarização até 1,130 V (ECS) com manutenção nesse potencial por 30 min, é possível evidenciar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresentou tanto uma redução nos teores de Cr e Ni como um aumento no teor de Mo menos significativos. Em relação à região externa ao cristal, a composição foi muito semelhante à de referência da liga, com exceção do Mo, que manteve um teor elevado. Esse fato pode estar relacionado à característica compacta da camada rica em Mo formada, conforme pode ser verificado na **Figura 4.22**, que dificultou a análise da composição no ponto *B*, externo ao cristal.

Tabela 4.10- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos *A*: centro do cristal; e *B*: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	22,1	59,0	9,1	9,8
Ponto <i>A</i> (centro cristal)	16,7	38,5	15,1	29,8
Ponto <i>B</i> (externo ao cristal)	21,2	51,9	15,0	11,9

Complementarmente aos resultados das microanálises por EDS/MEV, a seguir será apresentada a análise por espectroscopia Raman.

4.7.7. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 1,130 V (ECS)

Considerando o fato que a camada formada, após o eletrodo de trabalho ser polarizado até o potencial de 1,130 V (ECS), apresentou um teor elevado de Mo, em ambas as condições de ensaio, com e sem a manutenção por 30 min no potencial final, definiu-se lançar mão da análise por espectroscopia Raman objetivando a identificação dos compostos MoO_4^{2-} e MoO_3 . Essa análise por espectroscopia Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) foi realizada conforme descrito no item 3.9.

Não foi possível identificar o composto MoO_3 , considerando que o espectro obtido não apresentou uma correlação concludente quando comparada ao padrão, conforme apresentado nas **Figura 4.23** e **Figura 4.24**.

Figura 4.23- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da superfície do cristal (após polarização até 1,130 V (ECS) com 30 min, assim como do padrão de MoO_3 e MoO_4^{2-} .

Figura 4.24- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da superfície do cristal (após polarização até 1,130 V (ECS) sem 30 min, assim como do padrão de MoO_3 e MoO_4^{2-} .

O mesmo resultado foi obtido para o MoO_4^{2-} . Porém, considerando que na literatura é relatada presença desse composto na camada formada em condições de polarização anódica

(LILLARD; JURINSKI; SCULLY, 1994; JAKUPI et al., 2011; ZAGIDULIN et al., 2013), levantou-se como hipótese mais provável, que o processo de rinsagem, realizado após polarização, possa ter retirado o MoO_4^{2-} da superfície do eletrodo de trabalho, não sendo possível detectá-lo pela metodologia proposta.

4.7.8. Discussão dos resultados após polarizações até 1,130 V (ECS)

Em relação à redução significativa do pH, intensificada a partir do ponto P_2 , chegando em torno de 3,0 ao final das polarizações, e em 2,1 ao final do ensaio com a permanência por 30 min, além do aumento da velocidade da reação de decomposição da água com a polarização, pode-se supor que ocorreu a reação (4.9) no sentido da oxidação ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^-$), reação esta, que, também favorece a diminuição do pH. A formação do cromato é facilmente confirmada pela coloração amarelada da solução. Além disso, há a possibilidade da formação do HCrO_4^{-} conforme reação (4.10) ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCrO}_4^-$) já que o pH assume valores menores que 6,45 (ver **Figura 4.6**).

Considerando ainda que o ponto P_3 (1,130 V (ECS)) com pH variando entre 3,0 a 2,1 está no domínio da HCrO_4^- (ver **Figura 4.6**), e como em P_2 (0,750 V (ECS)) com pH em torno de 6,0 não foi detectada a presença de íons de Cr no eletrólito, é possível que o Cr_2O_3 tenha se transformado diretamente para HCrO_4^- , segundo a reação de oxidação:

Outro fato que reforça a ocorrência da oxidação do Cr_2O_3 é a presença, em P_2 de íons Cr no eletrólito, conforme evidenciado na **Tabela 4.7**.

Ambos os íons metálicos Ni e Mo também foram encontrados no eletrólito, provavelmente decorrente da oxidação/dissolução dos óxidos de Ni, por meio das reações (4.30), (4.32), (4.34) e (4.36) e do óxido de Mo, por meio das reações (4.63) e (4.64).

É importante mencionar que a ocorrência das reações de oxidação dos óxidos que compõem a camada passiva foi detectada numa faixa de potencial superior ao previsto termodinamicamente pelos diagramas de Pourbaix. Isso pode ser atribuído a duas hipóteses principais. A primeira seria considerar que as reações ocorrem com velocidades muito baixa (energias de ativações envolvidas nas reações de oxidação muito elevadas) e que as metodologias de coleta e de análise adotadas são ineficientes, e portanto, não capazes de detectar as baixas concentrações dos referidos elementos presentes no eletrólito

(concentrações abaixo do limite de detecção do método analítico adotado). A segunda seria considerar que os valores de potenciais calculados se referem aos óxidos puros, podendo não representar os valores de potenciais desses óxidos assumidos na camada passiva.

Os fatos discutidos estão relacionados à detecção de íons metálicos constituintes da liga (Cr, Ni e Mo) no eletrólito coletado nas vizinhanças do eletrodo de trabalho o que indica claramente a deterioração da camada passiva.

Adicionalmente, as análises por EDS realizadas na superfície do eletrodo, mantido por 30 min, mostraram a presença de uma camada rica em Mo. Esse enriquecimento pode ser atribuído à segregação do Mo, chegando a 32 % em massa no cristal que compõe a camada formada durante a polarização. No mesmo cristal, os teores de Cr e Ni são muito baixos, sugerindo um protagonismo do Mo, nessa faixa de pH e potencial, na proteção do eletrodo de trabalho.

Em relação às análises por EDS realizadas na superfície do eletrodo, sem a manutenção dos 30 min, e tomando como exemplo a região central e como referência a região externa do eletrodo de trabalho, verificou-se que ocorreu o empobrecimento de Cr, de 22,1 % para 19,3 %, e de Ni, de 59 % para 50,2 %. Em relação ao Mo, verificou-se que ocorreu o enriquecimento de 9,1 % para 12,3 %. Em ambos os casos, a intensidade dessas variações (a redução dos teores de Cr e Ni e o aumento no teor do Mo) foram menores, quando comparadas às variações observadas no ensaio de polarização com a manutenção no potencial final por 30 min. Para facilitar esse comparativo, é apresentada a **Tabela 4.11** com os resultados das microanálises da região central do eletrodo de trabalho dos dois ensaios.

Tabela 4.11- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 0 min e 30 min, da região externa (referência) e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência 30 min)	21,6	55,8	9,7	12,9
Central (30 min)	19,4	48,4	14,0	18,2
Externa (referência 0 min)	22,1	59,0	9,1	9,8
Central (0 min)	19,3	50,2	12,3	18,2
Eletrólito (30 min)	2,0	9,5	0,9	87,6
Eletrólito (0 min)	0,8	1,8	0	97,4

É importante observar que a ocorrência da formação de uma camada rica em Mo, persistiu em ambos os ensaios, porém, pode-se verificar pela **Tabela 4.11** que as alterações

mais significativas foram o aumento da quantidade de íons Cr e Ni no eletrólito e o aumento do teor de Mo na camada. Isso sugere que durante a manutenção da polarização, as reações de oxidação/dissolução da camada passiva original continuaram juntamente com a formação de uma nova camada rica em Mo. Essa continuidade deve ter causado o espessamento da nova camada. Esse espessamento deve ter sido responsável pela diminuição da aderência da camada rica em Mo. Sabe-se que quanto mais fina a camada, mais ela tende a acompanhar o substrato sobre o qual se forma. Com o espessamento, as diferenças nas propriedades físico-mecânica entre o substrato e a camada tornam-se mais evidentes.

Além disso, considerando o modelo de estrutura de camada “*bilayer*” proposta pelos autores Zhanga, Zagidulina e Shoesmitha (2013), composta internamente por óxido Cr_2O_3 e NiO , pode-se sugerir que a permanência do eletrodo de trabalho por 30 min, dentro da região de dissolução/oxidação dos óxidos de Cr e Ni, conforme discutido inicialmente nesse item e facilmente observado pelas **Figura 4.5** e **Figura 4.6**, respectivamente, favoreceram o desprendimento da camada formada externamente rica em Mo. Esse fato pode ser confirmado também pela **Tabela 4.11** quando se compara o aumento dos teores de Cr e Ni nas análises do eletrólito, entre as polarizações até o potencial de 1,130 V (ECS) sem e com a manutenção dos 30 min, nesse potencial. Para Cr o aumento foi de 0,8 % para 2 % e para o Ni de 1,8 % para 9,5 %.

Finalmente cabe observar na curva de polarização, que após o ponto P_2 há uma inflexão que causa uma ligeira diminuição da corrente. Esse trecho da curva está evidenciado na **Figura 4.25**, que mostra que para um mesmo potencial, a corrente i_1 , referente à trajetória real da curva (linha contínua vermelha) é menor que a corrente i_2 , referente à trajetória projetada (linha tracejada azul). Isso pode indicar que a formação da camada sobre a liga se inicia nesse ponto e promove uma discreta proteção. De fato, segundo a literatura compostos de Mo oferecem proteção, fato citado por Clayton e Lu (1986), que consideram que o Mo está presente na camada passiva como ânion molibdato, MoO_4^{2-} , formado no estado sólido (gel), na região externa da camada passiva. A presença desse gel torna a superfície cátion seletiva, evitando a incorporação de ânions agressivos como Cl^- ou OH^- . Reforçando essa hipótese, cita-se o trabalho de Wanklyn (1980) que propõe que o íon Mo^{+6} atua na inibição da corrosão localizada, seja modificando o potencial de corrosão por pite ou em fresta, seja dificultando a incorporação dos íons Cl^- na camada passiva. Além disso, segundo os autores Badawy e Al-Kharafi (1998), a camada passiva formada sobre o Mo é relativamente mais estável em soluções ácidas (condição essa representativa da **região III** em análise) e atua no retardamento da corrosão localizada nos locais de dissolução preferencial da camada passiva,

que são potenciais pontos de iniciação de pites (NEWMAN, 1985; LILLARD; JURINSKI; SCULLY, 1994).

Figura 4.25- Detalhe da curva de polarização até o potencial de 1,130 V (ECS), realçando o trecho entre os pontos P_2 e P_3 e as correntes $i_1 < i_2$.

Finalmente, os resultados discutidos indicam a formação de uma camada rica em Mo sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Como hipótese, sugere-se que essa camada seja composta inicialmente por MoO_4^{2-} , formado no estado sólido (gel). Já, no final da **região III**, inicia-se a formação do óxido MoO_3 , considerando que nesse trecho há uma forte acidificação do eletrólito e, segundo o diagrama Pourbaix, para potenciais elevados, a acidificação desencadeia a reação (4.64), $\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HMoO}_4^{2-}$, seguida da reação (4.65), $\text{HMoO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ambos os compostos não puderam ser confirmados pela espectroscopia Raman, conforme discutido no item anterior.

4.8. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,850 V (ECS)

4.8.1. Curva de polarização reversa até 0,850 V (ECS)

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625, até o potencial de 0,850 V (ECS), após a inversão de polarização, juntamente com os valores de pH, medidos a

diferentes potencias nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.26**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (0,850 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange o ponto P_3 e a **região IV**, com potencial final correspondente ao ponto P_4 , apresentados no item 4.2.1.

Figura 4.26- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni Inconel 625, em solução des aerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,850 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.

É possível observar a ocorrência de uma histerese do tipo positiva, conforme conceito apresentado na revisão (**Figura 2.15**), após a inversão da polarização (ponto P_3). Não é possível inferir somente pela curva de polarização as causas desse comportamento.

