

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

MESTRADO ACADÊMICO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

RADNAY STEPHAM DE ASSIS ABREU

EFEITO DE DIFERENTES TEORES DE MOLIBDÊNIO EM LIGAS EXPERIMENTAIS Fe-Cr-Mo NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIOS AQUOSOS NaCl E H2SO4

MARACANAÚ - CE

2018

RADNAY STEPHAM DE ASSIS ABREU

EFEITO DE DIFERENTES TEORES DE MOLIBDÊNIO EM LIGAS EXPERIMENTAIS Fe-Cr-Mo NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIOS AQUOSOS NaCI E H2SO4

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – Campus de Maracanaú, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Energias Renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Freitas Guimarães

MARACANAÚ - CE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Instituto Federal do Ceará - IFCE Sistema de Bibliotecas - SIBI Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A162e Abreu, Radnay Stepham de Assis.

Efeito de diferentes teores de molibdênio em ligas modelo Fe-Cr-Mo na resistência à corrosão em meios aquosos NaCl e H2SO4. / Radnay Stepham de Assis Abreu. - 2018. 91 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2018. Orientação: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente. Coorientação: Prof. Dr. Rodrigo Freitas Guimarães.

1. CORROSÃO. 2. MOLIBDÊNIO. 3. LIGAS EXPERIMENTAIS Fe-Cr-Mo. I. Titulo.

CDD 620.91

RADNAY STEPHAM DE ASSIS ABREU

EFEITO DE DIFERENTES TEORES DE MOLIBDÊNIO EM LIGAS MODELO Fe-Cr-Mo NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIOS AQUOSOS NaCI E H2SO4

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em ___/___/___.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente (Orientador) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Rodrigo Freitas Guimarães Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Edson Frota Pessoa Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Rafael Ribeiro Portela Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

A Deus.

Aos meus maravilhosos pais Raimundo Abreu e Maria de Lourdes de Assis Abreu. Aos meus irmãos Raquel e Elísio. À minha esposa Emiliany. Ao meu filho Guilherme. Aos mestres.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e saúde.

Aos meus preciosos pais pela educação, apoio incondicional aos estudos e ensinamentos diários.

À minha esposa Emiliany pela compreensão, paciência, amizade e amor.

Ao meu filho Guilherme, fonte aditiva à busca de ser melhor.

Aos meus irmãos que sempre estão ao meu lado, acreditando e incentivando.

Aos meus tios Maurício e Maria das Graças pelas orientações, incentivo aos estudos e amizade.

Ao Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente, pela compreensão, orientações, ensinamentos, confiança na minha pesquisa e valorosa amizade.

Aos Professores: Francisco Nélio, pelo incentivo, orientações e acreditar em meu potencial e Rodrigo Freitas e Flávio Herculano pelo apoio e orientação na pesquisa.

Aos bolsistas (mais solícitos, impossível) Rodrigo, Ícaro, Júnior, João e em especial à Camila, pelo suporte, ensinamentos, dedicação à pesquisa e parceria constituída.

Aos colaboradores Aline, Emanuelle e Maxwell e do IFCE *Campus* Caucaia pela ajuda e suporte necessários quando solicitados.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) e ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER), por permitir meu retorno ao programa, pela infraestrutura disponibilizada e pela excelente equipe de docentes e funcionários.

Aos meus amigos Luís Carlos, Ronniel e Igor que sempre acreditaram em meu potencial, com palavras positivas de sucesso.

A todos aqueles que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho, meu muito obrigado!

"Se eu vi mais longe, foi por estar

sobre ombros de gigantes".

(Isaac Newton)

RESUMO

As bacias sedimentares do Brasil estão entre os ambientes mais adversos do mundo, contribuindo para a ação de agentes corrosivos nos equipamentos de produção de óleo e gás, em função de suas diferentes profundidades, temperaturas elevadas, excessivas pressões e agentes oxi-redutores. O desenvolvimento de materiais anticorrosivos que aumentem a vida útil, ao mesmo tempo em que haja redução de custos, é um fator primordial. Com base nisto, este trabalho faz parte de pesquisas que visam investigar a influência de diferentes teores (5, 7 e 9%, em massa) de molibdênio, mantendo-se 9% de cromo, em massa, em todas as amostras, na resistência à corrosão em ligas experimentais Fe-Cr-Mo, sem que haja em sua composição, elementos de liga onerantes (Ni, Nb, V, por exemplo) ao material que se propõe utilizar em plantas no seguimento petroquímico. As ligas foram solubilizadas a 1060 °C por 6h, visando preservar sua matriz ferrítica, resfriadas em água, na temperatura ambiente. Utilizou-se como meios eletrolíticos, soluções aquosas de NaCl 0,1 mol x L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol x L⁻¹. A resistência à corrosão foi avaliada pelos ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto (PCA), Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e ensaio de imersão avaliadora da velocidade de corrosão (gravimetria). Os resultados obtidos indicaram que as ligas estudadas criam filmes passivantes, embora instáveis, e que teores acima de 5% Mo não provocaram melhoria na proteção aos meios oxiredutores empregados.

Palavras chave: Corrosão. Molibdênio. Ligas Experimentais Fe-Cr-Mo.

ABSTRACT

The sedimentary basins of Brazil are among the most adverse environments in the world contributing to the action of corrosive agents in oil and gas equipment production due to their different depths, high temperatures, excessive pressures and oxy-reducing agents. The development of non-corrosive materials that increase useful life while reducing costs is a key factor. Based on this, this work is part of researches that aim to investigate the influence of the molybdenum content on corrosion resistance in Fe-Cr-Mo experimental alloys, without chemical elements in their composition that increases the cost (Ni, Nb, V, for example) to the material that is proposed to be used in petrochemical tracking plants. The alloys were solubilized at 1060 °C for 6h aiming to preserve their ferritic matrix cooled in water at room temperature. Aqueous solutions of 0.1 NaCl mol x L^{-1} and 0.1 H₂SO₄ mol x L^{-1} were used as electrolytic media. The corrosion resistance was evaluated by electrochemical Open Circuit Potential (OCP), Anodic Potentiodynamic Polarization (APP), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and corrosion rate immersion test (gravimetry). The obtained results indicated that the studied alloys creates passive layers although unstable and that contents above 5% Mo did not promoted an improvement in the protection of the oxy-reducing media used.

Keywords: Corrosion. Molybdenum. Fe-Cr-Mo Experimental Alloys.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr25
Figura 2 - Diagramas de equilíbrio Fe-Cr. a) com 2,4Mo b) com 2,5Mo26
Figura 3 - Conexão em "U" de aço inoxidável em contato com íons cloreto29
Figura 4 - Conexão em "U" de aço inoxidável em contato com íons cloreto30
Figura 5 – Morfologia dos pites: a) pite profundo, b) pite ocluso, c) pite hemisférico30
Figura 6 – Célula eletroquímica típica em ensaios corrosivos
Figura 7 – Ligação do potenciostato aos eletrodos em solução
Figura 8 – Representação típica de curva de polarização do ramo anódico
potenciodinâmico
Figura 9 – Monitoramento do PCA em ligas 9%Ni em diferentes concentrações de
H2SO435
Figura 10 – Circuito elétrico equivalente
Figura 11 – Esquema interface/eletrólito no processo corrosivo
Figura 12 – Diagrama de Nyquist
Figura 13 – Espectrômetro de emissão óptica SHIMADZU PDA 7000
Figura 14 – Forno tipo mufla para tratamentos térmicos
Figura 15 - a) Diagrama de fases para liga E1(9Cr 5Mo); b)Diagrama de fases para liga
E2(9Cr7Mo) e c) Diagrama de fases para liga E3(9Cr9Mo)40
Figura 16 – Microscópio óptico OLYMPUS® modelo GX5142
Figura 17 – Autolab PGSTAT 128N43
Figura 18 – a) eletrodo de referência, b) eletrodo de trabalho e c) contra eletrodo43
Figura 19 – Eletrodos de trabalho (triplicata E1)44
Figura 20 – Sistema montado no béquer de 250 mL45
Figura 21 – Balança de precisão46
Figura 22 – Microscópio Estéreo de ampliação47
Figura 23 - Esquema do tratamento térmico e técnicas utilizadas de análise49
Figura 24 – Ligas solubilizadas. Aumento: 200 x. a) Liga E1. b) Liga E2. c) liga E350
Figura 25 – Potencial do Circuito Aberto (PCA) das amostras estudadas em relação ao
tempo imersas na solução aquosa de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C

Figura 26 – Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas obtidas em solução
aquosa de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C53
Figura 27 - Micrografias das amostras obtidas antes e após o ensaio de polarização em
solução de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C. Aumento: 500x. E1(9Cr5Mo): a) e b);
E2(9Cr7Mo): c) e d); E3(9Cr9Mo): e) e f)55
Figura 28 – Diagramas de Nyquist das amostras E1, E2 e E3 após imersão durante 1800s
na solução de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C57
Figura 29 – Diagramas de Nyquist para as amostras E1, E2 e E3, obtidos com
perturbação de 15 mV, nos intervalos de análise (1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h e 48h), em
solução de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C59
Figura 30 – a) Gráfico Rct e b) Capacitância das amostras E1, E2 e E3 após 46h de
imersão na solução de NaCl 0,1 mol L-164
Figura 31 – Análise de perda de massa das ligas E1 (9Cr5Mo) e E3 (9Cr9Mo) na solução
de NaCl 0,1 mol L-166
Figura 32 – Morfologia de corrosão das amostras: a) E1 (9Cr5Mo) e b) E3 (9Cr9Mo)68
Figura 33 - Potencial do circuito aberto (Eoc) das amostras estudadas em relação ao
tempo de imersão na solução aquosa de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C69
Figura 34 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) obtidas em solução
aquosa de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C70
Figura 35 - Micrografias das amostras obtidas antes e após o ensaio de polarização em
solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C. Aumento: 500x. E1(9Cr5Mo): a) e b);
E2(9Cr7Mo): c) e d); E3(9Cr9Mo): e) e f)72
Figura 36 – Diagrama de Nyquist das amostras E1, E2 e E3 após imersão durante 1800s
na solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C73
Figura 37 – Diagramas de Nyquist para as amostras E1, E2 e E3, obtidos com
perturbação de 15 mV, nos intervalos de análise (1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h e 48h), em
solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C75
Figura 38 – a) Gráfico Rct e b) Capacitância das amostras E1, E2 e E3 após 46h de
imersão na solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C79
Figura 39 – Análise de perda de massa das ligas E1(9Cr5Mo) e E3(9Cr9Mo) na solução
de H2SO4 0,1 mol L-181
Figura 40 – Morfologia de corrosão das amostras: a) E1(9Cr5Mo) e b) E3 (9Cr9Mo)83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições químicas de aços Cr-Mo23
Tabela 2 – Algumas reações nos processos corrosivos
Tabela 3 – Formas gerais de corrosão em aços inoxidáveis29
Tabela 4 - Composição química (% em massa) das ligas Fe-Cr-Mo
Tabela 5 – Temperaturas de solubilização das ligas experimentais Fe-Cr-Mo39
Tabela 6 – Diferentes unidades de taxas corrosivas, com os valores apropriados de K47
Tabela 7 - Valores das medidas de perda de massa, em gramas, com intervalo de
confiança de 95%67
Tabela 8 – Valores das taxa de corrosão (CR), em mm/ano, obtidos a partir das análises
de perda de massa das ligas E1(9Cr5Mo) e E3(9Cr9Mo) nas soluções de NaCl 0,1 mol L-
1 a 25 °C
Tabela 9 - Valores das medidas de perda de massa, em gramas, com intervalo de
confiança de 95%82
Tabela 10 - Valores das taxa de corrosão (CR), em mm/ano, obtidos a partir das análises
de perda de massa das ligas E1(9Cr5Mo) e E3(9Cr9Mo) nas soluções de H2SO4 0,1 mol
L-1 a 25 °C

LISTA DE SIGLAS

ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
IFCE	instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo
LIAF	Laboratório de Inspeção e Análise de Falhas
LACAM	Laboratório de Caracterização de Materias
LMAT	Laboratório de Materiais
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PPA	Polarização Potenciodinâmica Anódica
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number – Equivalente de Resistência à corrosão
por Pite	
TIG	Tungsten Inert Gas
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE SÍMBOLOS

А	área exposta
Ag	prata
С	capacitância
°C	grau Celsius
cm ²	centímetro quadrado
Cl	ânion cloreto
Cr	cromo
CR	taxa de corrosão
Cr ₂ O ₃	óxido de cromo
Cr-Mo	liga cromo-molibdênio
E	potencial
Ecorr	potencial de corrosão
Ecrit	potencial crítico
Epass	potencial de passivação
Etransp	potencial de transpassivação
f	frequência em Hertz
Fe-Cr-Mo	liga ferro-cromo-molibdênio
Fe-Cr	liga ferro-cromo
g	grama
g/cm ³	grama por centímetro cúbico
H^{+}	cátion hidrogênio
H ₂	molécula de hidrogênio

