

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DAVI FONTANA RICCI

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA FeNb PARA APLICAÇÃO EM PETROQUÍMICA**

LONDRINA

2025

DAVI FONTANA RICCI

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA FeNb PARA APLICAÇÃO EM PETROQUÍMICA**

**Microstructural Characterization and Evaluation of Corrosion Resistance of the
FeNb Alloy for Application in Petrochemicals**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Materiais, da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Silvia Midori Higa.
Coorientador: Prof. Dr. Marcio Andreato
Batista Mendes.

LONDRINA

2025



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

DAVI FONTANA RICCI

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA FeNb PARA APLICAÇÃO EM PETROQUÍMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação,
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Materiais, da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 25/novembro2025

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem
Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

LONDRINA

2025

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão, primeiramente, ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo, por ter me guiado, fortalecido e concedido sabedoria não apenas para a conclusão deste trabalho, mas em toda a minha trajetória acadêmica e pessoal.

Estendo meus sinceros agradecimentos à minha família, em especial ao meu pai Luiz Ricci Neto e à minha mãe Eleonora Christina Fontana Ricci, pelo incentivo incondicional, pelo suporte constante e por todo o amor e dedicação que sempre me ofereceram. Todo o meu desenvolvimento, tanto pessoal quanto profissional, é reflexo do exemplo e dos valores que me transmitiram. Terei sempre em meu coração um espaço reservado para vocês.

Registro também minha mais sincera gratidão à Prof.^a Dr.^a Silvia Midori Higa, minha orientadora, pelos ensinamentos transmitidos, pela excelência profissional e pelo comprometimento acadêmico que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Sua orientação, paciência e dedicação foram essenciais para meu amadurecimento como estudante e futuro engenheiro. Da mesma forma, agradeço ao Prof. Dr. Márcio Andreato Batista Mendes, meu coorientador, pelos ensinamentos compartilhados em sala de aula, pela visão crítica e técnica transmitida, e pelas contribuições diretas ao andamento deste projeto, especialmente nas intermediações com os laboratórios.

Agradeço a todo o corpo docente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Londrina, pelo aprendizado transmitido ao longo da graduação e pela contribuição à minha formação acadêmica e profissional. Aos meus colegas de curso, agradeço pela amizade, companheirismo e apoio durante a jornada universitária, que tornaram esse período mais leve, produtivo e enriquecedor.

Sou igualmente grato à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento do material de estudo, essencial para a execução deste trabalho.

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), especialmente ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA), pelo suporte técnico e pela disponibilização dos laboratórios B002, B003 e B004, indispensáveis para a realização das etapas experimentais.

Registro também meu agradecimento ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR – campus Curitiba, pelo apoio técnico e infraestrutura utilizados nas análises de difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Por fim, agradeço ao Laboratório de Materiais (LABMAT) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas (FCA/UNICAMP), em especial ao Prof. Dr. Ricardo Floriano, pela condução da etapa de fusão do lingote e pelas valiosas contribuições técnicas que possibilitaram o desenvolvimento e o êxito deste trabalho.

RESUMO

A indústria petroquímica atualmente apresenta uma gama de desafios operacionais, sendo que, dentre estes, destaca-se a presença de ambientes extremamente agressivos, os quais contribuem para o desgaste prematuro de componentes metálicos, surgindo, assim, a necessidade de materiais com elevada resistência à corrosão e boa estabilidade térmica. Nesse contexto, a liga ferronióbio (FeNb) surge como uma alternativa promissora, apresentando os requisitos necessários para suportar as condições operacionais presentes nessa indústria. Este trabalho teve como objetivo analisar o desempenho da liga FeNb em meio ácido, similar ao encontrado na indústria petroquímica, por meio da análise da resistência à corrosão e da caracterização microestrutural. Para isso, o procedimento experimental consistiu na obtenção de um lingote a partir de FeNb granulado, seguido da realização de preparação de amostra via metalografia e posteriormente, ensaio de corrosão por imersão, no qual a liga foi exposta a ácido clorídrico (HCl) 1M por 24 h. Além disso, foram realizadas análises microestruturais e de composição por via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX), visando identificar as fases formadas, juntamente com suas respectivas composições e possíveis alterações estruturais. Os resultados evidenciaram uma estrutura heterogênea e refinada, compostas por fases intermetálicas típicas da liga FeNb, como $Fe_{21}Nb_{19}$ (μ), Nb (e_2), e Fe_2Nb (e_3), juntamente da possibilidade de formação de uma camada passiva amorfa de Nb_2O_5 , a qual conferiu boa resistência à corrosão e integridade estrutural, aliado a baixas taxas de corrosão. Assim, os resultados obtidos reforçam a viabilidade do uso da liga FeNb em ambientes agressivos, sugerindo sua aplicabilidade na indústria petroquímica.

Palavras-chave: ferronióbio; corrosão; microestrutura; petroquímica.

ABSTRACT

The petrochemical industry currently presents a range of operational challenges, and among these, the presence of extremely aggressive environments stands out, which contribute to the premature wear of metallic components, thus creating the need for materials with high corrosion resistance and good thermal stability. In this context, the ferroniobium (FeNb) alloy emerges as a promising alternative, presenting the necessary requirements to withstand the operational conditions present in this industry. This work aimed to analyze the performance of the FeNb alloy in an acidic medium, similar to that found in the petrochemical industry, through the analysis of corrosion resistance and microstructural characterization. For this, the experimental procedure consisted of obtaining an ingot from granulated FeNb, followed by sample preparation via metallography and, subsequently, an immersion corrosion test in which the alloy was exposed to 1M hydrochloric acid (HCl) for 24 h. Furthermore, microstructural and compositional analyses were carried out using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X ray diffraction (XRD), aiming to identify the phases formed, along with their respective compositions and possible structural changes. The results showed a heterogeneous and refined structure, composed of intermetallic phases typical of the FeNb alloy, such as $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ (μ), Nb (e_2), and Fe_2Nb (e_3), together with the possibility of forming an amorphous Nb_2O_5 passive layer, which provided good corrosion resistance and structural integrity, combined with low corrosion rates. Thus, the results obtained reinforce the viability of using the FeNb alloy in aggressive environments, suggesting its applicability in the petrochemical industry.

Keywords: ferroniobium; corrosion; microstructure; petrochemical industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Cristais hexaoctaédricos de pirocloro, fonte de Nb.....	16
Figura 2 - Diagrama de fase binário do sistema FeNb	19
Figura 3 - Ilustração da rede de átomos A e B da estrutura do tipo C14.....	19
Figura 4 - Aspecto microestrutural típico do FeNb padrão visto por MEV	20
Figura 5 - Aspecto microestrutural típico do FeNb padrão visto por MO.....	21
Figura 6 – Processo de extração, concentração e sinterização da liga FeNb ..	21
Figura 7 - Processo de refino e britagem da liga FeNb.....	22
Figura 8 - Diagrama de Pourbaix do sistema Nb – H ₂ O	28
Figura 9 - (a) Embalagem de recebimento do FeNb; (b) Partículas de FeNb; (c) Partícula de FeNb	34
Figura 10 - Fluxograma das atividades previstas para o trabalho.....	35
Figura 11 - Amostra granulada pré cominuição	36
Figura 12 - Lingotes de FeNb	37
Figura 13 - Amostras de FeNb. À esquerda amostra em grânulos. À direita amostra do fundido	38
Figura 14 - Amostras 1,2 e 3 respectivamente, antes do ensaio de corrosão ..	39
Figura 15 - Amostras de FeNb submersas em HCl 1M	39
Figura 16 - Difrátogramas das amostras de FeNb fundido, granulado e de referência	41
Figura 17 - Difrátograma da amostra de FeNb fundido com suas respectivas fases identificadas	42
Figura 18 - Microscopia óptica das amostras de FeNb. À esquerda, a amostra granulada antes do ataque químico. À direita, a amostra fundida antes do ataque químico.....	43
Figura 19 - Microscopia óptica da amostra granulada pós ataque químico	44
Figura 20 - Microscopia óptica da amostra fundida pós ataque químico	46
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra fundida após o ensaio de corrosão (Região 1)	51
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra fundida após o ensaio de corrosão (Região 2)	52
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura e análise SE da amostra fundida	54
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura e análise SE da amostra fundida	54
Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura e espectros da amostra fundida	55

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura e espectros da amostra fundida
.....56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do FeNb padrão	18
Tabela 2 – Composição química da amostra de FeNb	34
Tabela 3 – Dados das amostras submetidas ao ensaio de corrosão	49
Tabela 4 – Taxa de corrosão das amostras	49
Tabela 5 – Comparação de taxas de corrosão.....	50
Tabela 6 – Composição química dos espectros relacionados a Figura 25.....	55
Tabela 7 – Composição química dos espectros relacionados a Figura 26.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
ASTM	American Society for Testing and Materials
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CP	Corpo de Prova
CREA-AM	Conselho Regional de Engenharia e Agronomia do Amazonas
CTE	Coeficiente de Expansão Térmica
ρ	Densidade
DAEMA	Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, campus Londrina
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FCA	Faculdade de Ciências Aplicadas
FeNb	Ferronióbio
G	Módulo de Cisalhamento
IEA	International Energy Agency
K	Condutividade Térmica
LabMult	Laboratório Multiusuário
LABMAT	Laboratório de Materiais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscopia Óptica
E	Módulo de Young
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
pH	Potencial Hidrogeniônico
SE	Secondary Electron
Dp	Tamanho médio de partícula
TM	Temperatura de Fusão
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
ZTA	Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivo Específico	13
3	JUSTIFICATIVA	14
4	REFERENCIAL TEÓRICO	16
4.1	Nióbio	16
4.2	Ferronióbio	17
4.2.1	Diagrama de Fases	18
4.2.2	Processamento da liga ferronióbio	21
4.3	Corrosão	23
4.3.1	Influência do meio	24
4.3.1.1	<u>Nióbio em meio de ácido clorídrico.....</u>	<u>27</u>
4.3.2	Corrosão eletroquímica	30
4.3.2.1	<u>Heterogeneidades responsáveis pela corrosão eletroquímica</u>	<u>31</u>
5	MATERIAIS E MÉTODOS	34
5.1	 Materiais	34
5.2	Métodos	35
5.2.1	Análise da amostra granulada via Difração de Raio X	36
5.2.2	Fusão do material para obter um lingote	36
5.2.3	Caracterização microestrutural.....	37
5.2.4	Ensaio de corrosão.....	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1	Resultados da Difração de Raio X	41
6.2	Resultados da Análise Metalográfica	43
6.3	Resultados do Ensaio de Corrosão	47
6.4	Caracterização microestrutural por MEV/EDS	51
7	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria petroquímica possui uma enorme relevância no cenário econômico global, pois a partir dela advêm profusas matérias-primas para os mais variados setores industriais. Segundo a *Internacional Energy Agency* (IEA, 2019), os produtos petroquímicos são os constituintes de abundantes tipos de produtos do cotidiano do homem moderno, sendo que com a inexistência desse setor, dissemelhante seria o cotidiano da humanidade. Entretanto, múltiplos equipamentos de processos envolvidos nesta indústria apresentam desafios, principalmente quando se refere a sua durabilidade e sua integridade, devido à exposição destes a ambientes agressivos, caracterizados pelas elevadas temperaturas de trabalho e concentrações de cloretos, enxofre e ácidos.

Neste contexto, torna-se imprescindível a busca por componentes dotados de propriedades anticorrosivas e capazes de suportar altas temperaturas de trabalho. Dessa forma, destaca-se a utilização da liga ferronióbio (FeNb), a qual se tem consolidado como uma alternativa promissora devido ao fato de apresentar elevada estabilidade térmica, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

O nióbio (Nb), ao ser inserido no ferro e ligas similares, auxilia na formação de novas microestruturas estáveis, as quais possuem como característica o aumento de resistência à corrosão e da resistência mecânica, um critério insubstituível para materiais metálicos aplicados em ambientes agressivos.

A partir disso, o presente trabalho propõe uma investigação e discussão do desempenho da liga FeNb em ambiente ácido, típico da indústria petroquímica. Para isso, foram abordados os principais mecanismos de corrosão do ambiente em questão, além de contemplar como se dá o comportamento da liga nessa condição, com o objetivo de avaliar a viabilidade de sua aplicação em componentes industriais.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é analisar o desempenho da liga de FeNb padrão, contendo entre 60% e 80% de nióbio e 25 e 40% de ferro, em ambiente ácido, similar ao encontrado na indústria petroquímica, por meio de ensaios de corrosão e caracterização microestrutural.

2.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Obter um lingote da liga FeNb a partir da matéria-prima granulada;
- Avaliar a resistência à corrosão da liga FeNb por meio de ensaios de imersão em ambiente agressivo, característico da indústria petroquímica;
- Caracterizar a microestrutura da liga FeNb por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX), antes e após os ensaios de corrosão, identificando a ocorrência de possíveis mecanismos de corrosão.

3 JUSTIFICATIVA

A indústria petroquímica pode ser considerada como uma ramificação da indústria química, cuja produção tem como base o petróleo e o gás natural. Seus produtos, dentre os principais, destacam-se polímeros, fibras sintéticas, solventes e fertilizantes, possuem ampla aplicação como insumos em diversos setores, suprimindo uma extensa gama de demandas da sociedade, como limpeza, transporte, habitação, alimentação, vestuário e saúde (Andrade, 1995).

Entretanto, as petroquímicas apresentam diversos desafios operacionais, dentre eles, o desgaste prematuro de componentes e equipamentos muitas vezes associados à corrosão. Embora sejam fenômenos distintos, desgaste e corrosão podem ocorrer de forma concomitante, sendo comum que o desgaste exponha superfícies metálicas, facilitando o início ou agravamento da corrosão. Diferentemente de outros segmentos industriais, onde a corrosão costuma ocorrer em pontos específicos, na indústria petroquímica pode afetar toda a cadeia, desde a extração, passando pela estocagem e transporte, até os processos finais, como o refino. Essa onipresença do fenômeno corrosivo na indústria petroquímica está diretamente relacionada à grande variedade de ambientes agressivos característicos do setor, muitos dos quais exclusivos dessa indústria, o que torna o controle da corrosão ainda mais complexo (Gentil, 2007; Gonçalves, 2017; Santos *et al.*, 2014).

Para mitigar esse problema, diversos estudos vêm sendo conduzidos com foco no desenvolvimento de novos materiais e em estratégias que visem prevenir ou retardar processos corrosivos, contribuindo assim para o aumento da vida útil dos equipamentos, ou mesmo na redução de paradas para manutenção.

Nesse cenário, a liga FeNb surge como uma alternativa promissora, sendo reconhecida por sua elevada resistência à corrosão e pela capacidade de manter propriedades mecânicas em temperaturas elevadas. Tal liga é particularmente adequada para condições extremas encontradas em processos petroquímicos, como o Craqueamento a Vapor e o Processo de Claus, onde as temperaturas podem ultrapassar os 800°C.

O estudo da liga FeNb é de elevada importância, pois pode viabilizar sua aplicação na indústria petroquímica e, ao mesmo tempo, abrir caminho para futuras pesquisas voltadas ao aprimoramento de suas propriedades e à ampliação de seu uso em diferentes segmentos industriais.

O uso de conceitos e técnicas modernas já permite, com relativa facilidade, o aprimoramento de ligas metálicas existentes por meio da adição de FeNb. Atualmente, os estudos que envolvem esta liga se concentram na modificação estrutural de materiais metálicos existentes, com o objetivo de promover melhorias significativas no desempenho e na durabilidade. Essas melhorias estão diretamente relacionadas ao acréscimo de propriedades mecânicas, como resistência à tração e dureza, além de aumentar a durabilidade dos componentes, tornando o FeNb uma alternativa promissora para aplicações em ambientes industriais exigentes (Picoli, 2023).