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.27**. Pode-se verificar na **Figura 4.27a** que persiste a mudança da coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, este fato indicando, conforme já discutido, a formação ânion cromato CrO_4^{2-} , em solução. Pelas **Figura 4.27b** e **Figura 4.27c**, observa-se novamente a formação de uma camada de tonalidade amarelada em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho, porém com volume aparente de material depositado menor e de melhor aderência que a camada observada após polarização até 1,130 V (ECS).

Figura 4.27- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.8.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS)

Na **Figura 4.28**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 0,850 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analizando as imagens correspondentes à região da fresta e central e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente a formação de uma camada adicional na superfície do eletrodo de trabalho. Essa camada torna-se mais evidente analisando o aumento 5000x.

Diferentemente da camada formada no ensaio de polarização até 1,130 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, a camada formada após polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da manutenção por 30 min nesse potencial, estava aderente à superfície do eletrodo.

Figura 4.28- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.

Com base nos resultados consolidados das análises por MEV, foi possível concluir, que houve novamente a formação de uma camada, porém essa camada apresentou melhor aderência na superfície do eletrodo de trabalho e possuía um aspecto compacto, revestindo toda a região central ensaiada.

4.8.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS)

Na **Tabela 4.12**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa (não ensaiada), fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da

análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Comparando os resultados obtidos na região da fresta e central com os resultados obtidos na região externa, novamente se observaram variações significativas dos elementos Cr, Ni e Mo. Na análise do eletrólito, foi identificada a presença de elementos da liga Cr e Ni. O elemento Mo não foi detectado.

Tabela 4.12- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	21,9	56,8	9,5	11,8
Fresta	17,6	39,9	15,2	27,3
Central	9,3	19,7	25,6	45,4
Eletrólito	0,3	1,1	0	98,6

Comparando o teor de Mo da região central de 25,6 % com o teor encontrado na mesma região após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, que foi de 14 %, pode-se sugerir um enriquecimento significativo desse elemento. Porém, o fato da camada formada na polarização até 1,130 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, ter se soltado da superfície do eletrodo, provavelmente teve interferência nos valores encontrados. Esse fato pode ser confirmado com a análise do cristal que será apresentada a seguir.

A **Figura 4.29** apresenta a imagem da região de centro do eletrodo de trabalho, referenciando os pontos **A** e **B**, correspondentes à região no centro do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal, respectivamente.

Figura 4.29- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto *A*- centro do cristal e Ponto *B*- externo ao cristal.

Na **Tabela 4.13**, são apresentados os resultados por MEV/EDS do ponto *A* e *B*. É possível verificar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição pobre em Cr e Ni e rica em Mo, teor de 32,6 %. Comparados com os valores de referência da liga, esses resultados corroboram com a hipótese da forte influência do elemento Mo nesta faixa de potencial e pH.

Em comparação com o teor de Mo do cristal formado após polarização até 1,130 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, que foi de 32 %, pode-se verificar que as camadas são semelhantes em relação ao teor de Mo.

Tabela 4.13- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente ao ponto *A*: centro do cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	21,9	56,8	9,5	11,8
Ponto <i>A</i> (centro cristal)	3,0	2,9	32,6	61,5
Ponto <i>B</i> (externo ao cristal)	22,6	61,6	10,0	5,8

Complementarmente aos resultados das microanálises por EDS/MEV, a seguir será apresentada a análise por espectroscopia Raman.

4.8.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 0,850 V (ECS)

Considerando o fato que a camada formada após o eletrodo de trabalho ser polarizado até o potencial de 0,850 V (ECS) apresentou um teor elevado de Mo, definiu-se lançar mão da análise por espectroscopia Raman objetivando a identificação dos compostos MoO_4^{2-} e MoO_3 . Essa análise por espectroscopia Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) foi realizada conforme descrito no item 3.9.

Na **Figura 4.30a**, é apresentada a micrografia da superfície do eletrodo de trabalho na qual está ilustrado a morfologia da superfície analisada. Na **Figura 4.30b**, são apresentados o espectro Raman da superfície do cristal formado sobre o eletrodo de trabalho e o espectro padrão do MoO_3 .

Como mostrado na **Figura 4.30b**, as bandas devido a ligação MoO , OMo_2 e OMo_3 , aparecem em 995 cm^{-1} , 820 cm^{-1} e 670 cm^{-1} , respectivamente, sendo a mais intensa em 820 cm^{-1} , todas com modo de vibração ao longo do eixo da ligação, caracterizando o composto MoO_3 . (JAKUPI et al., 2011; CHAE et al., 2003).

Figura 4.30- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da superfície do cristal (após polarização reversa até 0,850 V (ECS) e do padrão de MoO_3 .

Considerando a importância de aprofundar a análise dos fatores causais para a ocorrência da histerese positiva, na sequência serão apresentados os resultados de ensaios complementares para a polarização até 0,850 V (ECS), utilizando polarizações múltiplas sobre o mesmo eletrodo de trabalho.

4.8.5. Curvas de polarização reversa até 0,850 V (ECS) e completa com troca da solução

Com o objetivo de verificar especificamente o comportamento eletroquímico da camada formada sobre a superfície do eletrodo de trabalho logo após reversão (ponto P_4), foram feitas duas polarizações no mesmo eletrodo de trabalho, realizando a troca da solução após o término da primeira polarização, antes de iniciar a segunda polarização. Na primeira polarização, cujo objetivo era a formação da camada a ser avaliada logo após o potencial de reversão, foi realizada a polarização até o potencial de 0,850 V (ECS), correspondente ao ponto P_4 . Diferentemente do ensaio proposto e realizado no item 4.8, no presente ensaio, após atingir o potencial final (0,850 V (ECS)), o eletrodo de trabalho não permaneceu nesse potencial por 30 min. Essa diferença teve como motivação a preservação das características originais da camada formada até o referido potencial. Após o término da primeira polarização, foi realizada a troca da solução do ensaio de forma a restaurar ao máximo a condição inicial do eletrólito e maximizar a influência da camada formada, durante a segunda polarização.

No segundo ensaio, foi realizada uma polarização completa, seguindo os mesmos parâmetros de ensaios que foram utilizados no item 4.2, realizando previamente a desaeração do eletrólito, seguida da medição do *PCA*.

Na **Figura 4.31**, estão apresentadas as curvas de polarização obtidas com a liga de Ni Inconel 625, submetendo o mesmo eletrodo de trabalho a duas polarizações, realizando a troca da solução. A curva obtida na primeira polarização até o potencial de 0,850 V (ECS), após a inversão de polarização, está representada em linha pontilhada vermelha na **Figura 4.31**. A curva completa obtida na segunda polarização, após a troca da solução, está representada em linha continua azul na **Figura 4.31**. Para ambas as polarizações foram obtidos os valores de pH, medidos a diferentes potencias nas vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Figura 4.31- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, primeiramente até o potencial de 0,850 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa, ambas com o monitoramento do pH ao longo da polarização.

Comparando o *PCAs*, verificou-se que o *PCA* medido na segunda polarização, aproximadamente 0,420 V (ECS), foi significativamente maior do que o *PCA* medido na primeira polarização, aproximadamente - 0,250 V (ECS). Isto mostra claramente que a primeira polarização enobreceu a liga o que indica que a camada rica em Mo formada, conferiu uma proteção à liga superior do que a camada rica em Cr.

Em relação à ocorrência da reação de decomposição da água, já discutida no item 4.6, considerando o pH de 7,4 obtido no início da segunda polarização, o valor calculado do potencial de equilíbrio da reação de decomposição da água (em condição desaerada) por meio da eq. (4.2) é de 0,514 V (ECS). Em ambas as curvas, nas proximidades do ponto P_1 , referenciado na curva da primeira polarização, na faixa de potenciais entre 0,514 V (ECS) e 0,550 V (ECS), foi possível constatar novamente a ocorrência da reação de decomposição da água, seja pela redução no pH nas proximidades do eletrodo de trabalho, seja pelo início de formação de bolhas da superfície do eletrodo de trabalho.

Outro resultado importante foi o fato das curvas se encontrarem exatamente sobre o ponto P_2 , no qual foi atribuído anteriormente o início da ocorrência da oxidação/dissolução generalizada da camada passiva com formação de um produto de corrosão rico em Mo e

pobre em Cr e Ni. Esse fato é um indicativo claro que o comportamento da superfície ensaiada do eletrodo de trabalho frente à curva de polarização, a partir do potencial de 0,750 V (ECS) assume uma assinatura característica e independente da camada formada durante a primeira polarização.

Na **Figura 4.32**, são apresentadas as imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após o segundo ensaio de polarização. Pode-se verificar a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, assim como a formação de uma camada com aspecto denso e de tonalidade amarelada em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho.

Figura 4.32- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho submetido a duas polarizações, sendo a primeira até o potencial de 0,850 V (ECS), após inversão da polarização, seguida troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.8.6. Exames por MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS) e completa com troca da solução

Na **Figura 4.33**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, submetido a duas polarizações com troca da solução, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analisando as imagens correspondentes a região da fresta e central e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente a formação de uma camada adicional na superfície do eletrodo de trabalho. Essa camada torna-se mais evidente analisando o aumento 5000x.

Figura 4.33- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaia), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da troca da solução e após, uma segunda polarização completa.

4.8.7. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,850 V (ECS) e completa com troca da solução

Na **Tabela 4.14**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa (não ensaiada), fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Comparando os resultados obtidos na região da fresta e central com os resultados obtidos na região externa, observaram-se variações significativas dos elementos Cr, Ni e Mo. Na análise do eletrólito, foi identificada a presença dos elementos de liga Cr, Ni e Mo.

Com base nos resultados consolidados das microanálises por EDS/ MEV, foi possível concluir que houve evidências de corrosão generalizada na superfície do eletrodo de trabalho, além da evidente redução do teor de Cr e Ni e aumento significativo de Mo, em ambas as regiões ensaiadas. Vale ressaltar, o empobrecimento acentuado de Cr e o enriquecimento também acentuado de Mo na região central da área ensaiada do eletrodo de trabalho.

Tabela 4.14- Resultado da microanálise por EDS/MEV, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse. Nesse ensaio o eletrodo de trabalho foi submetido a duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,850 V (ECS), seguida da troca da solução e na sequência, uma segunda polarização completa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	19,8	64,0	9,1	7,1
Fresta	13,8	36,0	20,0	30,2
Central	7,0	16,5	30,7	45,8
Eletrólito	1,8	8,1	0,6	89,5

Com o objetivo de caracterizar com mais detalhes a camada formada, foram realizadas análises complementares por MEV/EDS para comparar a composição da superfície da região abaixo da camada formada com a composição do cristal.

A **Figura 4.34** apresenta a imagem da região de centro do eletrodo de trabalho, referenciando os pontos **A** e **B**, correspondentes à região no centro do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal, respectivamente.

Figura 4.34- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto *A*- centro do cristal e Ponto *B*- externo ao cristal.

Na **Tabela 4.15**, são apresentados os resultados por MEV/EDS dos pontos *A* e *B*. De acordo com as composições apresentadas, é possível evidenciar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição pobre em Cr e Ni e rica em Mo, comparados com os valores de referência da liga. Em relação à região externa ao cristal, a composição foi muito semelhante à de referência da liga.

Tabela 4.15- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos *A*: centro do cristal; e *B*: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	19,8	64,0	9,1	7,1
<i>Ponto A</i> (centro cristal)	3,2	2,3	34,0	60,5
<i>Ponto B</i> (externo ao cristal)	20,2	63,5	9,9	6,4

4.8.8. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,850 V (ECS)

Em complemento às discussões realizadas nos itens anteriores, nesse item, a ocorrência da histerese positiva, após a inversão da polarização, será priorizada.

