



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**ARCHIMEDES FORTES AVELINO JUNIOR**

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO MARAGING GRAU 300 EM MEIO DE**  
**CLORETO CONTENDO CO<sub>2</sub> E CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S**

**FORTALEZA**

**2017**

ARCHIMEDES FORTES AVELINO JUNIOR

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO MARAGING GRAU 300 EM MEIO DE  
CLORETO CONTENDO CO<sub>2</sub> E CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S

Tese submetida à coordenação do curso de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: processos de transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro De Lima Neto.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- A967e Avelino Junior, Archimedes Fortes.  
Estudo da corrosão do aço maraging grau 300 em meio de cloreto contendo CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S /  
Archimedes Fortes Avelino Junior. – 2017.  
120 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
1. Aço maraging grau 300. . 2. Corrosão . 3. Eletroquímica.. I. Título.

CDD 620.11

---

ARCHIMEDES FORTES AVELINO JUNIOR

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO MARAGING GRAU 300 EM MEIO DE  
CLORETO CONTENDO CO<sub>2</sub> E CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S

Tese submetida à coordenação do curso de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: processos de transformação e degradação dos materiais.

Aprovada em: 27/01/2017.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Prof. Dr. Walney Silva Araújo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Prof. Dr. Paulo Naftali, da Silca Casciano  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Prof. Dr. Frascisco Wirley Paulino Ribeiro  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (UFCA)

---

Prof. Prof. Dr. Josimar Ribeiro  
Universidade de São Paulo (UFES)

Aos meus pais, Archimedes Fortes  
Avelino e Márcia Maria Prata Avelino, e  
as minhas irmãs Flávia Maria Prata  
Avelino e Gisela Maria Prata Avelino

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Pedro de Lima Neto pela ajuda e orientação que se estendeu por toda a minha graduação, mestrado e doutorado.

Ao professor Walney Silva Araújo pelas orientações e contribuições em todos os meus trabalhos, além de disponibilizar o acesso ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) para a realização dessa tese.

Aos meus amigos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, em especial a Wilman Italiano, Francisco Iran Sousa, Jorge Luiz Cardoso, Thiago Ribeiro, Daniel de Castro Girão, Kleyton Camêlo, Úrsula Cid, Hillane Oliveira e Roberta Bastos, por todos esses anos de amizade e companheirismo.

Ao professor Hamilton Abreu pelo acesso ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) e ao doutor Luiz Flávio Gaspar Herculano pela sempre atenciosa orientação.

Aos operadores da Central Analítica no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela disponibilidade na utilização dos equipamentos.

Aos membros do Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR) pela ajuda sempre prestativa, em especial ao professor Paulo Naftali, Luiz Paulo Mourão, Uilson Alves, Amanda Urcezino e Camila Pinheiro.

Aos Professores Venceslau Xavier de Lima Filho, Jean Jefferson Moraes e Waydson Martins Ferreira.

Ao doutorando Diego Félix Dias do Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por sua grande ajuda na realização dos ensaios de difração de raios X.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

A professora Maria da Graça Carneiro Carneiro da Rocha e ao Sr. Pascal Bargiela, ambos do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, pela realização das análises de *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido nos meus 4 anos de doutorado.

## RESUMO

Os oleodutos desempenham um papel extremamente importante no mundo como meio de transporte de gases e líquidos em longas distâncias das suas fontes para os consumidores finais. No entanto, inúmeras estruturas submarinas são soldadas, e possuem juntas dissimilares com os flanges presentes em equipamentos submarinos, estes são sujeitos a proteção catódica, ocorrendo a liberação de hidrogênio que migra para o interior do metal, facilitando a propagação de defeitos. Dessa forma a corrosão em campos petrolíferos manifesta-se em vários meios entre os quais a corrosão por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e corrosão por ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Uma possibilidade no uso dos aços maraging seria a substituição de materiais com pouca resistência mecânica (por exemplo o aço carbono), em aplicações submarinas que necessitam também de uma boa resistência a corrosão. Assim, o comportamento da corrosão de um aço maraging grau 300 em um meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  apenas saturado com  $\text{CO}_2$  e um outro meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e saturado com  $\text{CO}_2$ , foi investigado por técnicas eletroquímicas de monitoramento de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica linear e impedância eletroquímica, juntamente com técnicas de caracterização em suas microestruturas utilizando por difração de raios X e de difração de elétrons retroespalhados e os produtos de corrosão obtidos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e identificados pela técnica de *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS). Antes dos ensaios de corrosão e das técnicas de caracterização, o aço maraging grau 300 foi solubilizado na temperatura de  $840 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora e envelhecido nas temperaturas de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. Os ensaios de corrosão provaram que os precipitados formados durante os tratamentos térmicos de envelhecimento foram prejudiciais a resistência à corrosão do aço maraging grau 300 e que a condição solubilizada apresentou maior resistência à corrosão que as envelhecidas e ao aço carbono 1020. A técnica de espectroscopia fotoelétrica de raios X permitiu a identificação dos compostos  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MoO}_3$  nos produtos de corrosão no meio de  $\text{NaCl}$   $\text{mol L}^{-1}$  contendo apenas  $\text{CO}_2$ , e  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  e  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoS}_2$  nos produtos de corrosão no meio de  $\text{NaCl}$   $\text{mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .

**Palavras-chave:** Aço maraging grau 300, Corrosão, Eletroquímica.

## ABSTRACT

Pipelines play an extremely important role in the world as a means of transporting gases and liquids over long distances from their sources to final consumers. However, numerous submarine structures are welded, and have dissimilar joints in connection with the flanges presents in submarine equipments, these are subject to cathodic protection, occurring the release of hydrogen that migrates into the metal, favouring the propagation of defects. Pipelines play an extremely important role through the world as a means of transporting gases and liquids overlong distances from their sources to ultimate consumers. Thus, corrosion in oil fields manifests itself in several media including corrosion by carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and corrosion by hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S). One possibility in the use of maraging steels would be the replacement of materials with little mechanical resistance (e.g., mild steel), in submarines applications that also require a good resistance to corrosion. Thus, the corrosion behavior of the 18 %Ni 300-grade maraging steel in a 0.6 mol L<sup>-1</sup> NaCl solution just saturated with CO<sub>2</sub> gas and in another medium containing H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> and saturated with CO<sub>2</sub>, was investigated by open circuit potential monitoring, linear potentiodynamic polarization and electrochemical impedance techniques along with products corrosion characterization techniques. Prior the corrosion tests, the maraging steel was solution-treated at 840 °C for 1 h and aged at 480 °C and 650 °C for 3 hours. The corrosion electrochemical tests proved that the precipitates formed during the aging thermal treatment was detrimental to corrosion resistance of the 18Ni 300-grade maraging steel and the solution-treated condition presented the higher corrosion resistance than the aged samples and the 1020 mild steel. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy eletronic techniques allowed to identify FeCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiO, TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> as the corrosion products in all 18 %Ni 300 grade maraging samples in 0.6 mol L<sup>-1</sup> NaCl medium, saturated with CO<sub>2</sub> gas. While in a 0.6 mol L<sup>-1</sup> NaCl solution medium containing H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> and saturated with CO<sub>2</sub>, were allowed to detect FeCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(SO<sub>4</sub>) and Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiS, NiSO<sub>4</sub>, MoO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub> in corrosion products.