O estudo da liga FeNb se justifica não somente por seu potencial na engenharia, mas também por sua expressiva relevância econômica para o Brasil. O País detém cerca de 98% das reservas conhecidas de nióbio no mundo, colocando-o em posição de destaque no cenário minero metalúrgico global. Essa vantagem natural representa uma oportunidade estratégica de fortalecimento da economia nacional, sobretudo por meio da agregação de valor à matéria-prima, com o desenvolvimento de novas aplicações industriais. Além disso, o incentivo à pesquisa do nióbio pode promover inovações tecnológicas, geração de empregos e aumento da competitividade internacional do Brasil, contribuindo de forma significativa para o crescimento econômico do País (Fernandes, 2009).

4 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico serão abordados os fundamentos e estudos sobre o desempenho da liga FeNb em ambientes corrosivos da indústria petroquímica. Inicialmente, serão descritas as principais propriedades e conceitos do nióbio, da liga FeNb e, em seguida, uma contextualização a respeito da corrosão por agentes agressivos presente nesse ambiente, assim como as heterogeneidades que corroboram este fenômeno.

4.1 Nióbio

O nióbio, elemento químico de número atômico 41 na tabela periódica, pertence ao grupo dos metais de transição. Este elemento apresenta uma relevância estratégica, sendo o Brasil uma das maiores reservas globais, com sua ocorrência predominantemente associada aos minerais columbita-tantalita e pirocloro (Figura 1), além de estar presente sob a forma de óxidos (Nb_2O_5) (Wetzel; Leão; Silva, 2020).

Figura 1 - Cristais hexaoctaédricos de pirocloro, fonte de Nb



Fonte: Carlos *et al.* (2019)

Entre as características mais notáveis do nióbio, segundo Fernandes (2009), destacam-se sua elevada temperatura de fusão de 2.468°C , que o insere no grupo dos metais refratários, e sua excelente resistência ao ataque químico por determinados ácidos e metais em estado líquido. Adicionalmente, o nióbio exibe propriedades de supercondutividade em temperaturas inferiores a -264°C . Apesar de sua resistência química, apresenta uma baixa resistência à oxidação. Andrade (2000) e Wetzel *et al.* (2020) complementam, informando que o nióbio também apresenta um grau de dureza 6 na escala de Mohs, densidade de $8,57\text{ g/cm}^3$ e

encontrando-se no estado sólido sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Em vista disso, o nióbio revela um conjunto de propriedades que o tornam indispensável em uma variedade de aplicações tecnológicas e industriais.

4.2 Ferronióbio

Ligas metálicas ferrosas possuem ampla aplicação tanto no cotidiano das indústrias quanto no setor da construção civil. Dentre essas ligas, destacam-se os aços classificados como ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga), que são amplamente empregados devido à sua capacidade de combinar propriedades mecânicas superiores, maior dureza, menor custo e redução de peso estrutural. Para alcançar essas características, frequentemente se eleva o teor de carbono (C) nos aços. No entanto, essa estratégia isolada pode comprometer atributos importantes, como tenacidade e soldabilidade. Para contornar essas limitações, é comum a adição de elementos de liga específicos, como nióbio, titânio (Ti) e vanádio (V), os quais são os principais constituintes dos chamados aços microligados. Esses aços exibem elevada afinidade com o carbono, resultando em uma microestrutura refinada e propriedades aprimoradas (Fernandes, 2009).

Esses aços são utilizados em setores como a indústria petroquímica, onde sua aplicação abrange oleodutos, gasodutos, construção naval e plataformas de petróleo, devido às suas propriedades, demonstrando sua importância estratégica para atender às demandas de resistência, durabilidade e eficiência (Fernandes, 2009; Wetzel, Leão, Silva, 2020).

O nióbio, em particular, destaca-se como um elemento de extrema relevância. Quando adicionado no aço em quantidades mínimas, aproximadamente 0,04% em peso, é capaz de proporcionar ganhos significativos em propriedades como resistência à corrosão, refratariedade (capacidade de resistir a altas temperaturas) e resistência mecânica. Comparativamente, o nióbio apresenta vantagens sobre outros elementos como vanádio e titânio, uma vez que as ligas contendo nióbio frequentemente exibem as melhores propriedades mecânicas. Além disso, a combinação dele com outros elementos pode criar uma sinergia positiva, como observado quando adicionado ao titânio, resultando em ligas de alta resistência e qualidade superior (CREA-AM, 2013; Fernandes, 2009).

Nos aços microligados, devido ao seu baixo percentual, o nióbio, em termos microestruturais, tende a formar carbonetos (NbC) que acabam por precipitar nos grãos de ferrita e perlita. Entretanto, quando seu teor excede 60% em peso, e seu segundo elemento com maior teor é o ferro (Fe), essas ligas passam a ser consideradas ligas FeNb, ocorrendo a aparição de fases intermetálicas, contribuindo novamente para a alteração das propriedades mecânicas. Algumas propriedades da liga FeNb padrão, composta por aproximadamente 60% - 80% de nióbio e 25% - 40% de ferro são mostradas na Tabela 1 (Fernandes, 2009; Wetzel, Leão, Silva, 2020).

Tabela 1 - Especificações do FeNb padrão

Descrição	Valor	Unidade
Densidade (ρ)	8,1	g/cm ³
Temperatura de fusão (T _m)	1370	°C
Módulo de Young (E)	105	GPa
Módulo de Cisalhamento (G)	38	GPa
Coefficiente de expansão térmica (CTE)	$8,5 \times 10^{-6}$	K ⁻¹
Condutividade térmica (K)	53,7	W/mK
Tamanho de partículas (FeNb)	250	μm

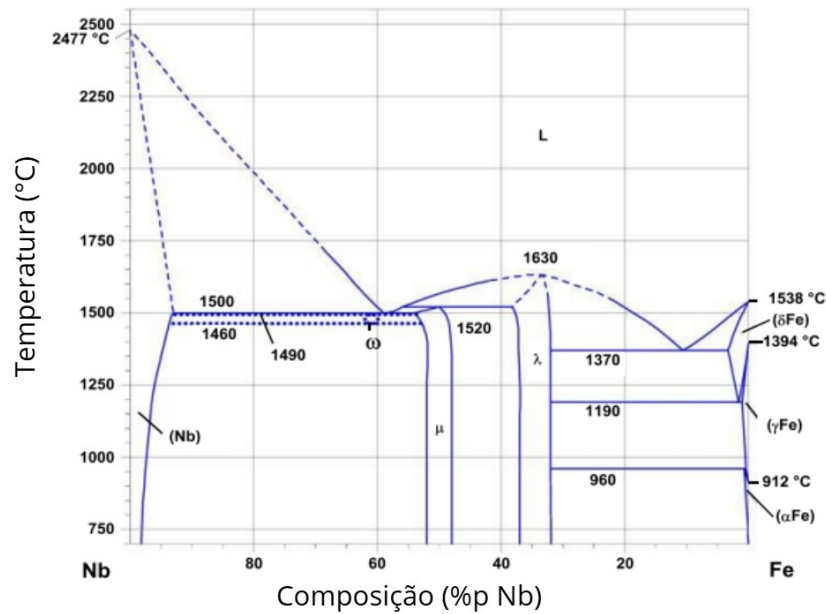
Fonte: Adaptado de Kumara *et al.* (2022)

4.2.1 Diagrama de Fases

O diagrama de fase FeNb, descrito por meio de um sistema binário, tem relevância significativa na produção de aços microligados e ligas FeNb padrão, onde há um destaque principalmente devido à capacidade do nióbio em refinar os grãos da matriz ferrítica e formar precipitados que elevam as propriedades mecânicas dos materiais (Cruz, 2010; Li *et al.*, 2015).

Historicamente, há diferentes interpretações do diagrama FeNb (Figura 2), entretanto, chegou-se a um consenso atual que o diagrama é constituído de dois elementos terminais, sendo estes o ferro e o nióbio puro, e apresentando duas fases intermediárias estáveis (Li *et al.*, 2015).

Figura 2 – Diagrama de fase binário do sistema FeNb

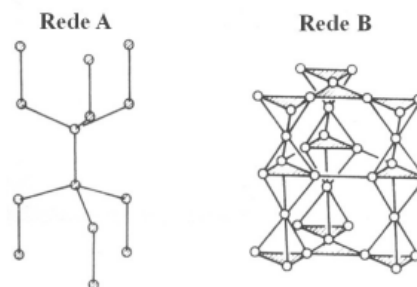


Fonte: Adaptado de Cruz, *et. al* (2010)

As fases intermediárias presentes no diagrama podem ser descritas por:

- Fe_2Nb (ϵ): Trata-se de uma fase de Laves do tipo hexagonal C14 (Figura 3), formada por fusão congruente (fase sólida e líquida apresentam a mesma composição) a aproximadamente 1.646°C . Essa fase é comumente encontrada em sistemas binários de metais de transição, cujos raios atômicos divergem entre si, resultando em ligas de alta dureza e resistência ao desgaste.
- $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ou FeNb (μ): Fase formada por decomposição peritética a aproximadamente 1.520°C , cuja estrutura complexa do tipo D8_5 resulta no aumento da estabilidade térmica e com o ganho significativo das propriedades mecânicas (Carlos, 2019; Cruz, 2010; Li *et al.*, 2015).

Figura 3 - Ilustração da rede de átomos A e B da estrutura do tipo C14



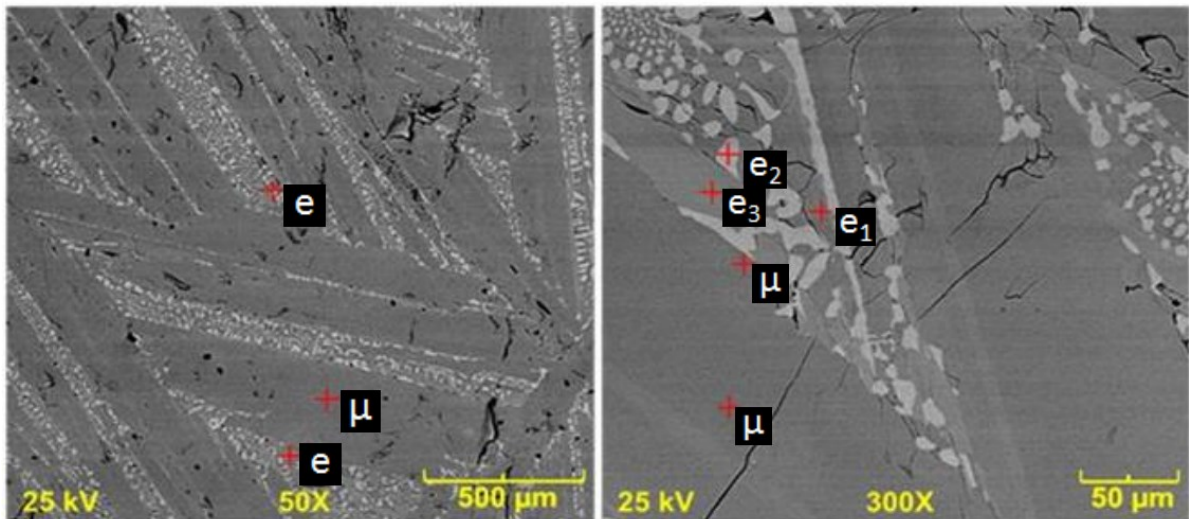
Fonte: Andrade (2006)

Além dessas, foi observada experimentalmente uma fase metaestável denominada Fe_2Nb_3 , formada por reação peritética a 1.490°C , cuja ocorrência está associada a condições de resfriamento lento. Takato (1988) confirmou a ocorrência dessa fase em ligas padrão de FeNb com aproximadamente 67% de nióbio, usualmente utilizadas na metalurgia.

A liga FeNb padrão é formada pela combinação de ferro e nióbio, contendo um teor de nióbio que varia entre 60% e 80%, sendo a liga mais comumente empregada no mercado, devido à sua elevada resistência mecânica, estabilidade térmica e densidade relativamente moderada em comparação a outras ligas metálicas de alto desempenho.

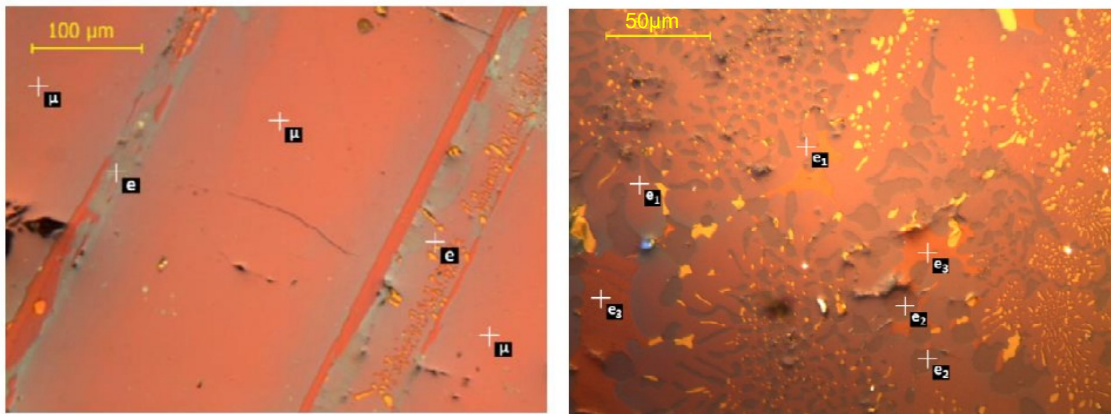
O FeNb padrão possui microestrutura típica constituída por fase primária $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ (μ), apresentada na forma de agulhas ou plaquetas e regiões eutéticas (e), compostas por $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ (e_1), referente à fase estável, fase terminal rica em Nb (e_2) e Fe_2Nb_3 (e_3) na forma de fase metaestável (CBMM, 2017; Cruz *et al.*, 2010). Estas fases são observadas nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 - Aspecto microestrutural típico do FeNb padrão visto por MEV



Fonte: Adaptado de Cruz *et al.* (2010)

Figura 5 - Aspecto microestrutural típico do FeNb padrão visto por MO



Fonte: Adaptado de Cruz *et al.* (2010)

4.2.2 Processamento da liga ferronióbio

Um dos produtos mais visados da extração do nióbio é a liga FeNb padrão e o seu processamento está ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Processo de extração, concentração e sinterização da liga FeNb



Fonte: Adaptado de CBMM (2017)

Uma das primeiras etapas descritas é a lavra (mineração) do nióbio, que ocorre por escavação a céu aberto, com a formação de bancos de aproximadamente 10 a 15 m de altura. Após isso, os minerais sofrem o processo de britagem, realizado ainda na mina e seguem para a etapa de concentração (com o objetivo de aumentar a concentração do pirocloro), sendo transportados por meio de correias transportadoras (Almeida, 2019; CBMM, 2017).

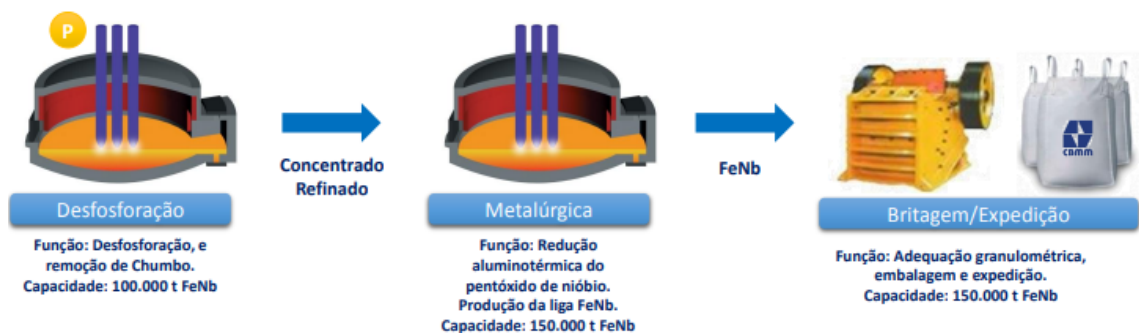
Ao chegar na unidade de concentração, ocorrem os processos de classificação, moagem (para partículas de aproximadamente 74 μm), separação magnética (retirada da magnetita), deslame (retirada da lama), flotação (adicionando agentes químicos como óleos sulfonados e espumantes, para retirada de impurezas) e espessamento

(obter a granulometria desejada), seguido para a unidade de sinterização via tubulações.