Conforme abordado na revisão bibliográfica, são três as principais teorias propostas que podem auxiliar na interpretação da histerese positiva.

A primeira está relacionada à repassivação da superfície da liga por meio da formação de óxidos adicionais na superfície da liga. Essa hipótese foi citada pelos autores Attarzadeh, Abedi e Neshaty (2012) que também evidenciaram o fato da densidade de corrente diminuir após inversão da polarização em relação ao mesmo potencial aplicado durante a polarização direta para a liga Inconel 625. Esse comportamento foi relacionado pelos autores à repassivação da liga, porém eles não fizeram nenhuma referência sobre quais são as características da camada passiva formada nessas condições e se houve a formação de novos óxidos.

Os autores Lloyd et al. (2004) citam que a camada passiva superficial formada sobre o Inconel 625, no potencial de 700 mV (Ag/AgCl) e pH ácido, é 100 % formada por MoO_3 , fato coerente com o diagrama de Pourbaix do Mo (**Figura 4.8**) e com os resultados das análises por EDS/MEV que apresentaram um aumento de Mo de 9,5 % (valor de referência da **Tabela 4.12**) para 32,6 % na camada formada após a reversão (**Tabela 4.13**). Cita-se que, no presente estudo, por meio de análise por espectroscopia Raman apresentadas no item 4.8.4, é possível afirmar que a camada rica em Mo possui em sua composição o MoO_3 , e que essa camada se formou sobre a superfície da liga e que a mesma tem influência direta sobre a histerese positiva.

Outro fato evidenciado no presente estudo foi à melhoria significativa da aderência da película formada na superfície da liga após reversão, indicando a formação de óxidos relativamente mais estáveis. Esse fato também pode ser relacionado à literatura com a formação de óxidos de Mo, considerando que, segundo os autores Halada, Kim e Clayton (1996), o MoO_3 é preferencialmente formado na região transpassiva e segundo os autores Badawy e Al-Kharafi (1998) a estabilidade do filme formado aumenta com a diminuição do pH, ambas as condições representativas do trecho discutido.

A segunda teoria está relacionada à modificação local do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo de trabalho. Considerando a faixa de potencial entre 1,130 V (ECS) e 0,850 V (ECS) e a de pH entre 2 e 3 no trecho da curva delimitado entre o final da **região III** e início da **região IV** (região de inversão de polarização), os íons Cr e Mo presentes no eletrólito

coletado provavelmente são cromatos e molibdatos (diagramas de Pourbaix, **Figura 4.6** e **Figura 4.8**). Esses ânions atuam como inibidores de corrosão, inclusive de corrosão localizada na presença de cloretos, desde que presentes em proporções adequadas (ILEVBARE, BURSTEIN; 2002), fato que pode também estar contribuindo para o melhor desempenho da passividade da liga para esses níveis de potencial.

A terceira teoria está relacionada à modificação da superfície do eletrodo de trabalho. Segunda a literatura (HAYNES et al., 2006), ocorre a oxidação/dissolução preferencial de elementos como Cr e Ni, promovendo a segregação e o enriquecimento de Mo na superfície da liga. A teoria de oxidação/dissolução preferencial de um elemento de liga modifica a estrutura do óxido presente inicialmente na superfície do eletrodo de trabalho, de forma que o Mo passa a ocupar sítios mais suscetíveis à nucleação de pites como defeitos ou imperfeições na superfície da liga, promovendo a repassivação desses sítios pela suposta formação localizada do óxido MoO_2 por meio da reação (2.14) de redução do molibdato para o óxido MoO_2 ($\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Porém, considerando o diagrama de Pourbaix da **Figura 4.8**, termodinamicamente, é improvável a formação de MoO_2 na região de interesse (inversão da polarização). Apenas para potenciais mais baixos seria possível essa reação.

Em relação à ocorrência da segregação do Mo, segundo os autores Lloyd et al. (2004), a proporção Cr/Mo da região externa para a região interna da camada passiva aumenta à medida que os potenciais aplicados aumentam, ou seja, na região mais externa ocorre o empobrecimento de Cr e enriquecimento de Mo e, nas regiões mais internas da camada passiva, essa tendência vai se invertendo gradativamente.

Utilizando os dados obtidos na análise por ESD/MEV de toda a região central (MEV/EDS, **Tabela 4.12**) do eletrodo de trabalho, a proporção de Cr/Mo foi de 0,4. Já na análise pontual realizada sobre o cristal (ponto A da **Figura 4.29**, **Tabela 4.13**), a proporção Cr/Mo foi de 0,1. Mesmo de forma qualitativa, é possível inferir a coerência com a proposta dos autores Lloyd et al. (2004), em relação a variação da proporção Cr/Mo através da camada passiva.

Finalmente, analisando as curvas de polarização múltiplas, é possível afirmar que, após polarização reversa até 0,850 V (ECS), a superfície do eletrodo de trabalho apresentou um valor de *P_{CA}* superior (mais nobre) em relação ao valor original encontrado no eletrodo de trabalho não polarizado. Esse fato, confirma que a camada formada na superfície do eletrodo de trabalho rica em MoO_3 possui características protetoras e que provavelmente é a principal responsável pela ocorrência da histerese positiva.

4.9. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,600 V (ECS)

4.9.1. Curva de polarização reversa até 0,600 V (ECS)

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 0,600 V (ECS), após a inversão de polarização, juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potenciais nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.35**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (0,600 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange a **região V e VI**, com potencial final correspondente ao ponto P_6 , apresentadas no item 4.2.1.

Figura 4.35- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,600 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.

Analisando a variação do pH, observa-se que na **região V**, o pH varia de 2,8 (ponto P_4) até 2,5 (ponto P_5). Nesse trecho da curva, durante a polarização reversa, é possível calcular novamente o potencial de equilíbrio da reação de decomposição da água por meio da

eq. (4.2). Para pH 2,7 e pressão parcial de oxigênio igual a 10^{-6} atm²⁹, o valor calculado é de 0,830 V (ECS). Nesse potencial, termodinamicamente, inicia-se a reação (4.1), no sentido da redução do oxigênio, porém evidencia-se que ainda continua ocorrer a diminuição do pH, muito provavelmente isso se deve a posição do eletrodo de pH que está posicionado poucos milímetros acima da superfície do eletrodo de trabalho e, a alcalinização iniciada na superfície do eletrodo de trabalho pode ainda não estar sendo captada pelo eletrodo de pH.

O ponto P_5 indica transição da corrente anódica para catódica. Nesse ponto, a somatória de todas as densidades de correntes catódicas se igualou à somatória de todas as densidades de correntes anódicas (SILVERMAN, 2008). Em outras palavras esse seria o potencial de corrosão da liga coberta com a camada rica em Mo.

Após o ponto de reversão, o pH começa a aumentar discretamente, isso pode ser atribuído à detecção da alcalinização decorrente da redução do oxigênio pelo eletrodo de pH. Essa tendência de aumento do pH pode estar associada também às reações (4.11), relativa à redução $\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ e (4.65) relativa a reação $\text{HMoO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ambas com consumo de H^+ .

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.36**. Pode-se verificar na **Figura 4.36a**, que ainda persiste a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, com intensidade menor que a solução final encontrada após a polarização reversa até 0,850 V (ECS). Isso pode ser atribuído à transformação dos cromatos para os íons Cr^{3+} .

Nas **Figura 4.36b** e na **Figura 4.36c**, observa-se novamente a formação de uma camada de tonalidade amarelada em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho com uma consistência levemente mais densa quando comparada com a camada formada após polarização até 0,850 V (ECS).

²⁹ Apesar de se ter a reação de decomposição da água, as medidas do teor de oxigênio apresentadas em 4.2.4 acusaram teores baixos desse gás. Muito provavelmente a manutenção do difusor de injeção de N₂ acima da solução, manteve baixo o teor de oxigênio.

Figura 4.36- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,600 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.9.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,600 V (ECS)

Na **Figura 4.37**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 0,600 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analisando as imagens correspondentes à região da fresta e central e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente que ainda persiste a camada formada na superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 4.37- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,600 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.

4.9.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,600 V (ECS)

Na **Tabela 4.16**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Os resultados obtidos na região da fresta e central foram semelhantes aos encontrados na polarização reversa até 0,850 V (ECS), com o empobrecimento de Cr e Ni e

enriquecimento de Mo, comparados aos valores de referência. Na análise do eletrólito, foi identificada maior quantidade de elementos da liga Cr e Ni, em relação aos resultados apresentados após polarização reversa até 0,850 V (ECS), para o Cr 0,3 % para 2,7 % e para o Ni de 1,1 % para 9,4 %.

Muito provavelmente, além da transformação dos cromatos para Cr^{3+} , citada anteriormente, deve ter ocorrido também a oxidação do Cr da liga para Cr^{2+} e para Cr^{3+} conforme previsão termodinâmica da **Figura 4.6**. Da mesma forma, o aumento do teor de Ni no eletrólito também deve ser consequência da oxidação do Ni da liga para Ni^{2+} , conforme também previsão termodinâmica da **Figura 4.7**.

Tabela 4.16- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,600 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta, central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	21,4	55,8	9,8	13,0
Fresta	14,1	27,5	19,4	39,0
Central	10,6	23,7	24,6	41,2
Eletrólito	2,7	9,4	0	87,9

A **Figura 4.38** apresenta a imagem da região de centro do eletrodo de trabalho, referenciando os pontos **A** e **B**, correspondentes à região no centro do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal, respectivamente.

Figura 4.38- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto **A**- centro do cristal e Ponto **B**- externo ao cristal.

Pela **Tabela 4.17**, é possível verificar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição pobre em Cr e Ni, e rica em Mo, comparados com os valores de referência da liga. Importante notar que os valores de Cr e Ni, apesar de baixos, se mantiveram estáveis em relação aos valores encontrados após polarização reversa até 0,850 V (ECS). Em relação à região externa ao cristal, a composição foi muito semelhante à de referência da liga.

Tabela 4.17- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente ao ponto A: centro do cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	21,4	55,8	9,8	13,0
Ponto A (centro cristal)	3,6	3,3	33,0	60,1
Ponto B (externo ao cristal)	22,1	59,2	10,6	8,1

Complementarmente aos resultados das microanálises por EDS/MEV, a seguir será apresentada a análise por espectroscopia Raman.

4.9.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 0,600 V (ECS)

Considerando o fato que a camada formada, após o eletrodo de trabalho ser polarizado até o potencial de 0,600 V (ECS), apresentou um teor elevado de Mo, definiu-se lançar mão da análise por espectroscopia Raman objetivando a identificação dos compostos MoO_4^{2-} e MoO_3 . Essa análise por espectroscopia Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) foi realizada conforme descrito no item 3.9.

Na **Figura 4.39a**, é apresentada a micrografia da superfície do eletrodo de trabalho na qual está ilustrada a morfologia da superfície analisada. Na **Figura 4.39b**, são apresentados o espectro Raman da superfície do cristal formado sobre o eletrodo de trabalho e o espectro padrão do MoO_3 .

Como mostrado na **Figura 4.39b**, as bandas devido as ligações MoO , OMo_2 e OMo_3 , aparecem em 997 cm^{-1} , 822 cm^{-1} e 666 cm^{-1} , respectivamente, sendo a mais intensa em 822 cm^{-1} , todas com modo de vibração ao longo do eixo da ligação, caracterizando o composto MoO_3 (JAKUPI et al., 2011; CHAE et al., 2003).