H ₂ O	molécula de água
H_2SO_4	ácido sulfúrico
Hz	hertz
i	corrente
icrit	densidade de corrente crítica
icorr	densidade de corrente de corrosão
ipass	corrente de passivação
К	potássio
kHz	quilohertz
М	molécula reagente da reação
Mn^+	número de moléculas positivas reagentes da reação
тру	milésimo de polegada de penetração por ano
mm	milímetros
mm ³	milímetros cúbicos
mL	mililitro
M ₂₃ C ₆	composto inorgânico binário contendo carbono
M ₆ C	composto inorgânico binário contendo carbono
MHz	milihertz
Mn	manganês
Мо	molibdênio
MoOOH	molibdatos
n ⁺	número de nêutrons
ne	número de elétrons negativos

Ν	nitrogênio
NaCl	cloreto de sódio
Ni	níquel
O ₂	molécula de oxigênio
Р	fósforo
Pt	platina
Rct	resistência à transferência de carga em ohms
Re	resistência do eletrólito
Rp	resistência de polarização
rms	root mean square – valor quadrático médio
S	enxofre
Si	silício
<i>SO</i> ₄ ²⁻	ânion sulfato
V	volts
wl	perda de massa
Ā	média das massas finais
Zreal	impedância real (eixo das abscissas)
- Zimag	impedância imaginária (eixo das ordenadas)
α	fase ferrita
γ	fase austenita
μ	fase um
π	PI

ρ	massa específica				
σ	fase sigma				
σ'	fase sigma linha				
σ"	desvio padrão				
χ	fase chi				
Ω	ohm				
R	marca registrada				

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVO GERAL E METAS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	Aços ferríticos Cr-Mo	23
3.1.1	Aspectos Gerais	23
3.1.2	Evolução histórica do aços Cr-Mo	23
3.2	DIAGRAMA FE-CR E EFEITO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS NAS LIGAS FERRÍTICA	AS CR-
Mo		24
3.3	Corrosão	26
3.3.1	Corrosão por pite	29
3.3.2	Influência do Mo na proteção da liga por corrosão por pite	31
3.4	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE CORROSÃO	32
3.4.1	Curvas de polarização	
3.4.2	Medição do Potencial de Circuito Aberto (PCA)	
3.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1	Materiais	38
4.2	SOLUBILIZAÇÃO DAS LIGAS FE-CR-MO	
4.3	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	41
4.4	SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS APLICADAS AO ESTUDO	42
4.5	Ensaios de corrosão	42
4.5.1	Técnicas eletroquímicas	
4.5.2	Produtos de corrosão	45
4.5.3	Ensaio de perda de massa (gravimetria)	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Avaliação dos tratamentos de solubilização nas ligas experimentai	s E1,
Е2 е]	E3	50
5.2	Ensaios Eletroquímicos de resistência à corrosão	52
5.2.1	Análise da influência do ânion cloreto (Cl ⁻) nas ligas experimentais Fe-Cr-Mo	
5.2.1.	1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)	

	REFERÊNCIAS	85
6	CONCLUSÃO	84
5.2.2.4	Ensaio de perda de massa (gravimetria) em solução de $H_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1} a 25 {}^{\circ}C$	81
5.2.2.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	73
5.2.2.2	Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)	70
5.2.2.1	Potencial de Circuito Aberto (PCA)	69
5.2.2 A	Análise da influência do ânion sulfato (${}^{SO_4^{2-}}$) nas ligas experimentais Fe-Cr-Mo	69
°С		65
5.2.1.4	⁴ Ensaio de perda de massa (gravimetria) em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} a	25
5.2.1.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	56
5.2.1.2	Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)	53

1. INTRODUÇÃO

Equipamentos e acessórios (tubulações, válvulas e outros) sofrem em todas as etapas da produção do óleo e gás na indústria petroquímica (extração, operações de refino, transporte e estocagem) ataques constantes da corrosão. A indústria de petróleo contém uma grande variedade de ambientes corrosivos e alguns destes são exclusivos desta indústria.

Mesmo neste ambiente corrosivo da indústria petrolífera, o aço carbono é o metal mais utilizado por seu preço baixo, comparado aos outros metais e ligas, resistência mecânica e versatilidade de uso. Todavia, apresentam limitações em certos meios corrosivos, como em óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio (GENTIL, 2014).

Esta indústria opera cada vez mais a altas temperaturas e elevadas pressões nos processos de obtenção de derivados a partir do óleo bruto, portanto, o uso de materiais mais resistentes a estas condições se tornou imprescindível nessas instalações.

A um custo inferior aos dos aços inoxidáveis, os aços ferríticos Cr-Mo possuem excelente resistência à fluência, tenacidade, resistência à corrosão e expansão térmica relativamente baixa que os fazem mais atrativos em aplicações em ciclos térmicos (HERCULANO, 2011). Por estas qualidades, estão sendo utilizados em grande escala, sobretudo em caldeiras, aquecedores, trocadores de calor, turbinas, reatores e hidrocraqueadores (PEDRO, 2014).

Principais constituintes destes aços, as contribuições destes elementos são:

- Cromo (Cr): Elemento ferritizante que, dependendo do teor presente, promove a formação da camada passivadora, constituída por uma película de óxido de cromo (Cr₂O₃) fortemente aderida à superfície (GUIMARÃES, 2011).
- Molibdênio (Mo): Atua aumentando a passivação do aço em meios mais agressivos, tais como ácido sulfúrico e sulfuroso, a altas temperaturas e pressão, e em meios neutros de cloretos, principalmente a água do mar. O principal motivo do Mo é proteger contra corrosão localizada (MOREIRA, 2004).

O desenvolvimento dos aços ferríticos Cr-Mo está crescendo cada vez mais com a adição de elementos de liga, com o intuito de obter maior resistência mecânica e à corrosão, entretanto, aços Cr-Mo com adição de teores de mais de 4% de molibdênio não são comercializados.

Estudos mostram que o molibdênio aumenta a resistência do material a atmosferas ácidas não oxidantes, à corrosão localizada e à resistência a altas temperaturas (SOUZA, 1989).

Sabe-se também que o molibdênio (Mo) acelera a formação da fase indesejada sigma linha (σ '), no entanto, é conhecido por aumentar a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis (DEMIROREN *et al.*, 2009)

Diante dessas informações e baseados em estudos anteriores, foram desenvolvidas, e cedidas à nossa pesquisa, pelo Laboratório de Caracterização de Materias (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC), ligas experimentais Fe-Cr-Mo com teor de 9% de Cr (em massa) em todas as amostras, percentual menor que o habitual em aços comerciais, visando dificultar a formação deletéria da fase sigma linha (σ ') (GUIMARÃES, 2011) e diferentes teores de Mo (5%, 7% e 9%), em massa, com o intuito de investigar a eficácia do molibdênio em aumentar a resistência à corrosão localizada (por pites), comportando-se como um promotor da integridade da camada superficial. No entanto, o estudo desta combinação foi pouco aprofundado e praticamente não existem informações técnicas para ligas similares quanto à formação de camada passivadora resistente ao ataque corrosivo.

2. OBJETIVO GERAL E METAS

Este estudo objetiva avaliar a influência do teor de molibdênio na resistência à corrosão em ligas modelo Fe-Cr-Mo, com teores de cromo (9% em massa) e variações de (5%, 7% e 9%), em massa, de molibdênio, em meios aquosos de cloreto de sódio (NaCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizando técnicas eletroquímicas e ensaio gravimétrico.

De forma específica, almejamos ao final da pesquisa atingir as seguintes metas:

a) Avaliar a resistência à corrosão das ligas modelo Fe-Cr-Mo, utilizando técnicas eletroquímicas de Potencial de Circuito Aberto (PCA), Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), além de ensaio gravimétrico de imersão avaliadora da velocidade de corrosão em substâncias aquosas de NaCl e H₂SO₄;

b) Analisar os resultados, observando o comportamento das amostras quanto à formação da camada passivadora;

c) Analisar aspectos superficiais das amostras após o ensaio de corrosão, observando os produtos de corrosão formados, averiguando a influência da variação do teor de molibdênio quanto à corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS FERRÍTICOS CR-MO

3.1.1 Aspectos Gerais

São considerados aços ferríticos Cr-Mo e Cr-Mo modificado as ligas com teor de cromo entre 0,5 e 11,5% e de molibdênio entre 0,44 e 1,1% (PETROBRAS N-133, 2015).

Além destes elementos principais citados acima, algumas ligas podem sofrer adição de outros formadores de carbonetos, como o vanádio, nióbio, tungstênio e o titânio, sendo muito comum no caso destas adições, a presença também de níquel, alumínio e nitrogênio (PETROBRAS N-133, 2015).

Costumam ser utilizados em temperaturas acima de 400° C, por serem comprovadamente resistentes a altas temperaturas. Apresentam baixas taxas de deformação a quente e boa resistência ao hidrogênio, sendo empregados, em algumas especificações, a temperaturas de até 650° C (TEIXEIRA, 2016).

As composições químicas de alguns destes aços estão na Tabela 1.

	Composição, percentual						
Tipo	С	Mn	S	P	Si	Cr	Мо
0,5Cr-0,5Mo	0,10-0,20	0,30-0,60	0,045	0,045	0,10-0,30	0,50-0,80	0,45-0,65
1Cr-0,5Mo	0,15	0,30-0,60	0,045	0,045	0,50	0,80-1,25	0,45-0,65
1,25Cr-0,5Mo	0,15	0,30-0,60	0,030	0,045	0,50-1,00	1,00-1,50	0,45-0,65
2Cr-0,5Mo	0,15	0,30-0,60	0,030	0,030	0,50	1,65-2,35	0,45-0,65
2,25Cr-1Mo	0,15	0,30-0,60	0,030	0,030	0,50	1,90	0,87-1,13
3Cr-1Mo	0,15	0,30-0,60	0,030	0,030	0,50	2,65-3,35	0,80-1,06
5Cr-0,5Mo	0,15	0,30-0,60	0,030	0,030	0,50	4,00-6,00	0,45-0,65
7Cr-0,5Mo	0,15	0,30-0,60	0,030	0,030	0,50-1,00	6,00-8,00	0,45-0,65
9Cr-1Mo	0,15	0,30-0,60	0,030	0,030	0,25-1,00	8,00-10,00	0,90-1,10

Tabela 1 – Composições químicas de aços Cr-Mo.

Fonte: Pimenta, 2002

3.1.2 Evolução histórica do aços Cr-Mo

As indústrias químicas, petroquímicas e de geração de energia iniciaram a utilização dos aços ferríticos Cr-Mo na década de 1920 (PEDRO, 2014). Desde 1940, os aços ferríticos Cr-Mo (2,25Cr-1Mo e os 9Cr-1Mo), identificados comercialmente por ASTM P22 e ASTM

P9, respectivamente, são, utilizados em larga escala em componentes que operam em altas temperaturas como vasos de pressão e geradores de vapor nas usinas.

Até meados de 1950, a liga ASTM P22 (2,25Cr-1Mo) era a mais utilizada nas temperaturas de 400° a 525° C, contudo, componentes fabricados com esta liga apresentaram resultados insatisfatórios quanto à resistência à fluência e corrosão nos EUA e Europa (MASUYAMA, VISWANATHAN e NUTTING, 1998).

Visando superar as limitações dos aços 2,25Cr-1Mo, entre 1955 e 1960, desenvolveuse o aço 9Cr-2Mo, denominando-o de EM12 (PEDRO, 2014). Estas ligas traziam adições de nióbio e vanádio, promovendo um aumento significativo da resistência à fluência pelo mecanismo de endurecimento por precipitação sólida (HERCULANO, 2011).

Na década de 1970, contando com o financiamento do Departamento de Energias dos Estados Unidos, foi retomado o aperfeiçoamento do aço ASTM P9 (9Cr-1Mo) para aplicações nucleares. Com a adição de nióbio, vanádio e controle da quantidade de nitrogênio, surgiu o aço 9Cr-1Mo modificado, superando o aço EM12 (9Cr-2Mo) nos aspectos técnicos e econômicos (PEDRO, 2014).

Em 1984, o aço 9Cr-1Mo modificado foi aprovado para uso em instalações com vapor (tubulações em caldeiras e instalações petroquímicas) e incluído no código ASME – American Society of Mechanical Engineers, tendo sua primeira aplicação em grande escala em usinas térmicas no Japão em 1988 (HERCULANO, 2011).

O aprimoramento contínuo dos aços ferríticos Cr-Mo, adicionando-os elementos de liga, estão promovendo cada vez mais resultados satisfatórios em altas temperaturas, justificando sua utilização nas mais variadas condições adversas aos materiais na indústria petroquímica.

3.2 DIAGRAMA FE-CR E EFEITO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS NAS LIGAS FERRÍTICAS CR-MO

Devido ao alto grau de importância do cromo na constituição dos aços ferríticos Cr-Mo, será abordado o diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Figura 1), embora sem adição de molibdênio, o que facilita a visualização de possíveis fases indesejadas na microestrutura dessas ligas. Fatores como: quantidade, tamanho, distribuição e forma destas fases têm influência direta nas propriedades do material (PADILHA e GUEDES,1994).



Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.

Fonte: Pimenta, 2002

Na Figura 1, pode-se observar o campo austenítico (γ), a formação de fase sigma (σ) e a extensa formação do campo ferrítico (α), característico dessas ligas.

O cromo, elemento alfagênio, promove a formação de ferrita (α), contraindo a faixa austenítica (γ), resultando que a partir de 12% Cr, não se observa mais este campo (γ). Segundo Pimenta (2002), em pequenas quantidades o cromo forma carbonetos estáveis, e para quantidades maiores (>9%), confere resistência melhorada à oxidação e à corrosão em altas temperaturas.

A adição de molibdênio, elemento também alfagênio, restringe a fase austenítica (γ), além de melhorar a resistência à corrosão. Estudos indicam que átomos de molibdênio reagem com o metal nas áreas ativas onde existem falhas na camada superficial, promovendo uma maior homogeneidade (HERCULANO, 2011).

Nas Figuras 2a) e 2b), utilizando o programa computacional termodinâmico Thermocalc® (GUIMARÃES, 2010), foram obtidos diagramas de fases com base nos teores de cromo e molibdênio (9Cr-2,4Mo e 9Cr-2,5Mo) onde são mostrados os efeitos associados do cromo e molibdênio na contração da fase austenítica (γ), além da possibilidade da formação das fases deletérias: chi (χ), mu (μ) e sigma (σ).



Figura 2 - Diagramas de equilíbrio Fe-Cr. a) com 2,4Mo b) com 2,5Mo.

Fonte: Guimarães et al. (2010)

A adição de molibdênio para teores a partir de 2,5% torna a liga totalmente ferrítica, muito embora possibilite a formação de fases precipitadas chi (χ), mu (μ) e sigma (σ). A precipitação destas fases é acompanhada por um aumento de dureza e intensa perda de ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão, especialmente quando estas são medidas à temperatura ambiente (BRANDI, 1992; PECKNER e BERNSTEIN, 1977; SEDRIKS, 1996).

Além das fases citadas, ligas Fe-Cr-Mo soldadas pelo processo TIG, com 5%, 7% e 9% de Mo apresentam formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6 e M_6C$, além da fase austenítica para a liga com menor teor de molibdênio (GUIMARÃES, 2011).

3.3 CORROSÃO

Grande parte dos materiais metálicos está sujeita à deterioração devido a fatores físico químicos que determinam que sistemas pouco estáveis energicamente, tendam a sofrer transformações que os levam a condições de maior estabilidade. Neste caso, esta deterioração é conhecida como corrosão e pode ser definida como a reação do metal com os elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico (RAMANATHAN, 2012). Assim, toda energia gasta para a extração destas substâncias do meio ambiente, passa a ser devolvida no decorrer de um processo corrosivo, onde seus componentes minerais

correspondentes voltam a ser formados, satisfazendo as leis cinéticas e termodinâmicas regentes de tais processos químicos.

A corrosão ocorre por meio de um processo eletroquímico, estabelecendo-se uma diferença de potencial entre dois metais ou entre diferentes partes de um mesmo metal, causando reações anódicas e catódicas. Estas reações são reações de oxidação (área anódica) e redução (área catódica).

A reação mais importante e responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica, ou seja, combinada (NUNES, 2007). Ver Equação 01.

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$$
 Equação 01

As reações de redução são realizadas com íons do meio corrosivo ou, eventualmente, com íons metálicos da solução.

A Tabela 2 traz algumas reações básicas que acontecem nos processos corrosivos, haja vista acontecerem inúmeras outras reações.

LOCAL	TIPO DE MEIO	REAÇÕES NO PROCESSO CORROSIVO	OBSERVAÇÃO	
ÁREA ANÓDICA	TODOS OS MEIOS	$M \rightarrow M^{n+} + ne$	Responsável pelo desgaste, o metal passa da forma reduzida para iônica (combinada).	
	Ácido desaerado	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (l)	Liberação de hidrogênio – provoca polarização catódica.	
	Ácido aerado	$4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O(2)$	Pouca liberação de hidrogênio – dificultando a polarização catódica.	
ÁREA CATÓDICA	Neutro ou básico desaerado	$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2HO^{-1}$ (3)	Liberação de hidrogênio – provoca polarização catódica	
	Neutro ou básico aerado	$2H_2O + O_2 + 4e \longrightarrow 4HO^{-}$ (4)	Pouca liberação de hidrogênio – dificultando a polarização catódica.	
	Presença de íons em solução em estado mais oxidado	$M^{3+} + e \rightarrow M^{2+}$	Os íons são reduzidos, menos frequentes em processos corrosivos.	
	Presença de íons mais nobres em solução	$M^{n+} + ne \rightarrow M$	Redução de íons do metal mais nobre. Aparece apenas em processos com redução química ou eletrolítica.	

Tabela 2 – Algumas reações nos processos corrosivos.

Fonte: Adaptado de Nunes (2007)

Nos aços inoxidáveis, várias são as formas de corrosão, devendo-se destacar a importância que representa a natureza do meio corrosivo que se encontra na imediata proximidade da superfície metálica (GENTIL, 2014). A Tabela 3 nos mostra algumas dessas formas.

Corrosão generalizada - ataque corrosivo dominado	Atmosférica Galvânica			
pela redução de espessura uniforme devido à perda				
regular de metal da superficie de corrosão.	Alta temperatura			
Correção localizada - todo ou maiorio do pordo do	Fresta			
Corrosao localizada - toda ou maioria da perda de	Pite			
metal ocorre em areas discretas.	Microbiológica			
	Intergranular			
ataque onde a metalurgia tem um papel significativo.	Empobrecimento de liga (ataque seletivo)			
	Erosão			
Degradação assistida mecanicamente - forma de	Vibração			
taque onde velocidade, abrasão, hidrodinâmica, etc	Cavitação			
toma un papel maior.	Fadiga-corrosão			
Trincamento induzido pelo meio – forma de corrosão	Corrosão sob tensão			
que é produzido na presença de tensão.	Falha por hidrogênio			

			1			•		~			•	• 1/	•
11	ahe	เล	4 _	HIC	rmag	Jerais	de	corrosao	em	2008	in	oxidav	VEIS
	ubc	I.L.	•		JI III (1)	Scians	uv	corrosao	CIII	uços		omuu	

Fonte: Faria (2006)

3.3.1 Corrosão por pite

A formação por pite é uma forma de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas da superfície metálica, produzindo cavidades, variando de micrômetros a alguns milímetros.

Estas cavidades podem ser ou não preenchidas por produtos da corrosão. Segundo Ramanathan (2012), a formação de pites pode produzir o adiantamento da falha em serviço, podendo promover pontos para início de trincas, diminuindo a resistência total, podendo até penetrarem no metal, causando vazamentos de gases ou líquidos. A Figura 3 apresenta uma conexão em "U" de aço inoxidável em contato com íons cloreto.

Figura 3 - Conexão em "U" de aço inoxidável em contato com íons cloreto.



Fonte: Adaptado de Gentil, 2014.

A formação de pites geralmente acontece em materiais com camada protetora (película passiva e aderente à superfície). São determinadas pelas características microscópicas ou submicroscópicas, sobre a camada passiva que cobre a superfície do metal.

Em presença de íons agressivos e de oxigênio, forma-se pilha de corrosão entre a superfície externa, passiva e catódica, e o interior, ativa e anódica. Ver Figura 4.

O2 O2 O2 O2 Filme passivo

Figura 4 - Conexão em "U" de aço inoxidável em contato com íons cloreto.

Fonte: Adaptado de Gemelli (2001)

A figura 5 apresenta as morfologias mais encontradas dos pites: (a) pites profundos, (b) oclusos e (c) hemisféricos, sendo este último muito encontrado nos ensaios potenciostáticos.

Figura 5 – Morfologia dos pites: a) pite profundo, b) pite ocluso, c) pite hemisférico.



Fonte: Adaptado de Gemelli (2001)

A resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis depende de sua composição química, sendo necessária, em quantidades adequadas, a adição de elementos de liga. Elementos como molibdênio e níquel, assim como a redução de inclusões e precipitados, quando adicionados, reduz a probabilidade de corrosão por pite nestes aços (ROBERGE, 2012 e SEDRIKS, 1996).

A Equação 02 (MALIK *et al.*, 1995), desenvolvida por Rockel em 1978 e testada pela ASTM G 48-11, determina o valor do PREN (Pitting Resistance Equivalent Number – Número Equivalente de Resistência à corrosão por Pite), cujo classifica a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis a partir de sua composição química (JANIKOWSKI *et al.*, 2008). Quanto maior o valor do PREN, maior será a resistência por pites do aço inoxidável.

$$PREN = \% Cr + 3,3 (\% Mo) + 16 (\% N)$$
 Equação 02

3.3.2 Influência do Mo na proteção da liga por corrosão por pite

O molibdênio (Mo) tem um importante papel na sua resistência à corrosão por pite e, também, na sua repassivação (PARDO *et al.*, 2008).

Apesar da influência e do mecanismo de ação do molibdênio não estarem totalmente elucidados, muitas teorias o considera como um dos principais elementos de liga que beneficia os aços inoxidáveis, no que diz respeito ao ataque localizado (CAHOON e BANDY, 1982; KANECO e ISAACS, 2002; SUGIMOTO e SAWADA, 1977).

Uma das teorias em vigor, proposta por Hashimoto, Asami e Teramoto (1979), é que há melhoria nas ligações no filme de óxido e eliminação dos sítios ativos pela formação de molibdatos ou pela formação dos compostos molibdatos (MoOOH).

Corroborando com a eficácia do molibdênio na proteção à corrosão, Ameer, Fekry e El-Taib Heakal (2004), junto com Tobler e Virtanen (2006), afirmam que o molibdênio modifica a camada passivadora devido à formação de molibdatos na parte inferior, onde esta fica parcialmente carregada negativamente e, consequentemente, a parte externa fica parcialmente positiva. Como resultado deste rearranjo atômico, estimula-se a migração da molécula de oxigênio (O_2) para a formação da camada de passivação Cr_2O_3 (óxido de cromo).

A maioria das teorias para a ação protetiva do molibdênio gira em torno da presença deste elemento no filme de óxido passivo. Ilevbare e Burtstein (2001) mostraram que a presença de molibdênio em aços inoxidáveis, reduz a quantidade e tamanho dos núcleos de

pite formados na fase metaestável do mecanismo de corrosão na presença de íons cloretos. Este efeito foi associado ao processo de repassivação da camada protetora.

3. 4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE CORROSÃO

Consistem em mensurar a resistividade de um material a determinado ambiente, aplicando-se variada taxa de voltagem e/ou corrente sobre este.

Para a realização dessas técnicas, utiliza-se geralmente uma célula eletroquímica, ver Figura 6, composta por:

- Eletrólito: solução em que o metal é submerso, simulando o ambiente corrosivo;
- Contra eletrodo: geralmente de platina (Pt), material nobre para não corroer no ensaio, recebe a corrente oriunda da aplicação do potencial pela fonte externa;
- Eletrodo de trabalho: amostras do metal em que se deseja avaliar a resistência ao meio, cujo receberá o fluxo de elétrons enviados pelo contra eletrodo;
- Eletrodo de referência: Mede o potencial do eletrodo de trabalho, tendo como referência o valor do eletrodo padrão de H.



Figura 6 – Célula eletroquímica típica em ensaios corrosivos.

Fonte: Sanches (2009)

Além dos componentes da célula eletroquímica expostos acima, necessita-se de fonte externa (potenciostato) onde se aplica (método potenciodinâmico) uma variação contínua de potencial (E), obtendo-se o valor da corrente (i) em função do tempo. O resultado desta corrente indicará quanto o metal estudado está resistindo à corrosão, uma vez que, enquanto não há rompimento do filme de passivação, não há variação na troca de elétrons e por

consequência, não há aumento da corrente. A Figura 7 mostra a ligação do potenciostato nos eletrodos em solução.



Figura 7 - Ligação do potenciostato aos eletrodos em solução.

Fonte: Sanches (2009)

3.4.1 Curvas de polarização

Uma vez montada a célula eletroquímica, a variação da corrente em função do potencial aplicado (i) x (E) é denominada de curva de polarização. A resistência do material à passagem de corrente obtida pela curva, após a varredura de potencial na faixa do ensaio, fornece o comportamento do material no meio empregado: quanto maior for o valor do potencial referente ao aparecimento da corrente elétrica, melhor será o desempenho do material naquele meio (WOLYNEC, 2003).

Para investigar as ligas experimentais na pesquisa, utilizamos a curva de polarização no ramo anódico, no qual podem ser destacadas as regiões ativa, passiva e transpassiva. A mudança do estado ativo para o passivo acontece a uma densidade de corrente crítica (i _{crit}), correspondendo à máxima corrente necessária à passivação. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) mapeiam as áreas mais prováveis onde o processo de corrosão está mais ativo. E a variável que permite avaliar a velocidade de corrosão do material é a densidade de corrente de corrosão (i _{corr}) (WOLYNEC, 2003). A Figura 8 ilustra uma representação típica de curva de polarização do ramo anódico potenciodinâmico.