**Keywords:** Maraging steel grade 300, Corrosion, Electrochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Porção rica em ferro do diagrama de equilíbrio Ferro-Níquel .....	11
Figura 2	- Diagrama Ferro-Níquel metaestável.....	12
Figura 3	- Microestrutura de um aço maraging grau 300 .....	13
Figura 4	- Representação esquemática de curvas TTT correspondendo ao começo da transformação de várias fases .....	21
Figura 5	- Diagrama de Pourbaix pH-Sulfeto .....	27
Figura 6	- Micrografias obtidas do aço carbono 1020, mostrando as fases $\alpha$ -ferrita e perlita .....	34
Figura 7	- Micrografias obtidas para o aço maraging grau 300 nas condições (a) solubilizada e envelhecida termicamente nas temperaturas de (b) 480 °C e (c) 650 °C por 3 horas .....	35
Figura 8	- Difrátogramas aço maraging grau 300 solubilizado e envelhecido nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas .....	36
Figura 9	- Mapa de EBSD obtido para o aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3h. A fase austenita está representada pela cor branca e a fase martensita pela cor cinza .....	37
Figura 10	- E <sub>OCP</sub> com o tempo de imersão das amostras de aço maraging grau 300 solubilizada, envelhecidas termicamente, e do aço carbono 1020 em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	39
Figura 11	- E <sub>OCP</sub> com o tempo de imersão das amostras de aço maraging grau 300 solubilizada, envelhecidas termicamente, e do aço carbono 1020 em solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	40
Figura 12	- Polarização potenciodinâmica linear anódica das amostras de aço maraging grau 300 (a) solubilizada, envelhecidas termicamente nas temperaturas de (b) 480 °C e (c) 650 °C por 3 horas, e (d) do aço carbono 1020 em meio de NaCl 0,6 mol.L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	41
Figura 14	- Micrografias em diferentes regiões dos produtos de corrosão formados no aço maraging grau 300 (a) solubilizado e (b) envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, depois do ensaio	

	de polarização anódica em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	43
Figura 15	- Análises pela técnica de EDS na (a) região da matriz martensítica, (b) na região dos produtos de corrosão do aço maraging solubilizado e (c) na região dos produtos de corrosão do aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização anódica em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	44
Figura 16	- Polarização potenciodinâmica linear anódica das amostras de aço maraging grau 300 (a) solubilizada, envelhecidas termicamente a (b) 480 °C e (c) 650 °C por 3 horas, e do (d) aço carbono 1020 em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	46
Figura 17	- Morfologias dos produtos de corrosão obtidos por MEV depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> para a amostra solubilizada (a, b) e envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas (c, d) .....	47
Figura 18	- EDS dos produtos de corrosão obtidos depois do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> para (a) a amostra solubilizada e para (b) a amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas .....	48
Figura 19	- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço carbono 1020 em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,6 mol.L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	49
Figura 20	- Imagens obtidas por MEV da amostra de aço carbono 1020 (a) 1000X e (b) 5000X depois de uma imersão de 15 horas em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	51
Figura 21	- Análise por EDS no aço carbono 1020 depois de 15 horas de imersão em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	52
Figura 22	- Circuito equivalente utilizado para o ajuste experimental dos parâmetros de EIE para o aço carbono 1020 em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	53
Figura 23	- Espectros de EIE eletroquímica experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço maraging grau 300 solubilizado em diferentes tempos de	

	imersão em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	56
Figura 24	- Imagens obtidas por MEV do aço maraging grau 300 solubilizado (a) 5000X e (b)15000X depois de uma imersão de 15 horas em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	57
Figura 25	- Análise por EDS do aço maraging solubilizado depois de 15 horas de imersão nas regiões denominadas (a) Região 1 e (b) Região 2, em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	58
Figura 26	- Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste experimental dos parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 solubilizado em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	59
Figura 27	- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	62
Figura 28	- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,6 mol.L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	65
Figura 29	- Imagens obtidas por MEV da amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas (a) 5000X e (b)15000X do aço maraging grau 300 depois de uma imersão de 15 horas em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	66
Figura 30	- Análise por EDS do produto de corrosão formado no aço maraging envelhecido a 650 °C por 3 horas depois de 15 horas de imersão, em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	67
Figura 31	- Evolução dos valores de R <sub>tc</sub> +R <sub>P</sub> com o tempo de imersão obtidos utilizando o ajuste por circuitos equivalentes para o aço carbono 1020, para o aço maraging grau 300 solubilizado e para os aços maraging envelhecidos termicamente temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	69
Figura 32	- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço carbono 1020 com o tempo de imersão sob condições de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> ,	

	saturado com CO <sub>2</sub> .....	71
Figura 33	- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do aço carbono sob condições de E <sub>OCP</sub> depois de 15 horas de imersão em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	72
Figura 34	- EDS dos produtos de corrosão obtidos para o aço carbono 1020 depois de uma imersão de 15 horas em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	73
Figura 35	- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço maraging grau 300 solubilizado, com o tempo de imersão, sob condições de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	74
Figura 36	- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do aço maraging grau 300 solubilizado sob condições de E <sub>OCP</sub> depois de 15 horas de imersão em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	76
Figura 37	- EDS dos produtos de corrosão obtidos para o aço maraging solubilizado depois de uma imersão de 15 horas em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	77
Figura 38	- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas, com o tempo de imersão, sob condições de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	78
Figura 39	- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E <sub>OCP</sub> do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, com o tempo de imersão, sob condições de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	79
Figura 40	- Micrografias obtidas por MEV do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas sob condições de E <sub>OCP</sub> depois de 15 horas de imersão em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	80

Figura 41	- EDS dos produtos de corrosão obtidos para o aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas na região da (a) matriz e na região (b) de alta concentração de produtos de corrosão, depois de uma imersão de 15 horas em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	81
Figura 42	- Perfil dos valores de R <sub>p</sub> com o tempo de imersão obtidos por EIE, utilizando o ajuste por circuitos equivalentes para o aço carbono 1020, para o aço maraging grau 300 solubilizado e para os aços maraging envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	86
Figura 43	- Espectro XPS em alta resolução na região do C 1s para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	88
Figura 44	- Espectro XPS em alta resolução na região do O 1s para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de (a) lixadas e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	89
Figura 45	- Espectro XPS em alta resolução na região do Fe 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por horas, depois de (a) lixadas e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	90
Figura 46	- Espectro XPS em alta resolução na região do Ni 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de (a) lixadas mecanicamente e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	92
Figura 47	- Espectro XPS em alta resolução na região do Mo 3d para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas nas	

	temperaturas de 480 °C e 650 °C, depois de (a) lixadas mecanicamente e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	93
Figura 48	- Espectro XPS em alta resolução na região do Ti 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de (a) lixadas e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	94
Figura 49	- Espectro XPS em alta resolução na região do C 1s para as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecidas na temperatura de 480 °C e 650 °C por 3 horas, tanto lixadas mecanicamente como depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	97
Figura 50	- Espectro XPS em alta resolução na região do O 1 s para (a) a amostra de aço maraging solubilizada depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol.L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> e as amostras lixadas mecanicamente e (b) para os aços maraging envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	98
Figura 51	- Espectro XPS em alta resolução na região do Fe 2p para (a) as amostras de aço maraging lixadas, e as amostras de aço maraging poarizadas em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> na condição (b) solubilizada e envelhecidas na temperatura de (c) 480 °C e (d) 650 °C por 3 horas .....	99
Figura 52	- Espectro XPS em alta resolução na região do S 2p para (a) as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecida na temperatura de 480 °C e (b) para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	101
Figura 53	- Espectros XPS em alta resolução na região do Ni 2p para (a) as amostras de aço maraging lixadas mecanicamente, do (b) aço	

	maraging solubilizado e envelhecido na temperatura de 480 °C e (c) para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	102
Figura 54	- Espectro XPS em alta resolução na região do Mo 3d para (a) as amostras de aço maraging lixadas mecanicamente, e para (b) o aço maraging solubilizado e envelhecido na temperatura de 480 °C e (c) para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	104
Figura 55	- Espectro XPS em alta resolução na região do Ti 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecidas na temperatura de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composições nominais dos aços maraging comerciais.....	9
Tabela 2	- Composição química do aço maraging grau 300.....	29
Tabela 3	- Composição química do aço carbono 1020.....	29
Tabela 4	-Ecorr na condição solubilizada, tratada termicamente nas temperaturas de 480 °C e por 3 horas e para o aço carbono 1020, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	41
Tabela 5	- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço carbono 1020 a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	54
Tabela 6	- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 solubilizado a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	60
Tabela 7	- Parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelos circuitos equivalentes propostos, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	63
Tabela 8	- Parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 envelhecido a 650°C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	68
Tabela 9	- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço carbono 1020 a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	82
Tabela 10	- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 solubilizado a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	83
Tabela 11	- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	83