Figura 4.39- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do cristal e do padrão de MoO_3 .

Como forma de maximizar as informações na região de transição da corrente anódica para catódica, a seguir serão apresentados os resultados de ensaios complementares para a polarização até 0,600 V (ECS), utilizando polarizações múltiplas sobre o mesmo eletrodo de trabalho.

4.9.5. Curvas de polarização reversa até 0,720 V (ECS) e completa sem troca da solução

Com o objetivo de verificar o comportamento eletroquímico da camada formada sobre a superfície do eletrodo de trabalho no potencial de transição da corrente anódica para catódica (ponto P_5), foram realizadas duas polarizações no mesmo eletrodo de trabalho sem realizar a troca da solução. Na primeira polarização, cujo objetivo era a formação da camada a ser avaliada na transição da corrente anódica para catódica após o potencial de reversão, foi realizada a polarização até o potencial de 0,720 V (ECS), após a inversão de polarização. Diferentemente do ensaio proposto e realizado no item 4.8, no presente ensaio, após atingir o potencial final (0,720 V (ECS)), o eletrodo de trabalho não permaneceu nesse potencial por 30 min. Essa diferença teve como motivação a preservação das características originais da camada formada até o referido potencial.

No segundo ensaio, foi realizada uma polarização completa, seguindo os mesmos parâmetros de ensaios que foram utilizados no item 4.2, porém sem a realização das etapas de desaeração do eletrólito e medição do PCA . Para a segunda polarização, o potencial inicial utilizado foi o mesmo potencial final obtido ao final da primeira polarização, ou seja, 0,720 V (ECS).

Na **Figura 4.40**, estão apresentadas as curvas de polarização obtidas com a liga de Ni Inconel 625, submetendo o mesmo eletrodo de trabalho a duas polarizações, sem realização da troca da solução. A curva obtida na primeira polarização até o potencial de 0,720 V (ECS), após a inversão de polarização, está representada em linha pontilhada vermelha na **Figura 4.40**. A curva completa obtida na segunda polarização está representada em linha continua azul na **Figura 4.40**. Para ambas as polarizações foram obtidos os valores de pH, medidos a diferentes potencias nas vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Figura 4.40- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução des aerada de NaCl 3,56 %, primeiramente até o potencial de 0,720 V (ECS), após inversão da polarização, sem troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa, ambas com o monitoramento do pH ao longo da polarização.

Analizando a curva referente à segunda polarização, iniciada no potencial de transição da corrente anódica para catódica (0,720 V (ECS)), observou-se uma discreta perturbação no início da polarização, provavelmente decorrente do próprio transiente do sistema entre o final da primeira polarização e início da segunda polarização.

Logo após a referida perturbação, a curva referente à segunda polarização imediatamente se sobrepôs sobre a curva após reversão referente à primeira polarização, e permaneceu com esse comportamento até atingir novamente o potencial de 0,720 V (ECS). Na sequência, após transição da corrente anódica para catódica, a trajetória da curva manteve

o mesmo comportamento apresentado na curva de polarização completa, discutida no item 4.2.1.

Na **Figura 4.41**, são apresentadas as imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após o segundo ensaio de polarização. Pode-se verificar a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, assim como a formação de uma camada com aspecto denso e de tonalidade amarelada em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho.

Figura 4.41- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho submetido a duas polarizações, sendo a primeira até o potencial de 0,720 V (ECS), após inversão da polarização, sem troca da solução do ensaio, e após realização da segunda polarização completa. (a) Célula de ensaio logo após o término da polarização e antes da desmontagem; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.9.6. Exames por MEV após polarização reversa até 0,720 V (ECS) e completa sem troca da solução

Na **Figura 4.42**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, submetido a duas polarizações com troca da solução, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analisando as imagens correspondentes à região da fresta e central e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente a formação de uma camada adicional na superfície do eletrodo de trabalho. Essa camada torna-se mais evidente analisando o aumento 5000x.

Figura 4.42- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaia), da fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,720 V (ECS), seguida da troca da solução e após, uma segunda polarização completa.

4.9.7. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,720 V (ECS) e completa sem troca da solução

Na **Tabela 4.18**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa (não ensaiada), fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.18**.

Comparando os resultados obtidos na região da fresta e central com os resultados obtidos na região externa, observaram-se variações dos elementos Cr, Ni e Mo. Na análise do eletrólito, foi identificada a presença dos elementos de liga Cr, Ni. Não foi identificada a presença do Mo.

Tabela 4.18- Resultado da microanálise por EDS/MEV, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse. Nesse ensaio o eletrodo de trabalho foi submetido a duas polarizações, sendo a primeira uma polarização reversa até 0,720 V (ECS), seguida de uma segunda polarização completa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	22,1	59,2	9,4	9,3
Fresta	20,0	50,4	15,0	14,6
Central	16,6	38,7	20,8	23,9
Eletrólito	1,6	6,7	0	91,7

Com o objetivo de caracterizar com mais detalhes a camada formada, foram realizadas análises complementares por MEV/EDS para comparar a composição da superfície da região abaixo da camada formada com a composição do cristal.

A **Figura 4.43** apresenta a imagem da região de centro do eletrodo de trabalho, referenciando os pontos **A** e **B**, correspondentes à região no centro do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal, respectivamente.

Figura 4.43- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto **A**- centro do cristal e Ponto **B**- externo ao cristal.

Na **Tabela 4.19**, são apresentados os resultados por MEV/EDS dos pontos **A** e **B**. De acordo com as composições apresentadas, é possível evidenciar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição pobre em Cr e Ni e rica em Mo, comparados com os valores de referência da liga. Em relação à região externa ao cristal, a composição foi muito semelhante à de referência da liga, com exceção do Mo que, considerando o valor de referência de 9,4 %, teve um leve aumento para 11,3 %.

Tabela 4.19- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos **A**: centro do cristal; e **B**: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	22,1	59,2	9,4	9,3
Ponto A (centro cristal)	14,4	28,5	37,0	20,1
Ponto B (externo ao cristal)	22,8	57,9	11,3	8,0

4.9.8. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,600 V (ECS)

O potencial no qual ocorre a mudança da corrente anódica para catódica, durante a varredura reversa, segundo Silverman (2008), é denominado como potencial de transição anódico/catódico. Segundo o autor, a diferença entre esse potencial e o potencial de corrosão pode proporcionar informações adicionais em relação à persistência da passividade.

Comparando o potencial de transição anódico/catódico de 0,750 V (ECS), com o potencial de circuito aberto (**PCA**) de -0,250 V (ECS) inicial, verifica-se que o potencial de transição é mais nobre que o **PCA**. Segundo o autor Silverman (2008), para este formato de curva o filme passivo formado no **PCA** não é tão efetivo. Porém, ao final do ensaio, como não foi observada corrosão preferencial na fresta proposital do eletrodo de trabalho, pode-se sugerir que as mudanças que ocorrem na camada passiva ao longo da polarização anódica, proporcionam a proteção necessária para que não ocorra a quebra da camada passiva. Essa interpretação está aderente com os resultados obtidos, nos quais durante a evolução das análises das polarizações parciais, demonstraram inicialmente uma extensa região de passivação (espessamento da camada passiva), seguida de transformações tanto no eletrólito como na superfície do eletrodo de trabalho que, com base na literatura, beneficiaram a manutenção da passividade da liga.

Outro fato que confirma a característica protetora da camada formada sobre a superfície do eletrodo de trabalho é a presença do MoO_3 em sua composição, confirmada pela espectroscopia Raman discutida no item 4.9.4.

Finalmente, verifica-se enfim que as trajetórias das curvas de polarização, referentes a uma primeira polarização reversa até 0,720 V (ECS), seguida de uma segunda polarização completa, foram praticamente coincidentes, isso indica que a camada protetora rica em MoO_3 não sofreu alterações na segunda polarização e conservou as características protetoras. Sendo assim, verifica-se que as transformações que ocorrerão tanto na superfície do eletrodo de trabalho como no eletrólito até o potencial de transição anódico/catódico (0,720 V (ECS)), não alteram o comportamento da curva de polarização.

Assim, pode-se supor que as transformações que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho ao longo da **região V** não são significativas, prevalecendo a ocorrência das reações de equilíbrio da água.

4.10. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,400 V (ECS)

4.10.1. Curva de polarização reversa até 0,400 V (ECS)

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 0,400 V (ECS), após a inversão de polarização, juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potenciais nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.44**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (0,400 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange a **região VII**, com potencial final correspondente ao ponto P_7 , apresentadas no item 4.2.1.

Figura 4.44- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,400 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.

Analisando a variação do pH, observa-se que na **região VII**, o pH varia de 2,3 (ponto P_6) até 2,4 (ponto P_7), chegando ao final em 2,9, após 30 min. Esse aumento do pH, reforça a provável ocorrência da reação (4.1), no sentido da redução do oxigênio, além das reações do HCrO_4^- para Cr^{3+} e da reação HMoO_4^- para MoO_3 , conforme as respectivas reações (4.11) e (4.65), ambas com consumo de H^+ .

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.45**. Pode-se verificar na **Figura 4.45a** que ainda persiste a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade amarelada, com intensidade menor que a solução final encontrada após a polarização reversa até 0,600 V (ECS). Isso pode ser atribuído a transformação dos cromatos para o íons Cr^{3+} .

Na **Figura 4.45b** e na **Figura 4.45c**, observa-se novamente a formação de uma camada de tonalidade amarelada em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho com uma consistência levemente mais densa quando comparada com a camada formada após polarização até 0,600 V (ECS).

Figura 4.45- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.10.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,400 V (ECS)

Na **Figura 4.46**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 0,400 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analisando as imagens correspondentes à região da fresta e central e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente que ainda persiste a camada formada na superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 4.46- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min.

4.10.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,400 V (ECS)

Na **Tabela 4.20**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Os resultados obtidos na região da fresta foram semelhantes aos encontrados na polarização reversa até 0,600 V (ECS), com o empobrecimento de Cr e Ni e enriquecimento

de Mo, comparados aos valores de referência. Os resultados obtidos na região central mostraram um aumento no teor de Cr, em relação aos valores encontrados na polarização reversa até 0,600 V (ECS), de 10,6 % para 18 %. Na análise do eletrólito, foi identificada menor quantidade de elementos da liga Cr e Ni, em relação aos resultados apresentados após polarização reversa até 0,600 V (ECS), para o Cr de 2,7 % para 1,7 % e para o Ni de 9,4 % para 6,1 %.

Muito provavelmente, além da transformação dos cromatos para Cr^{3+} , citada anteriormente, deve ter ocorrido também a oxidação do Cr da liga para Cr^{2+} e Cr^{3+} , conforme previsão termodinâmica da **Figura 4.6**. Da mesma forma, o aumento do teor de Ni no eletrólito também deve ser consequência da oxidação do Ni da liga para Ni^{2+} , conforme previsto termodinamicamente na **Figura 4.7**.

Tabela 4.20- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, da região externa, fresta, central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	21,7	59,0	9,4	9,9
Fresta	13,3	30,3	15,5	40,9
Central	18,0	46,0	22,0	14,0
Eletrólito	1,7	6,1	0	92,2

Nesse caso, também foram realizadas análises complementares por MEV/EDS sobre a superfície do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal (ponto **A** e **B** da **Figura 4.47**, respectivamente). Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 4.21**.

Figura 4.47- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto *A*- centro do cristal e Ponto *B*- externo ao cristal.