Figura 8 – Representação típica de curva de polarização do ramo anódico potenciodinâmico.

Fonte: Adaptado de Wolynec (2003)

3.4.2 Medição do Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Consiste em acompanhar o comportamento do potencial (E), em função do tempo (t), do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência a circuito aberto, ou seja, sem aplicação de potencial e/ou corrente através de fontes externas, tendo como finalidade acompanhar a tendência à corrosão de um material dentro de uma solução (WOLYNEC, 2003).

Se durante esta medição o sistema não se estabilizar, indica que o material não é capaz de resistir ao meio empregado, significando que haverá forte tendência à corrosão; caso haja estabilização do potencial a partir de certo período, podemos supor que este formou camada passivadora, supondo que o material resistiu ao eletrólito aplicado ao estudo.

A figura 9 nos mostra o monitoramento do PCA em ligas 9% Ni em diferentes concentrações de H₂SO₄, onde podemos observar que a amostra na solução mais concentrada

 $(0,1M \text{ de } H_2SO_4)$ apresentou estabilização em potenciais mais catódicos, portanto, mais resistente à corrosão neste meio.



Figura 9 – Monitoramento do PCA em ligas 9%Ni em diferentes concentrações de H2SO4.

3.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Este ensaio nos permite medir a resistência à passagem de corrente do eletrodo de trabalho para o eletrólito, e também ao eletrodo auxiliar durante o ensaio eletroquímico (GENTIL, 2014) através de pequenas perturbações senoidais de baixa amplitude, tornando possível investigar informações sobre os mecanismos e cinética de corrosão. Para sua medida, utiliza-se da mesma montagem mostrada na Figura 7 da seção 3.4, porém, com corrente alternada (CA), ao invés de corrente contínua (CC) (GONÇALVES, 2016). É importante salientar que o sinal CA deve ser pequeno, garantindo assim linearidade à medida, mas o suficiente para perturbar o sistema (SANCHES, 2009).

O método do ensaio consiste em aplicar potenciais em frequências entre 10^{-3} e 10^4 Hz, obtendo assim as informações desejadas. As amplitudes são bem baixas justamente para não destruir a superfície do eletrodo de trabalho.

Um circuito elétrico equivalente bem simples (ver Figura 10) pode servir de modelo para este ensaio ao associarmos os componentes do circuito correspondendo aos processos eletroquímicos.

Fonte: Florez, 2017.

- Re Resistência do eletrólito, obtida pela primeira interseção do semicírculo com a parte real; a segunda interseção com o eixo real encontra-se o valor de Re + Rp (zona de baixa frequência);
- Rp Resistência de polarização, relacionada à transferência de carga, associada à interface metal/eletrólito (zona de alta frequência);
- C Capacitância da dupla camada, relacionada ao acúmulo de cargas na interface metal/eletrólito.



Figura 10 – Circuito elétrico equivalente.

Fonte: Adaptado de Guillén Núñez, 2006.

A Figura 11 nos mostra o mecanismo eletroquímico na solução, onde podemos associar os locais onde acontecem as reações, a um circuito equivalente. Podemos observar que as espécies iônicas estão dispersas, mas, à medida que se aproximam da superfície metálica do eletrodo, os íons se polarizam, organizando-se na dupla camada elétrica.



Figura 11 – Esquema interface/eletrólito no processo corrosivo.

Um dos principais dados neste método é a obtenção da resistência à polarização (Rp), pois quanto maior for seu valor, menor será a taxa de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Uma das representações gráficas utilizados na análise desta técnica (a utilizada nesta pesquisa) é o diagrama de Nyquist, construído em eixo real Zreal (abscissa) e eixo imaginário

Fonte: Adaptado de Pessoa, 2008.
- Zimg (ordenada) da impedância do sistema. A Figura 12 apresenta um diagrama de Nyquist salientando as faixas de alta e baixa frequências.



Figura 12 – Diagrama de Nyquist.

A grande vantagem do uso desse diagrama para observar os efeitos da impedância no sistema eletroquímico é a praticidade da entrega dos resultados: para as altas frequências, a impedância é dada exclusivamente pela (Re), e nas frequências mais baixas, a impedância é dada pela soma de (Re + Rp), ou seja, a soma entre as resistências do eletrólito e da polarização (MANSFELD *et al., 1993*). É também nestas frequências mais baixas que se formam os arcos principais devido à interseção metal/eletrólito. Esta interseção com o eixo real está relacionada à resistência de transferência de carga (Rct), também denominada de resistência à polarização (Rp), e é uma medida adequada para medir a estabilidade dos filmes passivos (KOCIJAN *et al., 2011*).

De posse dos valores de impedância, podemos plotar em um gráfico a resistência de transferência de carga (Rct), através da extrapolação do primeiro arco capacitivo até o eixo real e com estes valores, calcular a capacitância (C) através da Equação 03. Os valores de C servem para corroborar as informações geradas pela (Rct) quanto à estabilidade da camada passivadora.

$$C = 1 / 2\pi$$
.f.Rct Equação 03

f - Frequência em Hertz - Ciclos por segundo

Rct – Resistência à transferência de carga em ohms (Ω)

C – Capacitância em Faraday

Fonte: Adaptado de Park e Yoo, 2003.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Cedidas pela Universidade Federal do Ceará (UFC), que já vem desenvolvendo e estudando ligas experimentais formadas por Ferro, Cromo e Molibdênio (Fe-Cr-Mo), as amostras foram fundidas e forjadas a quente em lingotes de 100 kg pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), contendo iguais percentuais em massa de cromo (9%) e variações no teor de molibdênio (5%, 7% e 9%), em massa, além de outros elementos químicos. As amostras estudadas foram denominadas de: Liga E1(9Cr5Mo), Liga E2(9Cr7Mo) e Liga E3(9Cr9Mo). A composição das mesmas encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química (% em massa) das ligas Fe-Cr-Mo.

Liga	С	Mn	Si	Cr	Мо
E1(9Cr5Mo)	0,030	0,37	0,34	9,0	5,0
E2(9Cr7Mo)	0,031	0,38	0,37	9,0	7,0
E3(9Cr9Mo)	0,041	0,41	0,45	9,0	9,0

Fonte: Próprio Autor

A composição química das amostras cedidas pelo Laboratório de Caracterização de Materias (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC) foi determinada pela técnica de queima, utilizando o espectrômetro de emissão óptica SHIMADZU PDA 7000 (HERCULANO, 2011). A Figura 13 nos apresenta o equipamento em que foi realizado o ensaio.

Figura 13 – Espectrômetro de emissão óptica SHIMADZU PDA 7000.



Fonte: Florez, 2017.

4.2 SOLUBILIZAÇÃO DAS LIGAS FE-CR-MO

Após estas ligas serem forjadas a quente, foram laminadas a quente em temperatura inicial de 1000 °C. Para que fossem eliminadas fases secundárias remanescentes após esta laminação, foram realizados tratamentos térmicos de solubilização no LMAT - Laboratório de Materiais\IFCE - *Campus* Maracanaú.

A solubilização das amostras consistiu no aquecimento em forno tipo mufla (como mostra a Figura 14), a temperatura de 1060 °C durante 6h, com resfriamento das amostras feito a água.



Figura 14 – Forno tipo mufla para tratamentos térmicos.

Fonte: Próprio autor

A escolha da temperatura de solubilização foi baseada em diagramas de estudos anteriores, cujo se utilizaram de materiais semelhantes aos deste trabalho. A Tabela 5 indica as temperaturas de solubilização obtidas através do programa THERMOCALC[®] (banco de dados TCFE6) em um desses trabalhos. Optou-se por temperaturas acima das da Tabela 5 para evitar possível formação de fases indesejadas.

Liga	%massa		Temp. solubilização (THERMOCALC®)	
	%Cr	%Mo	T (°C)	
E1	9,5	5,3	900	
E2	9,5	7,0	950	
E3	9,5	9,0	1030	

Tabela 5 – Temperaturas de solubilização das ligas experimentais Fe-Cr-Mo.

Fonte: Adaptado de Herculano, 2011.

A figura 15 a), b) e c) indicam que na temperatura de 1060° C, as microestruturas de amostras semelhantes a de nosso estudo (E1, E2 e E3), encontram-se totalmente ferríticas.



Figura 15 - a) Diagrama de fases para liga E1(9Cr 5Mo); b)Diagrama de fases para liga E2(9Cr7Mo) e c) Diagrama de fases para liga E3(9Cr9Mo).





Fonte: Guimarães, 2011

4.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após definirmos a temperatura e o tempo de solubilização das amostras, confeccionamos 12 (doze) corpos de prova: 3 (três) para a revelação da microestrutura de cada liga (E1, E2 e E3), após solubilização, e 9 (nove), pelo método investigativo de triplicata, para as ligas experimentais Fe-Cr-Mo (E1, E2 e E3), utilizadas nos ensaios eletroquímicos.

Para esta etapa, seguimos a norma ASTM E3 (*Preparation Metallographic Speciems*) para preparação das amostras, cortando-as em formato retangular $10x10x5 \text{ mm}^3$, embutindo-as a quente com baquelite, seguido de lixamento até a lixa 600, polimento com pasta de diamante 0,5 µm, lavagem com etanol para desengordurar e utilização de jato de ar quente para secagem da superfície.

Com o objetivo de revelar a microestrutura das amostras, foi usado o reagente Vilella (1g de ácido pícrico + 100 mL álcool etílico + 5 mL de ácido clorídrico) (VOORT *et al.*, 1992), atacando-as por 3s, para observação do tamanho dos grãos e a presença de possíveis precipitados. As análises das microestruturas foram realizadas no microscópio óptico OLYMPUS[®] modelo GX51 (ver Figura 16), conectado a um computador de mesa para tratamento de imagens, utilizando o *software* para tratamento das imagens AnalySIS[®], disponíveis no LMAT - Laboratório de Materiais\IFCE - *Campus* Maracanaú.



Figura 16 – Microscópio óptico OLYMPUS® modelo GX51.

Fonte: Próprio autor.

4.4 SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS APLICADAS AO ESTUDO

Na literatura relacionada ao estudo de matérias na resistência à corrosão, de aços com composições relativamente parecidas, utilizam-se bastante as soluções de NaCl e H_2SO_4 , simulando os ambientes marinho, onde estão localizados os equipamentos e acessórios da indústria petrolífera *offshore*, e o ambiente industrial, ocasionado pelas impurezas do enxofre, respectivamente. A concentração de 0,1 mol x L⁻¹ para as duas soluções aquosas foi escolhida, através de leituras em trabalhos anteriores, para que as superfícies das amostras não fossem tão danificadas, evitando assim prejudicar a obtenção das informações em análise.

4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

4.5.1 Técnicas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no LIAF - Laboratório de Inspeção e Análise de Falhas\IFCE - *Campus* Maracanaú, utilizando-se o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N da Metrohm[®] (ver Figura 17), com obtenção de dados através do software Nova[®] v.1.11. Para plotagem e análise dos gráficos gerados por estes ensaios, foi utilizado o programa Origin[®] 6.0 professional, onde os resultados eletroquímicos tiveram seus valores de corrente e de impedância ajustados de acordo com a área do eletrodo de trabalho.



Figura 17 – Autolab PGSTAT 128N.

Foram realizados os seguintes ensaios eletroquímicos de corrosão: Potencial de Circuito Aberto (PCA), Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Para estes ensaios, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional (ver Figura 18), onde se acomodou em um béquer de 250 mL os eletrodos de trabalho, de referência e o contra eletrodo, de forma que ficassem próximos, sem se tocarem, para fechar o circuito. O eletrodo de referência foi o Ag/AgCl (KCl saturado), encamisado para protegê-lo de contaminação e/ou danos; o contra eletrodo, de platina (Pt), no formato espiral, e o eletrodo de trabalho com as ligas experimentais E1, E2 e E3.





Fonte: Próprio autor.

Amostras dos materiais em estudo foram para confecção dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos de corrosão. De geometria quadrática, com área de 1,5 cm², os

Fonte: Próprio autor.

materiais foram conectados a fios de cobre, através de rasgo na superfície da amostra para promover o contato elétrico, seguido de embutimento em molde cilíndrico em resina acrílica com catalisador, por 24 horas (a frio). A Figura 19 apresenta uma das triplicatas de nosso estudo (E1).



Figura 19 – Eletrodos de trabalho (triplicata E1).

Fonte: Próprio autor

Após a cura da resina, os eletrodos foram lixados, com lixas d'água, seguindo granulometria crescente (100, 220, 400 e 600), sem posterior polimento, seguido de lavagem com água destilada, etanol para desengordurar e secagem com jato de ar quente para secar a superfície das amostras. A área exposta para os ensaios foi de 30mm² (FLOREZ, 2017) delimitada pela aplicação de esmalte, com também a finalidade de evitar infiltração, permitindo que somente a área útil do eletrodo de trabalho fosse exposta. Os ensaios foram feitos dentro de uma gaiola de Faraday para isolamento de perturbações eletromagnéticas do ambiente, a temperatura ambiente.