Tabela 12	- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	84
Tabela 13	- Concentrações atômicas de carbono e oxigênio nos produtos de corrosão do aço maraging solubilizada e envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturada com CO <sub>2</sub> .....	95
Tabela 14	- Comparação entre as composições atômicas do aço maraging grau 300 obtidas pela técnica de XPS depois do ensaio de polarização potenciodinâmica linear entre os aços na condição solubilizada e nas envelhecidas em um meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> saturado com CO <sub>2</sub> .....	96
Tabela 15	- Concentrações atômicas de carbono e oxigênio demais elementos nos produtos de corrosão do aço maraging solubilizada e envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	105
Tabela 16	- Composição atômica (a%) nos produtos de corrosão dos aços maraging grau 300 depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica linear, em um meio de NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> contendo H <sub>2</sub> S 1 mmol L <sup>-1</sup> , saturado com CO <sub>2</sub> .....	107

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EBSD	<i>Electron backscatter diffraction</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MET	Microscópio Eletrônico de Trasmissão
APFM	<i>Atom-probe field-ion</i>
DRX	Difração de Raios X
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
$E_{OCP}$	Potencial de Circuito Aberto
$E_{corr}$	Potencial de Corrosão
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$R_s$	Resistência da Solução
$R_p$	Resistência à Polarização
$R_{tc}$	Resistência por Transferência de Carga
Q	Elemento de fase constante
EDS	Energia Dispersiva de Raios X

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	6
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	9
2.1	Objetivo geral.....	8
2.2	Objetivos específicos .....	8
3	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	8
3.1	Aços maraging .....	8
3.2	Metalurgia física .....	10
3.3	Efeitos dos elementos de liga nos aços maraging.....	15
3.4	Envelhecimento por precipitação.....	18
4	<b>REVERSÃO DA AUSTENITA</b> .....	21
5	<b>CORROSÃO</b> .....	23
5.1	Corrosão de aços maraging .....	23
5.2	Corrosão por dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	25
5.3	Corrosão por gás sulfídrico (H <sub>2</sub> S) .....	26
6	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
6.1	Materiais.....	29
6.2	Tratamentos térmicos .....	30
6.3	Caracterização do material .....	30
6.3.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	30
6.3.2	<i>Caracterização microestrutural</i> .....	30
6.3.3	<i>Caracterização dos produtos de corrosão</i> .....	31
6.4	Ensaio de corrosão .....	32
6.4.1	<i>Preparação dos meios corrosivos</i> .....	32
6.4.1.1	<i>Meio de CO<sub>2</sub></i> .....	32
6.4.1.2	<i>Meio de CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S</i> .....	33
7	<b>RESULTADOS</b> .....	33
7.1	<i>Caracterização microestrutural</i> .....	33
7.1.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	33
7.1.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	35
7.1.3	<i>Electron backscatter diffraction (EBSD)</i> .....	37

7.2	<b>Análise por X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> e em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> .....</b>	37
7.2.1	<i>Comportamento do potencial de circuito aberto (E<sub>OCP</sub>) com o tempo em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> .....</i>	37
7.2.2	<i>Comportamento do potencial de circuito aberto (E<sub>OCP</sub>) com o tempo em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> .</i>	39
7.2.3	<i>Polarização Potenciodinâmica Linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> .....</i>	40
7.2.4	<i>Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> .....</i>	45
7.2.5	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> .....</i>	48
7.2.6	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> .....</i>	70
7.3	<b>Análise por X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> e em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> .....</b>	86
7.3.1	<i>Ánalise por X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) do aço maraging grau 300 em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub></i>	86
7.3.2	<i>Ánalise por X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) do aço maraging grau 300 em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> .....</i>	96
8	<b>CONCLUSÃO .....</b>	108
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	110

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços maraging foram desenvolvidos nos anos 60 para aplicações que necessitavam de alta resistência mecânica em combinação com boa tenacidade a fratura. A liga é um aço de baixo carbono que contém comumente cerca de 18 % em massa de níquel e quantidades substanciais de cobalto e molibdênio junto com pequenas adições de titânio. No entanto, dependendo das demandas de suas aplicações, a composição do material pode ser modificada (FLOREEN.,1968). A alta resistência mecânica do aço maraging é atingida por um envelhecimento a 480 °C por cerca de 3 horas, na qual a precipitação de intermetálicos ocorre (PARDAL *et al.*, 2007). Esses aços têm sido usados extensivamente em uma variedade de aplicações devido a uma excelente combinação de propriedades, tais como: alta resistência mecânica, moderada tenacidade e boa soldabilidade. Esse material tem sido aplicado em vasos de alta pressão, componentes aeronáuticos, cascos submarinos e até em equipamentos esportivos (ASM HANDBOOK,1991).

Em várias aplicações de alta tecnologia, necessita-se de um material que possua alta resistência juntamente com tenacidade a fratura, garantindo alta confiabilidade. Em muitos casos na indústria, combinações de aços dissimilares em soldas são necessárias por razões técnicas e econômicas. Em tais aplicações, materiais como os aços carbono e os aços maraging são utilizados. Estes materiais são usados exaustivamente, e individualmente, mas não é muito discutido na literatura sobre sua combinação em juntas dissimilares soldadas (RAMANA *et al.*, 2010; AN *et al.*, 2012). A mais importante característica dos aços maraging do ponto de vista da soldagem, é o fato de que eles são relativamente macios depois do resfriamento de temperaturas austenitizantes. Isto significa que as zonas afetadas pelo calor são amaciadas pelo calor de soldagem, resultando em baixas tensões residuais e pouca tendência de trincas a frio por hidrogênio. Inúmeras estruturas submarinas são soldadas e possuem juntas dissimilares para a conexão de *flowlines* e *risers* rígidos com os flanges presentes em equipamentos submarinos. Os equipamentos submarinos necessitam de proteção catódica, a qual promove a liberação de íons hidrogênio na superfície dos materiais (reação de redução, no cátodo). O hidrogênio adsorvido migra para o interior do metal, se concentrando em regiões suscetíveis, criando e facilitando a propagação de defeitos.

