
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625 em solução de NaCl **André S. Kravetz^a, Zehbour Panossian^b**

Resumo

O uso de ligas de alta resistência à corrosão, como as ligas de níquel, vem crescendo decorrente das condições mais agressivas dos novos campos de petróleo e gás. Porém, a avaliação em laboratório das propriedades dessas ligas no que se refere à corrosão localizada em frestas, fator de extrema importância, apresenta lacunas na interpretação das curvas de polarização, tradicionalmente utilizadas para verificar a suscetibilidade à corrosão em frestas de ligas de níquel. O presente trabalho apresenta um estudo das curvas de polarização anódica da liga Inconel 625, obtidas por meio da realização de ensaios eletroquímicos com base na norma ASTM G 61, em solução desaerada de NaCl a 3,56 %, à temperatura ambiente, com monitoramento do pH nas vizinhanças do eletrodo de trabalho durante o ensaio de polarização. Essa avaliação do pH foi realizada para auxiliar o entendimento do comportamento eletroquímico das reações de equilíbrio, utilizando os diagramas termodinâmicos de Pourbaix. Exames por microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinada análises por espectrometria de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman foram utilizados para caracterização da superfície em relação as suas propriedades e compostos formados. Análise por EDS do eletrólito coletado junto ao eletrodo de trabalho também foi realizada para auxiliar a interpretação das curvas.

Palavras chave: ligas de níquel, polarização, Inconel 625

Abstract

The use of high corrosion resistance alloys, such as nickel alloys, has been growing because of the more aggressive conditions in the new oil and gas fields. However, the laboratory evaluation of the properties of these alloys regarding localized corrosion, a factor of extreme importance, presents gaps in the interpretation of the polarization curves traditionally used for verifying the susceptibility to crevice corrosion in nickel alloy. The present work presents a study of the anodic polarization curves of the Inconel 625 alloy obtained by electrochemical tests according to ASTM G 61, in a 3.56% deaerated NaCl solution at ambient temperature, with monitoring of the pH near the working electrode during the polarization test. This pH evaluation was performed to aid in the understanding of the electrochemical behavior of the

^a Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Engenheiro Industrial Mecânico - EMPRESA PETROBRAS.

^b Doutora em Ciências, Responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e Professora convidada da EPUSP – Departamento de Materiais e Metalurgia.

equilibrium reactions using the Pourbaix thermodynamic diagrams. Scanning electron microscopy (SEM) tests combined with dispersive energy spectrometry (EDS) and Raman spectroscopy were used to characterize the surface in relation to its properties and formed compounds.

Keywords: *nickel alloy, polarization, Inconel 625.*

Introdução

Para as ligas ternárias, como Inconel 625, composta por Ni-Cr-Mo, a interação entre os óxidos e hidróxidos formados durante o crescimento da camada passiva permitem que essas ligas tenham alta resistência à corrosão em diversas condições (1-2).

A camada passiva atua como uma barreira que separa a superfície do metal do meio ambiente corrosivo, garantindo fundamentalmente a resistência à corrosão dos materiais metálicos (3).

As características da camada passiva formada na superfície do metal dependem de vários parâmetros, tais como a composição e propriedades eletrônicas dos óxidos formadores da camada. Assim, torna-se importante compreender os referidos parâmetros para melhor avaliar o comportamento eletroquímico apresentado durante os ensaios de corrosão (4).

A passividade para as ligas ternárias de Ni-Cr-Mo, envolve a formação dos compostos como $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. A adição do Mo proporciona um aumento significativo na resistência à corrosão localizada. Diversos trabalhos têm buscado explicações prováveis para os mecanismos responsáveis por esse incremento na resistência à corrosão. Entre eles, tem sido proposto que a função primária do Mo é retardar a propagação da corrosão localizada após a ocorrência da quebra do filme passivo, atuando nos locais de corrosão preferencial por meio da formação de óxidos protetores. (4-7).

Apesar da liga Inconel 625 possuir uma excelente resistência à corrosão localizada em condições severas de utilização, diversos estudos têm demonstrado que as ligas de níquel podem ser suscetíveis à corrosão em frestas em ambientes marinhos (8-12).

Da mesma forma, diversos estudos utilizando técnicas eletroquímicas como polarização anódica e impedância eletroquímica, associadas a técnicas de análise de superfície, têm sido realizados para interpretar as curvas de polarização experimentais (4,13-19).

Sendo assim, o presente trabalho apresenta uma interpretação da curva de polarização anódica potenciodinâmica da liga Inconel 625, obtida com base na norma ASTM G 61 (20), em solução desaeurada de NaCl a 3,56 %, à temperatura ambiente, relacionando o seu comportamento com o aspecto e a composição química da superfície da liga e com a variação do pH nas vizinhanças do eletrodo de trabalho durante o ensaio de polarização. A avaliação da variação do pH nas vizinhanças do eletrodo de trabalho foi realizada para auxiliar o entendimento do comportamento eletroquímico das reações de equilíbrio, utilizando os diagramas termodinâmicos de Pourbaix. Exames por microscopia eletrônica de varredura

(MEV) combinada com análises por espectrometria por dispersão de energia (EDS em inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) e por espectroscopia Raman foram utilizadas para caracterização da superfície em relação as suas propriedades e composição. Análise por EDS do eletrólito coletado junto ao eletrodo de trabalho também foi realizada para auxiliar a interpretação das curvas.