Pela **Tabela 4.21**, é possível verificar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição pobre em Cr e Ni e rica em Mo, comparados com os valores de referência da liga. Importante notar que os valores de Cr e Ni, apesar de baixos, aumentaram em relação aos valores encontrados após polarização reversa até 0,600 V (ECS), assim como o Mo, que teve um aumento significativo de 33 % para 53,5 %. Em relação à região externa ao cristal, a composição foi muito semelhante à de referência da liga.

Tabela 4.21- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos *A*: centro do cristal; e *B*: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	21,7	59,0	9,4	9,9
Ponto A (centro cristal)	6,3	5,7	53,5	34,5
Ponto B (externo ao cristal)	22,6	61,8	9,3	6,3

Complementarmente aos resultados das microanálises por EDS/MEV, a seguir será apresentada a análise por espectroscopia Raman.

4.10.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização até 0,400 V (ECS)

Considerando o fato que a camada formada após o eletrodo de trabalho ser polarizado até o potencial de 0,400 V (ECS), apresentou um teor elevado de Mo, definiu-se lançar mão da análise por espectroscopia Raman objetivando a identificação dos compostos MoO_4^{2-} e MoO_3 . Essa análise por espectroscopia Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) foi realizada conforme descrito no item 3.9.

Na **Figura 4.48a**, é apresentada a micrografia da superfície do eletrodo de trabalho na qual está ilustrada a morfologia da superfície analisada. Na **Figura 4.48b**, são apresentados o espectro Raman da superfície do cristal formado sobre o eletrodo de trabalho e o espectro padrão do MoO_3 .

Como mostrado na **Figura 4.48b**, as bandas devido a ligação MoO , OMo_2 e OMo_3 , aparecem em 997 cm^{-1} , 827 cm^{-1} e 666 cm^{-1} , respectivamente, sendo a mais intensa em 827 cm^{-1} , todas com modo de vibração ao longo do eixo da ligação, caracterizando o composto MoO_3 (JAKUPI et al., 2011; CHAE et al., 2003).

Figura 4.48- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da superfície do cristal e do padrão de MoO_3 .

4.10.5. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,400 V (ECS)

Considerando que a composição do cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresentou um alto teor de Mo (53,5 %), assim como novamente foi identificado o MoO_3 na superfície do eletrodo de trabalho, por meio de espectroscopia Raman, é possível supor que a ocorrência da reação (4.65), $\text{HMoO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, tenha se intensificado. A formação de maior quantidade de MoO_3 sobre a superfície do eletrodo de trabalho,

provavelmente foi o principal responsável pela modificação na trajetória da curva a partir do ponto P_6 , criando a tendência de estabilização da corrente em um valor inferior a 10^{-6} A/cm², à medida que o potencial diminui.

Outro ponto a ser considerado, é a possível ocorrência de uma polarização por concentração do oxigênio, porém observando os resultados apresentados no item 4.2.4, é possível verificar que o teor de O₂ do ponto P_7 (14,5 ppb) continua diminuindo, chegando ao final da polarização em 10,1 ppb. Desta forma, considerando que não ocorre a estabilização do teor de O₂ a partir do ponto P_7 , a tendência de estabilização da corrente não pode ser atribuída à polarização por concentração do oxigênio.

4.11. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0,200 V (ECS)

4.11.1. Curva de polarização reversa até 0,200 V (ECS)

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 0,200 V (ECS), após a inversão de polarização, juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potenciais nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.49**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (0,200 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange o final da **região VII**, com potencial final correspondente ao ponto P_8 , conforme apresentado no item 4.2.1.

Analisando a variação do pH, é possível confirmar a tendência de aumento nos valores de pH, iniciando em 2,3 no ponto P_6 e terminando em 3,0 ao final do ensaio no ponto P_8 , após os referidos 30 min. Esse fato, conforme já discutido nos itens anteriores, está associado principalmente à reação de redução do oxigênio, conforme reação (4.1), no sentido da redução e à formação dos íons Cr^{+3} e do óxido MoO_3 .

Também entre os pontos P_6 e P_8 é possível notar uma mudança significativa na trajetória da curva. Nesse trecho, onde o pH varia entre 2 e 3, é possível perceber uma região com características de passivação, onde a medida que o potencial é diminuído, não há variações significativas nos valores de densidade de corrente. Nesse trecho, a corrente permanece próxima de 10^{-6} A/cm².

Figura 4.49- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,200 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por um tempo de 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.

Os autores Beavers, Durr e Thompson (1998) denominam a transição observada na **região VII**, como *loop* catódico (em inglês- *cathodic loop*). Segundo os autores, o *loop* catódico apresenta como característica a inversão momentânea da trajetória, caracterizando uma região catódica entre regiões anódica. Segundo os autores a ocorrência desse fenômeno dificulta a interpretação das curvas de polarização, devido à impossibilidade de associação com a cinética das diversas reações que estão presentes no sistema.

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.50**. Pela **Figura 4.50a** é possível confirmar a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade levemente amarelada, assim como a formação de uma camada compacta e aderente em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho, pelas **Figura 4.50b e Figura 4.50c**.

Figura 4.50- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.11.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0,200 V (ECS)

Na **Figura 4.51**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Analisando as imagens correspondentes a região da fresta e central e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente a formação de uma camada em forma de reticulado com granulação fina, na superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 4.51- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaia), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min.

4.11.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0,200 V (ECS)

Na **Tabela 4.22**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa, fresta e centro do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Os resultados obtidos na região da fresta e central foram semelhantes aos encontrados na polarização reversa até 0,600 V (ECS), com empobrecimento de Cr e Ni e enriquecimento

de Mo, comparados aos valores de referência. Na análise do eletrólito, foi identificada menor quantidade de elementos da liga Cr e Ni, em relação aos resultados apresentados após polarização reversa até 0,600 V (ESC).

Tabela 4.22- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0,200 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	21,7	56,2	9,8	12,3
Fresta	16,8	39,0	15,3	28,9
Central	10,1	21,4	25,1	43,4
Eletrólito	1,2	3,9	0	94,9

Nesse caso, também foram realizadas análises complementares por MEV/EDS sobre a superfície do cristal (ponto A da **Figura 4.52**). Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 4.23**.

Figura 4.52- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto A- centro do cristal e Ponto B- externo ao cristal.

Pela **Tabela 4.23** é possível verificar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição pobre em Cr e Ni, e rica em Mo, comparados com os valores de referência da liga. Importante notar que os valores de Cr e Ni, apesar de

baixos, aumentaram em relação aos valores encontrados após polarização reversa até 0,600 V (ECS).

Tabela 4.23- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos *A*: centro do cristal; e *B*: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	21,7	56,2	9,8	12,3
Ponto A (centro cristal)	4,8	6,5	32,5	56,2
Ponto B (externo ao cristal)	14,4	31,0	32,6	22,2

Complementarmente aos resultados das microanálises por EDS/MEV, a seguir será apresentada a análise por espectroscopia Raman.

4.11.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização reversa até 0,200 V (ECS)

Considerando o fato que a camada formada após o eletrodo de trabalho ser polarizado até o potencial de 0,200 V (ECS), apresentou um teor elevado de Mo, definiu-se lançar mão da análise por espectroscopia Raman objetivando a identificação dos compostos MoO_4^{2-} e MoO_3 . Essa análise por espectroscopia Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) foi realizada conforme descrito no item 3.9.

Na **Figura 4.53a**, é apresentada a micrografia da superfície do eletrodo de trabalho na qual está ilustrada a morfologia da superfície analisada. Na **Figura 4.53b**, são apresentados o espectro Raman da superfície do cristal formado sobre o eletrodo de trabalho e o espectro padrão do MoO_3 .

Como mostrado na **Figura 4.53b**, as bandas devido a ligação MoO , OMo_2 e OMo_3 , aparecem em 997 cm^{-1} , 821 cm^{-1} e 663 cm^{-1} , respectivamente, sendo a mais intensa em 821 cm^{-1} , todas com modo de vibração ao longo do eixo da ligação, caracterizando o composto MoO_3 (JAKUPI et al., 2011; CHAE et al., 2003).

Figura 4.53- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da superfície do cristal e do padrão de MoO_3 .

4.11.5. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0,200 V (ECS)

A característica passiva do trecho da curva entre os pontos P_6 e P_8 pode estar relacionado a três hipóteses principais: a primeira considera a reação do HMoO_4^- em MoO_3 , conforme reação (4.65), já comprovada considerando que o resultados da espectroscopia Raman confirmaram a presença de MoO_3 na composição da camada formada. A segunda, já discutida no 4.10.5, que considerava a possível ocorrência de uma polarização por concentração do O_2 , fato pouco provável devido à variação do teor de O_2 nesse trecho. E a terceira, que considera a possibilidade da formação do hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$, através da reação a seguir:

Para o elemento Cr, segundo dos diagramas de Pourbaix apresentados na **Figura 4.6**, a espécie estável na região em pauta é o íon Cr^{3+} . Porém, na literatura, é citada a possibilidade de se ter hidróxido de cromo. Liu e Wu (2007) estudando o aço inoxidável UNS31254 (19 % Cr, 17 % Ni, 6 % Mo, outros) em solução de NaCl 3,5 % pH ácido de 0,8, verificaram a formação de uma camada com estrutura “bilayer” no potencial de 0,2 V (ECS). Essa camada era composta externamente por $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e Mo(VI) e, internamente, por Cr_2O_3 e Mo(IV). Obviamente essa informação deve ser utilizada somente como direcionador do presente estudo, pois primeiramente trata-se de materiais com características semelhantes, porém não iguais, além das metodologias de ensaio aplicadas possuírem particularidades distintas. Dito isso e considerando razoável que a atividades do íon Cr^{3+} é maior que 10^{-6} m/L devido à presença detectada de Cr em solução, há possibilidade da formação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Na **Figura**

4.54, é representada de forma esquemática a possibilidade de formação do Cr(OH)_3 para as atividades de íons Cr^{3+} entre 10^0 mol/L e 10^{-6} mol/L , juntamente com os pontos experimentais P_6 e P_8 .

Figura 4.54- Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Cr/água, representando os pontos de interesse P_6 e P_8 e as linhas de equilíbrio do Cr(OH)_3 para as atividades de 10^0 mol/L e 10^{-6} mol/L .

Fonte: adaptado de Pourbaix (1974).

Na **Figura 4.54**, observa-se que para atividade inferiores a 1 mol/L e superiores a 10^{-6} mol/L , a formação do hidróxido Cr(OH)_3 é termodinamicamente possível.

Todas as hipóteses levantadas para explicar a ocorrência da região com características passivas entre os pontos P_6 e P_8 foram apresentadas. A hipótese relacionada à presença de composto de MoO_3 na superfície da liga foi confirmada experimentalmente assim como a não ocorrência de uma polarização por concentração do O_2 . Em relação à possível formação do Cr(OH)_3 , não foi possível confirmar com base nos resultados obtidos nesse trabalho.

4.12. Resultados do ensaio de polarização reversa até 0 V (ECS)

4.12.1. Curva de polarização reversa até 0 V (ECS)

A curva de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até o potencial de 0 V (ECS), após a inversão de polarização, juntamente com os valores de pH, medidos a diferentes potencias nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, está apresentada na **Figura 4.55**. O eletrodo de trabalho foi mantido no potencial final (0 V (ECS)) por 30 min. Esse trecho da curva abrange a **região VIII**, com potencial final correspondente ao ponto P_9 , conforme apresentado no item 4.2.1.

Figura 4.55- Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0 V (ECS), após inversão da polarização, seguida da permanência neste potencial por um tempo de 30 min, com o monitoramento do pH ao longo da polarização.