Os ensaios de PCA foram realizados em 1 hora de imersão do eletrodo de trabalho em cada solução eletrolítica. Após este período, as curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de 1,0 mV.s⁻¹, com varredura de potencial entre 0V a 1,6V, em relação ao potencial obtido no PCA, com interrupção automática do ensaio, quando a densidade de corrente ultrapassava o valor de 1,0 mA.cm⁻². As medidas de EIE foram realizadas em uma faixa de frequência de 40 kHz a -2,5 mHz, no potencial do PCA, com perturbação sinusoidal de 15 mV (rms) e taxa de obtenção de dados de 51 pontos para geração do diagrama de Nyquist. Os valores das variáveis utilizadas no estudo foram oriundas de pesquisas passadas,

em materiais similares às ligas experimentais Fe-Cr-Mo. Cada experimento foi repetido 3 (três) vezes para garantir a sua reprodutibilidade.

4.5.2 Produtos de corrosão

Após os ensaios eletroquímicos de corrosão, foram feitas micrografias ópticas para evidenciar os produtos de corrosão em cada uma das amostras (E1, E2 e E3). Novamente, utilizamos o microscópio óptico OLYMPUS[®] modelo GX51 (ver Figura 15), utilizando o *software* para tratamento das imagens AnalySIS[®], disponíveis no LMAT - Laboratório de Materiais\IFCE - *Campus* Maracanaú.

4.5.3 Ensaio de perda de massa (gravimetria)

Para o ensaio de imersão da velocidade de corrosão (gravimetria), confeccionou-se 6 (seis) corpos de prova (método triplicata) das ligas experimentais E1(9Cr5Mo) e E3 (9Cr9Mo), escolhidas por, além de não termos material disponível da E2(9Cr7Mo), representarem os extremos nas quantidades de molibdênio no estudo. De formato retangular, tiveram suas dimensões fixadas de 25 x 20 x 1 mm³ (BARROS *et al.*, 2015). Um furo de 4,5 mm de diâmetro (diâmetro da broca disponível), feito após a solubilização, localizado na parte superior de cada uma das amostras, serviu para fixação com fios de nylon em suportes, cujo podem ser visualizadas na Figura 20.



Figura 20 – Sistema montado no béquer de 250 mL.

Fonte: Próprio autor, 2018.

Antes de serem imersas nos eletrólitos, as amostras foram lixadas (granulometria 100), lavadas com água destilada, desengorduradas com etanol, secas (BARROS, 2015) e pesadas com precisão de 4 casas decimais. A balança em que foram realizadas as pesagens foi uma M214Ai da BEL[®] (ver Figura 21), disponível no Laboratório de Química do IFCE/*Campus* Caucaia.



Figura 21 - Balança de precisão.

Fonte: Próprio autor.

Anotadas as massas iniciais das 6 (seis) amostras, estas foram submersas em 150 mL das soluções de 0,1 mol x L⁻¹ de NaCl e 0,1 mol x L⁻¹ de H₂SO₄, em béqueres de 250 mL (um béquer para cada amostra), durante o período total de ensaio de 96 horas, em temperatura ambiente, sendo que a cada 24 horas, cada amostra era retirada, limpa com uma escova com sedas macias para tirar possíveis impurezas da superfície, limpas com etanol, água destilada, secadas com ar quente e suas massas medida; as superfícies (bordas) dos béqueres estiveram envolvidas com filme plástico para evitar evaporação e contaminação do sistema durante o ensaio. As superfícies das amostras foram ampliadas por microscópio estéreo de ampliação, 45x 3B Scientific[®] modelo W30685-230 (ver Figura 22), utilizando o *software* para tratamento das imagens AnalySIS[®], disponíveis no LMAT - Laboratório de Materiais\IFCE - *Campus* Maracanaú.



Figura 22 – Microscópio Estéreo de ampliação.

Fonte: Próprio autor.

Com os valores médios das triplicatas após os ensaios de gravimetria, calculou-se o erro de cada média, e por fim, a perda de massa (CR) através da Equação 04 (Altwaiq *et al.*, 2011),

$$CR = \frac{wl x K}{\rho x A x t}$$
Equação 04

onde *CR* é a taxa de corrosão em mm/ano, *wl* é a perda de massa (massa inicial – massa final) em g, *K* é uma constante retirada da Tabela 6, ρ é massa específica do metal em g/cm³, A é área exposta imersa em cm² e t é o tempo de exposição em horas.

Tabela 6 – Diferentes unidades de taxas corrosivas, com os valores apropriados de K.

Unidades de taxa de corrosão	Unidade de área	Fator K
mpy	pol^2	$5,34 \ge 10^5$
mpy	pol^2	3,45 x 10 ⁶
mm/ano	mm ²	8,75 x 10 ⁴

Fonte: Adaptado de ALTWAIQ et al. (2011).

A unidade de taxa corrosiva mpy, corresponde à milésimo de polegada de penetração por ano, e mm/ano, a penetração de cada milímetro por ano. O valor de K para este trabalho foi de 8,75 x 10^4 , haja vista a unidade utilizada para os cálculos da taxa de corrosão foi mm/ano.

As análises de perda de massa foram feitas em triplicata. Para o calculo do limite de confiança da média (µ), foi utilizado a Equação 05 (BACCAN *et al.*, 1985).

$$\mu = \overline{X} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{N}} \qquad \qquad \text{Equação 05}$$

Na qual, \vec{X} é a média das massas finais, σ " é o desvio padrão e N é o número de amostras. A Equação 05 promove um resultado com 95% de confiança.

A Figura 23 descreve o esquema que norteou nosso estudo:

Figura 23 - Esquema do tratamento térmico e técnicas utilizadas de análise.



Fonte: Próprio autor.

5. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1 AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO NAS LIGAS EXPERIMENTAIS E1, E2 E E3.

Após a análise de diagramas de fase em amostras semelhantes ao de nosso estudo, determinamos as temperaturas de tratamento térmico de 1060 °C para as 3 (três) amostras. Realizados os tratamentos térmicos, conforme descrito no item 4.2 de **Materiais e Métodos**, foram preparadas amostras de cada uma das ligas para o ensaio de metalografia, como indica o item 4.3 de **Materiais e Métodos**.

Ao atacarmos as superfícies preparadas metalograficamente, já descrito em **Materiais** e Métodos, temos as imagens das microestruturas obtidas através da técnica de microscopia óptica das ligas E1, E2 e E3 na Figura 24.

Como podemos visualizar, todas as microestruturas apresentam características ferríticas (ferro – α), com grãos grandes e, possivelmente, a presença de precipitados (pontinhos pretos), distribuídos ao longo da matriz dos grãos, formados por outros elementos químicos constituintes das ligas E1, E2 e E3. De acordo com Costa e Silva e Mei (2010) o aumento de teores de cromo e molibdênio, juntos com o carbono, podem favorecer o aparecimento de fases como os carbonetos, por exemplo.





Fonte: Próprio autor

É importante destacar que o aumento do tamanho do grão das ligas de matriz ferrítica é um dos fatores responsáveis pelo aumento da resistência do material à fluência (CALLISTER, 2016), inibindo o deslizamento entre os contornos dos grãos.

Podemos também observar que a quantidade dos possíveis precipitados é pequena, possivelmente pelo tamanho acentuado dos grãos. Segundo a pesquisa de Pardal *et al.* (2008) os resultados mostraram que a precipitação de fases deletérias, como chi (χ) e sigma (σ), que podem ocorrer durante a soldagem e conformação em aços inoxidáveis superduplex UNS S32750, é retardada pelo crescimento do grão, o que pode explicar a redução da cinética de decomposição da ferrita em fases deletérias.

Podemos afirmar que a temperatura aplicada no tratamento térmico das ligas, extraída dos diagramas de fase levantados em estudo anteriores, foi adequada, embora não tenhamos obtido uma microestrutura ferrítica totalmente isenta de precipitados, mas estes aparecem em pequena quantidade na matriz. O tempo elevado de 6 horas possa ter interferido na solubilização completa da matriz.

5.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Utilizando a preparação e quantidade de amostras (triplicata), as soluções e os equipamentos citados no item **Materiais e Métodos**, obtivemos curvas de: Potencial de Circuito Aberto (PCA), Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Todas as curvas dos ensaios eletroquímicos que compuseram nosso estudo foram escolhidas por serem as mais representativas das triplicatas de cada liga experimental (E1, E2 e E3).

5.2.1 Análise da influência do ânion cloreto (Cl⁻) nas ligas experimentais Fe-Cr-Mo.

5.2.1.1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Na Figura 25 consta os resultados da evolução do Potencial de Circuito Aberto (PCA) *versus* tempo para as três ligas experimentais imersas na solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C.





Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado na Figura 25 que para a amostra com menor teor de molibdênio (E1) é exibido, inicialmente, um decréscimo do potencial, para potenciais mais anódicos (de - 0,15V, para 0,20V), no entanto, a mesma estabiliza em um potencial de aproximadamente - 0,20 V após uma hora de imersão; já nas amostras E2 e E3 com maior teor de molibdênio, o potencial se desloca continuamente para potencias cada vez mais anódicos ao decorrer do tempo de imersão, apresentando comportamento similar entre elas. Esta diminuição dos valores do potencial de circuito aberto pode significar dissolução ou degradação da camada de passivação do material (REIS, 2015). Após o intervalo de uma hora, as amostras E2 e E3 exibem um potencial de circuito aberto estável por volta de - 0,3 V.

Verificamos que a amostra com menor teor de molibdênio (E1) apresenta um comportamento anticorrosivo superior (maior potencial de corrosão) às amostras com maiores teores de molibdênio (E2 e E3), e estas apresentaram tendência à dissolução da camada de proteção de forma similar.

5.2.1.2 Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)

Abaixo, na figura 26, encontram-se as curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) para a solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} . As setas indicam o sentido da polarização.





Fonte: Próprio autor

Conforme pode ser observado na Figura 26, entre o Potencial de Circuito Aberto (PCA), em torno de -0,2 V para E1, e -0,3 V para E2 e E3, até o início do potencial de passivação (Eip), as amostras E1, E2 e E3 apresentam uma região de passivação não muito evidenciado devido ao baixo teor de cromo presente nas amostras (9% em massa). Estudos anteriores apontam que em função do baixo teor de cromo (9% em massa) nestas ligas, não ocorre formação de filme superficial protetor de Cr₂O₃ quando expostas em condições oxidantes. Ao invés disso, tem-se a formação de camada não protetora de óxidos de ferro que cresce na superfície do material (HERCULANO, 2011).

Após aplicar o reverso nos ensaios de polarização em 10 mA, observa-se em todas as amostras que a densidade de corrente retorna com valores maiores, indicando a quebra do filme protetor de óxido, deixando suscetível novamente a superfície do material aos processos corrosivos. Esta quebra pode ser por devido às falhas na estrutura do material ou à formação de pites de corrosão, causados por íons cloreto em solução (GIRÃO, 2015).

As amostras com maiores teores de molibdênio (E2, E3) exibem comportamento eletroquímico semelhante entre elas. As mesmas apresentam uma região de passivação que se estendem, aproximadamente, do potencial -0,3 V, indo até o rompimento da sua camada de passivação em 0,2 V, expondo uma curta faixa de passivação por volta de 0,5 V. Por outro lado, a amostra com menor teor de molibdênio (E1) exibe uma região de passivação que se estende, aproximadamente, do potencial -0,2 V, até o rompimento em 0,7 V, apresentando uma ampla faixa de passivação por volta de 0,9 V, superior às amostras E2 e E3.

Este resultado sugere que a amostra com menor teor de molibdênio (E1) apresenta uma cinética de degradação frente ao processo corrosivo na presença de cloreto, mais lenta do que as amostras com maiores teores de molibdênio (E2 e E3), corroborando com a análise das curvas de PCA realizadas para estas ligas.

A Figura 27 apresenta as imagens, através técnica de microscopia óptica, realizadas antes e após o ensaio de polarização a 25 °C, onde possíveis pites de corrosão são observados.

Figura 27 - Micrografias das amostras obtidas antes e após o ensaio de polarização em solução de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C. Aumento: 500x. E1(9Cr5Mo): a) e b); E2(9Cr7Mo): c) e d); E3(9Cr9Mo): e) e f).



Fonte: Próprio autor (2018)

As imagens das figuras 27 a) e b), mostra-nos a liga E1(9Cr5Mo), onde a superfície apresenta possíveis pites de corrosão (corrosão localizada) em sua superfície, não evidenciando os contornos dos grãos, diferentemente da Figuras 27 c) a f) das amostras E2(9Cr7Mo) e E3(9Cr9Mo), onde podemos observar ataque preferencial intergranular (no contorno de grãos) com a formação de pequenas cavidades (pites).