Após a chegada no setor de sinterização (com o objetivo de realizar a dessulfuração, acerto de granulometria e remoção da umidade), o concentrado de pirocloro na forma de flotação, juntamente com outros compostos, são encaminhados para a pelotização e sinterização (fator no qual há o incremento das propriedades mecânicas e de tamanho em estado sólido, por meio da aplicação de temperatura), britagem e separação. Neste processo também é realizada a remoção da umidade e de outros componentes como o enxofre, via formação de SO_2 (Almeida, 2019; CBMM, 2017; Soares, 2001).

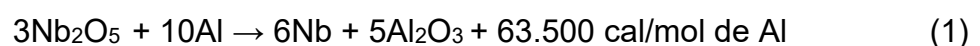
Após a concentração do sinterizado, este é encaminhado para a desfosforação, como mostrado na Figura 7, e esta etapa é responsável pela remoção de elementos como fósforo e chumbo, visando o aumento da concentração de nióbio, por meio de um implemento de fornos elétricos ou por lixiviação ácida (CBMM, 2017).

Figura 7 – Processo de refino e britagem da liga FeNb



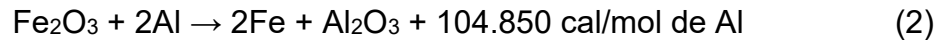
Fonte: Adaptado de CBMM (2017)

Posteriormente, o concentrado refinado (geralmente na forma de Nb_2O_5 - pentóxido de nióbio) é encaminhado para a unidade de metalurgia, onde são adicionados insumos com alumínio (Al) e óxido de ferro (Fe_2O_3), para a reação de redução aluminotérmica (ATR) à temperatura de 25°C , descrita pela Equação 1:



Entretanto, a energia liberada pela reação não é suficiente para manter a mistura no estado fundido, um fator que tende dificultar a separação do FeNb da

escória. Devido a isso, é adicionado Fe_2O_3 , gerando a reação secundária conforme a Equação 2.



Ambas as equações se tratam de reações de oxirredução, responsáveis por reduzir o nióbio (número de oxidação - NOX cai de +5 para 0) e o ferro (NOX cai de +3 para 0), resultando na emissão de calor. São também adicionados fundentes (CaO e CaF_2) com o objetivo de reduzir a viscosidade e diminuir a temperatura de fusão da escória, auxiliando na separação do FeNb. Ocorre o processo de decantação do FeNb no estado fundido para o fundo do reator e a escória emerge para a superfície, auxiliando no processo de remoção destas impurezas presentes na forma de escória.

Após as etapas de vazamento e solidificação do FeNb em lingotes, são realizados processos como britagem (adequação granulométrica) e expedição, sendo finalizado o processo de fabricação do FeNb (Almeida, 2019; CBMM, 2017; Soares, 2001).

4.3 Corrosão

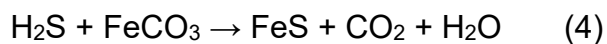
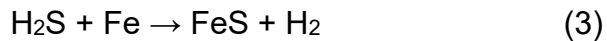
A corrosão é um processo espontâneo de transformação de materiais, caracterizado pela deterioração resultante da interação físico-química entre o material e o meio ao qual está exposto, podendo ou não estar associado a operações mecânicas. Essa deterioração é geralmente considerada indesejável, pois reduz a vida útil do material em decorrência de desgaste, alterações químicas e modificações estruturais e microestruturais, tornando-o inadequado para a finalidade originalmente projetada. Esse fenômeno compromete a durabilidade do material, levando à diminuição de seu desempenho. Assim, a corrosão assume um papel de grande relevância, uma vez que está diretamente relacionada ao cotidiano da vida moderna e afeta uma ampla gama de materiais em diferentes contextos e aplicações (Gentil, 2007).

Entre os tipos de corrosão mais prejudiciais à indústria petroquímica, destaca-se a corrosão eletroquímica. Essa forma de corrosão é agravada pela composição dos fluidos de perfuração e pela água proveniente de diferentes processos produtivos. A presença de sais específicos, gases dissolvidos e

microrganismos, além das elevadas temperaturas e pressões características desses processos, contribuem significativamente para intensificar os efeitos da corrosão nesse setor (Gonçalves, 2017; Santos *et al.*, 2017).

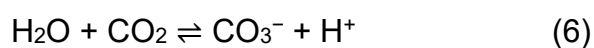
4.3.1 Influência do meio

No contexto da interferência do meio na indústria petroquímica, destaca-se a presença do sulfeto de hidrogênio (H₂S). Segundo Silva e Godoi (2021), este composto é encontrado principalmente em ambientes próximos às refinarias de petróleo. O H₂S reage com o cobre (Cu) e suas ligas, resultando no escurecimento dessas superfícies devido à formação de sulfeto de cobre preto (CuS). Em condições de baixa umidade, o H₂S reage diretamente com o metal, sem necessidade de um eletrólito para viabilizar a reação de corrosão. O ferro é um dos principais metais suscetíveis à reação com o H₂S, embora o fenômeno não se limite a ele. Outros metais ferrosos também são afetados, apresentando taxas de corrosão aceleradas em função do H₂S. As reações químicas que ilustram esse processo são mostradas nas Equações 3, 4 e 5.

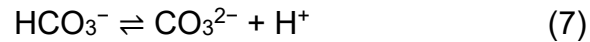


Segundo Tavares (2021), um componente relevante nos ambientes petroquímicos é o dióxido de carbono (CO₂). Sua interação com a água leva à formação de um meio corrosivo, cujas características podem ser modificadas por variáveis como pressão, temperatura, pH e concentrações iônicas. O CO₂ em estado gasoso dissolve-se em meio aquoso, formando íons bicarbonato (HCO₃⁻), que podem se dissociar em íons carbonato (CO₃²⁻), prótons (CO₃⁻) e íons hidróxido (OH⁻). As etapas principais dessas reações podem ser descritas segundo as reações mostradas nas Equações 6 e 7.

Hidratação e dissociação ácida do CO₂ (aq):



Segunda etapa de dissociação do CO₂ (aq):

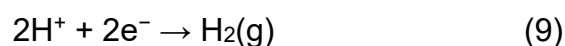


Outro meio, sendo um dos principais presentes na indústria petroquímica, é caracterizado pela presença de íons cloreto (Cl⁻), com sua ocorrência mais significativa durante a etapa de extração, principalmente em ambientes marítimos. Embora sua aparição esteja mais evidente durante a etapa de extração, os íons cloreto não se restringem somente a ela; a presença deste meio também pode ser observada sempre que há o emprego do ácido clorídrico (HCl), um ácido comumente utilizado nas petroquímicas. Sua utilização é recorrente também no processo de extração, mas também é muito utilizado em tratamentos superficiais de metal, no ajuste de pH, formação de sais, entre outros processos.

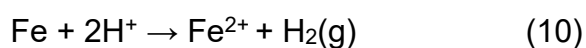
Por se tratar de um ácido forte e de elevada dissociação iônica, o HCl acaba por gerar uma atmosfera altamente oxidante, capaz de acelerar reações de oxidação metálica. Ademais, os íons do cloreto apresentam pequenos raios iônicos, promovendo alta mobilidade e facilidade de penetração em regiões intergranulares metálicas favorecendo a desestabilização de filmes protetores e a intensificação do processo corrosivo (Luiz, 2020).

Como dito anteriormente, o HCl é amplamente empregado em diversos processos da indústria petroquímica, contudo, trata-se de um dos meios mais agressivos aos metais, em especial ao ferro. Essa agressividade a este elemento está diretamente associada à sua elevada acidez, baixo pH (próximo de 1) e à presença do Cl⁻, que intensificam os mecanismos de dissolução e promovem corrosão localizada (Gentil, 2007; Fontana, 1986).

O contato direto entre o ferro e soluções de HCl resulta em ataque anódico direto, ocorrendo a oxidação do Fe para Fe²⁺ e liberação de hidrogênio molecular H₂ (g) conforme as Equações 8 e 9:

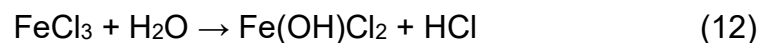
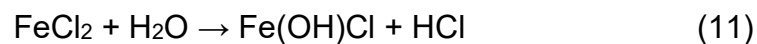


A soma dessas reações define a equação global de corrosão do ferro em meio ácido, descrito na Equação 10:



Durante o processo de reação da Equação 10 ocorre concomitantemente a dissolução contínua do ferro com liberação de bolhas de H₂ na superfície. Essa reação é fortemente dependente da concentração do ácido, da temperatura e da aeração do meio. A união de duas ou mais dessas variáveis, o que geralmente se tem na indústria petroquímica, como elevada concentração e a temperaturas do HCl, podem causar um aumento exponencial na taxa de corrosão do ferro, devido ao aumento da velocidade de difusão de íons H⁺ e Cl⁻ (Gentil, 2007; Wolyneec, 2003).

O íon Cl⁻ se trata de um dos principais fatores para a intensificação do ataque corrosivo, devido à sua elevada mobilidade e forte afinidade com íons metálicos, usualmente formando complexos solúveis de ferro, como o cloreto ferroso (FeCl₂) e o cloreto férrico (FeCl₃). Esses sais, ao se hidrolisarem, possuem a capacidade de regeneração do HCl conforme as reações descritas nas equações 11 e 12:



Essas reações são responsáveis pela geração desse processo autocatalítico, promovendo esse caráter de regeneração do HCl, ocasionando e mantendo o processo de corrosão ativo mesmo em regiões inicialmente passivadas. Ademais, o processo corrosivo característico do ferro em HCl não se restringe somente a sua forma generalizada; em condições em que também há a estagnação do meio e baixa aeração, podem contribuir para uma forma de corrosão localizada do tipo pite, caracterizada pela formação de uma cavidade com pequeno diâmetro, mas com elevada profundidade da superfície metálica, promovendo a perda de massa de forma acelerada e de difícil identificação (Gentil, 2007).

O mecanismo corrosivo está associado à penetração dos íons Cl⁻ sob a película de óxido de ferro (FeO), culminando na ruptura desta camada, expondo assim o metal ao ataque anódico. No interior do pite, a dissolução do Fe²⁺ resulta no acúmulo de carga positiva, que colabora para a atração de mais íons Cl⁻, aumentando a concentração local de FeCl₂, FeCl₃ e diminuindo o pH. A união desses fatores resulta em um ambiente interno do pite extremamente ácido, favorecendo o avanço da corrosão e impedindo a repassivação. Como resultado, ocorre a perda expressiva de massa, promovendo a redução da espessura do componente e concomitantemente

gerando alterações das propriedades mecânicas, podendo estes culminarem em falhas estruturais (Gentil, 2007; Wolyneec, 2003).

Complementarmente, o ferro na presença de HCl tende a exibir esse comportamento, sem a tendência natural de passivação, principalmente quando exposto a concentrações superiores a 0,1 M e temperaturas acima de 25°C, condições estas e mais extremas usualmente encontradas em ambientes petroquímicos. A ausência de um filme passivo, juntamente com a natureza agressiva dos íons Cl⁻, fazem do HCl um dos ambientes mais severos para as ligas ferrosas, exigindo assim a incorporação de elementos que promovam a geração de uma camada passiva, gerando um caráter mais nobre, como estes presentes na liga FeNb e outras ligas ferrosas que contêm nióbio, cromo ou molibdênio (Gentil, 2007).

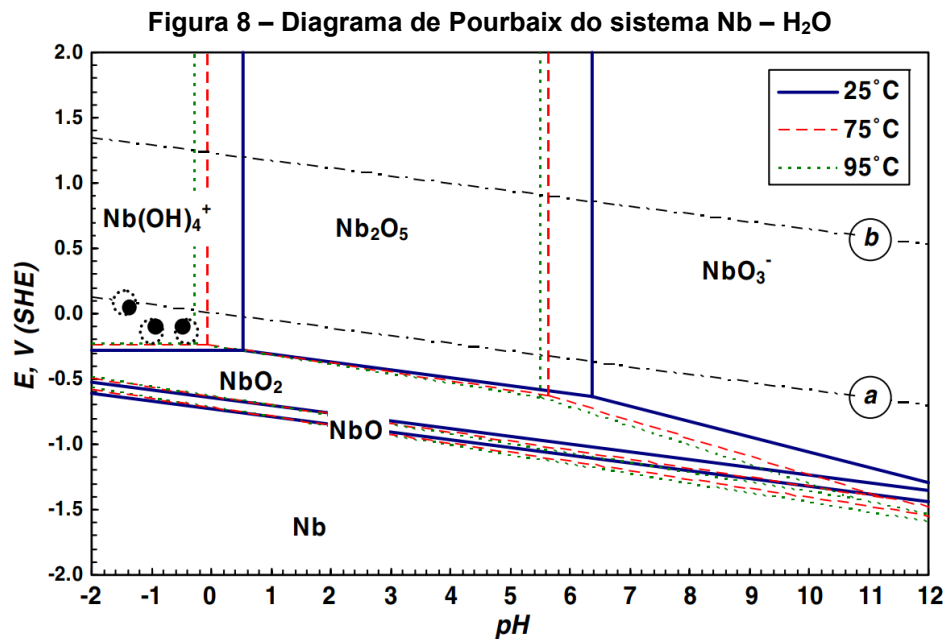
4.3.1.1 Nióbio em meio de ácido clorídrico

O desempenho do nióbio em frente a meios ácidos tem sido amplamente estudado devido à sua capacidade de formar filmes passivos estáveis em amplas faixas de pH, resultando em uma elevada resistência à corrosão, característica muito requisitada em diversos ambientes, em especial, na indústria petroquímica (Robin et al., 1991).

Diversos fatores podem influenciar na agressividade dos ambientes corrosivos, dentre eles, a temperatura e concentração. O diagrama de Pourbaix do nióbio, representa graficamente as espécies estáveis do material metálico em função do pH e do potencial eletroquímico (EV) (Gentil, 2007).

Cada linha do diagrama delimita regiões de equilíbrio, com as possíveis formas que o nióbio pode assumir em meio aquoso, indicando se o metal se encontra em condições de imunidade, passividade ou corrosão ativa. Em potenciais mais negativos, o nióbio tende a permanecer em sua forma metálica, caracterizando a região de imunidade. À medida que o potencial aumenta, o diagrama mostra a transição para áreas onde ocorre a formação de compostos oxidados estáveis, que correspondem ao estado passivo, no qual o metal encontra-se protegido contra a dissolução. Entretanto, em valores muito baixos de pH ou sob potenciais elevados, essas formas passivas deixam de ser termodinamicamente favorecidas, e surgem regiões onde espécies solúveis se tornam estáveis, conduzindo o metal à corrosão ativa (Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007; Gentil, 2007). Essa distribuição das zonas de

estabilidade é apresentada na Figura 8, que mostra como o pH e o potencial determinam o estado do nióbio em solução.



Fonte: Asselin *et al.* (2007)

O nióbio apresenta uma elevada afinidade com o oxigênio, resultando em uma extensa variedade de óxidos com diferentes estados de oxidação, como evidenciados na Figura 8. Dentre os compostos mais relevantes para a compreensão de seu comportamento eletroquímico e resistência à corrosão, destacam-se o monóxido de nióbio, dióxido de nióbio e Nb_2O_5 .

O monóxido de nióbio (NbO), óxido subestequiométrico, no qual o nióbio se encontra predominantemente no estado de oxidação +2, apresenta estrutura cúbica de face centrada. Termodinamicamente, trata-se de um composto metaestável, sendo facilmente oxidado a Nb_2O_5 na presença de oxigênio ou potenciais mais positivos. Além disso, atua como camada intermediária entre o metal e o Nb_2O_5 , favorecendo gradientes de potencial e melhorando a aderência da camada passiva (Callister, Rethwisch, 2020; Gentil, 2007).