Apesar das excelentes propriedades mecânicas, os aços maraging foram pouco estudados em relação à resistência à corrosão. E uma possibilidade no uso desses aços seria a substituição de materiais com pouca resistência mecânica em aplicações que exijam também

uma boa resistência a corrosão. Um exemplo seria a substituição do aço carbono em contato com meio aquoso contendo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), pois este material apresenta uma reduzida resistência à corrosão em tubulações, influenciadas pela temperatura, pressão, e teores de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . A corrosão por  $\text{CO}_2$ , com ou sem a presença de  $\text{H}_2\text{S}$ , é uma importante questão na indústria de petróleo e gás. Além disso, o aço maraging, possuindo uma mais alta resistência mecânica, pode ser uma alternativa no uso do aço carbono na prática industrial, tal como a soldagem de juntas dissimilares, por possuírem boa estabilidade dimensional durante tratamentos térmicos pós-soldagem para evitar trincas a quente, os quais são comumente realizados nos aços carbono. No entanto o aço maraging pode ser submetido a um tratamento térmico inapropriado, o qual pode promover a formação de precipitados ricos em níquel e fase austenita, os quais podem ser prejudiciais na resistência à corrosão. Assim, é necessário o estudo do aço maraging contendo a fase austenita (envelhecimento na temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 3h), além de um tratamento térmico normalmente realizado em nível industrial (envelhecimento na temperatura de  $480\text{ }^\circ\text{C}$  por 3h), no qual são obtidas propriedades mecânicas otimizadas para o aço maraging grau 300. O comportamento de resistência à corrosão desse aço em meio simulado de  $\text{NaCl}$   $0,6\text{ mol L}^{-1}$  (3,5%) contendo apenas  $\text{CO}_2$  e em um meio contendo a combinação  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  não foi investigada ainda, podendo ser uma possível alternativa em oleodutos para substituir aços de baixa resistência mecânica.

No presente trabalho o aço maraging grau 300 teve sua resistência à corrosão avaliada em um meio contendo uma solução de  $\text{NaCl}$   $0,6\text{ mol L}^{-1}$  saturado com  $\text{CO}_2$  e em outro meio contendo uma solução de  $\text{NaCl}$   $0,6\text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{S}$   $1\text{ mmol L}^{-1}$  saturado com  $\text{CO}_2$ , utilizando combinações de técnicas eletroquímicas e caracterizações superficiais.

O foco desse trabalho, é, portanto, o estudo da resistência à corrosão dos aços maraging grau 300, em meios corrosivos contendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Esse estudo foi realizado utilizando as técnicas eletroquímicas convencionais de monitoramento de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica linear e impedância eletroquímica, juntamente com técnicas de caracterização do aço utilizando difração de raios-x e difração de elétrons retroespalhados, sendo os produtos de corrosão obtidos, avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e identificados pela técnica de *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a resistência à corrosão dos aços maraging grau 300 solubilizado na temperatura de 840 °C por 1 hora e envelhecido nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, em meio aquoso de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> e em um meio aquoso de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> e saturado com CO<sub>2</sub>.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✓ Avaliar o efeito do tratamento térmico de envelhecimento na resistência à corrosão dos aços maraging grau 300 tratados termicamente nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas em comparação a condição solubilizada, em um meio aquoso de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo apenas CO<sub>2</sub> e em um meio simulado de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> e saturado com CO<sub>2</sub>, tomando como referência o aço carbono 1020.
- ✓ Avaliar a composição dos produtos de corrosão formados depois dos ensaios de polarização e de imersão nos meios citados de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo apenas CO<sub>2</sub> e em meio simulado de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>, para correlacionar a química e a morfologia do filme superficial com a resistência à corrosão, sempre tomando como referência o aço carbono 1020.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Aços maraging**

Os aços maraging são uma classe de aços de alta resistência caracterizados por baixos teores de carbono e pela utilização de elementos substitucionais para produzir endurecimento em martensita formada por uma matriz ferro-níquel (ASM HANDBOOK, 1991). O termo “maraging” é originado da combinação de martensita e endurecimento pelo tratamento térmico de envelhecimento.

Esses aços derivam sua resistência na formação de uma estrutura martensítica cúbica de corpo centrado (CCC) ferro-níquel dúctil, tenaz e de baixo carbono, o qual pode ser endurecido por uma subsequente precipitação de compostos intermetálicos durante um tratamento de envelhecimento. (SHA e ZHALI, 2009).

O desenvolvimento inicial desses aços foi feito por C.G. Bieber na *The International Nickel Company* no final dos anos 50. Este trabalho resultou nas primeiras duas graduações de aços maraging, os chamados aços 25% Ni e 20% Ni. Além de níquel, essas duas ligas continham 0,3 %Al, 1,4 %Ti e 0,4 %Nb, o qual resultou em endurecimento por precipitação de uma estrutura martensítica de baixo carbono quando envelhecida nas temperaturas de 425 °C a 510 °C. Ambas as ligas exibiam boas combinações de resistência e tenacidade em níveis de dureza de 53 a 56 HRC. No entanto, essas ligas foram abandonadas por causa de sua fragilidade em níveis extremamente altos de resistência mecânica (ASM HANDBOOK, 1991).

Trabalhos subsequentes no sistema Fe-Ni, desenvolvidos por Decker e colaboradores (1962), revelaram que a martensita formada nesse sistema binário poderia ser endurecida a níveis apreciáveis por meio da adição de cobalto e molibdênio. Uma quantidade de níquel de 18% foi escolhida para essa liga, pois níveis significativamente maiores do que 18% resultariam na retenção da austenita à temperatura ambiente. Até o início dos anos 60, três novos aços maraging baseados na composição quaternária Fe-18Ni-Co-Mo foram introduzidos. Estes foram os aços maraging de graus 200, 250 e 300, os quais são capazes de alcançar limites de escoamento de aproximadamente 1380, 1725 e 2000 MPa (200, 250, e 300Ksi), respectivamente, com uma excelente combinação de ductilidade e tenacidade (FLOREEN,1968). As composições nominais desses graus estão mostradas na Tabela 1, com o ferro como o balanço, sendo destacado a composição utilizada no presente trabalho. Em geral, os níveis de resistência alcançados por essas ligas são determinados pelas quantidades de cobalto, molibdênio e titânio.

Tabela 1- Composições nominais dos aços maraging comerciais.

Grau	Composição (m%)				
	Ni	Mo	Co	Ti	Al
18%Ni Maraging grau 200	18	3,3	8,5	0,2	0,1
18%Ni Maraging grau 250	18	5,0	7,8	0,4	0,1
<b>18%Ni Maraging grau 300</b>	<b>18</b>	<b>5,0</b>	<b>9,0</b>	<b>0,6</b>	<b>0,1</b>
18%Ni Maraging grau 350	18	4,2	12,5	1,6	0,1

Fonte: ASM HANDBOOK,1991.

Em meados da década de 60, foram desenvolvidos aços maraging com níveis de resistência de 2100 MPa (300 Ksi), resultando no aço 18Ni maraging 350. Por causa da alta resistência dessa liga, ela foi designada como um aço maraging de ultra-alta resistência (RACK e KALISH 1971; VISWANATHAN *et al.*, 1996). Observando sua composição na Tabela 1, essa liga é uma versão modificada do grau 300 que contém maiores níveis de titânio e cobalto e uma quantidade reduzida de molibdênio.

Os aços maraging são caracterizados pela adição de um grande número de elementos de liga, e conseqüentemente, são materiais caros quando comparados com outras ligas, como por exemplo, o aço carbono. O seu desenvolvimento é significativamente influenciado pela disponibilidade e o preço dos elementos de liga. Por exemplo, o desenvolvimento de uma família de aços maraging sem cobalto no final dos anos 70 foi unicamente devido ao alto valor no preço do cobalto na época. Além do cobalto, a substituição parcial de Ni por Mn tem sido realizada, pois o manganês é muito mais barato que o níquel. No entanto, existem dificuldades no que se refere à fragilização dos contornos de grão de aços maraging Fe-Ni-Mn envelhecidos (NEDJAD *et al.*, 2009). Um grande esforço tem sido exercido para endurecer um aço maraging Fe-Ni-Mn, o qual sofre de uma fragilização intergranular catastrófica. A adição de elementos como molibdênio, titânio, tungstênio e cromo tem sido explorado como possíveis meios de melhorar suas propriedades mecânicas (MAHMOUDIA *et al.*, 2011).