Metodologia

Curvas de polarização anódicas foram levantadas com base na norma ASTM G 61 (20), utilizando uma célula de ensaio desenvolvida pelo Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. Essa célula foi concebida de modo a simular uma fresta proposital. A área exposta do eletrodo de trabalho era de 12,56 cm². A formação de uma fresta proposital foi conseguida por meio de um anel de vedação (de Viton[®]) colocado entre o cilindro de vidro da célula e os eletrodos de trabalho conforme mostra a **Figura 1**. Para o levantamento das curvas, foi utilizado o potenciostato marca PAR, modelo 273 A.

As seguintes condições foram adotadas para o levantamento das curvas de polarização:

- eletrólito: solução de NaCl a 3,56 %, pH inicial igual a 7,5;
- eletrodo de trabalho: consistido de um corpo de prova retangular da liga de níquel Inconel 625 (UNS N06625), lixados a seco com lixas grana 120, 360, 400 e 600, seguido de lavagem com água e detergente, desengraxe com acetona e secagem. A composição química nominal da liga, segundo o fabricante, é mostrada na **Tabela 1**;
- eletrodo de referência: calomelano saturado (ECS);
- capilar de Luggin: foi utilizada a mesma solução dos ensaios, ou seja, NaCl a 3,56 % no capilar, de acordo com o indicado na norma ASTM G 61 (19);
- eletrodo auxiliar: platina, no formato de um cesto cilíndrico com área aproximada de 54 cm²;
- desaeração do eletrólito: com borbulhamento de N₂ por 60 min;
- velocidade de varredura: 0,167 mV/s, de acordo com o indicado na ASTM G 61 (19);
- corrente de inversão: 5 mA/cm², de acordo com o indicado na ASTM G 61 (19). Assim, para o eletrodo de trabalho utilizado, a corrente de inversão foi 62,8 mA.

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

- imersão por 2 min em solução contendo 150 ml de HCl e 1000 ml de água destilada, a temperatura entre 20 °C e 25 °C;
- lavagem com água destilada;
- secagem com ar quente.

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

As curvas de polarização foram levantadas partindo-se do potencial de circuito aberto até potenciais pré-determinados que foram: 0,4 V (ECS) e 0,750 V (ECS) ambas durante a varredura anódica direta; 1,13 V (ECS) correspondente ao potencial de inversão, ou seja,

quando a corrente atingiu 5 mA/cm^2 e $0,850 \text{ V}$ (ECS) durante a varredura catódica após a inversão da polarização. Durante o levantamento de todas as curvas, o pH do eletrólito junto à interface metal/solução foi monitorado. Após atingir o potencial final de polarização pré-estabelecido, o eletrodo de trabalho foi mantido nesse potencial por 30 min.

Após cada ensaio, a superfície do eletrodo de trabalho, assim como uma alíquota da solução retirada nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, depositada em fita carbono dupla face seguida de secagem em estufa à temperatura aproximada de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por aproximadamente 30 min, foram examinadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo FEG-*Field Emission Gun* marca FEI, modelo Quanta 400 e submetidas a análise por dispersão de energia (EDS). A superfície do eletrodo de trabalho foi também analisada por espectroscopia Raman. A coleta da solução foi realizada conforme ilustrado na **Figura 2**.

Resultados e discussão

As curvas de polarização obtida com a liga de Ni Inconel 625 até os potenciais de $0,400 \text{ V}$ (ECS), $0,750 \text{ V}$ (ECS), $1,130 \text{ V}$ (ECS) e, após reversão da polarização, $0,850 \text{ V}$ (ECS), juntamente com os valores de pH do eletrólito junto ao eletrodo de trabalho são apresentadas respectivamente nas **Figuras 3 a 6**. Nas referidas Figuras, são apresentadas também o aspecto geral da superfície do eletrodo de trabalho, evidenciando a região circular ensaiada. Além disso, é apresentada uma micrografia obtida por MEV/FEG e os resultados de microanálises por EDS, ambas realizadas na região central do eletrodo de trabalho ensaiado e os resultados da análise por EDS do eletrólito coletado junto ao eletrodo de trabalho.

Na curva de polarização até $0,400 \text{ V}$ (ECS) (ponto P_0) mostrada na **Figura 3**, observa-se que após a desaeração, o pH medido nas vizinhanças do eletrodo de trabalho, antes do início da polarização, foi de 8,1. Ao longo do levantamento da curva, ocorreu a diminuição discreta do pH, chegando ao final do ensaio, incluindo os referidos 30 min, em 6,8. Nesse trecho da curva, a resposta da densidade de corrente para a polarização ao longo do ensaio é característica de materiais passiváveis, visto que ocorre um incremento inicial na corrente, à medida que a sobretensão anódica aumenta, com tendência a atingir uma densidade de corrente limite ao redor de 10^{-6} A/cm^2 , típica de passivação (4, 21).

A passivação, nessa faixa de potencial, para as ligas de Ni ricas em Cr, se dá principalmente pela formação dos óxidos/hidróxidos. Os filmes formados, na região passiva, apresentam uma natureza duplex, com estrutura “*bilayer*”, com a região interna compacta composta principalmente por Cr_2O_3 , além de NiO , e uma região externa composta por $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (5).