Os contornos de grão são regiões mais reativas na microestrutura da liga e a corrosão intergranular ocorre pela diferença de potencial entre os compostos presentes nos contornos de grão das ligas e a matriz ao seu redor; se os compostos nos contornos de grãos forem mais catódicos (mais nobres) que a matriz, esta será a zona mais empobrecida de elementos de liga (região anódica), favorecendo a corrosão. Na liga E2(9Cr7Mo), estudos anteriores avaliando a cinética de corrosão a 450 °C indicaram a formação da fase um (μ), uma fase rica em molibdênio, possuindo uma estrutura mais nobre que a matriz ferrítica. Isto faz com que esta fase seja catódica e a matriz seja anódica promovendo uma corrosão nas regiões vizinhas a matriz (HERCULANO, 2011).

Pode ser observado claramente, um maior processo de degradação para as amostras com maior de molibdênio (E2 e E3), reforçando que a cinética de degradação foi mais acentuada para essas amostras.

O comportamento das ligas experimentais frente aos ensaios eletroquímicos pode estar relacionado com as constatações anteriores de Brandi (1992), Peckner e Bernstein (1977) e Sedrics (1996), pois à medida que se aumenta a porcentagem de Mo, aumentam-se as fases deletérias, concentrando elementos de liga em pequenas áreas, deixando a matriz pobre, sujeita ao ataque dos íons cloreto devido à formação de filme passivo irregular.

5.2.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no Potencial de Circuito Aberto (PCA), utilizando as amostras E1, E2 e E3 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C. A Figura 28 mostra os diagramas de Nyquist obtidos após 1800s de imersão. Este tempo de ensaio foi baseado em estudo anterior, em que aços superduplex ASTM A890 foram submetidos a meios aquosos semelhantes ao deste trabalho (GIRÃO, 2015).



Figura 28 – Diagramas de Nyquist das amostras E1, E2 e E3 após imersão durante 1800s na solução de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C.

Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado nas amostras com o menor teor de molibdênio, maiores diâmetros dos arcos capacitivos na região de alta frequência, indicando maior resistência à transferência de carga na interface eletrodo/superfície, ou seja, maior resistência ao processo corrosivo no meio estudado. Observa-se também a formação de um segundo arco capacitivo nos diagramas na região de baixa frequência, podendo estar relacionados também a processos faradáicos, ou seja, processos que acontecem através da conversão de energia química em energia elétrica a partir de reações de oxi-redução (TEIXEIRA, 2017).

A formação de um arco capacitivo indica o comportamento típico do processo de cinética de reação por transferência de carga interface metal/solução eletrolítica, representando os fenômenos da dupla camada elétrica na interface metal/eletrólito, com reação de corrosão do tipo Me $_{(s)}$ \longrightarrow Me $^{n+}_{(aq)}$ + ne $^{-}$, caracterizado pelo elemento capacitivo interfacial, a capacitância da dupla camada elétrica (BRETT e CHRISTOPHER, 1993).

Ainda nos diagramas da Figura 28, nota-se a formação de um pequeno arco indutivo na amostra E3 na região de baixa frequência (entre 6000 e 7000 Ω .cm²), que pode ser causado pela dissolução do filme de óxido adsorvido na superfície da matriz metálica, atribuído, por exemplo, à heterogeneidade da superfície rugosa resultante desta dissolução (GIRÃO, 2015).

Embora estes resultados estejam de acordo com os obtidos nas curvas de polarização, apresentam valores pouco significativos, indicando diferenças não muito relevantes para compará-las. Desta forma, decidiu-se realizar ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com tempos variados de imersão na solução (1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h e 48h) para visualizar de forma mais clara a cinética de degradação dessas amostras.

A partir dos resultados de impedância em tempos variados de imersão na solução, foram retirados valores de Resistência à transferência de carga (Rct) através da extrapolação do primeiro arco capacitivo até o eixo real, como valor da resistência das liga experimental. Também foram obtidos valores de Capacitância (C) através da Equação 03 do **item 3.43**.

A Figura 29 nos mostra o acompanhamento intercalado (1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h e 48h) da cinética de degradação das amostras E1, E2 e E3.













Fonte: Próprio autor.

Independente da quantidade de horas em que as amostras foram submetidas no ensaio de impedância eletroquímica por imersão, a liga E1 apresentou maiores arcos capacitivos na região de alta frequência que a liga E2, que por sua vez, apresentou arcos capacitivos maiores que a E3 (apesar destes mostrarem valores muito próximos a partir de 2h de ensaio), o que comprova que teores de molibdênio acima de 5% não aumentam a resistência à transferência de carga, ou seja, não melhora a resistência aos processos de corrosão.

Estudos realizados com ligas experimentais semelhantes ao de nosso estudo (9Cr5Mo), (9Cr7Mo) e (9Cr9Mo) revelam que mesmo que o molibdênio aumente a resistência à corrosão por pite, essa influência tem um limite máximo na relação percentual adicionado e resistência à corrosão (NEGREIROS *et al.*, 2008).

O comportamento anticorrosivo das ligas E1, E2 e E3 depende da porcentagem em massa de molibdênio. Moura *et al.*, 2010 observou que o aumento de molibdênio de 1 para 5% nas ligas de até 9%Cr reduziu a taxa de corrosão, mas que para 9%Mo, para a mesma porcentagem de cromo, não houve resistência à corrosão.

Teores maiores de 7%Mo favorecem a formação de fases deletérias e não promove melhorias na resistência à corrosão (MOURA, 2015).

Nosso estudo apresentou resultados que se coadunam com resultados anteriores. Os gráficos dos ensaios eletroquímicos e imagens após os ensaios de polarização nos mostraram que as amostras E2 e E3, com maiores teores de Mo, tiveram suas superfícies mais atacadas

que a E1. Após estes ensaios, por extrapolação do primeiro arco capacitivo até o eixo real, calculamos as Resistência à transferência de carga (R_{ct}) e Capacitância (C).

A Figura 30 abaixo consta os resultados de Resistência à transferência de carga (R_{ct}) e Capacitância (C) com o tempo de imersão respectivamente para as amostras E1, E2 e E3.



Figura 30 – a) Gráfico Rct e b) Capacitância das amostras E1, E2 e E3 após 46h de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L-1.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 30 a) nos mostra que os valores de Rct, para todas as amostras, diminuem com o tempo de imersão. Este resultado indica que ocorre um aumento no processo de transferência de carga na superfície eletródica, podendo está relacionado intrinsicamente a quebra da camada de passivação na superfície em estudo com o tempo que a mesma permanece imersa na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Conforme a literatura, amostras passiváveis, em presença do íon cloreto, tem sua camada protetora rompida ou instabilizada devido à difusão desse íon na mesma (OLEFJORD; BROX; JELVESTAM, 1985). Este mesmo comportamento pode ser verificado em outros trabalhos científicos que estudam o comportamento de aços passiváveis em meio de cloreto (HASHIMOTO; ASAMI; TERAMOTO, 1979).

Observamos também na Figura 30 a) que a partir de 24h de imersão na solução, as amostram adquirem comportamento constantes na degradação do filme protetivo, indicando uma estabilização da cinética corrosiva.

Na Figura 30 b), observamos que os valores de Capacitância aumentam com o tempo de imersão. Este resultado indica que a condutância na superfície eletródica aumenta com o tempo de imersão devido, provavelmente, ao processo de instabilização da camada de passivação em meio de íons cloretos. Este resultado está de acordo com os obtidos de Rct com o tempo de imersão.

A Figura 30 a) nos indica ainda que até intervalo de 48 horas, no qual foram realizados os ensaios, a amostra E1 apresenta sempre valores de Rct maiores do que as amostras E2 e esta, por sua vez, maiores do que E3 (E1>E2>E3). Este comportamento descreve que para este intervalo de tempo, os processos de transferência de carga na superfície dos aços em estudo aumentam com a adição de molibdênio na composição do mesmo, ou seja, o processo de degradação pelo efeito da corrosão se constitui mais acentuado na superfície com o aumento do teor de molibdênio. Em contra partida, na Figura 30 b) os valores de capacitância aumentam com o teor de molibdênio (E1<E2<E3), indicando maior degradação da superfície da liga. Este resultado reforça os resultados obtidos de Rct, pois se tratam de verificações complementares.

5.2.1.4 Ensaio de perda de massa (gravimetria) em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} a 25 °C.

A Figura 31 apresenta os resultados das análises de perda de massa das ligas E1 (9Cr5Mo) e E3 (9Cr9Mo) em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. A Tabela 7 apresenta os valores

de perda de massa, com intervalo de confiança de 95%. A Tabela 8 apresenta os valores taxa de corrosão (CR) obtidos a partir das análises de perda de massa das ligas E1 (9Cr5Mo) e E3 (9Cr9Mo) nas soluções de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Figura 31 – Análise de perda de massa das ligas E1 (9Cr5Mo) e E3 (9Cr9Mo) na solução de NaCl 0,1 mol L-1.



Fonte: Próprio autor.

		_	_		-
Amostras *	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
E1	$10,1218 \pm 0,1032$	$10,0841 \pm 0,041$	$10,0592 \pm 0,0347$	$10,0349 \pm 0,0025$	$10,\!0281 \pm 0,\!0348$
E3	$9,7666 \pm 0,002$	$9,7308 \pm 0,0110$	$9,7059 \pm 0,054$	$9,6816 \pm 0,003$	$9,6677 \pm 0,0591$

Tabela 7 - Valores das medidas de perda de massa, em gramas, com intervalo de confiança de 95%.

*Valores são médias de pelo menos três repetições com intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Próprio autor.

Amostras	Taxa de Corrosão (CR)
E1(9Cr5Mo)	2,1731 mm/ano
E3(9Cr9Mo)	2,2937 mm/ano

Tabela 8 – Valores das taxa de corrosão (CR), em mm/ano, obtidos a partir das análises de perda de massa das ligas E1(9Cr5Mo) e E3(9Cr9Mo) nas soluções de NaCl 0,1 mol L-1 a 25 °C.

Fonte: Próprio autor.

A princípio, utilizamos a técnica por microscopia óptica, mas as imagens não nos deram resultados muito significativos, então, recorremos ao microscópio estéreo, com ampliação de 45x para apresentar aspectos da superfície das ligas experimentais no recorrente ensaio. A Figura 32 apresenta as imagens após os ensaios de perda de massa, indicando mecanismos corrosivos semelhantes, e generalizados, entre as amostras E1 (9Cr5Mo), à esquerda, e E3 (9Cr9Mo).

Figura 32 – Morfologia de corrosão das amostras: a) E1 (9Cr5Mo) e b) E3 (9Cr9Mo).



Fonte: Próprio autor.

As imagens nos mostra que o processo corrosivo se manifesta tipicamente de forma generalizada em toda a superfície, não apresentando a formação de corrosão localizada.

Para esta solução, visualmente a diferença do teor de molibdênio dessas amostras não teve grande influência no processo corrosivo. O resultado do cálculo da taxa de corrosão (CR) da Tabela 8 nos apresentou que a diferença entre as duas taxas foi de 5,24%, comprovando assim a pequena diferença de perda de massa em grama (g).

5.2.2 Análise da influência do ânion sulfato $\binom{SO_4^{2-}}{4}$ nas ligas experimentais Fe-Cr-Mo.

Utilizando a preparação e quantidade de amostras (triplicata), a solução e os equipamentos citados no item **Materiais e Métodos**, obtivemos curvas de: Potencial de Circuito Aberto (PCA), Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para a solução aquosa de H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C. Todas as curvas dos ensaios eletroquímicos que compuseram nosso estudo foram escolhidas por serem as mais representativas das triplicatas de cada liga experimental (E1, E2 e E3).

5.2.2.1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Na Figura 33 nos apresenta os resultados da evolução do Potencial de Circuito Aberto (PCA) *versus* tempo para as três de imersão na solução aquosa de H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C.

Figura 33 - Potencial do circuito aberto (Eoc) das amostras estudadas em relação ao tempo de imersão na solução aquosa de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C.



Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado na Figura 33 que para a amostra com menor teor de molibdênio (E1) é exibido, inicialmente, um decréscimo do potencial, para potenciais mais anódico (-0,455V), seguido de um aumento deste potencial (de -0,455V, para -0,435V), no entanto, a mesma cresce rapidamente e estabiliza em um potencial de aproximadamente -0,445 V após uma hora de imersão; já nas amostras E2 e E3 com maior teor de molibdênio, o potencial se

desloca continuamente para potencias cada vez mais anódicos, estabilizando-se em aproximadamente -0,47V ao decorrer do tempo de imersão, apresentando comportamento similar entre elas. Esta diminuição dos valores do potencial de circuito aberto de todas as amostras pode significar dissolução ou degradação da camada de passivação do material (REIS, 2015) Após o intervalo de uma hora, as amostras exibem um potencial de circuito aberto (PCA) estável por volta de -0,465 V.

Verificamos que a amostra com menor teor de molibdênio (E1) apresenta um comportamento anticorrosivo superior às amostras com alto teor de molibdênio (E2 e E3), haja vista a amostra E1 exibir potencial de corrosão mais catódico que as amostras E2 e E3, e mais estável com o tempo de imersão. Podemos observar que todas as amostras apresentaram filmes passivadores, embora que não estáveis. Este comportamento, provavelmente, ocorreu devido aos óxidos de molibdênio não serem estáveis em meio ácido (MOURA, 2010).