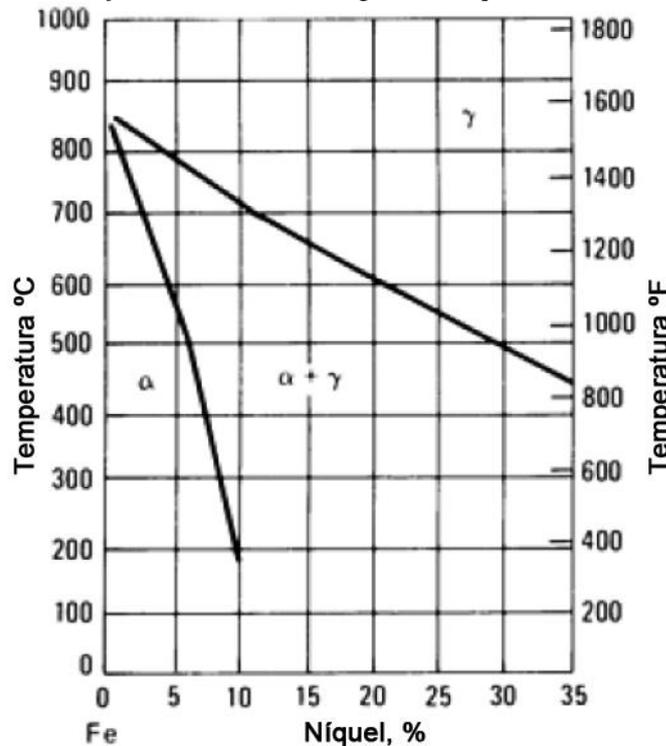
Embora a fabricação dos aços maraging necessite de processos especiais, seu tratamento térmico de envelhecimento é muito simples, resultando em mínima distorção na microestrutura (SHA e ZHALI, 2009).

### **3.2 Metalurgia física**

Como citado na seção 3.1, a boa resistência mecânica e tenacidade dos aços maraging são alcançadas pelo endurecimento por precipitação de uma estrutura martensítica CCC de baixo carbono, extremamente dúctil, com relativamente boa resistência mecânica. Durante o envelhecimento da estrutura martensítica, o objetivo principal é formar uma distribuição uniforme de finos precipitados intermetálicos, os quais endurecem a matriz. Outro objetivo durante o envelhecimento do aço maraging é minimizar ou eliminar a reversão da martensita metaestável em austenita e ferrita (ASM HANDBOOK, 1991).

Várias características básicas dos aços maraging são diretamente relacionadas às características do diagrama Fe-Ni na região rica em ferro. Na verdade, dois diagramas devem ser considerados. O primeiro diagrama, apresentado na Figura 1, é um diagrama de equilíbrio Fe-Ni mostrando que em altos teores níquel as fases em equilíbrio, a baixas temperaturas, são a ferrita e austenita ( $\alpha + \gamma$ ). Na Figura 2, é apresentado o diagrama metaestável da transformação austenita ( $\gamma$ )  $\rightarrow$  martensita ( $\alpha_1$ ) sob resfriamento, e a reversão martensita ( $\alpha_1$ )  $\rightarrow$  austenita ( $\gamma$ ) sob aquecimento. Verifica-se na Figura 1, que com o resfriamento de uma liga do campo austenítico contendo, por exemplo, 18 % de níquel, a austenita irá se decompor nas fases em equilíbrio austenita e ferrita, mesmo mantendo longos tempos no campo bifásico. Deve-se, portanto, realizar um resfriamento rápido para obter uma estrutura martensítica CCC (cúbica de corpo centrado). Felizmente, a cinética das reações de precipitação que causam o endurecimento dos aços maraging Fe-Ni ocorre antes do início das reações de reversão que produzem austenita e ferrita (ASM HANDBOOK, 1991).

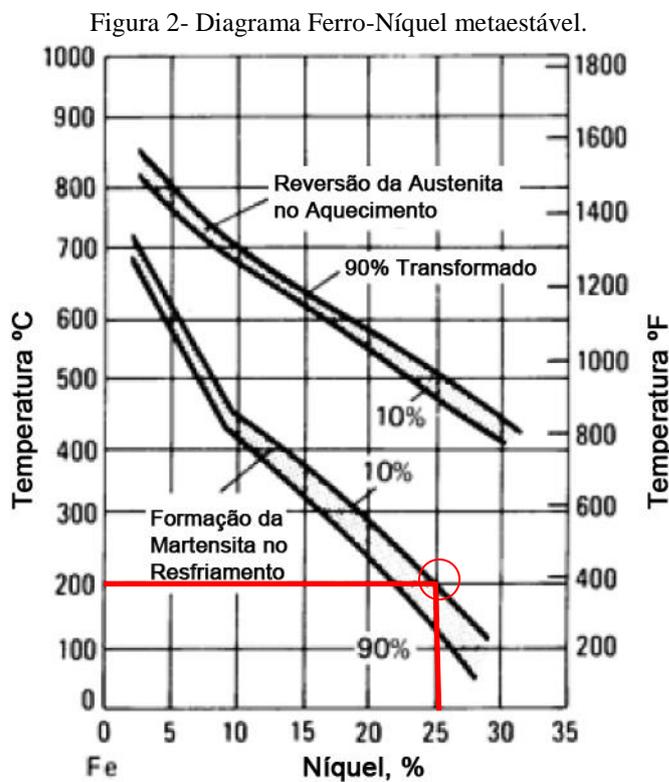
Figura 1- Porção rica em ferro do diagrama de equilíbrio Ferro-Níquel.



Fonte: ASM HANDBOOK, 1991.

O diagrama metaestável da Figura 2 indica o típico comportamento dos aços maraging durante resfriamento da condição solubilizada (austenitizado). Durante o resfriamento depois da solubilização, a austenita CFC (cúbica de face centrada) a elevada

temperatura, transforma-se na estrutura martensítica CCC (cúbica de corpo centrado) por um mecanismo adifusional de cisalhamento sem se decompor nas estruturas de equilíbrio (ferrita e austenita). Esta transformação da austenita para martensita metaestável não ocorre até que a temperatura de início da transformação martensítica ( $M_s$ ) seja alcançada, como marcado na Figura 2 na temperatura de 200 °C com um teor de 25 % de níquel. Essa temperatura deve ser alta o suficiente para que uma completa transformação martensítica ocorra antes que o aço atinja a temperatura ambiente. A estrutura martensítica resultante é relativamente forte e extremamente dúctil.



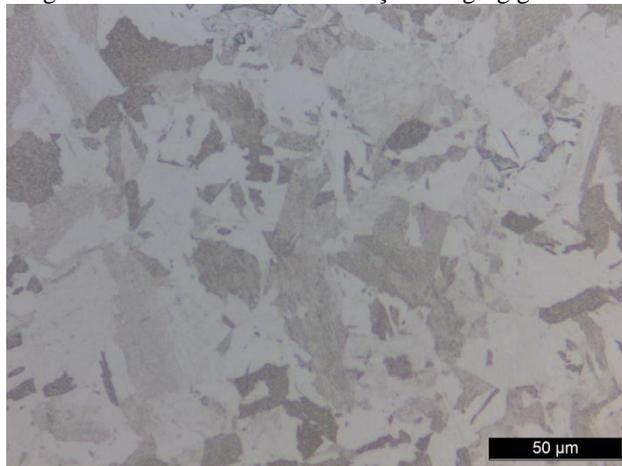
Fonte: ASM HANDBOOK, 1991.