Além disso, a não alteração do aspecto e da composição da superfície do eletrodo de trabalho ensaiado e a não detecção de íons metálicos provenientes da liga no eletrólito coletado afastam a possibilidade de ocorrência de uma possível oxidação/dissolução da camada passiva nessa faixa de potencial e reforçam a caracterização desta região como de espessamento da camada passiva.

Analisando a curva de polarização até 0,750 V (ECS) (ponto P_2), mostrada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é possível identificar a região em que ocorre uma inflexão (mudança na inclinação da curva) com aumento da taxa de crescimento da corrente. Por meio da intersecção da reta tangente à curva antes da inflexão e a reta tangente à curva após a inflexão, é possível definir o potencial de quebra (E_b) (22-23), representado pelo ponto P_1 . O valor de E_b obtido foi de aproximadamente 0,590 V (ECS).

Para poder interpretar a curva de polarização da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é necessário primeiramente verificar se a mudança brusca de inclinação ocorreu antes ou depois do potencial de equilíbrio da reação de oxirredução de oxigênio:



No ponto de inflexão, o pH do eletrólito medido nas vizinhanças do eletrodo de trabalho foi de 6,9. Para esse pH, o valor calculado do potencial de equilíbrio da reação (1) pode ser obtido pela equação de *Nernst*, a saber:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 + 0,0147 p_{\text{O}_2} - 0,0591 \text{ pH} \quad (2)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 + 0,0147 \times 10^{-6} - 0,0591 \times 6,9 \quad (3)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,814 \text{ V (EH)} = 0,573 \text{ V (ECS)} \quad (4)$$

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

Ainda em relação ao pH, verifica-se que persiste a diminuição gradual do pH verificado desde o início da polarização (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), chegando ao final da polarização (0,750 V (ECS)) em 6,3. Observa-se ainda que essa redução se intensifica após o potencial de quebra, corroborando com a hipótese da ocorrência da reação de decomposição da água, que gera H^+ nas vizinhanças do eletrodo de trabalho.

Além disso, a não detecção de íons metálicos provenientes da liga na solução por EDS, provenientes de uma possível oxidação/dissolução da camada passiva, reforça a hipótese da ocorrência da reação de decomposição da água.

Com base no exposto, pode-se concluir que, o potencial de quebra foi decorrente principalmente da reação de oxidação da água acompanhada de possíveis alterações da

camada passiva, como mais provável a da dissolução/oxidação do $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (4, 5), não detectadas pelas técnicas adotadas no presente estudo.

Analisando a curva de polarização até 1,130 V (ECS) (ponto P_3) mostrada na **Figura 4**, verifica-se uma redução significativa do pH a partir do ponto P_2 , chegando em torno de 3,2 ao final das polarizações, e em 2,1 ao final da permanência por 30 min nesse potencial. Outros fatos importantes foram observados na polarização até 1,130 V (ECS): na superfície ensaiada do eletrodo de trabalho foi observada a formação de uma camada **amarelada** e o eletrólito nas vizinhanças do eletrodo de trabalho assumiu uma coloração amarelada típica de cromatos. A formação da referida camada foi confirmada pelo exame da superfície do eletrodo de trabalho no MEV que indicou a formação de cristais ricos em Mo e pobres em Cr e Ni, todos em relação à composição da liga ensaiada, e a presença de Cr no eletrólito foi confirmada pela análise por EDS do eletrólito coletado junto ao eletrodo de trabalho. Cita-se que no eletrólito foram também encontrados Ni e Mo e que não foi possível identificar a natureza dos compostos formados na superfície do eletrodo de trabalho por espectroscopia Raman.

Com base nos resultados descritos, a variação significativa do pH pode ser atribuída, além do aumento da velocidade da reação de decomposição da água com a polarização, pode ser decorrente também da oxidação/dissolução da camada passiva por meio da reação $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^-$, que também favorece a diminuição do pH. A formação do cromato pôde ser confirmada pela coloração amarelada da solução.

Considerando ainda que o ponto P_3 (1,130 V (ECS) com pH variando entre 3,2 a 2,1 está no domínio da HCrO_4^- do diagrama de Pourbaix do Cr (**Figura 7**), e que em P_2 (0,750 V (ECS) com pH em torno de 6,3 não foi detectada a presença de íons de Cr no eletrólito, é possível inferir que o Cr_2O_3 tenha se transformado diretamente para HCrO_4^- , segundo a reação de oxidação:



Finalmente, os resultados apresentados na **Figura 5** indicam a formação de uma camada rica em Mo sobre a superfície do eletrodo de trabalho, chegando em 32 % na superfície do cristal, e pobre em Ni e Cr. Como hipótese, sugere-se que essa camada seja composta inicialmente por MoO_4^{2-} , formado no estado sólido (gel). Já, no final da polarização, inicia-se a formação do óxido MoO_3 , considerando que nesse trecho há uma forte acidificação do eletrólito e, segundo o diagrama Pourbaix do Mo (**Figura 8**), para potenciais elevados, a acidificação desencadeia a reação, $\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HMoO}_4^{2-}$, seguida da reação, $\text{HMoO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Muito provavelmente, a quantidade de MoO_3 eventualmente formada na superfície do eletrodo de trabalho era muito baixa para ser detectado por espectroscopia Raman. **A presença de HMoO_4^- não foi confirmada por não se dispor de padrões deste composto.**

Analisando a curva de polarização reversa até 0,850 V (ECS) (ponto P_4) mostrada na **Figura 6**, é possível verificar a ocorrência da inversão de polarização, após o ponto P_3 , imposta pelo potenciostato. Após a inversão, observa-se uma diminuição da densidade de corrente em relação ao mesmo potencial aplicado durante a subida da curva, ou seja, a histerese é do tipo positiva (14). Observa-se também uma menor variação no valor do pH que

continua diminuindo, porém de maneira discreta, chegando ao final em 2,9. Nesse caso, a camada formada sobre o eletrodo de trabalho parecia mais uniforme e aderente, fato confirmado pelo exame/análise no MEV/EDS que revelou uma camada mais densa de cristais ricos em Mo (com teor chegando em 32,6 % muito próximo ao obtido na polarização até 1,130 V (ECS)).