Complementarmente, o dióxido de nióbio (NbO_2) se trata de um composto intermetálico no qual o nióbio apresenta um estado de oxidação +4, com estrutura cristalina tetragonal, análoga à do rutilo. Semelhante ao NbO , em atmosferas mais oxidantes ou potenciais eletroquímicos mais positivos, tende a oxidar, formando Nb_2O_5 , compondo filmes passivos em multicamadas, atuando como camada de transição, proporcionando redução nas tensões internas, melhorando a aderência e compacidade da camada protetora. Além disso, apresenta boa resistência a

dissolução, mas em condições ácidas tende a dar origem a espécies solúveis como $\text{Nb}(\text{OH})_4^+$ (Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007; Gentil, 2007).

O Nb_2O_5 é um dos óxidos mais importantes para o comportamento de passivação do nióbio e suas ligas, como o FeNb. Encontra-se no estado de oxidação +5 e com estrutura cristalina que varia entre as formas ortorrômbica, monoclinica ou até mesmo amorfo, dependentes da condição de formação, como temperatura, potencial e pH. Ademais, é altamente estável e quimicamente inerte entre pH 3 e 10 em potenciais acima de 0,2 V (ECS), confirmando um comportamento notoriamente passivável, cuja camada de óxido se mantém estável em ampla faixa de condições eletroquímicas.

Entretanto, em meios extremamente ácidos, $\text{pH} < 0,5$, e sob potenciais redutores, é possível observar a predominância de $2\text{Nb}(\text{OH})_4^+$, um hidróxido hidrossolúvel que será abordado posteriormente, gerando uma transição de uma região passivada para uma região que apresenta estado ativo de corrosão, fator esse que reduz sua faixa de aplicação.

Com o aumento da temperatura de 25°C para 95°C , é alterada significativamente a estabilidade do Nb_2O_5 , resultando na diminuição da extensão e ampliando as zonas de dissolução. Estes fatores de variações térmicas resultam no aumento de energia cinética das partículas, juntamente com o aumento da velocidade dos processos de difusão iônica e hidrólise do óxido, corroborando os resultados do aumento da taxa de corrosão vistos experimentalmente (Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007; Gentil, 2007).

Em contato direto com o HCl, o nióbio forma uma camada de óxido passivo (Nb_2O_5), composto descrito como termodinamicamente estável e altamente aderente, atuando como uma barreira frente a processos difusionais de espécies agressivas como os de íons Cl^- (Asselin; Ahmed; Alfantazi, 2007).

Entretanto, em concentrações de HCl superior a 6M, entre 20 e 38%, e temperaturas acima de 75°C , também ocorre a dissolução química da camada passiva de Nb_2O_5 , levando a uma transição de seu comportamento antes passivo, para um estado ativo de corrosão. Este fenômeno ocorre devido à formação de espécies solúveis de nióbio, de acordo com a Equação 13 (Asselin; Ahmed; Alfantazi, 2007).



Como foi evidenciado, nessas condições, ao presenciar o aumento de temperatura, o Nb_2O_5 é convertido em hidrocomplexos solúveis, fator este que resulta na degradação e conseqüentemente na redução progressiva do filme passivo. Em ensaios potenciodinâmicos realizados, o nióbio apresenta uma maior densidade de corrente passiva (i_{pass}) em HCl do que em H_2SO_4 , evidenciando que o nióbio apresenta um comportamento de passivação em faixas maiores de HCl, entretanto com a estabilidade do filme reduzida. Outra característica evidenciada nestes ensaios foram as oscilações na corrente, indicando a ocorrência de pites, todavia suas aparições eram seguidas de processos de repassivação, uma característica de metais que apresentam filmes passivos instáveis (Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007; Gentil, 2007).

Contudo, essas condições extremas pouco condizem com os cenários operacionais típicos presente na indústria petroquímica, na qual o contato com o HCl usualmente ocorre em concentrações moderadas e temperaturas amenas. Neste contexto, a camada de Nb_2O_5 mantém-se estável e com caráter autorregenerativo, associado à lenta taxa de dissolução do óxido e à capacidade de repassivação rápida e autônoma após pequenas rupturas no filme, essencial para resistência a pites e outras formas de corrosão localizada, apresentando elevada resistência à corrosão nestes ambientes.

Além disso, a adição de ferro, caracterizando assim a liga FeNb, modifica a estrutura do óxido, tornando-o mais compacto e aderente, resultando no ganho significativo do desempenho em condições usuais de operação, fazendo com que ele resista de forma adequada a ambientes com a presença de HCl. Desta forma, o diagrama de Pourbaix não apenas comprova a estabilidade termodinâmica do Nb_2O_5 , mas também evidencia que, nestas condições, o FeNb garante desempenho estável e durável, apresentando comportamento de elevada resistência à corrosão (Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007; Gentil, 2007).

4.3.2 Corrosão eletroquímica

A corrosão eletroquímica pode ser definida como uma modalidade de corrosão diretamente associada à passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, superior à separação interatômica característica do material. Essa

condução de corrente elétrica envolve partículas carregadas, como elétrons, íons ou ambas simultaneamente. Trata-se de um processo espontâneo, que ocorre preferencialmente quando o material está em contato com um eletrólito, possibilitando a ocorrência simultânea de reações anódicas e catódicas (Wolyneq, 2003).

Na natureza, esse fenômeno é frequentemente observado na presença de água em temperatura ambiente, levando à formação de uma célula galvânica, também conhecida como pilha de corrosão. Em termos industriais e de classificação geral, a corrosão eletroquímica manifesta-se primariamente na superfície metálica, pois a interação entre o material e o meio corrosivo é regida por reações eletroquímicas fundamentais (Mercon, 2004).

As pilhas de corrosão eletroquímicas geralmente se formam devido a heterogeneidades no sistema, que constituem os principais fatores para a intensificação desse tipo de corrosão. Tais heterogeneidades podem ser intrínsecas ao material, como diferenças na composição química, estrutura cristalina ou tensões residuais, ou extrínsecas, relacionadas ao meio corrosivo, como variações de concentração de íons, pH e temperatura (Gentil, 2007).

Adicionalmente, a formação de microáreas anódicas e catódicas na superfície metálica amplifica o fenômeno, uma vez que essas regiões promovem diferenças no potencial eletroquímico local. Assim, a presença de descontinuidades, como inclusões ou camadas passivadoras defeituosas, pode atuar como um gatilho para a corrosão eletroquímica, envolvendo uma complexa interação entre o substrato metálico e o ambiente agressivo.

Em síntese, a corrosão eletroquímica é uma das formas mais relevantes de degradação metálica, especialmente em sistemas industriais, onde o controle das condições ambientais e a atenção às heterogeneidades microestruturais, que podem favorecer processos corrosivos, tornam-se cruciais para a proteção desses componentes e estruturas.

4.3.2.1 Heterogeneidades responsáveis pela corrosão eletroquímica

Nos materiais metálicos, diversas heterogeneidades microestruturais podem influenciar negativamente seu desempenho, especialmente em ambientes corrosivos. Entre elas destacam-se os contornos de grão, a orientação

cristalográfica, a variação no tamanho dos grãos, a presença de inclusões não metálicas e os efeitos de tratamentos térmicos ou metalúrgicos distintos. É importante distinguir essas heterogeneidades de descontinuidades, uma vez que as heterogeneidades estão relacionadas à estrutura interna do material e não necessariamente configuram defeitos, mas sim variações que podem favorecer processos como a corrosão localizada.

Os contornos de grão são áreas caracterizadas por uma desordem atômica, resultante das divergências de orientação entre os átomos dos grãos adjacentes. Em essência, os contornos de grão constituem zonas de imperfeição estrutural, sendo distintas dos próprios grãos que as formam. O surgimento dessas regiões de desordem não está restrito ao encontro entre grãos com orientações diferentes, mas pode também ocorrer no contato entre grãos e partículas menores ou fases distintas presentes em uma solução sólida.

Em contextos eletroquímicos, os contornos de grão frequentemente desenvolvem um caráter anódico, enquanto os grãos tendem a se comportar como áreas catódicas. Essa polarização contribui para a maior suscetibilidade dos contornos de grão ao ataque eletroquímico, resultando, por exemplo, na corrosão intergranular. No entanto, em certas ligas metálicas, os contornos de grão podem desenvolver um caráter catódico em oposição a grãos anódicos, invertendo o comportamento eletroquímico esperado e prevenindo o ataque nos limites dos grãos. Essa variação no comportamento depende da composição química, do tratamento térmico aplicado e das condições ambientais às quais o material está exposto (Gentil, 2007).

As orientações dos grãos estão associadas às diferenças na orientação cristalográfica entre os grãos geram variações no potencial eletroquímico entre eles, contribuindo para a formação de micropilhas galvânicas. Alinhado a isso, a diferença de tamanho dos grãos influencia na energia interna do material. Grãos menores e mais refinados possuem maior energia interna, o que pode gerar diferenças de potencial em relação a grãos maiores, promovendo variações no comportamento eletroquímico (Gentil, 2007).

Certos tipos de ligas metálicas podem conter inclusões não metálicas com alguma regularidade. Essas inclusões geralmente aparecem como óxidos, sulfetos ou carbetos, introduzindo heterogeneidades que influenciam as propriedades eletroquímicas do material. Por fim, os tratamentos térmicos ou metalúrgicos

diferentes ocasionam diferenças no potencial, podendo surgir devido a variações nos tratamentos térmicos aplicados a diferentes regiões de um material. Um exemplo é a soldagem, que gera uma zona termicamente afetada (ZTA). Nesta região, a microestrutura e as fases metálicas são alteradas pelo aquecimento localizado, diferenciando-se das demais áreas do material. Essa heterogeneidade microestrutural pode resultar em comportamentos distintos em termos de corrosão e resistência mecânica (Gentil, 2007).

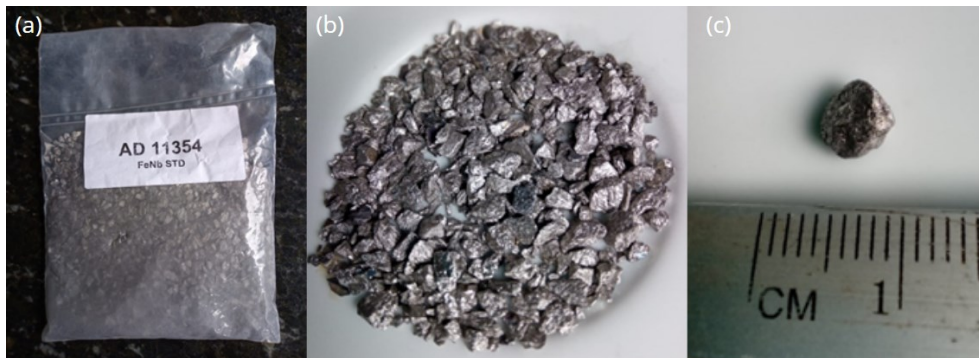
5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são descritos os materiais e métodos empregados no desenvolvimento deste trabalho.

5.1 Materiais

O material utilizado neste estudo trata-se de uma amostra de FeNb, de cerca de 1 kg, granulada, cedida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), mostrada na Figura 9. Sua composição química está descrita na Tabela 2.

Figura 9 – (a) Embalagem de recebimento do FeNb; (b) Partículas de FeNb; (c) Partícula de FeNb



Fonte: Aatoria própria (2025)

Tabela 2 – Composição química da amostra de FeNb

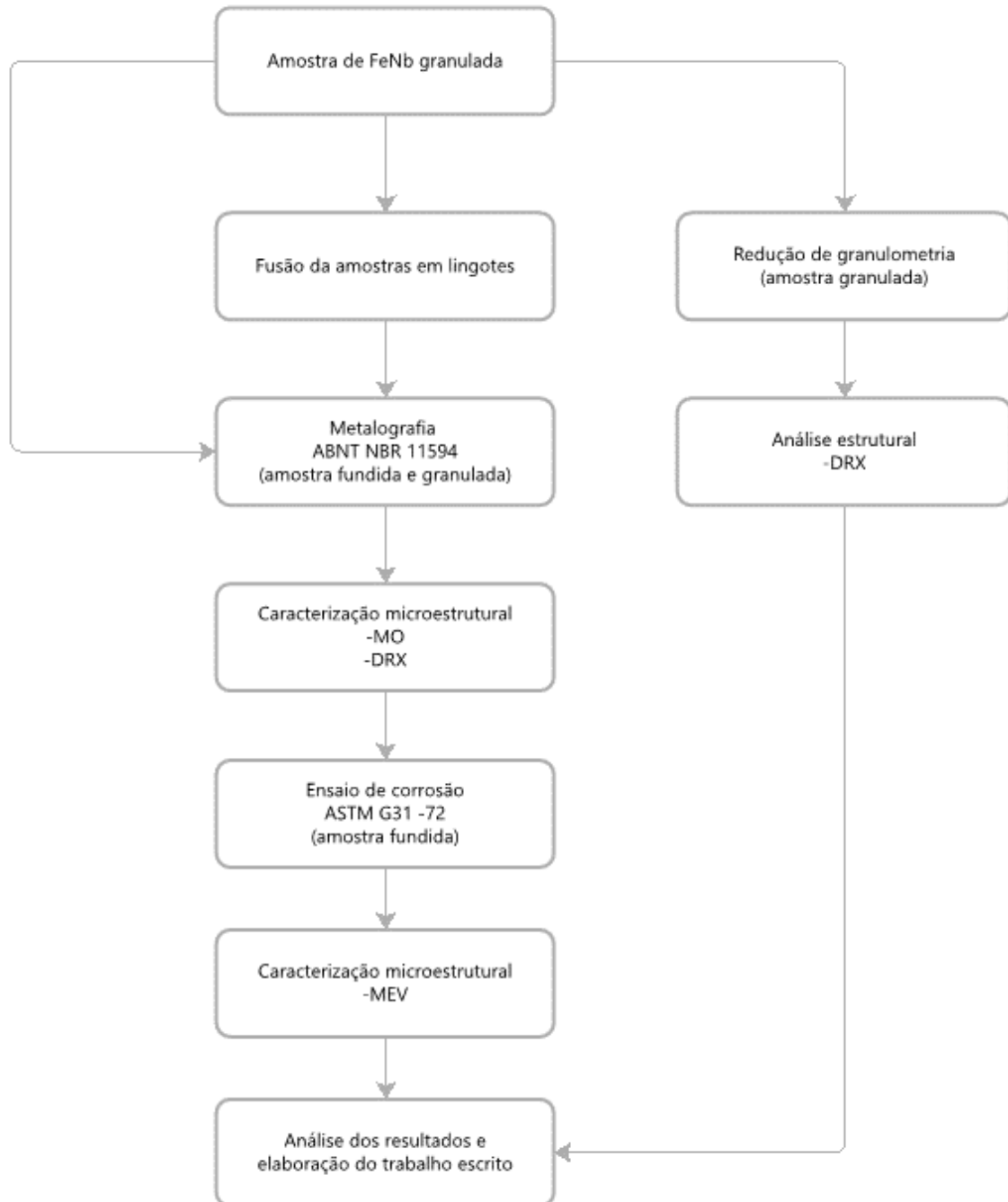
Elemento	Resultado (%)	Método
Nb	66	ABNT NBR 16420:2015
Si	2,3	ABNT NBR 16419:2015
Al	0,9	ABNT NBR 16419:2015
P	0,14	ABNT NBR 16419:2015
Fe	28,9	ABNT NBR 16420:2015
C	0,14	ABNT NBR 16417:2015
Ta	0,17	ABNT NBR 16419:2015
S	0,01	ABNT NBR 16417:2015

Fonte: CBMM (2024)

5.2 Métodos

Na Figura 10, apresenta-se o fluxograma das etapas realizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Figura 10 – Fluxograma das atividades previstas para o trabalho



Fonte: Autoria própria (2025)

5.2.1 Análise da amostra granulada via Difração de Raio X

A preparação da amostra para o ensaio de DRX foi realizada no Laboratório de Ensino B002 do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA) da UTFPR, campus Londrina. Aproximadamente 100 g da amostra granulada de FeNb foi submetida à cominuição manual em almofariz, de acordo com a Figura 11. Em seguida, o material passou por peneiramento utilizando malhas de 53 μm (*mesh* 270) e 38 μm (*mesh* 400).