Analisando a variação do pH, é possível confirmar a tendência de aumento nos valores de pH, iniciando em 2,4 no ponto P_8 e terminando em 2,7 ao final do ensaio no ponto P_9 , após os referidos 30 min. Esse fato, conforme já discutido nos itens anteriores, está associado principalmente reação de redução do oxigênio, conforme reação (4.1), no sentido da redução e a formação dos íons Cr^{+3} . Já em relação ao Mo, o ponto P_9 , conforme pode ser verificado pela **Figura 4.8**, fica na região de estabilidade do MoO_3 , porém muito próximo da interface de ocorrência da reação (4.66), $\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$.

As imagens da célula de ensaio e da superfície do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização, são apresentadas na **Figura 4.56**. Pela **Figura 4.56a** é possível confirmar a mudança de coloração da solução do eletrólito para uma tonalidade levemente amarelada, assim como a formação de uma camada compacta e aderente em toda superfície ensaiada do eletrodo de trabalho, pelas **Figura 4.56b** e **Figura 4.56c**.

Figura 4.56- Imagens da célula de ensaio e do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min. (a) Célula de ensaio antes da desmontagem, logo após o término da polarização; (b) Eletrodo de trabalho logo após a desmontagem da célula de ensaio; (c) Detalhe do eletrodo de trabalho, após rinsagem e secagem na região ensaiada.

4.12.2. Exames por MEV após polarização reversa até 0 V (ECS)

Na **Figura 4.57**, são apresentadas as imagens obtidas no MEV do eletrodo de trabalho, após o ensaio de polarização até 0 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, correspondentes à região externa (não ensaiada), à região da fresta e à região central, com aumento de 100x, 1000x e 5000x, com objetivo de caracterizar alterações na superfície do eletrodo.

Figura 4.57- Micrografia do eletrodo de trabalho na região externa (não ensaiada), fresta e central com aumento de 100x, 1000x, e 5000x, após polarização reversa até 0 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min.

Analizando as imagens correspondentes a região da fresta e central e comparando com as imagens da região externa, podemos verificar claramente a formação de uma camada em forma de reticulado com granulação fina, na superfície do eletrodo de trabalho.

4.12.3. Resultados das microanálise por EDS/MEV após polarização reversa até 0 V (ECS)

Na **Tabela 4.24**, são apresentados os resultados das microanálises por EDS/MEV da região externa, fresta e centro do eletrodo de trabalho ensaiado, além da análise do eletrólito, coletada no final do ensaio próxima às vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Para a região externa, os resultados correspondem aos valores de referência, conforme **Tabela 4.1**.

Os resultados obtidos na região da fresta e central também mostraram um empobrecimento de Cr e Ni e enriquecimento de Mo, comparados aos valores de referência. Porém essas variações foram menores quando comparados aos valores encontrados na polarização reversa até 0,200 V (ECS). Na análise do eletrólito, foi identificada menor quantidade de Cr, em relação aos resultados apresentados após polarização reversa até 0,200 V (ESC).

Tabela 4.24- Resultado da microanálise por EDS/MEV, após polarização reversa até 0 V (ECS), seguida da permanência neste potencial por 30 min, da região externa, fresta e central do eletrodo de trabalho e do eletrólito, apresentando a porcentagem em massa dos elementos de interesse.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos/Íons
Externa (referência)	22,0	58,3	9,2	10,5
Fresta	21,2	55,3	8,5	15,0
Central	18,7	45,2	18,2	63,1
Eletrólito	0,9	6,6	0	92,5

Nesse caso, também foram realizadas análises complementares por MEV/EDS sobre a superfície do cristal e abaixo da camada formada, externa ao cristal (ponto **A** e **B** da **Figura 4.58**, respectivamente). Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 4.25**.

Figura 4.58- Micrografia do eletrodo de trabalho na região central; Ponto **A**- centro do cristal e Ponto **B**- externo ao cristal.

Pela **Tabela 4.25** é possível verificar que o cristal formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho apresenta uma composição menor em Cr e Ni e maior em Mo, comparados com os valores de referência da liga. Importante notar que os valores de Cr e Ni, aumentaram e o valor de Mo diminuiu em relação aos valores encontrados após polarização reversa até 0,200 V (ECS).

Tabela 4.25- Resultado da microanálise por MEV/EDS correspondente aos pontos **A**: centro do cristal; e **B**: externo ao cristal, apresentando a porcentagem em massa.

Região	Elemento (%)			
	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
Externa (referência)	22,0	58,3	9,2	10,5
Ponto A (centro cristal)	17,1	41,1	17,9	25,2
Ponto B (externo ao cristal)	22,5	59,1	10,6	7,8

Complementarmente aos resultados das microanálises por EDS/MEV, a seguir será apresentada a análise por espectroscopia Raman.

4.12.4. Resultados das análises por espectroscopia Raman após polarização reversa até 0 V (ECS)

Não foi possível identificar os compostos MoO_3 ou MoO_4^{2-} , considerando que o espectro obtido não apresentou uma correlação concludente quando comparada aos padrões, conforme apresentado na **Figura 4.59**.

Figura 4.59- (a) Fotomicrografia óptica da região central do eletrodo de trabalho e; (b) Espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da superfície do cristal (após polarização reversa até 0 V (ECS) com 30 min, assim como do padrão de MoO_3 e MoO_4^{2-} .

4.12.5. Discussão dos resultados após polarização reversa até 0 V (ECS)

Considerando que o patamar formado na curva de polarização entre os pontos P_6 e P_8 , no qual se observou a tendência de estabilização da corrente, foi atribuído a intensificação da formação do MoO_3 na superfície do eletrodo de trabalho por meio da reação (4.65), pode-se sugerir que o fato da corrente voltar a aumentar com a redução do potencial a partir do ponto P_8 , deve-se provavelmente a oxidação do MoO_3 por meio da reação (4.66), $\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$. Apesar do ponto P_9 estar na região de estabilidade termodinâmica do MoO_3 , a proximidade do ponto com a interface de ocorrência da reação (4.66) e as possíveis variações inerentes do ensaio, tornam essa ocorrência possível.

Finalmente, corroborando com o paragrafo anterior, o MoO_3 presente na composição da camada formada após polarização reversa até 0,200 V (ECS), não foi detectado por espectroscopia Raman para a polarização reversa até 0 V (ECS).

4.13. Resultados do ensaio de polarização reversa de 0 V (ECS) até o PCA

Esse trecho da curva de polarização corresponde à **região VIII** que se inicia após o ponto P_9 , conforme já mostrado na **Figura 4.1**.

Como se trata da região final da curva de polarização não foi realizado uma polarização específica, pois se considera que os dados obtidos nas análises da curva de polarização completa são representativos e suficientes para realização da discussão do referido trecho.

4.13.1. Discussão dos resultados após polarização reversa de 0 V (ECS) até o PCA

Considerando as discussões realizadas no item 4.12.5, que provavelmente a partir do potencial 0 V (ECS), inicia-se a reação (4.66), $\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$, é possível atribuir, como principal fator para o aumento da corrente nesse trecho da curva, a oxidação/dissolução do MoO_3 .

5. DISCUSSÃO FINAL DA CURVA DE POLARIZAÇÃO COMPLETA

Na **Figura 5.1**, está apresentada a curva completa de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625, juntamente com os valores de pH e teor de O₂, medidos a diferentes potencias nas vizinhanças do eletrodo de trabalho. Com o objetivo de facilitar a discussão final da curva, para cada potencial estudado (pontos ***P*₀** a ***P*₉**), foram inseridos alguns resultados das microanálises por EDS/MEV, assim como os resultados da espectroscopia Raman, complementando o que foi discutido no item 4.2.5.

Figura 5.1- Curva de polarização potenciodinâmica completa contendo a síntese dos resultados encontrados nas polarizações parciais.

Analisando os resultados obtidos, observam-se os seguintes fatos:

- Ponto P_0 – não houve mudanças significativas nem na superfície do eletrodo de trabalho nem na composição do eletrólito, comprovadas pelos resultados das análises por MEV e EDS, que indicaram que não houve qualquer indicio de oxidação/dissolução da camada passiva. Desta forma, pode-se concluir que se trata de uma região característica de passivação com espessamento da camada passiva, composta principalmente por óxidos/hidróxidos de Cr e Ni;
- Ponto P_1 – mudança brusca da inclinação da curva devido à ocorrência da reação de decomposição da água, comprovada tanto pela acidificação do eletrólito como pelo aumento no teor de O_2 ;
- Ponto P_2 – tanto na superfície do eletrodo de trabalho como na composição do eletrólito não há evidências de ocorrência de oxidação/dissolução da camada passiva, comprovadas pelos resultados das análises por MEV e EDS. Porém, a inflexão na curva que ocorre nas proximidades do ponto P_2 , provavelmente deve-se ao início da formação do ânion molibdato, MoO_4^{2-} , no estado sólido (gel), na região externa da camada passiva;
- Ponto P_3 – acidificação severa do eletrólito contribuindo para a formação de uma camada protetora rica em Mo, composta provavelmente por MoO_4^{2-} e MoO_3 , e para a oxidação/dissolução generalizada da camada passiva originalmente formada, rica em Cr e Ni, ambas comprovadas pelos resultados das análises por MEV e EDS;
- Ponto P_4 – ocorrência de histerese positiva em decorrência da formação de uma camada protetora rica em MoO_3 ;
- Ponto P_5 – transição da corrente anódica para catódica. A camada rica em MoO_3 persiste;
- Ponto P_6 – início da tendência de estabilização da corrente em um valor inferior a 10^{-6} A/cm², o óxido MoO_3 permanece presente na camada formada;
- Ponto P_7 – o enriquecimento significativo de Mo na camada formada, chegando em 53,5 % na superfície do cristal, provavelmente devido ao aumento da formação do óxido MoO_3 na superfície do eletrodo de trabalho, detectado pela espectroscopia Raman, sendo o principal responsável pela formação do patamar de estabilização da corrente, formado a partir do ponto P_6 ;
- Ponto P_8 – fim do patamar de estabilização da corrente. O óxido MoO_3 permanece na camada formada, porém o teor de Mo na superfície do cristal diminui para 32,5 %;
- Ponto P_9 – a corrente volta a aumentar devido ao início da oxidação/dissolução MoO_3 para Mo^{3+} , comprovado pela não detecção do MoO_3 na camada formada.

6. CONCLUSÕES FINAIS

Neste Capítulo, serão apresentadas as conclusões finais com base nos resultados obtidos, além das sugestões para trabalhos futuros.