Os elementos de liga alteram a temperatura  $M_s$  significativamente, mas não alteram a característica de que a transformação é largamente independente da velocidade de resfriamento. Porém, na faixa de 0-10 % Ni, a ferrita irá se formar a uma velocidade lenta de resfriamento, sendo necessárias velocidades mais altas de resfriamento para a obtenção de martensita. Quanto maior a quantidade de níquel, mais baixa a velocidade de resfriamento necessária para formar martensita a temperatura ambiente, sendo que em aproximadamente 10 % de níquel uma estrutura completamente martensítica é formada mesmo a lentas taxas de resfriamento. A austenita pode ainda ser transformada em martensita por um tratamento

térmico à temperaturas da ordem de 700 °C. Este tratamento, chamado *ausaging* (austenita + envelhecimento por precipitação) precipita compostos intermetálicos ricos em níquel na austenita, e a conseqüente remoção de elementos de liga em solução sólida, eleva a temperatura de início da transformação martensítica ( $M_s$ ) suficientemente para completar a transformação martensítica quando o aço é refrigerado até -77 °C. Alternativamente a liga pode ser transformada por trabalho a frio em até 25 % de redução e então refrigerada a -77 °C (FLOREEN, 1968).

A martensita dos aços maraging é normalmente uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) em forma de lâminas (lath) contendo uma alta densidade de discordâncias. Foi observado, que uma acentuada mudança na morfologia da martensita ocorreu depois de uma homogeneização e crescimento de grão em um aço maraging grau 300 (MAXWELL *et al.*, 1970). A morfologia da estrutura martensítica também é alterada de acordo com a quantidade de níquel na liga. Com um teor de aproximadamente 10% em níquel, uma estrutura martensítica em lâminas é formada. Uma estrutura martensítica em lâminas consiste de vários pacotes martensíticos dentro de cada grão de austenita formada anteriormente e numerosos blocos em cada pacote. Geralmente esses pacotes e blocos são planares, unidirecionais e paralelos (ASM HANDBOOK, 1991). Uma típica estrutura de um aço maraging 18Ni grau 300 é mostrada na Figura 3, utilizando um ataque com o reagente de Marble (FAROOQ *et al.*, 1987). Este tipo particular de martensita tem sido geralmente chamado de martensita massiva, e irá formar em até 25 % de níquel. Se a quantidade de níquel é aumentada acima de 25 % a estrutura em lâminas será substituída por uma martensita do tipo maclada (FLOREEN, 1968).

Figura 3- Microestrutura de um aço maraging grau 300.



Fonte: Próprio Autor.

O fator principal em determinar se uma martensita é massiva ou maclada é a temperatura de transformação martensítica ( $M_s$ ). Quanto menor for  $M_s$  mais favorável é a obtenção de uma estrutura maclada. Geralmente uma estrutura em lâminas é preferível nos aços maraging, pois após o endurecimento por precipitação a microestrutura é mais tenaz do que seria uma martensita do tipo maclada. A alta distribuição e densidade de discordâncias dentro de uma estrutura em lâminas promove uma melhorada resposta no endurecimento por precipitação nos aços maraging por proporcionar um grande número de sítios de nucleação preferenciais para os precipitados intermetálicos que são formados nessas ligas durante o envelhecimento. Estas mesmas discordâncias também aumentam as taxas de difusão dos átomos do soluto por melhorar os caminhos difusionais. Ambos esses fatores promovem uma distribuição uniforme dos finos precipitados (ASM HANDBOOK, 1991).

Para evitar a formação de martensita maclada, e também para evitar a presença de austenita retida, coloca-se limite definidos sobre as adições de elementos de liga na estrutura de base Fe-Ni. Os elementos de liga comumente usados abaixam a temperatura  $M_s$ , mas o efeito de qualquer adição individual frequentemente não é constante e depende da composição total da liga. Uma exceção é o cobalto, o qual eleva a temperatura  $M_s$  nas ligas Fe-Ni e aços maraging em geral (FLOREEN,1968). Níveis moderados de cobalto (6 a 8 m%) são muito úteis na obtenção de aços maraging com níveis de resistência de 2100 Mpa (300 ksi), já que ajuda a manter uma temperatura  $M_s$  alta o suficiente na presença de alta quantidade elementos de liga. O cobalto é também extremamente importante nos aços maraging devido a sua influência nos outros elementos durante o endurecimento por precipitação. A maioria dos tipos de aços maraging tem temperaturas  $M_s$  da ordem de 200 a 300 °C e são completamente martensíticos a temperatura ambiente. Em termos de morfologia da martensita, uma alta temperatura  $M_s$  favorece a formação da desejável morfologia em lâminas.

Na ausência de cobalto, outros elementos tais como níquel, molibdênio e titânio devem ser mantidos ou reduzido a níveis para assegurar uma temperatura  $M_s$  adequada. O níquel abaixa a temperatura  $M_s$  do ferro, como visto na Figura 2, e seu efeito torna-se mais pronunciado a níveis de níquel em excesso de 18 %. Esta é a razão para níveis de níquel acima de 18 % não serem mais utilizados em aços maraging. O molibdênio decresce fortemente a temperatura  $M_s$ , e o cromo também exerce uma influência negativa na temperatura  $M_s$  dos aços maraging, apesar de seu efeito não é tão forte quanto do níquel e o molibdênio. A presença de titânio na liga maraging Fe-18Ni-8Co-5Mo promove uma redução na temperatura  $M_s$  em todos os níveis. A adição de até 0,2 % de alumínio ocasiona um ligeiro

aumento em Ms, o qual é afetado por subsequentes adições. Este efeito, combinado com as capacidades desoxidantes do alumínio, é responsável pelo uso de aproximadamente 0,1 % na maioria dos aços maraging (ASM HANDBOOK, 1991).

Uma fragilização térmica dos aços maraging é observada devido a precipitação de TiC e possivelmente de filmes de Ti (C, N) nos contornos de grão da austenita (SINHA *et al.*, 1991). Essa fragilização ocorre pelo aquecimento dos aços maraging nas temperaturas além de 1175 °C, em que o carbono é tomado em solução, seguido por um resfriamento lento dentro da faixa de 750 a 1090 °C, onde o carbono é reprecipitado como um filme no contorno de grão. Este fenômeno é facilmente evitado utilizando condições térmicas adequadas e é, conseqüentemente, bastante raro (ASM HANDBOOK, 1991).

### **3.3 Efeitos dos elementos de liga nos aços maraging**

De acordo com uma série de trabalhos realizados por Sha e colaboradores (1993a; 1993b; 1993c), os principais elementos de liga no aço maraging apresentam as seguintes funções:

#### **✓ Níquel (Ni)**

Já que a austenita tem uma maior quantidade de níquel do que a matriz martensítica, o seu nível nos aços maraging é muito importante no processo de reversão da austenita. No entanto, os precipitados ( $Ni_3Ti$  e  $Ti_6Si_7Ni_{16}$ ) formam em tempos mais rápidos do que a austenita devido a sua maior cinética. Como resultado, a reversão da austenita é controlada pela concentração de níquel na matriz depois da precipitação, ao invés da quantidade de níquel nominal na liga.