Figura 11 – Amostra granulada pré cominuição



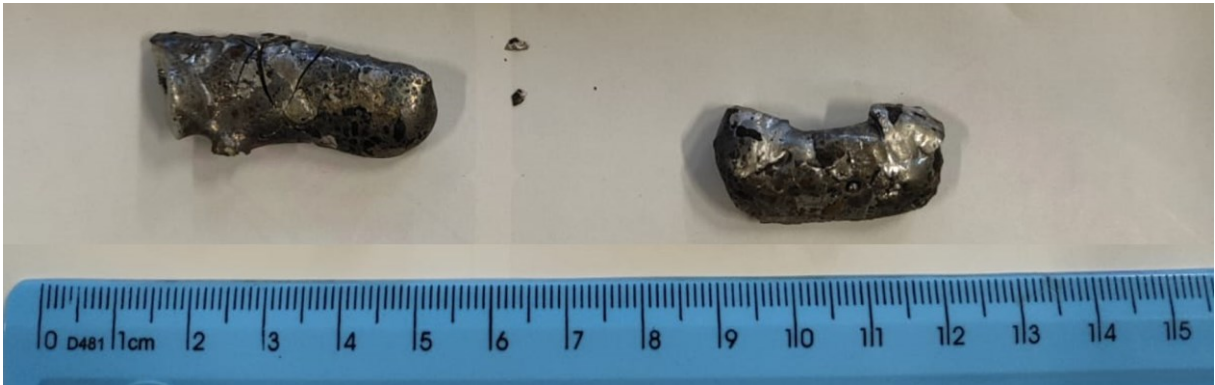
Fonte: Autoria própria (2025)

Concluída a etapa de preparo, a amostra foi encaminhada ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR, campus Curitiba, onde foi realizada a caracterização por difração de Raios X (DRX), marca Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando o particulado fino, com parâmetros de varredura na faixa angular de 20 a 120° (2Θ), adotando-se incremento angular de 0,02°/s.

5.2.2 Fusão do material para obter um lingote

A fusão do lingote a partir das amostras de FeNb granulada foi realizada no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas (FCA/UNICAMP). Para isto, a amostra foi fundida num forno a arco voltaico, utilizando cadinho resfriado a água e sob atmosfera inerte de argônio (Ar), sendo esta virada e refundida três vezes para homogeneização composicional. A Figura 12 apresenta o lingote obtido.

Figura 12 – Lingotes de FeNb



Fonte: Autoria própria (2025)

5.2.3 Caracterização microestrutural

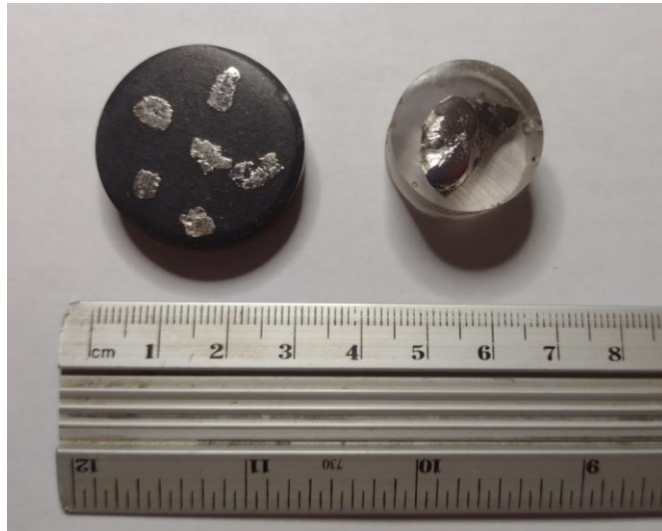
O procedimento de metalografia foi realizado de acordo com as normas ABNT NBR 11594: Preparação metalográfica e ASTM E407: *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*, sendo realizado no Laboratório de Ensino B003 do DAEMA.

Inicialmente, realizou-se o embutimento das amostras, sendo um correspondente aos grânulos de FeNb e outro ao lingote de FeNb. Para os grânulos, adotou-se o embutimento a quente com baquelite, com aquecimento até 175°C por 210 s, sob pressão constante de 125 kgf/cm².

No caso do lingote fundido, empregou-se o embutimento a frio, dispensando o corte em razão da fragmentação prévia da amostra. O lingote foi posicionado na seção transversal sob o molde e recoberto com uma mistura de 40 g de resina epóxi e 20 g de agente iniciador, permanecendo em cura por 72 h.

Após o processo de embutimento, as amostras foram lixadas com lixas d'água de granulometrias progressivas de 80, 240, 400, 600 e 1200. Em seguida, foram polidas com alumina de 1 µm em suspensão. Após o procedimento, foi realizado o registro fotográfico conforme a Figura 13. Ainda, as amostras, antes do ataque químico, foram analisadas por meio de microscopia óptica (MO).

Figura 13 – Amostras de FeNb. À esquerda amostra em grânulos. À direita amostra do fundido



Fonte: Autoria própria (2025)

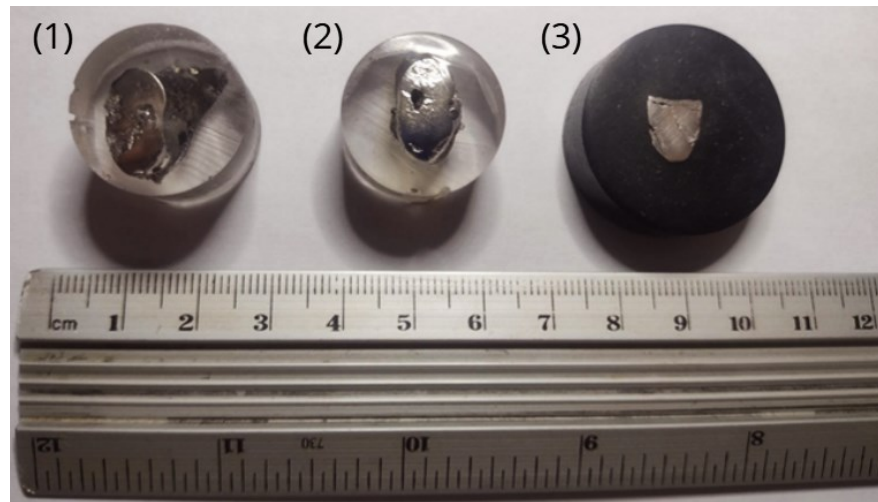
Na etapa seguinte, realizou-se o ataque químico com um reagente composto de 8% H₂O, 16% HNO₃ e 16% HF. O tempo de ataque foi de 45 segundos para a amostra granulada e de 270 segundos para a amostra fundida. Posteriormente, ambas as amostras foram analisadas por MO (Palm *et al.*, 2011).

5.2.4 Ensaio de corrosão

O ensaio de corrosão foi realizado de acordo com as normas *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*, ASTM G1 – 03, e *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, ASTM G31 – 72 (Reapproved 2004), no Laboratório de Ensino B003 do DAEMA.

Inicialmente, foram obtidos dois corpos de prova, um submetido ao embutimento a frio e outro ao embutimento a quente, de maneira semelhante ao procedimento de metalografia. Além dessas, também foi utilizada a amostra previamente preparada para o ensaio metalográfico. Todas as amostras foram lixadas utilizando lixas d'água de granulometrias progressivas de 80, 240, 400, 600 e 1200. Em seguida, foram polidas com alumina de 1 µm em suspensão. As amostras polidas estão mostradas na Figura 14.

Figura 14 – Amostras 1, 2 e 3 respectivamente, antes do ensaio de corrosão



Fonte: Aatoria própria (2025)

Após o polimento, as massas das amostras foram obtidas. Em seguida, as amostras foram posicionadas individualmente em béqueres e submetidas à imersão em solução de ácido clorídrico (HCl) 1 M, preparada previamente por diluição em água destilada. O ensaio foi conduzido em capela de exaustão, conforme ilustrado na Figura 15. As amostras permaneceram imersas nessa solução de HCl durante aproximadamente 24 h.

Figura 15 – Amostras de FeNb submersas em HCl 1M



Fonte: Aatoria própria (2025)

Após o período de imersão, as amostras foram removidas, lavadas com água destilada e álcool isopropílico, seguido de escovação com escova de nylon, e posteriormente secas em estufa a 60°C por 1 h. Após esse procedimento, realizou-se novamente a aferição das massas em balança analítica. Concluído o ensaio, as

amostras foram encaminhadas ao CMCM onde foi realizada a caracterização por DRX, MEV, marca Zeiss, modelo EVO MA 15 e EDS, modelo X-Max de 20 mm².

A partir dos dados obtidos foi calculada a taxa de corrosão, de acordo com a equação 14.

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \cdot W) / (A \cdot T \cdot D) \quad (14)$$

Sendo:

- K = Constante.
- T = Tempo de exposição, em horas.
- A = Área da amostra, em cm².
- W = Perda de massa, em gramas.
- D = densidade do material, em g/cm³.

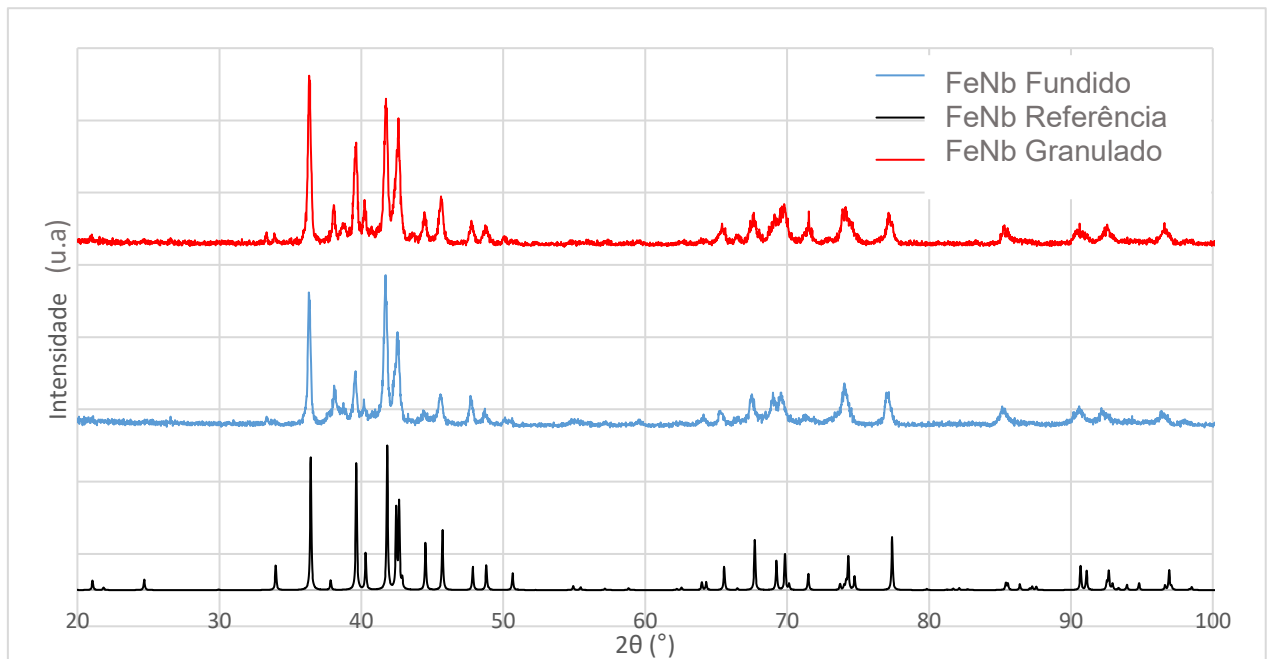
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos ao longo do trabalho. Inicialmente, são descritos os dados coletados, seguidos de uma análise detalhada que busca compreender os resultados experimentais com a literatura existente.

6.1 Resultados da Difração de Raio X

O difratograma referente a ambas as condições de processamento está representado pela Figura 16. Para sua elaboração, foram empregadas análises dos bancos de dados das estruturas cristalinas CIF (*Crystallographic Information File*) e OSTI (*Office of Scientific and Technical Information*).

Figura 16 – Difratogramas das amostras de FeNb fundido, granulado e de referência



Fonte: Autoria própria (2025)

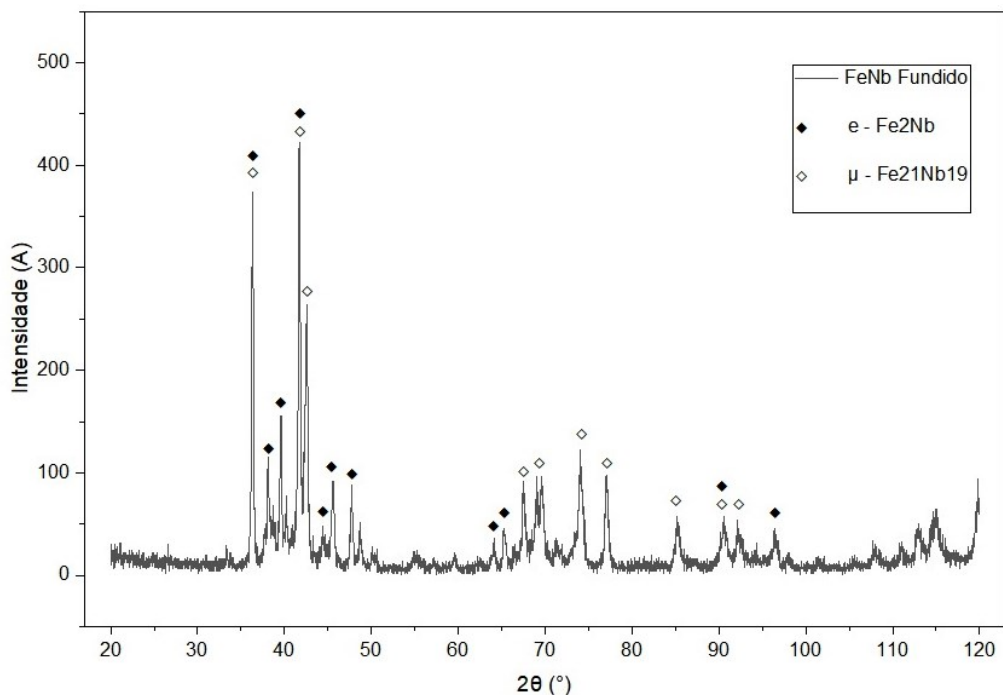
Observa-se que ambas as amostras exibem picos bem definidos, característica de materiais que apresentam estruturas cristalinas. Nota-se que não houve formação de novas fases após a fusão dos grânulos, indicando que a configuração cristalina não sofreu alterações significativas. Esse comportamento sugere que não ocorreram contaminações nem a formação de óxidos durante o processo de fusão do lingote, mantendo a composição e as fases originais da liga, embora estes possam estar

presentes em pequenas quantidades, mas não identificados devido limitações da técnica de detecção empregada.

Os difratogramas da ambas as amostras foram identificadas predominantemente como pertencentes à fase FeNb, cuja referência estrutural correspondente é CIF 15-247-59.

Embora seja possível correlacionar a difração obtida à ficha cristalográfica do FeNb, sua microestrutura apresenta-se composta, principalmente pela sua fase primária $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$, juntamente com fase intermetálica, como Fe_2Nb , estas também identificadas no difratograma. Tais constituintes da liga correspondem às fichas cristalográficas CIF 15-251-37 ($\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$) e ID OSTI 12-747-96 (Fe_2Nb), conforme representado pela Figura 17 (Carlos, 2019; Cruz, 2010; Li *et al.*, 2015).