Por meio das análises por espectroscopia Raman, foi possível verificar que o composto formado sobre a superfície do eletrodo de trabalho é o MoO_3 (**Figura 9**).

Pelos resultados obtidos e discutidos no ensaio de polarização até o potencial de 0,850 V (ECS) após a reversão, permite concluir que a camada formada na superfície do eletrodo de trabalho rica em MoO_3 possui características protetoras e que provavelmente é a principal responsável pela ocorrência da histerese positiva.

Conclusões

Considerando os resultados obtidos ao longo das polarizações, é possível concluir que:

- Ponto P_0 – não houve mudanças significativas nem na superfície do eletrodo de trabalho nem na composição do eletrólito, comprovadas pelos resultados das análises/exames por MEV/EDS, que indicaram que não houve qualquer indicio de oxidação/dissolução da camada passiva. Desta forma, conclui-se tratar-se de uma região característica de passivação com espessamento da camada passiva, composta principalmente por óxidos/hidróxidos de Cr e Ni;
- Ponto P_1 – mudança brusca da inclinação da curva devido à ocorrência da reação de composição da água, comprovada pela acidificação do eletrólito e a não detecção de íons metálicos provenientes da liga estudada no eletrólito;
- Ponto P_3 – acidificação severa do eletrólito contribuindo para a formação de uma camada protetora rica em Mo, composta provavelmente por MoO_4^{2-} e MoO_3 . Ocorrência da oxidação/dissolução generalizada da camada passiva originalmente formada, rica em Cr e Ni, ambas comprovadas pelos resultados das análises por MEV e EDS;
- Ponto P_4 – ocorrência de histerese positiva em decorrência da formação de uma camada protetora rica em MoO_3 .

Referências bibliográficas

1. MACDONALD, D. D. The point defect model for the passive state. *Journal Electrochemical Society*, v. 139, n. 12, 1992, p. 3434-3449.
2. MCCAFFERTY, E. Oxide networks, graph theory, and the passivity of Ni–Cr–Mo ternary alloys. *Corrosion Science*, v. 50, 2008, p. 3622–3628.
3. SEQUEIRA, A. C. Some considerations on the background of passivity. *Corrosion Protected Material*, v. 29, n. 4, 2010.

4. ATTARZADEH, N.; ABEDI, S. Sh.; NESHATY, J. Electrochemical behavior of passive film formed on Ni-Cr-Mo alloy 625 in neutral sodium chloride solution. NACE International, Houston, n. 1319, 2012.
5. LLOYD, A. C.; JAMES, J. N.; MCINTYRE, S.; SHOESMITH, D.W. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. *Electrochimica Acta*, v. 49, 2004, p. 3015–3027.
6. LILLARD, R. S.; JURINSKI, M. P.; SCULLY, J. R. Crevice corrosion of alloy 625 in chlorinated ASTM artificial ocean water. *Corrosion*, v. 50, n. 4, 1994, p. 251-265.
7. NEWMAN, R. C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys. *Corrosion Science*, v. 25, n. 5, 1985, p. 331-339. MARTIN, F. J.; NATISHAN, P. M.; LUCAS, K. E, HOGAN, E.A.; GROLLEAU, A.M.; THOMAS, E. D. Crevice corrosion of alloy 625 in natural seawater. *Corrosion*, v. 59, n. 6, 2003, p. 498-504.
8. HAUDET, S. S.; RODRÍGUEZ, M. A.; CARRANZA, R. M.; REBAK, R. B. Effect of alloy composition on the crevice corrosion resistance of nickel alloys. Corrosion Conference & Expo, NACE International, Houston- Texas, 2012.
9. POSTLETHWAITE, J.; SCOULAR, R. J.; DOBBIN, M. H. Localized corrosion of molybdenum-bearing nickel alloys in chloride solutions. *The Journal of Science and Engineering*, v. 44, n. 4, 1988, p. 199-203.
10. MULFORD, S. J.; TROMANS, D. Crevice corrosion of nickel-based alloys in neutral chloride and thiosulfate solutions. *Corrosion*, v. 44, n. 12, 1988, p. 891-900.
11. KEHLER, B. A.; ILEVBAR, G. O.; SCULLY, J. R. Crevice corrosion stabilization and repassivation behavior of Alloy 625 and Alloy 22. *Corrosion*, v. 57, n.12, 2001, p.1042-1065.
12. SHAW, B. A.; MORAN, P. J.; GARTLAND, P. O. The role of ohmic potential drop in the initiation of crevice corrosion on alloy 625 in seawater. *Corrosion Science*, v. 32, n. 7, 1991, p. 707-719.
13. JAKUPI, P.; WANG, F.; NOEL, J. J.; SHOESMITH, D. W. Corrosion product analysis on crevice corroded Alloy-22 specimens. *Corrosion Science*, v. 53, n. 5, 2011, p. 1670-1679.
14. BEAVERS, J.A.; DURR, C.L.; THOMPSON, N.G. Unique interpretations of potentiodynamic polarization technique. *Corrosion 98*, NACE International, San Diego-CA, n. 300, 2008.
15. SILVERMAN, D. C.; Tutorial on cyclic potentiodynamic polarization technique. *Corrosion 98*, NACE International, San Diego-CA, n. 299, 2008.
16. LIU, C. T.; WU, J. K. Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 49, n. 5, 2007, p. 2198–2209.