6.1. Conclusões

Os ensaios e análises realizadas deram subsídios para a interpretação da curva completa de polarização cíclica do Inconel 625 em solução de NaCl. As principais conclusões foram:

- No *PCA*, a liga já está passivada, pois ela não apresenta a transição ativo/passivo. Com o início da polarização a corrente aumenta gradativamente com tendência a atingir a densidade de corrente de 10^{-6} A/cm². O aumento gradativo foi atribuído ao crescimento da camada passiva, principalmente devido à formação de Cr₂O₃;
- O potencial de quebra (E_b) (nas proximidades de 0,630 V (ECS)) ocorreu devido à reação de decomposição da água, comprovada pela acidificação do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, assim como pelo aumento do teor de O₂. Apesar desse potencial estar acima do potencial de equilíbrio calculado para oxidação da camada passiva rica em Cr₂O₃, os ensaios e análises realizados mostraram que a oxidação não foi a responsável pelo potencial de quebra. Duas hipóteses podem explicar esse fato: as reações de oxidação ocorreram com velocidades muito baixas ou os valores de potenciais calculados se referem aos óxidos puros, podendo não representar os valores de potenciais desses óxidos assumidos na camada passiva;
- Após o potencial de quebra a curva apresentou uma inflexão próxima ao potencial de 0,750 V (ECS) que causou uma ligeira diminuição da corrente. Isso foi atribuído ao início de formação de uma camada descontínua e pouco aderente rica em Mo sobre a liga. Nas vizinhanças desse potencial ocorreu também oxidação/dissolução generalizada da camada passiva, sem ocorrência de corrosão localizada. O início da formação da camada rica em Mo foi atribuída à acidificação do eletrólito que atingiu valores abaixo de 3 no potencial de reversão. Essa condição favorece a formação de óxidos de Mo a partir do molibdato;
- Na polarização reversa, ocorreu histerese positiva, ou seja, diminuição da densidade de corrente em relação ao mesmo potencial aplicado durante a subida da curva. Isso foi atribuído à formação de uma camada protetora rica em MoO₃ semelhante a formada no potencial de reversão, porém mais aderente e mais contínua;

- Durante a reversão, foi verificada a transição da corrente anódica para catódica próxima ao potencial 0,750 V (ECS). Nesse potencial, a densidade de corrente é zero, ou seja, a somatória de todas as densidades de correntes catódicas se igualou à somatória de todas as densidades de correntes anódicas;
- A partir do potencial de transição anódico/catódico, a curva apresenta uma região característica de passivação com a densidade de corrente relativamente estável ao redor de 10^{-6} A/cm², devido provavelmente ao aumento na formação do MoO₃ sobre a superfície do eletrodo de trabalho;
- Abaixo do potencial próximo de 0,200 V (ECS) a densidade de corrente aumenta atingindo valores pouco acima 10^{-5} A/cm², devido a oxidação/dissolução do MoO₃;
- Entre o patamar formado entre os pontos P_6 e P_8 não foi possível identificar a presença de hidróxido de cromo, sendo assim pode-se atribuir somente ao MoO₃ a ocorrência desse patamar;
- Finalmente, ressalta-se que não foi evidenciada corrosão preferencial na região da fresta proposital.

Com base na interpretação da curva de polarização, podemos sugerir que na liga Inconel 625 o Cr é o elemento primário que influencia na resistência à corrosão generalizada da liga, com predominante influência na curva de polarização até o potencial de 0,750 V (ECS), um pouco acima do potencial de quebra, que a princípio é independente do Mo. Para potenciais mais elevados, a repassivação é fortemente dependente do Mo. Isto indica que o Cr exerce um forte papel na manutenção da passividade da liga, enquanto que o Mo atua na estabilização/melhoria da camada passiva após o potencial de quebra.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos trabalhos realizados e nos resultados gerados neste estudo sobre a curva de polarização cíclica da liga Inconel 625, sugerimos os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Realização de microanálises por XPS *in situ* para diferentes potenciais de polarização, a fim de refinar os resultados excluindo possíveis influências do meio externo;
- Análise da cronoamperometria para caracterizar o comportamento da corrente nos diferentes potencial de polarização;
- Impedância a diferentes potenciais com o objetivo de complementar os resultados obtidos com as curvas de polarização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, H.; HEUBNER, U. Aqueous corrosion of nickel and its alloys. *Shreir's Corrosion*, v. 3, 2010, p. 1879-1915.
- AMERICAN SOCIETY FOR METAL. Properties and selection: Non-ferrous alloys and special purpose materials. 10. ed. v. 2, 1992, p. 1362 – 1403.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1986 (Reapproved 2009). G 61: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt-Based Alloys. Pennsylvania, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2001 (Reapproved 2007). E 3: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. Pennsylvania. 12 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2003 (Reapproved 2009). B 704: Standard Specification for Welded UNS N06625, UNS N06219 and UNS N08825 Alloy Tubes. Pennsylvania. 2 p.
- ANDREOLLI, I. Introdução à elevação e escoamento monofásico e multifásico de petróleo. Editora Interciência, 1. ed., Rio de Janeiro, 2016, p. 594-595.
- ATTARZADEH, N.; ABEDI, S. Sh.; NESHATY, J. Electrochemical behavior of passive film formed on Ni-Cr-Mo alloy 625 in neutral sodium chloride solution. *NACE International*, Houston, n. 1319, 2012.
- BADAWY, W. A.; AL-KHARAFI, F. M. Corrosion and passivation behaviors of molybdenum in aqueous solutions of different pH. *Electrochimica Acta*, v. 44, 1998, p. 693-702.
- BEAVERS, J.A.; DURR, C.L.; THOMPSON, N.G. Unique interpretations of potentiodynamic polarization technique. *Corrosion* 98, NACE International, San Diego-CA, n. 300, 2008.
- BELO, M. C.; HAKIKI, N. E.; FERREIRA, M. G. S. Semiconducting properties of passive formed on nickel base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements. *Electrochimica Acta*, v. 44, 1999, p. 2473-2481.
- BETTS, A. J.; BOULTON, L. H. Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling and mitigation. *British Corrosion Journal*, v. 28, n. 4, 1993, p. 279-295.
- BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix dialogs for chromium at 25-300°C. *Corrosion Science*, v. 39, n. 1, 1997, p. 43-57.
- BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix dialogs for nickel at 25-300°C. *Corrosion Science*, v. 39, n° 5, p. 969-980, 1997.
- CHEONG, Woo-Jae; LUAN, B. L.; MCINTYRE, N. S.; SHOESMITH, D. W. XPS characterization of the corrosion film formed on the electroless nickel deposit prepared using different stabilizers in NaCl solution. *Surface and Interface Analysis*, n. 39, 2007, p. 405–414.
- CLAYTON, C. R.; LU, Y. C. A bipolar model of the passivity of stainless steel: the role of Mo addition. *J. Electrochem. Soc.*, v. 133, n. 12, 1986, p. 2465-2473.
- CLOUGH, S. P.; PINCHBACK T. R. Surface film composition and electrochemical properties of Mo bearing Ni-Cr-Fe and Fe-Ni-Cr Alloys. *Journal of Materials for Energy Systems*, v. 1, n. 2, 1979, p. 55-61.

- COSTA, D.; YANG, W. P.; MARCUS, P. XPS analysis of passive films formed on chromium in acidic solution without and with chloride ions. *Materials Science Forum*, v. 185-188, 1995, p. 325-336.
- CRAGNOLINO, G. A. *Techniques for Corrosion Monitoring. Corrosion Fundamentals and Characterization Techniques*. A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2008, p. 6-45.
- DAVYDOV, A. D.; SHALDAEV, V. S.; MALOFEEVA, A. N.; KASPAROVA, L. V. Anodic behavior of nickel–chromium alloys in sodium chloride solutions: Pitting and Transpassivity. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 41, n.10, 2005, p. 1032–1037.
- FERREIRA, M. G. S.; BELO, M. C.; HAKIKI, N. E.; GOODLETA, G.; M. F. MONTEMORA, M. F.; SIMÕES, A. M. P. Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and alloy 600. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, n. 4, 2002, p. 433-440.
- GANESAN, P.; RENTERIA, C. M.; CRUM, J. R. Versatile corrosion resistance of Inconel alloy 625 in various aqueous and chemical processing environments. *Inco alloys International*, Huntington, 1991.
- HALADA, G. P.; KIM, D.; CLAYTON, C. R. Influence of nitrogen on electrochemical passivation of high-nickel stainless steels and thin molybdenum-nickel films. *Corrosion*, v. 52, n. 1, 1996, p. 36-46.
- HAUDET, S. S.; RODRÍGUEZ, M. A.; CARRANZA, R. M.; REBAK, R. B. Effect of alloy composition on the crevice corrosion resistance of nickel alloys. *Corrosion Conference & Expo*, NACE International, Houston- Texas, 2012.
- HAYNES, J. R.; GRAY, J.; SZMODIS, A. W.; ORME, C. A. Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel based alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 62, n. 6, 2006, p. 491-500.
- HOARE, J.P. *The electrochemistry of oxygen*. Interscience. New York, 1968, p. 427.
- HOPPE, W.; STREHBLOW, H. XPS and ups examinations of passive layers on Ni and Fe53Ni alloys. *Corrosion Science*, v. 31, 1990, p. 167- 177.
- ILEVBARE, G. O.; BURSTEIN, G. T. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions. *Corrosion Science*, v. 45, n. 6-12, 2003, p. 1545-1569.
- JAKUPI, P.; WANG, F.; NOEL, J. J.; SHOESMITH, D. W. Corrosion product analysis on crevice corroded Alloy-22 specimens. *Corrosion Science*, v. 53, n. 5, 2011, p. 1670-1679.
- JAKUPI, P.; ZAGIDULIN, D.; NOEL, J. J.; SHOESMITH, D. W. The impedance properties of the oxide film on the Ni–Cr–Mo Alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 17, 2011, p. 6251–6259.
- JONES, D. A. *Principles and prevention of corrosion*. 2. ed., 1996, p. 116-140.
- JUODKAZIS, K.; JUODKAZYTĖ, J.; VILKAUSKAITĖ, R.; JASULAITIENĖ, V. Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, n. 11, 2008, p. 1469-1479.
- KEHLER, B. A.; ILEVARE, G. O.; SCULLY, J. R. Crevice corrosion stabilization and repassivation behavior of Alloy 625 and Alloy 22. *Corrosion*, v. 57, n.12, 2001, p.1042-1065.
- KONG, D-S.; CHEN, S-H.; WANG, C.; YANG, W. A study of the passive films on chromium by capacitance measurement. *Corrosion Science*, v. 45, 2003, p. 747–758.

- LE GUYADER, H.; DEBOUT, V.; GROLLEAU, A. M. Crevice corrosion of Ni-based alloys and highly alloyed stainless steels in seawater. Eurocorr Congress 99, Frankfurt- Germany, n. 696, 1999.
- LE GUYADER, H.; DEBOUT, V.; GROLLEAU, A. M. Crevice corrosion of Ni-based alloys and highly alloyed stainless steels in seawater. Eurocorr Congress 99, Frankfurt- Germany, n. 696, 1999.
- LIAN, T.; ESTILL, J. C.; HUST, G. A.; REBAK, R.B. Passive and transpassive dissolution of alloy 22 in simulated repository environments. Corrosion, Nace International, paper n. 03694, 2003.
- LILLARD, R. S.; JURINSKI, M. P.; SCULLY, J. R. Crevice corrosion of alloy 625 in chlorinated ASTM artificial ocean water. Corrosion, v. 50, n. 4, 1994, p. 251-265.
- LIU, C. T.; WU, J. K. Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution. Corrosion Science, v. 49, n. 5, 2007, p. 2198–2209.
- LLOYD, A. C.; JAMES, J. N.; MCINTYRE, S.; SHOESMITH, D.W. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. Electrochimica Acta, v. 49, 2004, p. 3015–3027.
- LOCHEL, B. P.; STREHBLOW, H. H. Breakdown of Passivity of Nickel by Fluoride. J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 131, n. 4, 1984, p. 713-723.
- LU, Y. C.; CLAYTON, C. R. A XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl. Corrosion Science, v. 29, n. 8, 1989, p. 927-937.
- MACDONALD, D. D. The point defect model for the passive state. Journal Electrochemical Society, v. 139, n. 12, 1992, p. 3434-3449.
- MACDOUGALL, B.; COHEN, M. Mechanism of the anodic oxidation of nickel. Journal Electrochemical Society, v. 123, n. 12, 1976, p. 1783-1789.
- MAGNUSSEN, O. M.; SCHERER, J.; OCKO, B. M.; BEHM, R. J. In situ X-ray scattering study of the passive film on Ni(111) in sulfuric acid solution. The Journal of Physical Chemistry B, v. 104, 2000, p. 1222-1226.
- MAN, H. C.; GABE, D. R. Pitting tendency of austenitic stainless steels in various natural waters a potentiodynamic technique. 8th International Congress 'Metallic Corrosion', Mainz, 1981, p. 163-167.
- MANKOWSKI, J.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization. Corrosion Science, v. 15, n. 6-12, 1975, p. 493-501.
- MARCUS, P. On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys. Corrosion Science, v. 36, n. 12, 1994, p. 2155-2158.
- MARCUS, P.; HERBELIN, J. M. The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (^{36}Cl Radiotracer) methods. Corrosion Science, v. 34, n. 7, 1993, p. 1123-1145.
- MARCUS, P.; GRIMAL, J. M. The anodic dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studied by ESCA. Corrosion Science, v. 33, n. 5, p. 805-814, 1992.