Figura 17 – Difratograma da amostra de FeNb fundido com suas respectivas fases identificadas



Fonte: Autoria própria (2025)

Contudo, era esperado que se observasse picos adicionais referentes a presença de óxidos de nióbio, compostos responsáveis pela possível formação da camada passiva, conforme relatado no trabalho de Asselin *et al.* (2007). Entretanto, ao comparar os resultados experimentais com a correspondência dos principais óxidos presentes nas estruturas de FeNb como CIF 15-234-65 (NbO), CIF 15-207-91

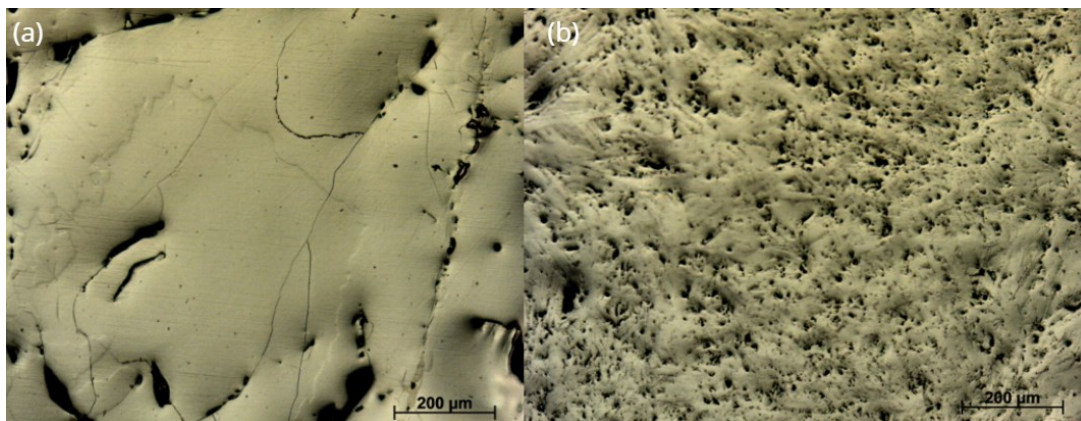
(NbO₂) e CIF 15-286-78 (Nb₂O₅), não foram identificadas relações significativas destas estruturas nos difratogramas das amostras, fundida ou granulada.

Entre as possíveis justificativas para a ausência destes picos, destaca-se a limitação da técnica de DRX, uma vez que óxidos em baixas frações mássicas ou com baixa cristalinidade podem apresentar picos de baixa intensidade, próximos ao *background*, resultando em dificuldade de identificação. Embora a presença desses óxidos não tenha sido detectada nos difratogramas, é provável que se encontrem em forma amorfa ou superficial, condições quais a resposta difratométrica se torna pouco expressiva (Callister; Rethwisch, 2020).

6.2 Resultados da Análise Metalográfica

As imagens obtidas por MO da amostra granulada e do lingote são apresentadas nas Figura 18.

Figura 18 - Microscopia óptica das amostras de FeNb. À esquerda, a amostra granulada antes do ataque químico. À direita, a amostra fundida antes do ataque químico



Fonte: Autoria própria (2025)

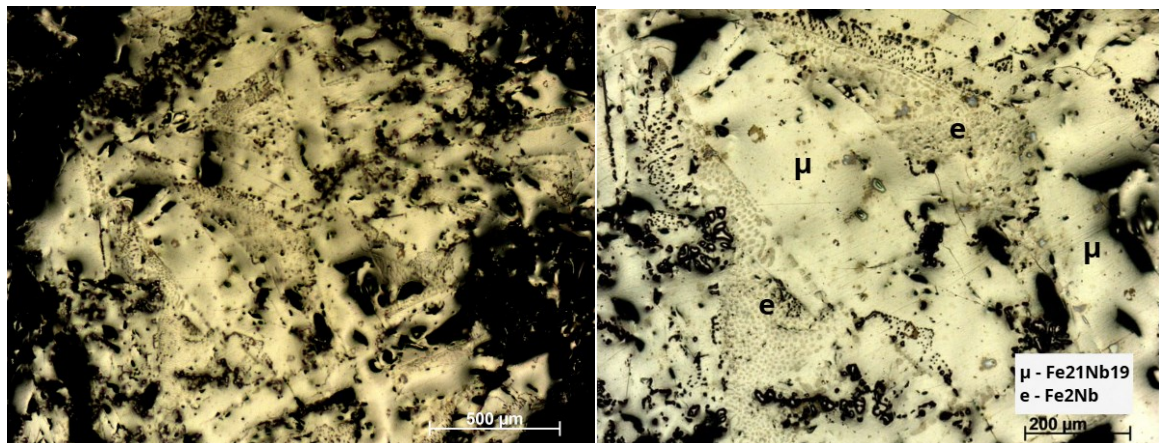
Na Figura 18, em relação à amostra granulada (a), é observada a presença de trincas finas, resultado de tensões residuais, muito provavelmente oriundas do processo de britagem final ou até mesmo da preparação metalográfica, realizada no processo de obtenção da liga de FeNb. Além disso, identificam-se também porosidades com diversas morfologias, sendo que em algumas delas destacam-se trincas em sua extremidade, sugerindo atuação como pontos de concentração de tensão. Ainda sobre as trincas, algumas apresentam formato arredondado, o que também sugere aprisionamento de gases ou contração durante a etapa de

sinterização e flotação no processamento do material granulado (Almeida, 2019; CBMM, 2017; Soares, 2001).

Ao correlacionar a análise microestrutural, da amostra em lingote (b) com a da amostra granulada (a), nota-se a presença de uma estrutura altamente porosa, cujo apresentam morfologias diversas. Durante o processo de fusão do lingote, mesmo com o uso de um forno em atmosfera inerte, ocorreu contaminação por oxidação. Somado a isso, um provável resfriamento em maiores taxas durante o processo de solidificação dos lingotes levou a um fenômeno de fratura por choque térmico, intensificado pelo aprisionamento de gases como o oxigênio.

Além de contribuir para a fratura do material, espécies gasosas permaneceram oclusas no interior da matriz, ocasionando elevada porosidade, na qual se observam poros arredondados característicos de aprisionamento gasoso. Essa condição pode comprometer significativamente as propriedades mecânicas do lingote, além de aumentar a suscetibilidade ao processo de corrosão, dada a maior área superficial e a heterogeneidade estrutural resultante. A Figura 19 apresenta as micrografias da amostra granulada após o ataque químico.

Figura 19 - Microscopia óptica da amostra granulada pós ataque químico



Fonte: Autoria própria (2025)

As micrografias revelaram microestruturas compatíveis às encontradas no trabalho de Cruz *et al.* (2010), ou seja, uma microestrutura heterogênea com a presença de diferentes constituintes, compatíveis com a presença de fases intermetálicas típicas do sistema FeNb, divergindo apenas em quantidade de imperfeições observadas.

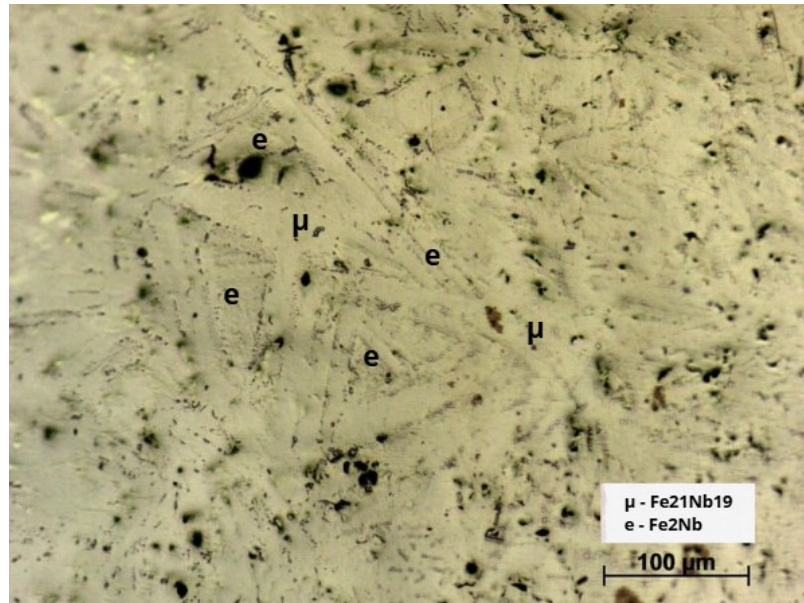
Na imagem à esquerda, é possível observar uma matriz metálica relativamente contínua, entretanto apresenta um elevado grau de porosidades de variadas morfologias. Essas descontinuidades, em grande parte arredondadas, como dito anteriormente, sugere aprisionamento de gases, principalmente oriundos do processo de fabricação.

Na imagem à direita, tornam-se mais evidentes regiões contrastadas pelo ataque químico, indicando a presença de diferentes constituintes microestruturais. É possível distinguir áreas mais claras, provavelmente correspondentes à matriz rica em ferro associado a $Fe_{21}Nb_{19}$ (μ) referente à fase estável, e zonas mais acinzentadas correspondentes a regiões eutéticas (e), compostas majoritariamente de Fe_2Nb , ambas identificadas em resultados anteriores de DRX e comuns em ligas do sistema FeNb. Essa diferenciação é reforçada pela morfologia irregular e pelo modo como os contornos de grão foram atacados (CBMM, 2017; Cruz *et al.*, 2010).

Nota-se também a ocorrência de trincas finas partindo de algumas porosidades, o que sugere que estas atuaram como concentradores de tensão. Tais características estão de acordo com a literatura, que descreve ligas FeNb como suscetíveis à formação de poros e microtrincas quando processadas por granulação ou britagem, juntamente com o aprisionamento de gases durante o processo de solidificação (Almeida, 2019; CBMM, 2017; Soares, 2001).

Com o objetivo de comparar o comportamento microestrutural do material sob diferentes condições de processamento, procedeu-se à análise da amostra fundida de FeNb após o ataque químico, mostrada na Figura 20.

Figura 20 - Microscopia óptica da amostra fundida pós ataque químico



Fonte: Autoria própria (2025)

Nota-se uma microestrutura distinta em comparação ao material granulado, ainda que compatível com os resultados reportados por Cruz *et al.* (2010) para ligas do sistema FeNb. A principal diferença observada está relacionada à elevada heterogeneidade estrutural e refino das fases presentes características inerentes ao processo de fusão do lingote.

Embora distinta, a microestrutura possui certas semelhanças também quanto à presença de regiões eutéticas (e), em que é possível distinguir das áreas claras atribuídas à matriz rica em ferro associada a Fe₂₁Nb₁₉ (μ) de estrutura cristalina complexa do tipo D8₅, formada por reação peritética em torno de 1.520°C. Essa fase, é responsável por aumentar a estabilidade térmica da liga e contribuir para o ganho em propriedades mecânicas (Carlos, 2019; Cruz, 2010; Li *et al.*, 2015).

Também são observadas regiões acinzentadas, compatíveis majoritariamente com a fase Fe₂Nb (e), caracterizada como uma fase de Laves do tipo hexagonal C14, formada por fusão congruente a aproximadamente 1.646°C. Essa fase é comumente associada a elevada dureza e resistência ao desgaste, sendo observada preferencialmente nas regiões interdendríticas. Em alguns pontos, essas regiões apresentam-se na forma alongada e descontínua, estando em consonância com a literatura que descreve o comportamento de ligas FeNb (Carlos, 2019; Cruz, 2010; Li *et al.*, 2015).

Além disso, observa-se o refinamento da fase mais acinzentada, correspondente ao Fe_2Nb (e), característica associada a uma provável solidificação sob maiores taxas de resfriamento durante a formação do lingote (Callister; Rethwisch, 2020).

Ainda na micrografia da Figura 20, observam-se assim como na amostra granulada, porosidades e trincas finas distribuídas pela matriz, atuando como descontinuidades e defeitos, sendo assim potenciais concentradores de tensão.

Esses elementos reforçam a hipótese de aprisionamento de gasoso durante a solidificação do lingote, fator este que compromete as propriedades mecânicas do material e aumenta sua suscetibilidade a processos de corrosão localizada, principalmente devido à criação de microcélulas galvânicas entre a matriz e com a fase ou imperfeições presentes. Além disso, trata-se de outro fator que contribui para os estreitamentos e redução da intensidade dos picos evidenciados no difratograma da Figura 16 (Gentil, 2007).

Em suma, observa-se que ambas as amostras apresentam microestruturas semelhantes, compostas por uma matriz metálica associada à fase estável $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}(\mu)$ e por regiões eutéticas (e), de tonalidade mais acinzentada, constituídas predominantemente por Fe_2Nb . Contudo, observa-se uma distinção relevante na amostra fundida, que apresenta microestrutura mais refinada. Outra característica comum é a presença de porosidade e trincas distribuídas ao longo da microestrutura, as quais podem comprometer o desempenho mecânico e favorecer a ocorrência de corrosão localizada, seja pela diferença de potencial eletroquímico entre as fases, seja por efeitos químicos decorrentes do aumento da área superficial exposta. Em ambos os casos, as microestruturas analisadas evidenciam a complexidade intrínseca das ligas FeNb, marcada pela formação de fase intermetálica, por heterogeneidades estruturais e descontinuidades características de seu processamento (Gentil, 2007; Cruz *et al.*, 2010).

6.3 Resultados do Ensaio de Corrosão

Antes de abordar propriamente o ensaio de corrosão, é pertinente destacar o comportamento observado logo após o polimento das amostras, quando estas foram submetidas a um ataque químico utilizando uma solução altamente agressiva composta por H_2O , HF e HNO_3 . Tal solução é conhecida por sua elevada capacidade de dissolver óxidos e atacar rapidamente superfícies metálicas, devido ao seu pH

extremamente baixo (próximo de 1) e à natureza fortemente oxidante e fluoretante dos ácidos envolvidos. Em condições normais, reagentes dessa composição promovem reações imediatas e intensas na superfície do metal, levando à rápida exposição da microestrutura (Mason; Taylor; Rittenhouse, 1957).

Entretanto, observou-se que a amostra granulada de FeNb apresentou uma resistência incomum a esse ataque químico, exigindo aproximadamente 45 s para que os primeiros indícios de revelação microestrutural fossem perceptíveis. Esse tempo é consideravelmente superior ao normalmente observado para metais e ligas submetidos a reagentes dessa natureza, indicando a possível formação de uma camada passiva estável, provavelmente composta por óxidos de Nb amorfos, conhecidos por sua elevada estabilidade termodinâmica e capacidade de proteção frente a meios agressivos, devido à formação de filmes de óxidos compactos e aderentes que atuam como barreiras à difusão de íons metálicos e espécies oxidantes (Gentil, 2007).

A amostra fundida, por sua vez, apresentou uma resistência ainda mais pronunciada, sendo necessários cerca de 270 s para que o ataque químico revelasse a microestrutura. Esse comportamento ressalta a possibilidade da presença de uma camada passiva mais densa e homogênea, provavelmente resultante da maior uniformidade microestrutural e da concentração de nióbio na superfície.

Essas características preliminares obtidas indicam, portanto, que ambas as amostras apresentam elevada resistência à corrosão química, mesmo quando expostas a soluções fortemente ácidas como HF e HNO₃. Ensaios posteriores com HCl corroboraram essa tendência, reforçando a possibilidade de uma possível camada formada, evidenciando o caráter estável e resiliente das amostras.

Como mencionado anteriormente, antes e após a realização do ensaio de corrosão, procedeu-se à pesagem das amostras a fim de determinar a perda de massa associada ao processo corrosivo. Paralelamente, foi calculada a área exposta ao meio corrosivo, com o auxílio do *software* ImageJ, possibilitando a obtenção precisa da superfície efetivamente em contato com a solução. Os resultados referentes a essas medições estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados das amostras submetidas ao ensaio de corrosão

Amostra	1	2	3
Área (cm ²)	1,022	0,927	0,625
Massa inicial (g)	15,254	12,686	12,245
Massa final (g)	15,249	12,681	12,155
Perda de massa (g)	0,005	0,005	0,09

Fonte: Autoria própria (2025)

Com base nos dados experimentais, foi possível determinar a taxa de corrosão (CR) das amostras, conforme descrito pela Equação 8. Nesta relação, considerou-se a densidade da liga FeNb igual a 8,1 g/cm³, a constante de conversão (K) de $8,76 \cdot 10^4$, que ajusta as unidades para expressar o resultado em mm·ano⁻¹, e um tempo de exposição de 24 h. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4, na qual as taxas de corrosão calculadas são detalhadas.