5.2.2.2 Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)

Abaixo, na figura 34, encontram-se as curvas de polarização potenciodinâmica anódicas (PPA) obtidas em solução 0,1 mol/L de H_2SO_4 a 25 °C. As setas indicam o sentido da polarização.

Figura 34 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) obtidas em solução aquosa de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C.



Fonte: Próprio autor.

Conforme pode ser observado na Figura 34, nas ligas E1, E2 e E3 ocorre a formação da camada passivadora de proteção, apresentados na densidade de corrente entre 10^{-3} e 10^{-5} A/cm² (região de passivação). Nesta região, há um aumento da corrente com o potencial aplicado, até atingir, aproximadamente, - 0,25V, onde se observa uma diminuição da corrente. Este resultado indica mais um indício que a superfície eletródica está passivando. Pode ser verificado para amostra com o menor teor de molibdênio (E1), que esta apresentou uma região de passivação, associada às densidades de corrente, mais baixas que as amostras com maiores teores de molibdênio (E2) e (E3). Este resultado sugere que o filme de passivação para a amostra com o menor teor de molibdênio (E1) é mais estável que as amostras com maiores teores de molibdênio (E2 e E3). Conforme Girão, 2015 a diminuição da corrente na região de passivação pode estar associado à formação do Cr₂O₃, como também da possível adsorção de íons sulfato (SO_4^{2-}) na superfície eletródica, diminuindo a cinética de corrosão, proporcionando um efeito por barreira.

Somando-se a este resultado, pode ser percebido que as amostras com maiores teores de molibdênio (E2 e E3) apresentaram oscilações nos valores de corrente por volta do potencial 0,25V, podendo este resultado indicar uma alta instabilidade na formação do filme passivador para estas amostras. Estudos anteriores com as ligas E2(9Cr7Mo) e E3(9Cr9Mo), submetidos à polarização potenciodinâmica, tratadas a 450 °C, por 10min em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H₂SO₄, indicaram, para estas condições, a formação da fase mu (μ) e do carboneto M₂₃C₆. É sabido que a formação da fase mu (μ) é diretamente ligada ao molibdênio, ocasionando a diminuição da proteção à corrosão pelo empobrecimento da matriz ao redor dessa precipitação (HERCULANO, 2011).

Este fenômeno não foi observado na amostra com menor teor de molibdênio (E1), sugerindo que o filme de passivação formado para esta amostra seja mais estável.

Pode ser notada na região de transpassivação (entre 1,25V e 1,5V) das três amostras (E1, E2 e E3), ao realizar o processo de reverso na polarização, por volta de 1,5V, que a curva retorna com os mesmos valores de corrente. Este resultado sugere que não há aumento da área ativa do eletrodo, associado à formação de corrosão localizada.

A Figura 35 apresenta imagens obtidas pela técnica de micrografia óptica, realizadas antes e após o ensaio de polarização em solução aquosa de $H_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}$ a 25 °C.

Figura 35 - Micrografias das amostras obtidas antes e após o ensaio de polarização em solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C. Aumento: 500x. E1(9Cr5Mo): a) e b); E2(9Cr7Mo): c) e d); E3(9Cr9Mo): e) e f).



Fonte: Próprio autor.

Podemos observar os grãos da matriz das ligas E1, E2 e E3, não havendo, aparentemente, dissolução da matriz ferrítica. Possíveis precipitações de fases indesejadas nos contornos de grãos, sem, aparentemente, a formação de corrosão localizada (pite) também podem ser vistas. O íon sulfato age de forma a melhorar o processo de passivação, pois é um forte agente redutor, disponível para constituição dos filmes de óxidos, que podem ajudar na formação de um filme passivo. Por outro lado, a presença de íons cloreto na solução do eletrólito, prejudica fortemente na formação dos filmes de óxidos protetores, pois agem como um despassivante, destruindo estas camadas de proteção geralmente de forma local, processo este que é conhecido como corrosão localizada ou por pite (GIRÃO, 2015).
5.2.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no Potencial de Circuito Aberto (PCA), utilizando as amostras E1, E2 e E3 em solução de H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C. A Figura 36 mostra o diagrama de Nyquist obtidos após 1800s de imersão na solução citada. Este tempo de ensaio foi baseado em estudo anterior, em que aços superduplex ASTM A890 foram submetidos a meios aquosos semelhantes ao deste trabalho (GIRÃO, 2015).

Figura 36 – Diagrama de Nyquist das amostras E1, E2 e E3 após imersão durante 1800s na solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C.



e: Próprio autor.

Observa-se que todas as amostras na Figura 36 exibiram formação de dois arcos capacitivos. No entanto, para as amostras com maiores teores de molibdênio E2 e E3, pode ser observado formação de arco indutivo em regiões de mais baixa frequência. Especificamente para amostra com maior teor de molibdênio (E3), esse arco indutivo se apresenta mais evidenciado.

Segundo Sanches, 2009, o primeiro arco capacitivo, que está associado à região de mais alta frequência, corresponde à capacitância da dupla camada elétrica, formada entre a superfície do eletrodo e a solução. Também é observada a tendência de formação de um segundo arco capacitivo em baixas frequências, que segundo Keddan *et al*, 1986, através de seus estudos de simulação da dissolução do ferro em meios ácidos contendo íons sulfato e cloreto, este processo pode está relacionado às reações ocorridas na região ativo-passiva do

substrato metálico. De acordo com Girão, 2015, os arcos indutivos podem estar associados ao processo de formação de um filme de óxido das espécies adsorvidas na superfície das ligas metálicas, levando a dessorção dos ânions sulfato (${}^{SO_4^{2-1}}$) da superfície eletródica. Arcos indutivos podem representar, por exemplo, um capacitor atribuído à heterogeneidade de uma superfície rugosa, causada por esta dissolução deste filme de óxido. Essa constatação pode nos explicar o ocorrido nas ligas experimentais E2 e E3.

A maior evidência do arco indutivo na amostra E3 nos indica que esta apresenta menor capacidade ao meio corrosivo em questão, confirmando que o aumento, para estas amostras estudadas, acarreta uma redução da resistência à corrosão.

De um modo geral, a amostra com menor teor de molibdênio (E1) apresentou valores de impedância superiores às amostras com alto teor de molibdênio (E2 e E3). Este resultado está coerente com as curvas de polarização obtidas.

Embora estes resultados estejam de acordo com os obtidos nas curvas de polarização, decidimos explorar mais informações sobre o processo da cinética corrosiva das ligas estudadas. Novamente, decidiu-se realizar ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com tempos variados de imersão na solução (1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h e 48h).

A partir dos resultados de impedância em tempos variados de imersão na solução, foram retirados valores de Resistência à transferência de carga (Rct) através da extrapolação do primeiro arco capacitivo até o eixo real, como valor da resistência das liga experimental. Também foram obtidos valores de Capacitância (C) através da equação 4.

A Figura 37 nos mostra o acompanhamento intercalado (1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h e 48h) da cinética de degradação das amostras E1, E2 e E3.

Figura 37 – Diagramas de Nyquist para as amostras E1, E2 e E3, obtidos com perturbação de 15 mV, nos intervalos de análise (1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h e 48h), em solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C.









Fonte: próprio autor

Novamente, podemos observar na Figura 37, independente da quantidade de horas em que as amostras foram submetidas ao ensaio de impedância eletroquímica por imersão em solução aquosa, a liga E1 apresentou maiores arcos capacitivos na região de alta frequência que as ligas E2 e E3. Até o ensaio de 36h, a liga E2 apresentava arco capacitivo na região de alta frequência maior ou igual que a liga E3, fato que não se repetiu ao chegarmos às 48h de ensaio.

Podemos observar também que em todos os tempos de imersão na solução, as ligas E2 e E3 apresentaram arcos indutivos na região de baixa frequência, comportamento que pode ser explicado pela dissolução do filme protetivo a estas frequências.

Os teores de molibdênio acima de 5%, mais uma vez, foram comprovados que não aumentam a resistência à transferência de carga, ou seja, não melhora a resistência aos processos de corrosão.

De acordo com a revisão bibliográfica de nosso estudo, estes resultados corroboram com as discussões impostas no item **5.1.3** deste trabalho.

Após estes ensaios, por extrapolação do primeiro arco capacitivo até o eixo real, calculamos as Resistências à transferência de carga (R_{ct}) e Capacitância (C). A Figura 38 consta os resultados de Resistência à transferência de carga (R_{ct}) e Capacitância (C) com o tempo de imersão respectivamente para as amostras E1, E2 e E3.



Figura 38 – a) Gráfico Rct e b) Capacitância das amostras E1, E2 e E3 após 46h de imersão na solução de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C.

Fonte: Próprio autor

A Figura 38 a) nos mostra que os valores de Rct para todas as amostras diminuem com o tempo, até o valor final (46h) de imersão na solução, sendo que a amostra E2, a partir de 36h estabelece comportamento estável. A diminuição dos valores no gráfico indica que há aumento no processo de transferência de carga na superfície eletródica, podendo está relacionado com a dissolução da camada de passivação.

Na Figura 38 b), observamos que os valores de Capacitância aumentam com o tempo de imersão. Para o meio ácido influenciado pelo ânion sulfato ($^{SO_4^{2-}}$), a amostra E2 apresentou o menor aumento da capacitância, podendo este comportamento ser relacionado à estabilidade da resistência à transferência de carga a partir de 36h.

A Figura 38 nos indica ainda que até intervalo de 48 horas, no qual foram realizados os ensaios, a amostra E1 apresenta sempre valores de Rct maiores do que as amostras E2 e esta, por sua vez, maiores do que E3 (E1>E2>E3). Este comportamento descreve que para este intervalo de tempo, os processos de transferência de carga na superfície dos ligas experimentais Fe-Cr-Mo aumentam com a adição de molibdênio na composição do mesmo, ou seja, o processo de degradação pelo efeito da corrosão se constitui mais acentuado na superfície com o aumento do teor de molibdênio; já no gráfico de capacitância, a amostra E2 apresentou menores valores que E3, que por sua vez, menores que E1 (E2<E3<E1), possivelmente pela estabilidade da formação do filme a partir de 36h.

5.2.2.4 Ensaio de perda de massa (gravimetria) em solução de $H_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}a 25 \text{ °C}$.

A Figura 39 apresenta os resultados das análises de perda de massa das ligas E1(9Cr5Mo) e E3(9Cr9Mo) em solução de $H_2SO_4 0,1 \text{ mol } L^{-1}$.

Figura 39 – Análise de perda de massa das ligas E1(9Cr5Mo) e E3(9Cr9Mo) na solução de H2SO4 0,1 mol L-1.



Fonte: Próprio autor.

Amostras *	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
E1	9,4635 ± 0,0022	9,4389 ± 0,0321	$9,4125 \pm 0,0318$	$9,4063 \pm 0,0046$	$9,3901 \pm 0,0008$
E3	$8,9751 \pm 0,0007$	8,9372 ± 0,7110	8,9107 ± 0,0548	8,9071 ± 0,0179	8,8973 ± 0,0003

Tabela 9 - Valores das medidas de perda de massa, em gramas, com intervalo de confiança de 95%.

*Valores são médias de pelo menos três repetições com intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 - Valores das taxa de corrosão (CR), em mm/ano, obtidos a partir das análises de perda de massa das ligas E1(9Cr5Mo) e E3(9Cr9Mo) nas soluções de H2SO4 0,1 mol L-1 a 25 °C.

Amostras	Taxa de corrosão (CR)
E1	1,7046 mm/ano
E3	1,8043 mm/ano

Fonte: Próprio autor (2018).

Novamente, por não termos colhido imagens significativas com a técnica de microscopia óptica após o ensaio recorrente, utilizamos microscópio estéreo, com ampliação de 45x. A Figura 40 apresenta as imagens, após os ensaios de perda de massa, indicando mecanismos corrosivos diferenciados entre as amostras E1 (9Cr5Mo), à esquerda, e E3 (9Cr9Mo).

Figura 40 – Morfologia de corrosão das amostras: a) E1(9Cr5Mo) e b) E3 (9Cr9Mo).



Fonte: Próprio autor.

Para esta solução, visualmente a diferença do teor de molibdênio dessas amostras ocasionou deferentes processos corrosivo. Podemos observar na Figura 40 que a amostra E1exibe um processo corrosivo que se manifesta tipicamente de forma generalizada em toda a superfície, não apresentando a formação de corrosão localizada; no entanto, a amostra E3, com maior teor de molibdênio, exibiu uma corrosão de forma localizada intergranular.

Visualmente, observando as amostras E1 e E3, nitidamente se observa um processo corrosivo bem mais acentuado para a amostra E3, que na amostra E1. Este resultado está coerente com a análise de perda de massa, onde a amostra E1 exibiu um desgaste corrosivo, ao decorrer do tempo, inferior à amostra E3.

O resultado do cálculo da taxa de corrosão (CR) da Tabela 10 nos apresentou que a diferença entre as duas taxas foi de 5,24%, comprovando assim a influência negativa de maior teor de molibdênio nas ligas experimentais Fe-Cr-Mo na diferença de perda de massa em grama (g).