MARCUS, P.; MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. *Corrosion Science*, v. 50, 2008, p. 2698–2704.

MARCUS, P. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3th ed., 2012, p. 451-452.

MARTIN, F. J.; NATISHAN, P. M.; LUCAS, K. E.; HOGAN, E.A.; GROLLEAU, A.M.; THOMAS, E. D. Crevice corrosion of alloy 625 in natural seawater. *Corrosion*, v. 59, n. 6, 2003, p. 498-504.

MAURICE, V.; TALAH, H.; MARCUS, P. A scanning tunneling microscopy study of the structure of thin oxide films grown on Ni (111) single crystal surfaces by anodic polarization in acid electrolyte. *Surface Science*, v. 304, 1994, p. 98-108.

MCBEE, C. L.; KRUGER, J. Nature of passive films on iron-chromium alloys. *Electrochimica Acta*, v. 17, 1972, p. 1337-1341.

MCCAFFERTY, E. Oxide networks, graph theory, and the passivity of Ni–Cr–Mo ternary alloys. *Corrosion Science*, v. 50, 2008, p. 3622–3628.

MCCAFFERTY, E.; BOGAR, F. D.; THOMAS, E. D.; CREEGAN, C. A.; LUCAS, K. E.; KAZNOFF, A. I. Crevice corrosion propagation on alloy 625 and alloy C276 in natural seawater. *Corrosion*, v. 53, n. 10, 1997, p. 755-761.

MCINTYRE, N. S.; ZETARUK, D. G.; OWEN, D. XPS study of the initial growth of oxide films on Inconel 600 alloy. *Applications of Surface Science*, v. 2, 1978, p. 55-73.

MELENDRES, C.A.; PANKUCH, M. On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced Raman spectroelectrochemical study. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 333, 1992, p. 103-113.

MOFFAT, T. P.; LATANISION, R. M. An electrochemical and x-ray photoelectron spectroscopy study of the passive state of chromium. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, n. 7, 1992, p. 1869-1879.

MORIYA, M.; IVES, M. B. Surface segregation of molybdenum during pitting corrosion of a nickel-molybdenum alloy. *Corrosion*, v. 40, n.3, 1984, p.105-109.

MORRIS, P. E. Use of rapid-scan potentiodynamic techniques to evaluate pitting and crevice corrosion resistance of iron-chromium-nickel alloys. In: *Galvanic and pitting corrosion*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1976, p. 261-275.

MULFORD, S. J.; TROMANS, D. Crevice corrosion of nickel-based alloys in neutral chloride and thiosulfate solutions. *Corrosion*, v. 44, n. 12, 1988, p. 891-900.

NASH, B. K.; KELLY, R. G. Characterization of the crevice solution chemistry of 304 stainless steel. *Corrosion Science*, v. 35, n. 1-4, 1993, p. 817-825.

NEVILLE, A.; HODGKIESS, T. An assessment of the corrosion behaviour of high-grade alloys in seawater at elevated temperature and under a high velocity impinging flow. *Corrosion Science*, v. 38, n. 6, 1996, p. 927-956.

NEWMAN, R. C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys. *Corrosion Science*, v. 25, n. 5, 1985, p. 331-339.

NEWMAN, R. C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum dissolution kinetics in artificial pits. *Corrosion Science*, v. 25, n. 5, 1985, p. 341-350.

- NISHIMURA, R. Pitting corrosion of nickel in borate and phosphate solutions. *Corrosion*, v. 43, n. 8, 1987, p. 486-492.
- OKUYAMA, M.; HAGUYAMA, S. Passive film formed on nickel in a neutral solution. *Corrosion Science*, v. 14, 1974, p. 1-14.
- OLDFIELD, J. W. Corrosion initiation and propagation of nickel based alloys in severe seawater applications. *Corrosion*, v. 95, NACE International, Houston, n. 266, 1995.
- OLDFIELD, J. W. Influence of annealing temperature and aging on the crevice corrosion resistance of UNS N06625 in marine environments. *Corrosion*, v. 88, NACE International, Houston, n. 409, 1992.
- OLDFIELD, J. W. Test techniques for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and nickel-base alloys in chloride-containing environments. *International Materials Reviews*, v. 32, n. 3, 1987, p. 153-170.
- OLDFIELD, J. W.; SUTTON, W. H. Crevice corrosion of stainless steels: I. A Mathematical Model. *British Corrosion Journal*, v. 13, n. 1, 1978a, p. 13-22.
- OLDFIELD, J. W.; SUTTON, W. H. Crevice corrosion of stainless steels: II. Experimental studies. *British Corrosion Journal*, v. 13, n. 3, 1978b, p. 104-111.
- ODAR, J.; MARCUS, P. Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys. *Applications of Surface Science*, v. 3, 1979, p. 48-67.
- OVANESSIAN, B. T.; DUMONT, C. A.; NORMAND, B. Electronic and transport properties of passive films grown on different Ni-Cr binary alloys in relation to the pitting susceptibility. *Electrochimica Acta*, v. 133, 2014, p.373–381.
- PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra a corrosão de equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT, 1993a. v. 1, 280 p.
- PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra a corrosão de equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT, 1993b. v. 2, 356 p.
- PICKERING, H. W. The significance of the local electrode potential within pits, crevices and cracks. *Corrosion Science*, v. 29, n. 2-3, 1989, p. 325-341.
- PICKERING, H. W.; FRANKENTHAL, R. P. On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel: I. Electrochemical studies. *Journal of Electrochemical Society*, v. 119, n. 10, Oct. 1972, p. 1297-1304.
- PICKERING, H. W.; FRANKENTHAL, R. P. On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel: II. Morphological Studies. *Journal of Electrochemical Society*, v. 119, n. 10, Oct. 1972, p. 1304-1310.
- POSTLETHWAITE, J.; SCOULAR, R. J.; DOBBIN, M. H. Localized corrosion of molybdenum-bearing nickel alloys in chloride solutions. *The Journal of Science and Engineering*, v. 44, n. 4, 1988, p. 199-203.
- POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- POURBAIX, M. Lições de Corrosão Eletroquímica. 3. ed., Lisboa, 1987.
- POZDEEVA, A. A.; ANTONOVSKAYA, E. I.; SUKHOTIN, A. M. Passivity of molybdenum. *Corrosion Science*, v. 6, 1996, p. 149-158.

- QUARTO, F. DI; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. A photocurrent spectroscopic investigation of passive films on chromium. *Corrosion Science*, v. 31, 1990, p. 721-726.
- RHODES, P. R. Mechanism of Chloride Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels. *Journal of Science and Engineering*, v. 25, n. 11, Oct. 1969, p. 462-472.
- ROSENBERG, S. J. Nickel and Its Alloys. Institute for Materials Research National Bureau of standards, Washington, 1968, p. 64-72.
- RUIJINI, G.; IVES, M. B. The influence of addition of molybdate ions on pit growth in USN S30100 stainless steel in chloride solution. *Corrosion*, v. 45, n. 7, 1989, p. 572-574.
- SATO, N.; KUDO, K. An ellipsometric study of anodic passivation of nickel in borate buffer solution. *Electrochimica Acta*, v. 19, 1974, p. 461-470.
- SCARBERRY, R. C.; HIBNER, E. L.; CRUM, J. R. Assessment of pitting-potential measurements in severely corrosive environments. NACE International, Atlanta, v. 79, 1979, p. 245/1-245/11.
- SCHEIDT, H.; GLOBL, M.; DOSE, V. The oxidation of nickel: a study of empty electronic states by inverse photoemission and soft x-ray appearance potential spectroscopy. *Surface Science*, v. 112, n. 1-2, 1981, p. 97-110.
- SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., v. 1, cap. 5, 1996, p. 437.
- SEQUEIRA, A. C. Some considerations on the background of passivity. *Corrosion Protected Material*, v. 29, n. 4, 2010.
- SHAN, Xi.; PAYER, J. H. Characterization of the corrosion products of crevice corroded alloy 22. *Journal Electrochemical Society*, v. 156, n. 9, 2009, p. 313-321.
- SHAW, B. A.; MORAN, P. J.; GARTLAND, P. O. The role of ohmic potential drop in the initiation of crevice corrosion on alloy 625 in seawater. *Corrosion Science*, v. 32, n. 7, 1991, p. 707-719.
- SHREIR, L. L. Metal/environment reactions. *Corrosion*. 2. ed. London: Newnes-Butterworths, v.1, 1977, p. 1:143-1:148.
- SIKORA, E.; MACDONALD, D. D. Nature of the passive film on nickel. *Electrochimica Acta* v. 48, 2002, p. 69-77.
- SILVERMAN, D. C.; Tutorial on cyclic potentiodynamic polarization technique. *Corrosion* 98, NACE International, San Diego-CA, n. 299, 2008.
- SMITH, G. D.; TILLACK, D. J.; PATEL, S. J. Alloy 625 - Impressive past significant presence awesome future. The Minerals Metals & Material Society, Huntington, 2001.
- SPECIAL METALS. Technical bulletin Inconel alloy 625. How it is made, Aug. 2013. Disponível em: <<http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20625>>. Acesso em: março 2015.
- SRIDHAR, N.; DUNN, D. S.; BROSSIA, C. S.; CRAGNOLINO, G. A.; KEARNS, J. R. Crevice Corrosion. In: *Corrosion Tests and Standards Manual*. Philadelphia: ASTM, 2005, p. 221-232.
- SUZUKI, T.; YAMADA, T.; ITAYA, K. In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of Ni(111), Ni(100), and sulfur-modified Ni(100) in acidic solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, 1996, p. 8954-8961.

URGEN, M.; STOLZ, U.; KIRCHHEIM, R. ESCA measurements of films on molybdenum formed in the passive and transpassive region. *Corrosion Science*, v. 30, n. 4-5, 1990, p. 377-391.

WANKLYN, J. N. The role of molybdenum in the crevice corrosion of stainless steels. *Corrosion Science*, v. 21, n. 3, 1981, p. 211-225.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, cap. 7, 2003, p. 145-166.

YANG, W.; CHENG, R.; HUA, H.; POURBAIX, A. The behavior of chromium and molybdenum in the propagation process of localized corrosion of steels. *Corrosion Science*, v. 24, n. 8, 1984, p. 691-707.

ZHANGA, X.; ZAGIDULINA, D.; SHOESMITHA, D. W. Characterization of film properties on the Ni Cr Mo Alloy C-2000. *Electrochimica Acta*, v. 89, 2013, p. 814-822.

ZUILI, D.; MAURICE, V.; MARCUS, P. In situ ECSTM investigation of the passivation of Ni (111) single-crystal surfaces. *Electrochemical Society*. Pennington-NJ, 1997, p. 902-907.