Tabela 4 – Taxa de corrosão das amostras

Amostra	CR (mm·ano⁻¹)
1	2,2046
2	2,4305
3	64,889

Fonte: Autoria própria (2025)

Com base nos resultados obtidos e apresentados na Tabela 4, é possível realizar uma comparação com as categorias de resistência à corrosão propostas por Fontana (1986), evidenciadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Classificação de taxas de corrosão

Resistência Relativa à Corrosão	mm/ano
Excelente	<1
Muito boa	1–5
Boa	5–20
Razoável	20–50
Ruim	50–200
Inaceitável	>200

Fonte: Adaptado de Fontana (1986)

Ao comparar os valores experimentais com as da literatura apresentados na Tabela 5, observa-se que todas as Amostras 1 e 2 apresentam taxas de corrosão inferiores a $3 \text{ mm}\cdot\text{ano}^{-1}$, enquadrando-se na categoria “Muito boa”. Indicando que a liga FeNb possui boa resistência à corrosão em ambientes de HCl 1M, usuais na indústria petroquímica, com perda mínima de material, relacionado à sua pequena área exposta, sugerindo a sua adequação para estas aplicações. Entretanto a Amostra 3 teve valores que excederam $50 \text{ mm}\cdot\text{ano}^{-1}$, sendo atribuída a categoria “Ruim”.

Esta diferença significativa da Amostra 3 em comparação às Amostras 1 e 2, pode ser atribuída a variações na microestrutura, nas fases presentes ou à presença de inclusões e porosidades. É importante ressaltar que a Amostra 3, diferentemente das demais, foi embutida a quente, sendo aquecida a aproximadamente 175°C e sob pressão a 125 kgf/cm^2 . Nesse processo, o material pode ter sido submetido a choques térmicos, fraturas internas e desenvolvimento de tensões residuais, favorecendo a formação de trincas e pontos heterogêneos. Tais heterogeneidades atuam como sítios preferenciais para a corrosão localizada, aumentando a taxa de degradação, sendo esta mais pronunciada na Amostra 3 do que nas demais em virtude de seu processo de embutimento (Gentil, 2007).

No entanto, mesmo com essas características microestruturais desfavoráveis observadas, no geral liga apresentou resistência frente ao meio corrosivo, mantendo a integridade estrutural e apresentando degradação dentro de limites aceitáveis para a aplicação do material no ambiente estudado. Esse comportamento sugere a possível formação de uma camada passiva, provavelmente composta por óxidos

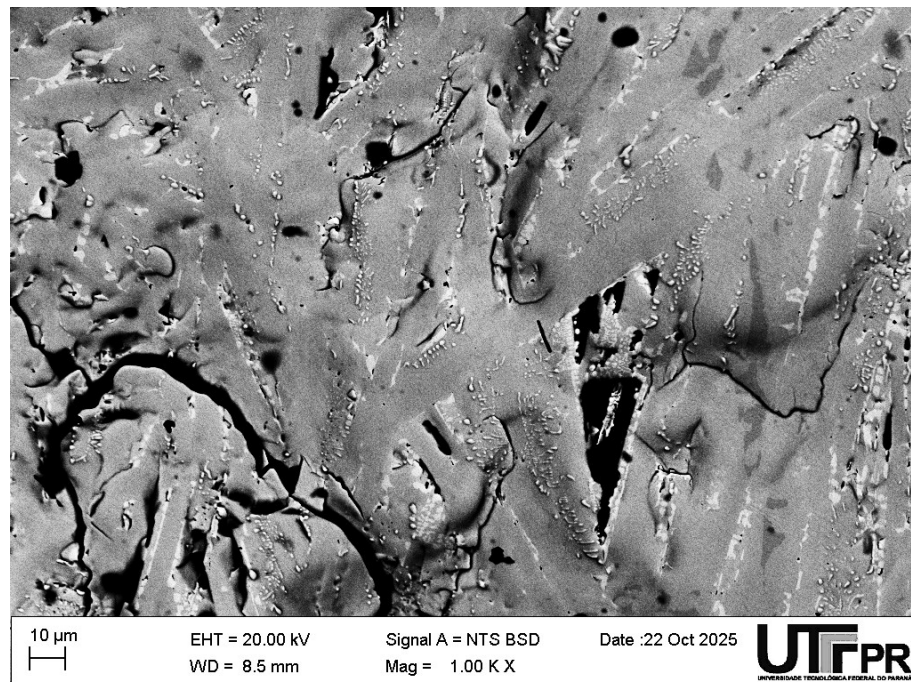
amorfo como NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, atuando como barreira à difusão de espécies corrosivas.

6.4 Caracterização microestrutural por MEV/EDS

Prosseguindo com as análises microestruturais, a caracterização por MEV, associado ao EDS, foi empregada com o objetivo de complementar os resultados obtidos pelas análises de DRX, metalografia e ensaio de corrosão, permitindo uma avaliação mais detalhada da morfologia superficial e da composição química da amostra de FeNb fundida, além da identificação de possíveis óxidos superficiais e segregações locais. Contudo, é importante ressaltar a resolução do feixe eletrônico utilizado nessas técnicas, pois a detecção de feixes finos ou fases de baixa fração volumétrica pode ser limitada.

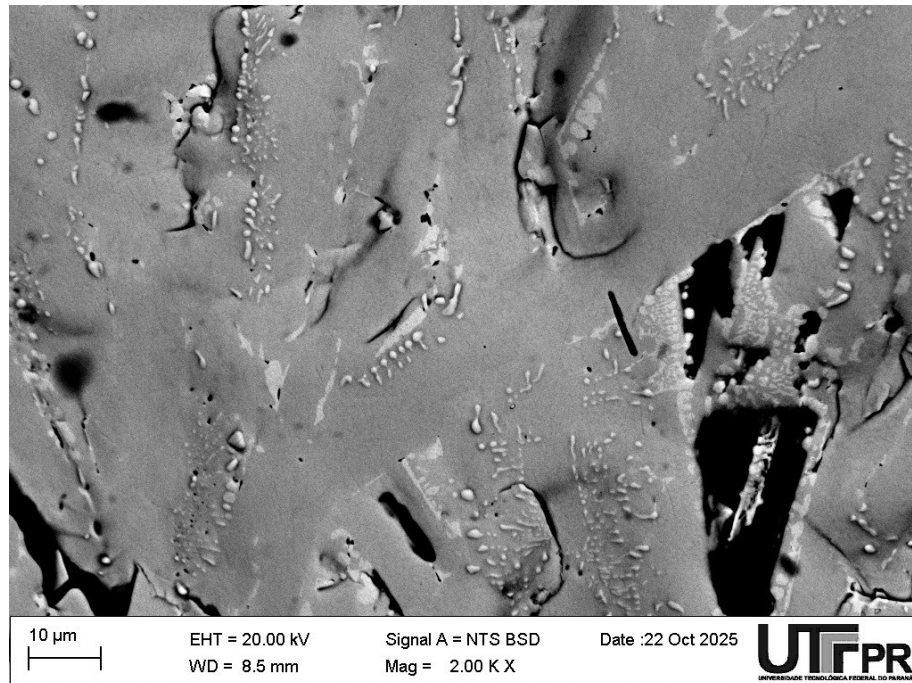
Nas Figura 21 e 22 são mostradas as imagens de MEV da amostra fundida pós ensaio de corrosão.

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra fundida após o ensaio de corrosão (Região 1)



Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra fundida após o ensaio de corrosão (Região 2)



Fonte: Autoria própria (2025)

Observa-se, de modo geral, uma morfologia heterogênea, caracterizada pelo refino das fases e pela presença de contrastes distintos, resultantes da coexistência de diversos componentes estruturais. Esses elementos já haviam sido constatados nas micrografias obtidas por MO após o procedimento metalográfico, destacando-se os compostos intermetálicas $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ (μ) e Fe_2Nb (e) (CBMM, 2017; Cruz *et al.*, 2010).

Ainda, é possível observar, em maiores ampliações, a presença dos defeitos metalúrgicos, entre eles poros e cavidades distribuídos de forma irregular ao longo da matriz metálica. Mantém-se, portanto, a interpretação que tais poros não estão associados a processos de corrosão localizada, como pites, pois estes já eram evidenciados em micrografias antes do ensaio de corrosão (Callister, Rethwisch, 2020; Gentil, 2007).

Outro aspecto relevante é a existência de cavidades ou descontinuidades que acompanham o contorno das fases. Essas características, contudo, não estão associadas a mecanismos corrosivos, mas sim a defeitos relacionados ao processo de fusão do lingote. Tais vazios estão associados a diversos fatores, entre os quais

se destacam as diferenças nos coeficientes de contrações térmicas entre os constituintes e a energia interfacial elevada existente nos contornos de grão (Gentil, 2007).

Durante a solidificação, devido à presença das diferentes fases, cada uma delas exibindo coeficientes de dilatação distintos, em função de sua composição química, formaram-se gradientes de tensões térmicas. A presença dessas tensões desenvolvidas pelas contrações desiguais favorece o surgimento de imperfeições nos contornos de grão. Ademais, as interfaces e fronteiras de grão associadas a zonas de desordem atômica atuam como regiões preferenciais para o desenvolvimento dessas microtrincas, as quais tendem a acompanhar tais contornos, originando estes defeitos lineares e de geometria “regular”.

Entretanto, tais cavidades também podem estar associadas a microrrechupes, formados por processos de contração volumétrica localizada durante o processo de solidificação. Este fenômeno tende a ocorrer quando o metal líquido é insuficiente para o preenchimento de determinadas regiões da matriz metálica, resultando em pequenos vazios pontuais próximos aos contornos de grão e gerando morfologias similares aos observados (Colpaert, 2015).

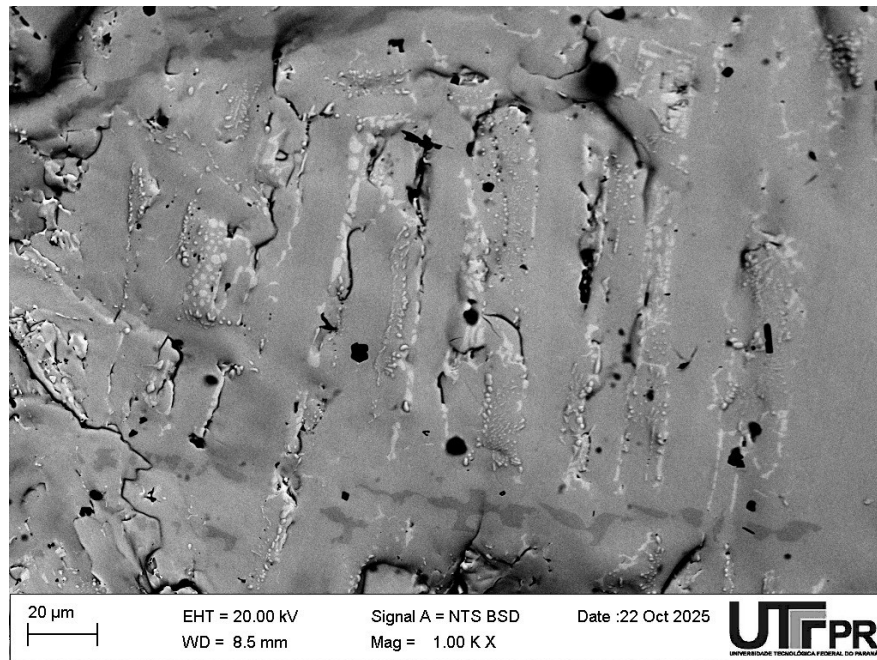
Esse comportamento é típico de ligas intermetálicas, como o FeNb, solidificadas sob alta taxa de resfriamento, e reforça o caráter não homogêneo da microestrutura obtida (Callister; Rethwisch, 2020).

Outro fator que corrobora a interpretação de que estes vazios não estão associados a mecanismos de corrosão, é a ausência de evidência de processos corrosivos nas bordas destas discontinuidades. Caso se tratasse de pites ou outras formas de corrosão localizada, seriam observados sinais de ataque ou a presença de produtos de corrosão; em ambos os casos, não são evidenciados nas micrografias analisadas (Gentil, 2007).

De modo geral, considerando a área exposta a solução corrosiva e tempo de ensaio, não foram identificados indícios de corrosão generalizada ou localizada. A análise morfológica também revela que a superfície se mantém íntegra e coesa, sem sinais de dissolução preferencial ou formação de produtos de corrosão.

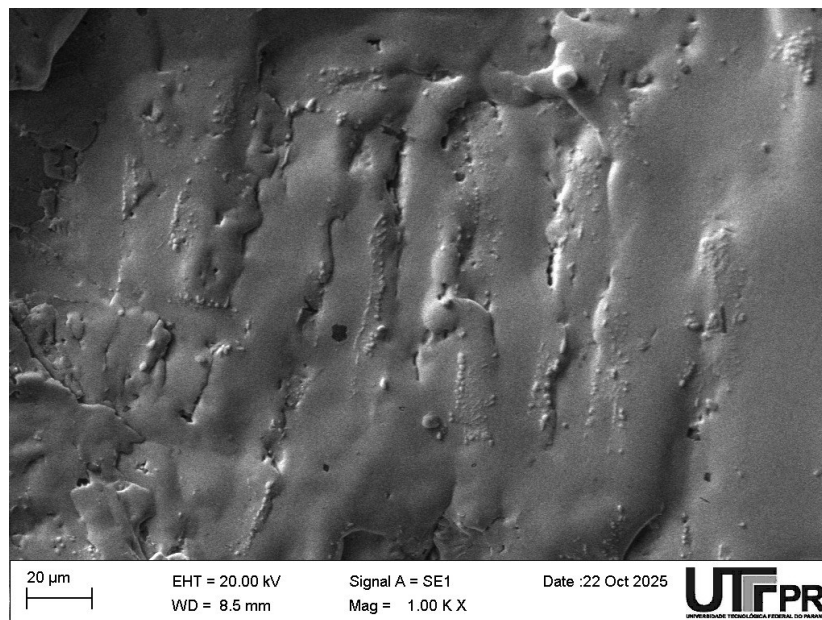
Para complementar os resultados obtidos, também foram realizadas análises em modo SE, visando avaliar a topografia da amostra, conforme representado pelas Figuras 23 e 24.

Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura e análise SE da amostra fundida



Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura e análise SE da amostra fundida



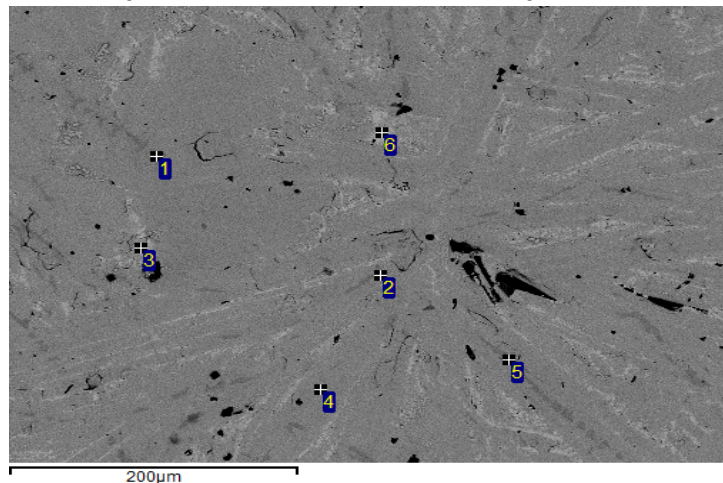
Fonte: Autoria própria (2025)

Em uma segunda região da amostra de FeNb fundida, a morfologia, bem como a ocorrência de porosidades de formatos arredondados e distribuídos de maneira irregular na matriz metálica, confirmam as observações realizadas nas análises anteriores. Semelhantemente às demais regiões analisadas, não houve a

identificação de indícios de corrosão, seja esta de maneira generalizada ou localizada, tampouco a presença de produtos de corrosão visíveis, sendo estes, resultados obtidos das amostras expostas à essa condição de tempo, mas que reforçam a estabilidade microestrutural da liga pós ensaio de corrosão (Callister, Rethwisch, 2020; Gentil, 2007).