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, apresentados e discutidos nesta dissertação, é possível concluir especificamente:

• A temperatura de solubilização das ligas E1(9Cr5Mo), E2(9Cr7Mo) e E3(9Cr9Mo) de 1060 °C, seguida de resfriamento em água a temperatura ambiente, está adequada, haja vista que houve a quase completa solubilização, permanecendo pouquíssimas precipitações na matriz ferrítica;

• O tratamento térmico de solubilização de 1060 °C por 6 horas para as ligas foi satisfatório, mas provavelmente, este tempo está muito elevado para a finalidade de solubilização completa;

• Os ensaios eletroquímicos a 25 °C mostraram que apesar das ligas apresentarem teor de 9% Cr, formaram filmes passivantes, embora que instáveis.

• A partir dos ensaios eletroquímicos e de gravimetria a 25 °C, podemos concluir que a liga E1(9Cr5Mo) apresentou comportamento anticorrosivo superior às E2(9Cr7Mo) e E3(9Cr9Mo), pois apresentou camada protetora mais estável que as demais e menor perda de massa nos meios analisados;

• Observando as micrografias após os ensaios eletroquímicos, as ligas apresentaram maior desgaste ao meio cloreto, apresentando pites (corrosão localizada) e dissolução aparente da matriz ferítica, constatações que não ocorreram no meio sulfato.

Portanto, a variação dos teores de molibdênio influenciou na resistência à corrosão das ligas experimentais em nosso estudo, evidenciando que porcentagens em massa, acima de 5%Mo, não provocaram melhoria na proteção aos meios com cloretos e sulfatos.

REFERÊNCIAS

ALTWAIQ, A. M.; KHOURI, S. J.; AL-LUAIBI, S.; LEHMANN, R.; DRÜCKER H.; VOGT, C. **The Role of Extracted Alkali Lignin as Corrosion Inhibitor**. Journal of Materials and Environmental Science, v. 2, n. 3, p. 259-270, 2011.

AMEER, M.A.; FEKRY, A.M.; EL-TAIB HEAKAL, F. Electrochemical Behaviour of Passive Films on Molybdenum-Containing Austenitic Stainless Steels in Aqueous Solutions, Electrochimica Acta. v.50, n. 1, p. 43–49, 2004.

ASTM Standard E3. **Preparation of Metallographic Specimens.** Pensilvânia – EUA: ASTM International, 2011.

BACCAN, N. et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 2. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1985.

BARROS, I. B.; MOSCOSO, H. Z. L.; CUSTODIO, D. L.; VEIGA JUNIOR, V. F.; BASTOS, I. N, **Casca Preciosa** (*Aniba canelilla*) **como Inibidor de Corrosão do Aço-Carbono**. Revista Virtual de Química – RVQ, v. 6. n. 2, p. 1743-1755, 2015.

BRANDI, S. D. Estudo da Soldabilidade do Aço Inoxidável Duplex DIN W. Nr 1.4462
(UNS S31803). 1992, 256p.Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Escola
Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 1992.

BRETT, C M.; BRETT, A. M. O. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications. Nova York: Oxford University Press, 1993.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução. 9 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2016. 912p.

CAHOON, J.R.; BANDY, R. Auger Electron Spectroscopic Studies on Oxide Flms of
Some Austenitic Stainless Steels, Corrosion – The Journal of Science and Engineering. v.
38, n. 6, p. 299–305, 1982.

COSTA E SILVA, A. L., MEI, P. R. **Aços e ligas Especiais**. 6. ed. São Paulo, Edgar Blucher, 2010. 664p.

DEMIMOREN, H.; AKSOY, M.; YILDIZ, T.; BUYTOZ, S. **The Corrosion Characterization of a Ferritic Stainless Steel with Mo addition in H₂SO₄ and HCl Acid Solutions**. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Pleiades Publishing Ltd. v. 45, n. 5, p. 628–634, 2009.

FLOREZ, M. A.C. Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão entre Aços Alto
Manganês e o aço 9% Níquel em Soluções Aquosas de H₂SO₄ e NaCl. 110f. Dissertação
(Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2017.

FARIA, R. A. Efeito dos Elementos Ti e Ni no Comportamento em Fadiga em Aços
Inoxidáveis Ferríticos Utilizados no Sistema de Exaustão em Veículos Automotores.
2006. 245p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais da REDEMAT (UFOP – CETEC – UEMG), Ouro Preto, 2006.

GENTIL, V. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 360p.

GIRÃO, D.C. Influência da Fase Sigma na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável
Super Duplex ASTM A890 grau 1C após Tratamento Isotérmico. 2015. 77p. Dissertação
(Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2015.

GUILLÉN NÚÑEZ, M. M. Avaliação do Comportamento em Corrosão dos Aços API
5LX70 e API 5 LX80 em Meios Contendo CO₂ por Técnicas de Análises Superficiais e
Eletroquímicas. 2006. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)
– Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia
Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2006.

GONÇALVES, R.R. Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Martensíticos Através de Ensaios de Impedância Eletroquímica Localizada. 2016. 51p. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

GUIMARÃES, R.F; FIGUEIREDO, N.C; PINHEIRO, V.M.; MIRANDA, H. C.; ABREU, H.
F. G. Influência do Teor de Mo na Microestrutura de Ligas Fe-9Cr-xMo. 2010. Soldagem & Inspeção (S&I), São Paulo, v. 15, n. 4, p.254-264, out./dez. 2010.

GUIMARÃES, R. F. **Efeito do Teor de Molibdênio na Microestrutura de Juntas Soldadas em Ligas Fe-Cr-Mo**. 2011. 178p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2011.

HASHIMOTO, K ; ASAMI, K; TERAMOTO, K. An X-ray Photo-Electron Spectroscopic Study on The Role of Molybdenum in Increasing The Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels in HCl, Corrosion Science. v. 19, n. 3, p. 165–170, 1979.

HERCULANO, L. F. G. **Influência do Teor de Molibdênio na Resistência à Corrosão e Formação de Fases em Ligas Modelo Fe-Cr-Mo**. 2011. 109p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2011.

ILEVBARE, G.O.; BURSTEIN, G.T. **The Role of Alloyed Molybdenum in The Inhibition of Pitting Corrosion in Stainless Steels,** Corrosion Science. v. 43, n. 3, p. 485–513, 2001.

JANIKOWSKI, D. ; BLESSMAN, E.; TUBE, P. **Super-Ferritic Stainless Steels – The Cost Effective Answer for Heat Transfer Tubing.** NACE Internacional, Organizer. Proceedings for the The Corrosion Conference, p. 16, 2008.

KANECO, M.; ISAACS, H.S. Effects of Molybdenum on The Pitting of Ferritic – and Austenitic - Stainless Steels in Bromide and Chloride Solutions, Corrosion Science. v.44, n. 8, p. 1825–1834, 2002.

KEDDAM, M.; MATTOS, O. R.; TAKENOUTI, H.. Mechanism of Anodic Dissolution of

Iron_Chromium Alloys Investigated by Electrode Impedances-I. Experimental Results and Reaction Model. Electrochimica Acta.Vol. 31, N° 9, p. 1147-1158, 1986.

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. **The Corrosion Behavior of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Artificial Saliva with the Addition of Fluoride,** Corrosion Science, v.53, n. 2, p. 776-783, 2011.

MALIK, A.U. ; ANDIJANI, I. ; MALUDDIN, A. M. ; AHMED, S. **Crevice Corrosion Behavior of High – Alloy Stainless Steel in a SWRO Pilot Plant**. Desalination, v.171, n.3, p. 289-298, 2005.

MANSFELD, F.; SHIN, H.; GREENE, H.; TSAI, C.H. **Analyses of EIS Data for Commom Corrosion Processes ASTM STP 1188**, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 37-53, 1993.

MASUYAMA, F.; VISWANATHAN, R.; NUTTING, J. New Developments in Steels for **Power Generation Boilers.** Journal Book – Institute of Materials. v. 708, p. 33-48, 1998.

MOREIRA. R. M. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo. 2004. 183p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2004.

MOURA, L.M. **Influência do teor Cr e Mo na Microestrutura e na Textura de Liga FeCrMo.** 2010. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) -Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2010.

______. Cinética de Transformação de Fases em Novos Aços Inoxidáveis Superferríticos com Alto Molibdênio. 2011. 172p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2015. NEGREIROS, Y.S.; HERCULANO, L.F.G.; GUIMARÃES, R.F.; LIMA-NETO, P.; ARAÚJO, W.S.; ABREU, H.F.G. **Efeito do Teor de Molibdênio na Resistência à Corrosão de Ligas Cr-Mo** – 18° CBECiMat, 302-124, 2008.

OLEFJORD, I. ; BROX, B. ; JELVESTAM, U. Surface Composition of Stainless Steel during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA. Journal of The Electrochemical Society, v.132, n.12, p.2854-2861, 1985.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços Inoxidáveis Austeníticos Microestruturas e Propriedades. São Paulo: Hemus, 1994. 170p.

PARDAL, J.M., TAVARES, S. S. M., CINDA FONSECA, M., de SOUZA, J. A., CÔRTE, R. R. A., ABREU, H. F. G. Influence of the Grain Size on Deleterious Phase Precipitation in Superduplex Stainless Steel UNS S322750. Materials Characterization, 2008.

PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. **Pitting Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels: Combining Effects of Mn and Mo Additions**. Corrosion Science, Oxford, v. 50, n. 6, p. 1796-1806, 2008.

PARK, S.; YOO, J. Eletrochemical Impedance Spectroscopy for better Electrochemical Measurents. American Chemical Society, p. 455-461, 2003.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. Handbook of Stainless Steels, New York: McGraw-Hill, 1977. 800p.

PEDRO, D.T. Caracterização de Juntas Soldadas por Arame Tubular com Proteção
Gasosa do Aço Ferrítico ASTM A 335 grau P91, Antes e Após Situação de Duplo
Reparo. 2014. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós –
Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro, 2014.

PETROBRAS N-133, Revisão M, Soldagem, julho, 2015.

PESSOA, R. R. Estudo da Resistência à Corrosão em Juntas Soldadas de Aço Inoxidável Ferríticos UNS43932. 2008. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

RAMANHATAN, L. V. Corrosão e seu controle. São Paulo: Hemus, 2012. 339p.

REIS, F. E. U. Avaliação das Propriedades Mecânicas e de Resistência à Corrosão em Ligas Modelo de Aço Inoxidável 25Cr6Mo5Ni com e sem Adição de Boro. 2015. 137p.
(Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2015.

ROBERGE, P. Handbook of Corrosion Engineering 2/E. McGraw Hill Professional, 2012.

SANCHES, L. P. Estudo Comparativo quanto à Resistência à Corrosão entre Aços Inoxidáveis Utilizados em Trocadores de Calor. 2009. 78p. Projeto de Formatura (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – DEMM-POLI, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

SANTOS, C.A.L. *et al.* Utilização de Técnicas Eletroquímicas na Avaliação da Porosidade de Camadas Fosfatizadas. Corrosão e Proteção de Materiais. v. 25, n. 4, p. 114-120, 2006.

SEDRICKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. second edition. New York: Wiley-Interscience Publications, 1996. 464p.

SOUZA, S. A. Composição Química dos Aços. São Paulo, Edgard Blücher, 1989

SOUZA, L. de A. **Processamento Primário de Petróleo**. Apostila. Petrobras. Rio de Janeiro: 2008.

SUGIMOTO, K.; SAWADA, Y. **The Role of Molybdenum Additions to Austenitic Stainless Steels in The Inhibition of Pitting in Acid Chloride Solutions**, Corrosion Science. v.17, n. 5, p. 425–445, 1977. TEIXEIRA, M.A. Avaliação de Propriedades Mecânicas e Caracterização Microestrutural de Juntas Soldadas do Aço ASTM 335 grau P91 Submetidas a Diversas Condições ao Tratamento Térmico de Alívio de Tensões. 2016. 124p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP. São Paulo, 2016.

TEIXEIRA, H.A. **Preparação e Caracterização Eletroquímica de Nanocompósitos de Nanotubos de Carbon com Nanopertículas de Óxido de Cobalto para Aplicação em Supercapacitores.** 2017. 69p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2017.

TOBLER, W.J.; VIRTANEN, S. Effect of Mo Species on Metastable Pitting of Fe18Cr Alloys – a Current Transient Analysis, Corrosion Science. v. 48, n. 7, p. 1585–1607, 2006.

VAN ZWIETEN, A. C. T. M.; BULLOCH, J. H. Some Considerations on The Toughness Properties of Ferritic Stainless Steels – a Brief Review. *International Journal Pressure Vessel and Pipping*, Inglaterra, n. 56, p. 1-31, 1993.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Edusp, 2003. 163p.

VOORT, G.F.V ; JAMES, H. ; MILLS, M. K. ; DAVIS, J. R. ; DESTEFANI, J. D. ; DIETERICH, D. A. ; CRANKOVIC, G. M. ; FRISSEL, M. J. **ASM Handbook Metallography and Microstructures.** v.9, USA; ASM Internacional, 1992.