#### **✓ Titânio (Ti)**

Titânio parece ser um dos elementos mais ativos nos aços maraging. Ele precipita mais rapidamente e completamente durante o processo de envelhecimento. Em sistemas contendo titânio, partículas como  $Ni_3Ti$  e  $Ti_6Si_7Ni_{16}$ , formam no começo do envelhecimento, e a quantidade de titânio deixada na matriz é quase indetectável. ( $\leq 0,1\%$ ). O titânio tem um efeito indireto, mas importante no comportamento na reversão da austenita. Em ligas Ti-300

(alta quantidade de titânio), a austenita não é formada em temperaturas de cerca de 510 °C mesmo a longos tempos de envelhecimento. As razões para isso é a elevada quantidade de Ni consumida na formação de Ni<sub>3</sub>Ti, reduzindo a quantidade de Ni na matriz e retardando a reversão da austenita.

#### ✓ **Molibdênio**

A precipitação do molibdênio é fortemente modificada pela presença de outros elementos, principalmente por cobalto e titânio. A atividade do molibdênio é aumentada pela presença de cobalto e, portanto, a força motriz para a precipitação de fases ricas em molibdênio é elevada. Em aços livres de cobalto, ocorre muito mais lentamente, e o endurecimento por precipitação vem quase que inteiramente devido ao titânio. O papel do titânio no comportamento e precipitação do molibdênio é mais sutil do que do cobalto e é apenas eficaz no início do processo de endurecimento por precipitação. Em aços livres de titânio, o molibdênio começa a precipitar na forma da fase metaestável  $\omega$ , sendo esta possuindo um grande grau de coerência com a matriz e é relativamente fácil de formar. Em ligas endurecidas contendo titânio, este elemento aumenta a nucleação do precipitado Ni<sub>3</sub>Ti mais rapidamente que a fase  $\omega$ , fazendo com que o molibdênio segregue preferencialmente em torno da fase rica em Ni. Essa associação de molibdênio com o precipitado inicial Ni<sub>3</sub>Ti faz com que a fase  $\omega$  não tenha a oportunidade de se formar. No entanto, em ambos os aços contendo titânio e os livres desse elemento o molibdenio acaba sendo formado na fase termodinamicamente estável Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>.

#### ✓ **Cromo (Cr)**

Em aços contendo cromo, a reversão da austenita ocorreu depois de um envelhecimento de apenas 5 horas a 520 °C, embora o teor de níquel seja apenas cerca da metade do que os aços maraging normais 18Ni. O cromo age, evidentemente, como um estabilizador da austenita.

#### ✓ **Manganês (Mn)**

Manganês é utilizado para substituir o níquel em uma liga Fe-Mn-Co-Mo. No entanto, este elemento tem sido encontrado em precipitados muito diferentes que os de níquel. A natureza dos precipitados contendo Mn nos aços maraging é pouco claro e necessita de mais investigação (SHIANG e WAYMAN, 1988; SQUIRES e WILSON, 1972).

#### ✓ **Silício (Si)**

O silício é geralmente considerado como uma impureza nos aços maraging. A fase  $Ti_6Si_7Ni_{16}$  (fase G) era incomum na classe de aços. Esta fase pode formar com uma quantidade menor ou igual a 1 % de silício em solução sólida, indicando o efeito de pequenas quantidades de silício nos aços maraging. A precipitação da fase G desempenha um importante papel no processo de endurecimento dos aços contendo cromo, sendo influenciado pela variação da quantidade de silício.

#### ✓ **Cobalto (Co):**

O papel do cobalto é diminuir a solubilidade do molibdênio em solução sólida nos aços maraging foi sugerida há muito tempo atrás (FLOREEN, 1968), mas apenas com análise química quantitativa de ambos os precipitados e a matriz, isso pôde ser confirmado. Nos aços maraging C-300 e T-300, são encontradas as mesmas famílias de precipitados,  $Ni_3Ti$  e  $Fe_7Mo_6$ . Nos aços C-300 contendo cobalto, Co não forma precipitados e apenas substitui uma pequena percentagem de Ni e Fe nas duas fases intermetálicas, respectivamente. A fase  $Fe_7Mo_6$  rica em molibdênio, apenas se forma em longos tempos de envelhecimento no aço T-300 sem cobalto, com uma baixa percentagem volumétrica, apesar de alto nível de molibdênio na matriz. De acordo com Peters (1968), que utilizou medidas de resistividade elétrica e dureza para o estudo do aço C-250, foi sugerido que o efeito do cobalto é elevar a supersaturação do molibdênio, assim resultando em uma distribuição mais fina de intermetálicos ricos em Mo. Essas observações, junto com o fato que o nível de Mo em  $Ni_3Ti$  é mais baixo no aço T-300, confirmam que o papel principal do cobalto é abaixar a solubilidade do molibdênio na martensita CCC, produzindo uma maior percentagem de precipitados Fe-Mo para o aumento da resistência.

### 3.4 Envelhecimento por precipitação

A alta resistência dos aços maraging é devido à precipitação de compostos intermetálicos, durante o processo de envelhecimento. As reações de precipitação que ocorrem nos aços maraging são bastante complexas e pesquisas têm sido realizadas para o estudo desse fenômeno (STILLER *et al.*, 1996; MAHMOUDIA *et al.*, 2011; SHA *et al.*, 1993a; DE CARVALHO *et al.*, 2013). Os elementos de liga que estão envolvidos nas reações de precipitação nos aços maraging podem ser agrupados em três grandes categorias:

- a) Titânio e berílio são classificados como fortes endurecedores;
- b) Alumínio, nióbio, manganês, silício, tântalo, tungstênio e vanádio são classificados como endurecedores moderados;
- c) Cobalto, cobre e zircônio são classificados como fracos endurecedores.

Desses elementos, apenas três são utilizados em aços maraging comerciais. Dois desses elementos são o titânio e o molibdênio, pois ambos formam precipitados, e o terceiro é o cobalto. Embora o cobalto não forme precipitados, ele participa indiretamente na reação de envelhecimento por precipitação a partir de sua interação com o molibdênio. Estudos revelaram que o aumento da resistência dos aços maraging 18 %m Ni (18Ni) resulta da presença combinada de precipitados do tipo hexagonal  $Ni_3Ti$  e ortorrômbico  $Ni_3Mo$ , sendo estas fases metaestáveis, e  $Fe_2Mo$  ou  $Fe_7Mo_6$ , as fases mais estáveis, as quais formam em maiores tempos de tratamento térmico, e que resultam em uma alta densidade de discordâncias. (GUO *et al.*, 2004; PINKAS *et al.*, 2015).

Embora muito trabalho tenha sido focado no que ocorre nas reações de endurecimento durante o envelhecimento, a exata natureza do processo de precipitação é ainda desconhecida. Isso é devido à alta densidade de precipitados extremamente finos embutidos na matriz martensítica (da ordem de 10 nm em tamanho e  $10^{23}$  precipitados  $m^{-3}$  em densidade). Geralmente é aceito que as fases do tipo  $Ni_3X$  ( $X=Ti, Mo, V, W$ ) formam mais rapidamente, enquanto as fases do tipo  $FeY$  ( $Y=Mo, W$ ), as quais são mais estáveis, formam em longos tempos de envelhecimento. No entanto, resultados diferentes têm sido relatados mesmo para o mesmo material e depois do mesmo tratamento térmico. A similaridade dos padrões de difração dos diferentes precipitados torna sua identificação muito difícil utilizando técnicas de microscopia eletrônica (SHA *et al.*, 1993a).