Similarmente, observa-se a presença de cavidades ou descontinuidades, as quais acompanham as interfaces entre as fases intermetálicas, características de defeitos interfaciais já discutidos anteriormente. Ademais, as Figuras 25 e 26, acompanhadas pelas Tabelas 6 e 7, apresentam as análises em MEV e EDS.

Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura e espectros da amostra fundida



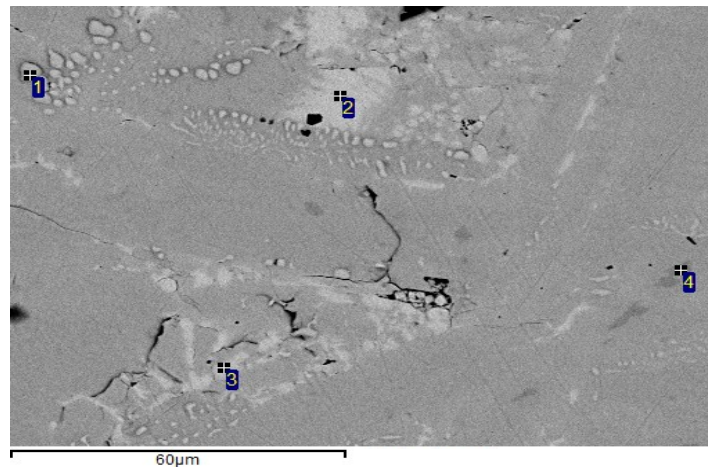
Fonte: Autoria própria (2025)

Tabela 6 – Composição química dos espectros relacionados a Figura 25

Espectro	O (%)	Al (%)	Si (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)	Nb (%)
1	2,75	0,33	3,32	–	0,72	31,93	60,95
2	4,07	0,12	3,18	0,71	0,06	25,13	66,73
3	3,82	0,25	2,74	0,35	0,6	12,7	79,55
4	3,89	0,46	4,52	0,74	0,91	49,07	40,41
5	2,99	0,33	5,67	1,45	0	50,99	38,57
6	4,49	–	–	0,32	0,38	38,09	56,72

Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura e espectros da amostra fundida



Fonte: Autoria própria (2025)

Tabela 7 – Composição química dos espectros relacionados a Figura 26

Espectro	O (%)	Al (%)	Si (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)	Nb (%)
1	3,84	–	–	0,99	–	3,75	91,42
2	3,54	–	–	0,38	–	4,8	91,28
3	5,07	–	–	0,33	–	4,52	90,08
4	2,48	0,44	4,49	0,33	0,75	41,27	50,24

Fonte: Autoria própria (2025)

Inicialmente é possível observar uma certa diversidade de elementos na composição desses espectros. Entretanto essa composição está em plena concordância para com o comportamento esperado das ligas de FeNb, nas quais o nióbio atua como elemento principal e é capaz de formar diversas formas intermetálicas em equilíbrio com o ferro.

Os teores de nióbio variam entre 38,57% e 91,42%, enquanto os de ferro oscilam entre 3,75% e 50,99%, ressaltando o fator da heterogeneidade química e morfológica dos constituintes presentes. Contudo, tal comportamento também reflete a resultados esperados obtidos por DRX e evidenciados na literatura, indicando a presença de fases $Fe_{21}Nb_{19}$ (μ) e Fe_2Nb (e) (CBMM, 2017; Cruz *et al.*, 2010).

A análise referente à Figura 25 e à Tabela 7, por sua vez, evidenciam também a natureza heterogênea e segregada da microestrutura. Nesta área, observa-se de forma mais nítida a presença mais pronunciada de fases enriquecidas com nióbio em função do decréscimo relativo do ferro, provavelmente associada a compostos

intermetálicos do tipo Nb (e_2), ainda compatível com a microestrutura esperada, mas com separação microquímica acentuada, como previamente discutido.

Apesar dos limites de detecção do EDS para elementos leves, também se observa a presença de oxigênio em teores baixos, sendo estes entre 2,48% e 5,07%, com pouca variação entre os espectros. No entanto, estes resultados não podem ser atribuídos diretamente à possível formação de camada passiva de Nb_2O_5 , pois, mesmo com o vácuo do equipamento, há oxigênio adsorvido na superfície da amostra, gerando dados não confiáveis. Não é possível confirmar a presença de filmes passivos nanométricos, sobretudo quando associados a estrutura possivelmente amorfa e de baixa fração volumétrica (Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007; Gentil, 2007).

Ademais, a ausência de picos característicos somada à inexistência de cloretos e óxidos secundários na superfície analisada, reforçam que não houve a formação de produtos de corrosão. Essa constatação está alinhada à baixa taxa de corrosão associada à pequena perda de massa, mesmo relacionado com sua pequena área exposta ao meio agressivo, reforçando a inexistência de mecanismos ativos de ataque corrosivo, os quais, caso presentes, poderiam ser evidenciados tanto pela DRX, quanto pelo MEV.

Esses resultados sugerem que, nas condições simuladas da indústria petroquímica, a amostra manteve a composição química e morfológica estáveis, sem indícios de dissolução preferencial ou corrosão localizada. Apesar da microestrutura heterogênea e com descontinuidades inerentes do processo de solidificação, a liga FeNb apresentou certa resistência à corrosão nesta região.

Em suma, a análise via MEV e EDS confirmam a presença de fases intermetálicas como $Fe_{21}Nb_{19}$ (μ), Nb (e_2) e Fe_2Nb (e_3), em concordância com os resultados obtidos anteriormente por DRX e MO. Essas fases apresentam uma distribuição química e morfológica heterogênea, com refinamento microestrutural, característico do processo de solidificação em uma taxa de resfriamento mais elevada. Por fim, a ausência de indícios de corrosão corrobora com a hipótese de formação de uma provável camada passiva amorfa de óxidos de nióbio, em especial a Nb_2O_5 , responsável pela proteção e estabilidade superficial química e morfológica superficial da liga FeNb.

7 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

- A liga FeNb fundida apresentou resistência à corrosão em frente ao ambiente petroquímico simulado, mantendo sua integridade microestrutural e composicional, relacionado a uma baixa perda de massa e de taxa de corrosão, apesar da agressividade do meio de HCl 1M por 24 h. Ademais, a liga também apresentou resistência a outros ácidos agressivos como o HF e HNO₃, utilizados na preparação metalográfica. Tal comportamento pode ser justificado com a provável formação de uma camada passiva amorfa de óxidos de nióbio, em especial Nb₂O₅, embora ainda sendo necessário realizar análises complementares para comprovar sua presença.
- Os lingotes apresentaram uma microestrutura heterogênea e refinada, composta por diversos constituintes intermetálicos característicos do sistema FeNb. Dentre elas destaca-se a presença de Fe₂₁Nb₁₉ (μ), Nb (e_2) e Fe₂Nb (e_3). As análises via difração de raios X confirmaram a presença das fases intermetálicas identificadas via MO, porém não revelaram a formação de óxidos cristalinos de nióbio esperados. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou uma superfície morfologicamente complexa, contendo poros arredondados e descontinuidades lineares entre os elementos microestruturais. Porém, esses defeitos não estão relacionados aos processos corrosivos, mas sim, a variações nos coeficientes de dilatações térmicas entre as fases durante o resfriamento. As análises químicas obtidas por EDS demonstraram variações locais na proporção de ferro e nióbio, evidenciando a heterogeneidade microquímica da liga.
- Em suma, os resultados demonstram que a liga de FeNb obtida por fundição em atmosfera inerte apresenta microestrutura segregada, não homogênea e refinada com presença de imperfeições, entretanto expressa um comportamento passivo marcante e resiliente. A liga apresentou integridade estrutural e composicional, indicando possibilidade de aplicação da liga FeNb em ambientes agressivos similares aos encontrados na indústria petroquímica.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Guilherme Camelier; BARROS, José C.; MONTEIRO, Robson de Souza. **Nióbio: o elemento do século XXI**. 1. ed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2019. (Coleção Química no Cotidiano, v. 14).
- ASSELIN, Edouard; AHMED, Tawfik M.; ALFANTAZI, Akram. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 694–710, 2007.
- ANDRADE, José E. P. de *et al.* A indústria petroquímica. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 2, p. 62-85, nov. 1995.
- ANDRADE, Maria L. A. *et al.* Informe Setorial Mineração e Metalurgia. **NIÓBIO: O Brasil no Topo**. BNDES Informe Setorial Mineração e Metalurgia, Rio de Janeiro, n. 32, abr. 2000.
- ANDRADE, Thiago Fontoura de. **Precipitação de Fase de Laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- BRUZIQUESIA, Carlos G. O. *et al.* **Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil**. Química Nova, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/GqJxYfqWsqktQHbVYgTvpnS/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 17 abr. 2025.
- CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 10. Ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2020.
- CBIE – CONGRESSO BRASILEIRO DE INFORMÁTICA E EDUCAÇÃO. **Como funciona a Destilação do Petróleo?** 2019. Disponível em: <https://cbie.com.br/como-funciona-a-destilacao-do-petroleo/>. Acesso em: 6 dez. 2024.
- CBMM - COMPANHIA BRASILEIRA DE MINERAÇÃO E METALURGIA. **Nióbio e CBMM. Situação atual de exploração e exportação do nióbio no Brasil**. Câmara dos Deputados, Brasília, 2017. Disponível em: https://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/cme/apresentacoes-em-eventos/2017/30-08-2017-situacao-de-exploracao-e-exportacao-de-niobio/CBMM_30_08.pdf. Acesso em: 17 abr. 2025.
- COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2015. E-book. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/books/9788521215714>. Acesso em: 10 jan. 2025
- CREA-AM. **'Monopólio' brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos**. 2013. Disponível em: https://crea-am.org.br/creaam_site/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos-29796/. Acesso em: 18 nov. 2024.

CRUZ, Edmundo Burgos *et al.* Dissolução de ferronióbio em aços líquidos e principais recomendações práticas para sua adição. *In: 41º SEMINÁRIO DE ACIARIA* São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010 [**Anais...**]. Disponível em: https://repositorio.usp.br/directbitstream/fa3f1d51-42b3-41dc-b234-1760540e9c27/CAVALLANTE-2010-3162076-DISSOLU%C3%87%C3%83O_DE_FERRONI%C3%93BIO.pdf. Acesso em: 01 dez. 2025.

CRUZ, E. B.; MIRANDA, P. D. F.; CARBONINI, C. M.; GUIMARÃES, R. C.; SANTOS, A. M. Dissolution in Liquid Steel of FeNb in Applications and Performance of High Nb and Microalloyed Steels. **Materials Science and Technology Conference and Exhibition (MS&T)**, São Paulo, v. 2, p. 257 – 265, dez. 2015.

FERNANDES, Rui P. J. **Nióbio**. Agência Nacional de Mineração (ANM), 2009. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976. Acesso em: 6 dez. 2024.

FONTANA, Mars. G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2007.

GONÇALVES, Matheus C. **Avaliação da Formação dos Produtos de Corrosão no Aço API X65 em Meios Contendo CO₂ e H₂S em Diferentes Concentrações de Cloreto**. 2017. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei, 2017.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **The Future of Petrochemicals: Towards more sustainable plastics and fertilizers**. 2018. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals>. Acesso em: 14 nov. 2024.

KUMARA, Swamy P. *et al.* **Effect of FeNb on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Ni alloy**. 2022. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ac7fe0/pdf>. Acesso em: 17 abr. 2025.

LI, Kewei. W. *et al.* **Halo Formation in Binary FeNb Off-eutectic Alloys. High Temperature Materials and Processes**, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/282633683_Halo_Formation_in_Binary_Fe-Nb_Off-eutectic_Alloys. Acesso em: 17 abr. 2025.

LUIZ, Leonardo Augusto *et al.* **Aços inoxidáveis aplicados na indústria petroquímica: estudo comparativo da resistência à corrosão por técnicas eletroquímicas**. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, São Paulo, v. 17, n. 1, p. 61–70, jan./mar. 2020. Disponível em: <https://tecnologiamm.com.br/article/10.4322/2176-1523.20201960/pdf/tmm-17-1-61.pdf>. Acesso em: 9 maio 2025.

MASON, David M.; TAYLOR, Lois L.; RITTENHOUSE, John B. Inhibiting Effect of Hydrofluoric Acid in Fuming Nitric Acid on Liquid and Gas Phase Corrosion of Several Metals. **Corrosion**, v. 13, n. 12, p. 55-61. dez. 1957. Disponível em: <https://content.ampp.org/corrosion/article-abstract/13/12/55/27529/Inhibiting-Effect-of-Hydrofluoric-Acid-in-Fuming?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em 1 dez. 2025.

MERÇON, Fábio; GUIMARÃES, Pedro I. C.; MAINIER, Fernando B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, Rio de Janeiro, n. 19, p. 15-19, maio 2004. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc19/a04.pdf>. Acesso em: 6 dez. 2024.

PALM, M. *et al.* Phase equilibria in the Fe–Nb system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, n. 2, p. 97-104, 2011. Disponível em: https://www.academia.edu/35939473/Phase_Equilibria_in_the_Fe_Nb_System?auto=download. Acesso em: 01 dez. 2025.

PICOLI, Jaison José de. Desenvolvimento de liga de ferro fundido cinzento modificado com nióbio para fabricação de discos de freio. **Revista Matéria**, [S. l.], v. 28, n. 1, p. [1-15], 2023. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/czhyt6nBsjH79p7nnTq7bGd/?lang=pt>. Acesso em: 1 maio 2025.

ROBIN, A. *et al.* "Corrosion behavior of niobium and Nb-25 wt% Ta alloy in sulfuric acid solutions." **Corrosion**. v. 47, n. 6, p. 443–448. jun. 1991. Disponível em: <https://content.ampp.org/corrosion/article-abstract/47/6/443/5404/Corrosion-Behavior-of-Niobium-and-Nb-25-wt-Ta?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 1 dez. 2025.

SANTOS, Cristiane F. *et al.* A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual Química**, v. 6, n. 6, p. 1-15, dez. 2014. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/490/422>. Acesso em: 6 dez. 2024.

SILVA, Daniele C. de; GODOI, Bianca F. de. **Indústria do petróleo e corrosão: mitigação e controle da corrosão interna em dutos de transporte de óleo e gás**. 2021. 53 f. TCC (Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos) – Faculdade de Tecnologia de Campinas, Campinas, 2021.

SOARES, V. C. D. *et al.* The evolution of FeNb manufacturing. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NIOBIUM SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2001, Orlando. **Anais[...]** Orlando, 2001.

TAKANO, Cyro; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. Caracterização da estrutura de ferro-nióbio. *In*: **CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE METALURGIA E MATERIAIS**, 1988, Anais Santiago: ILAFA, 1988. Disponível em: https://repositorio.usp.br/directbitstream/ea285fa4-eb32-435a-8129-aa515e179da3/TEN%C3%93RIO-1988-Caracteriza%C3%A7%C3%A3odaestruturadeferro_OK.pdf. Acesso em: 17 abr. 2025.

TAVARES, Lisiane M. **Influência da Presença de CaCO₃ na Corrosão do Aço Baixo Carbono em Soluções Ricas de CO₂ e NaCl a Alta Pressão e Alta**

Temperatura. 2010. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

WETZEL, Raquel S.; LEÃO, Márcio F.; SILVA, Lília Albuquerque da. **Mineralogia.** 1. ed. Porto Alegre: Sagah, 2020.

WOLYNEC, Sthepan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: Editora USP, 2003. (Coleção Acadêmica, v. 49).