17. JAKUPI, P.; ZAGIDULIN, D.; NOEL, J. J.; SHOESMITH, D. W. The impedance properties of the oxide film on the Ni–Cr–Mo Alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 17, 2011, p. 6251–6259.
18. LIAN, T.; ESTILL, J. C.; HUST, G. A.; REBAK, R.B. Passive and transpassive dissolution of alloy 22 in simulated repository environments. *Corrosion*, Nace International, paper n. 03694, 2003.
19. ZHANGA, X.; ZAGIDULINA, D.; SHOESMITHA, D. W. Characterization of film properties on the Ni Cr Mo Alloy C-2000. *Electrochimica Acta*, v. 89, 2013, p. 814–822.
20. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1986 (Reapproved 2009). G 61: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. Pennsylvania. 5 p.
21. JAKUPI, P.; ZAGIDULIN, D.; NOEL, J. J.; SHOESMITH, D. W. The impedance properties of the oxide film on the Ni–Cr–Mo Alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 17, 2011, p. 6251–6259.
22. WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, cap. 7, 2003, p. 145-166.
23. PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra a corrosão de equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT, 1993 v. 1, 280 p.

Tabela 1- Composição química da liga Inconel 625, conforme Norma ASTM B 704.

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

Fonte: Norma ASTM B 704 (2009).

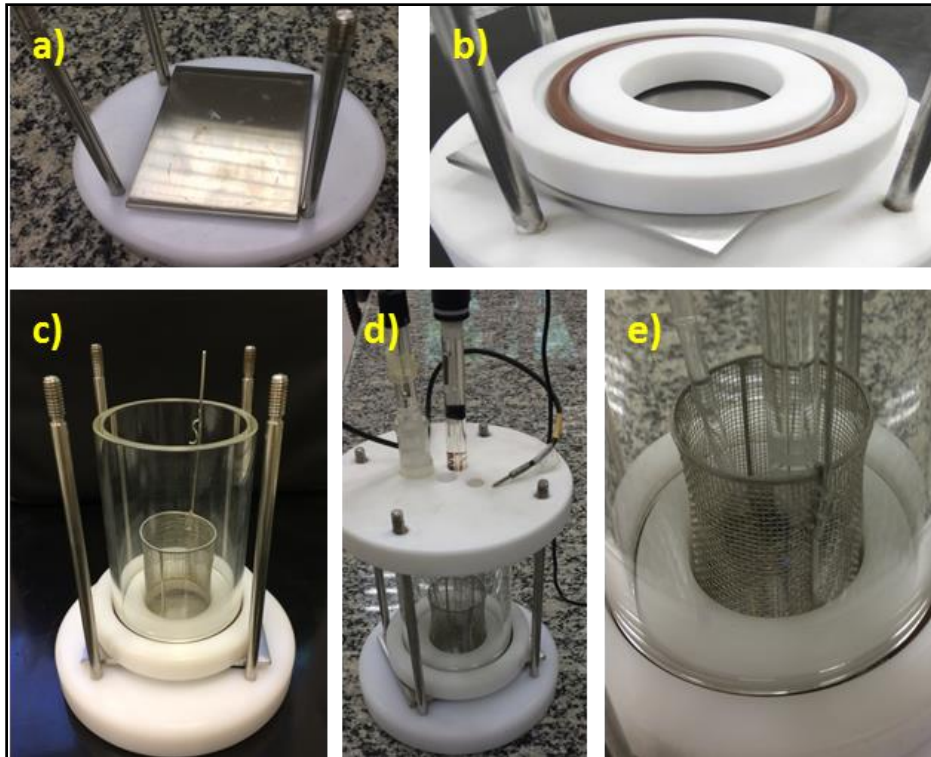


Figura 1- Imagens da célula utilizada. (a) Eletrodo de trabalho; (b) Área exposta do eletrodo de trabalho: 12,56 cm²; (c) Célula montada, mostrando o posicionamento do contraeletrodo de platina; (d) e (e) Célula montada com a solução de ensaio (NaCl a 3,56 %), mostrando o posicionamento do capilar de Luggin com o eletrodo de referência de calomelano saturado e o pHmetro.

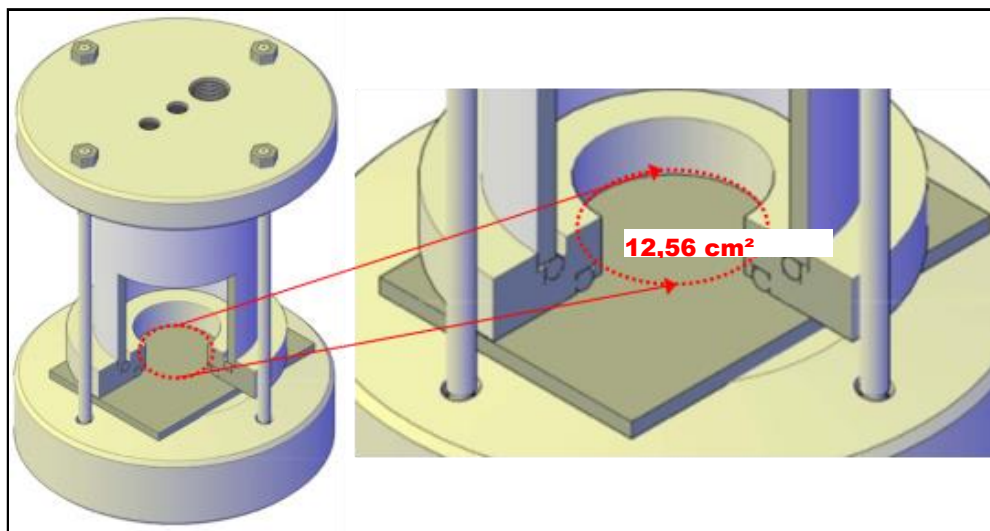


Figura 2- Ilustração esquemática da célula de ensaio, mostrando a região onde, após realização dos ensaios de polarização, foram coletadas as alíquotas do eletrólito, antes da desmontagem, com o auxílio de uma pipeta de pasteur longa.

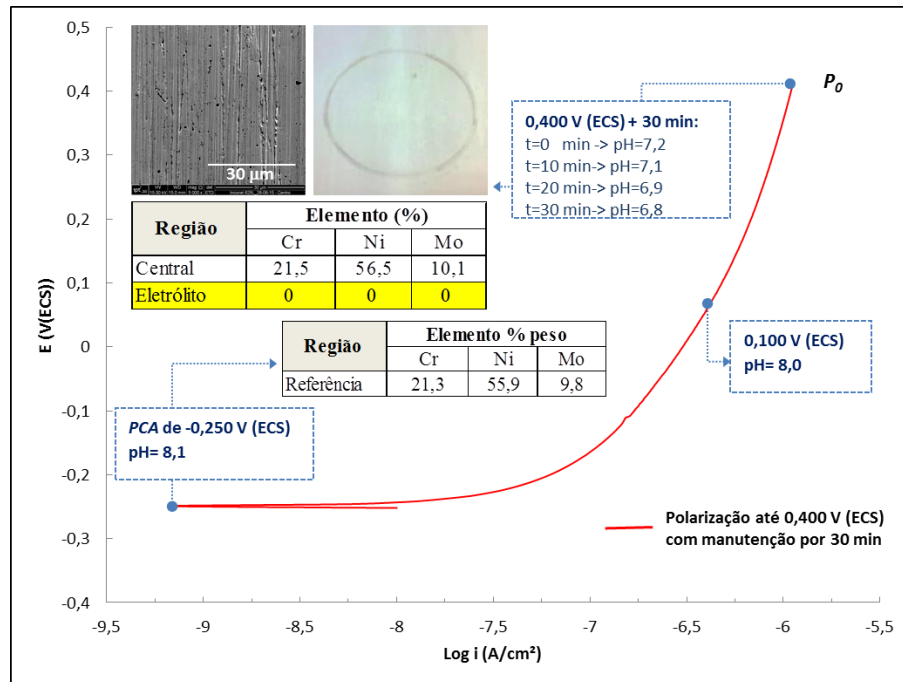


Figura 3 - Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,400 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.

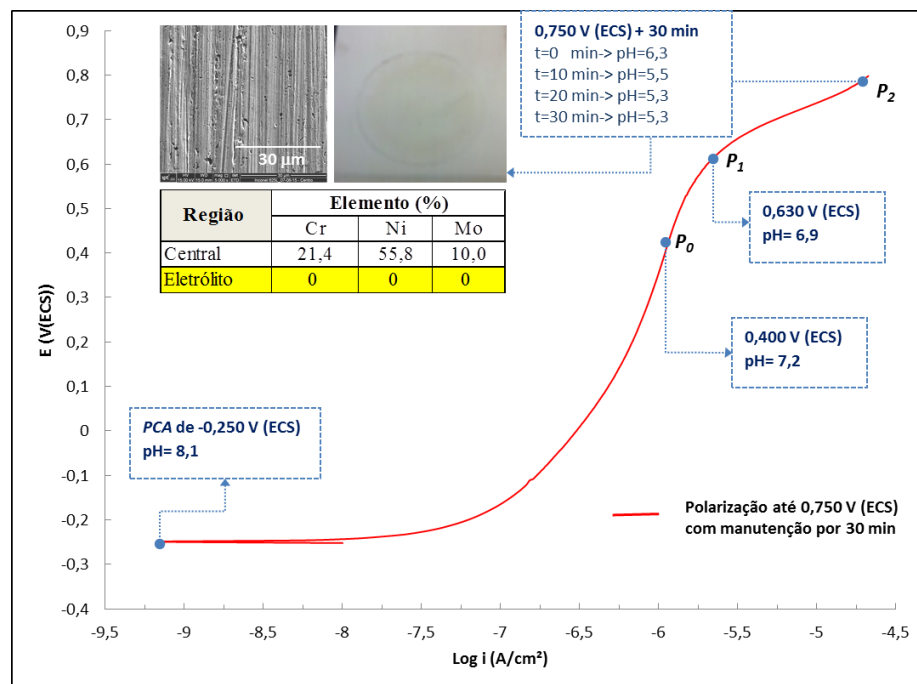


Figura 4 - Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 0,750 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.

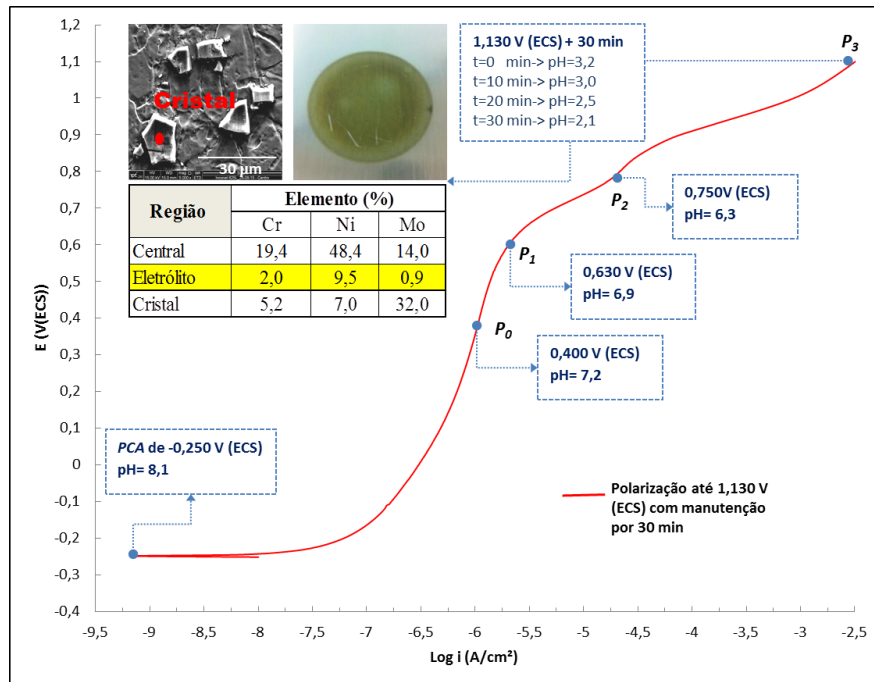


Figura 5 - Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial de 1,130 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.

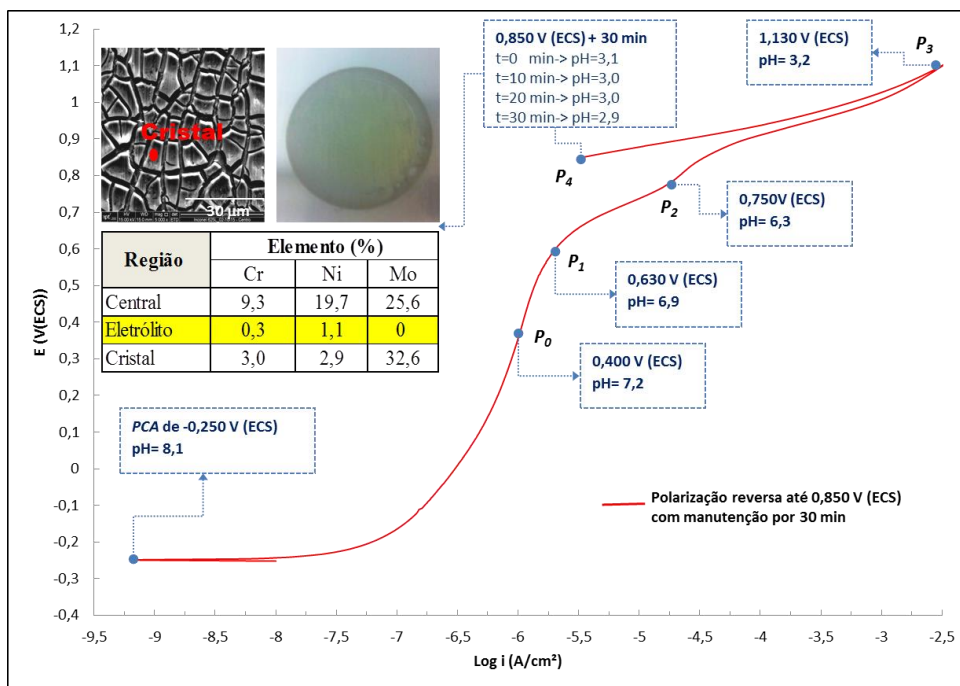


Figura 6 - Curva de polarização potenciodinâmica da liga de níquel Inconel 625, em solução desaerada de NaCl 3,56 %, até o potencial reverso de 0,850 V (ECS), seguida da manutenção neste potencial por 30 min, com o monitoramento do pH.

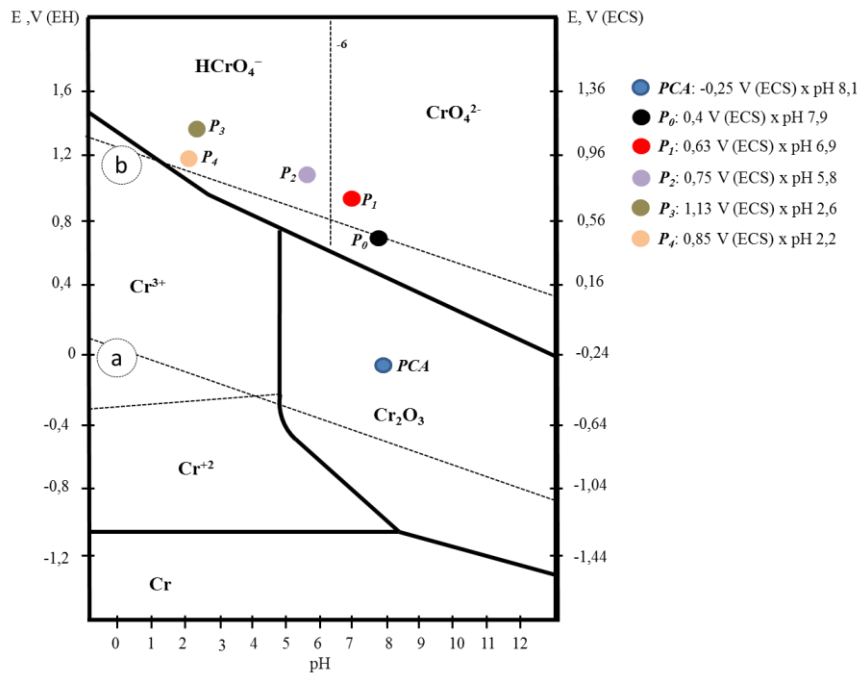


Figura 7 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Cr/água, representando os pontos de interesse P_0 a P_4 e o PCA (potencial de circuito aberto).

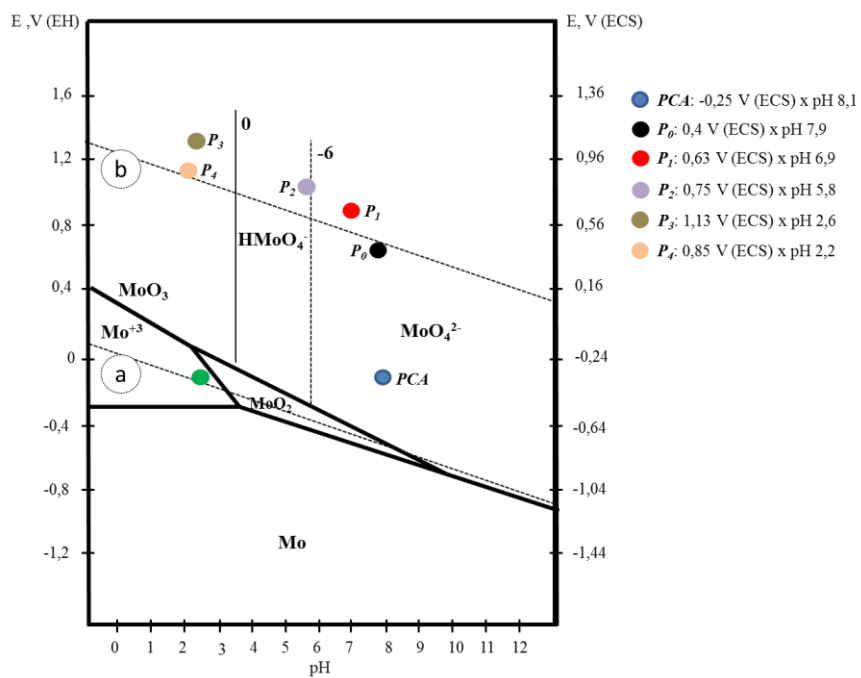


Figura 8 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Mo/água, representando os pontos de interesse P_0 a P_4 e o PCA (potencial de circuito aberto).

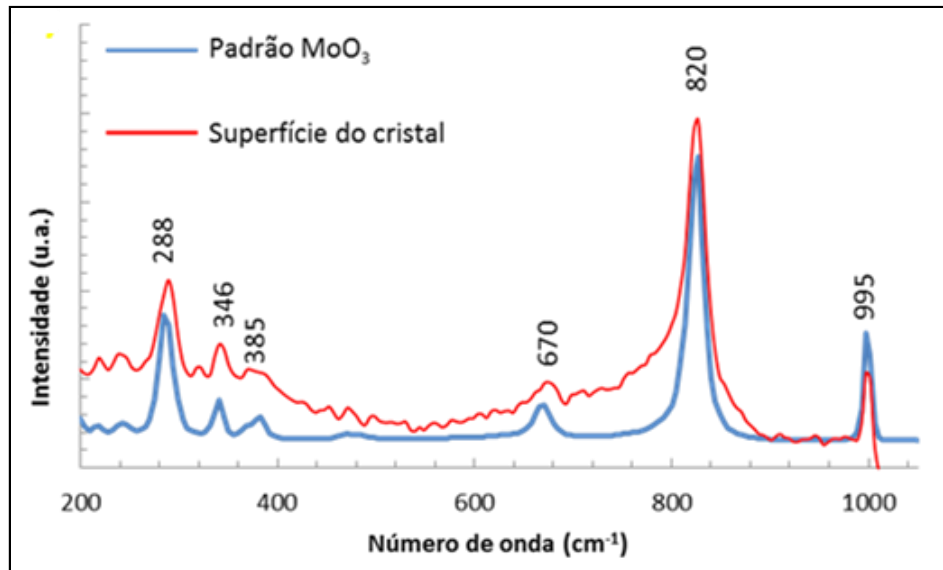


Figura 9 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 532$ nm) da superfície do eletrodo de trabalho após polarização reversa até 0,850 V (ECS) e do padrão de MoO₃.