Vasudevan e colaboradores (1990) estudaram a cristalografia, estrutura e composição dos precipitados maraging em dois aços comerciais C-250 e T-250, utilizando microscopia eletrônica analítica e padrões de difração eletrônico simulado em computador. As cinéticas de precipitação foram estudadas por resistividade elétrica por medidas de dureza. Os resultados mostraram que a precipitação ocorre nas discordâncias e que o crescimento procede por um mecanismo no qual as discordâncias servem como coletores para os solutos da matriz. A resistência do aço T-250, sem cobalto e com uma maior quantidade de titânio, ocorre por uma distribuição refinada de precipitados de  $Ni_3Ti$ . Alta resistência é mantida em maiores tempos de envelhecimento devido ao efeito da resistência ao crescimento dos grãos e a pequena fração de austenita revertida. No caso do aço C-250, com menor quantidade de titânio e contendo cobalto, estes autores relataram a presença combinada de precipitados de forma agulhada, representado pelos precipitados  $Ni_3Ti$  formados inicialmente, e de forma esferoidal representando pelo precipitado  $Fe_2Mo$ , o qual aparece em envelhecimentos mais prolongados (CASTRO GUIZA e OLIVEIRA., 2016).

A formação da fase  $Ni_3Ti$  nos primeiros estágios do envelhecimento foi sugerida por 20 anos, mas nenhuma observação direta foi realizada. Tewari e colaboradores (2000) relataram que a formação de  $Ni_3Ti$  acontece por um mecanismo de nucleação e crescimento. O estudo feito por Sha e colaboradores (1993a) mostrou que o titânio é muito mais fortemente distribuído do que o molibdênio nos primeiros estágios do envelhecimento, quando tanto titânio como molibdênio, estão presentes no material. A existência da fase  $Ni_3Ti$  metaestável pode ser explicada pela sua baixa incoerência de rede com a matriz e, portanto, possuindo uma barreira para nucleação mais baixa do que as fases ricas em Mo mais estáveis. Estudos sugerem que  $Ni_3Ti$  e  $Ni_3Mo$  formam nos estágios iniciais do envelhecimento, sendo ricos em molibdênio nos aços de grau 300 (SHA *et al.*, 1993a). Observações sugerem que existe um enriquecimento de Mo nessas partículas. Foi observado que precipitados ricos em Mo estavam situados ou na matriz adjacente aos precipitados ricos em Ni ou nos contornos das lâminas de martensita (STILLER *et al.*, 1998). A partição de Mo em partículas ricas em Ni resulta em uma diminuição da supersaturação de molibdênio na matriz.

Embora o molibdênio segregue nas partículas ricas em titânio, existe ainda quantidade suficiente de molibdênio na martensita para subsequente formação de fases Fe-Mo. Quando o envelhecimento procede para maiores tempos, por exemplo cerca de 100 horas, uma fase  $\mu$ - $Fe_7Mo_6$  começa a precipitar, resultando na queda da quantidade de Mo no precipitado do tipo  $Ni_3Ti$  (TEWARI *et al.*, 2000).

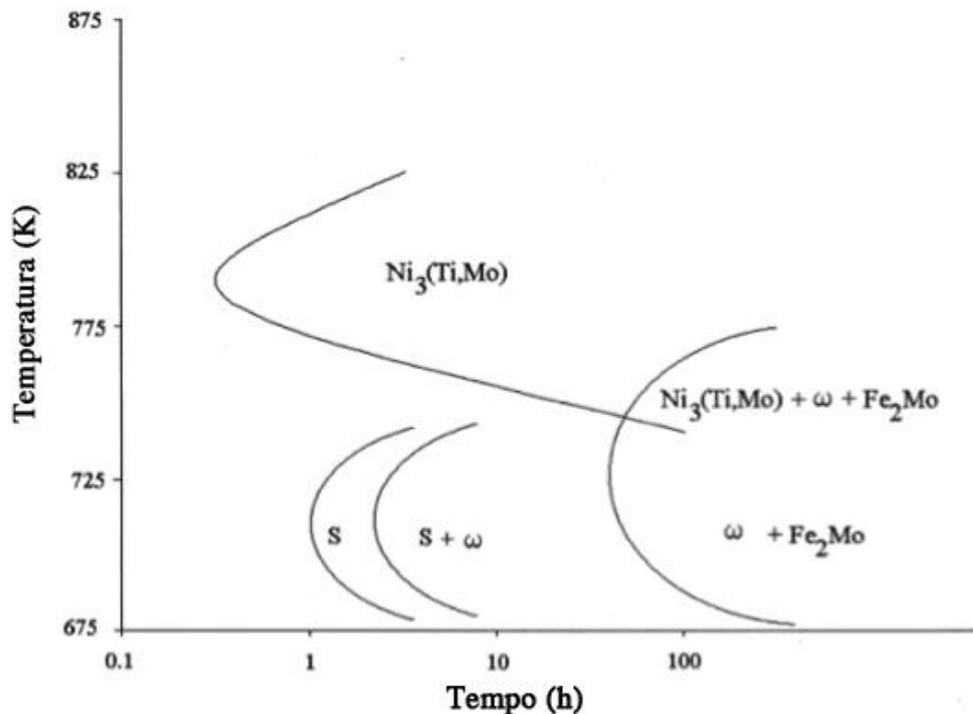
Existe uma diferença entre os resultados de estudos dos aços comerciais C-300 e T-300 na identificação na fase Fe-Mo. A composição medida pela técnica de *atom-probe field-ion microscopy* (APFIM) corresponde a fase  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>, enquanto outros pesquisadores, na maior parte utilizando difração de área selecionada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X de partículas extraídas, identificaram a fase como Fe<sub>2</sub>Mo (VISWANATHAN *et al.*, 1993; VASUDEVAN *et al.*, 1990). As técnicas utilizadas por Sha *et al* (1993a) obtiveram resultados mais coerentes quando comparados com os resultados obtidos utilizando microscopia eletrônica de transmissão. Mesmo assim, é possível que aços apresentando diferentes composições e/ou diferentes tratamentos térmicos formem o precipitado Fe<sub>2</sub>Mo (MAHMOUDIA *et al.*, 2011).

Uma fase  $\omega$  é apenas observada em aços sem titânio (TEWARI *et al.*, 2000) nas ligas Fe-Ni-Co-Mo, sendo as partículas  $\omega$  esferoidais, indicando uma pequena deformação entre os precipitados e a matriz. Foi relatado por Servant e Bouzid (1988) que a fase  $\omega$  sempre forma antes que a fase relativamente estável Ni<sub>3</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>Ti e a fase de equilíbrio Fe-Mo comecem a nuclear (SERVANT *et al.*, 1980). Lecomte e colaboradores (1985) mostraram que a formação da fase  $\omega$  é precedida pela formação de uma fase do tipo S, devido a uma contínua mudança química da fase hexagonal A<sub>3</sub>B (fase S)

A precipitação de uma fase Ti<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub> (fase G) desempenha um importante papel no processo de endurecimento por precipitação de aços de alto silício contendo cromo. Existem pequenas quantidades de outros elementos na fase Ti<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub> (~2%Fe, 1%Al, 1%Cr e 1%C), quando comparada com as grandes quantidades de Fe nos precipitados Ni<sub>3</sub>Ti e Ni nos precipitados Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> (LEITNER *et al.*, 2011).

O surgimento de precipitados leva à existência de diferentes curvas de Temperatura-Tempo-Transformação (TTT) para a precipitação de várias fases em aços maraging, como mostrado na Figura 4. Pode-se observar que a fase hexagonal S é metastável, e em seguida transforma-se em envelhecimentos maiores na fase ordenada  $\omega$ .

Figura 4- Representação esquemática de curvas TTT correspondendo ao começo da transformação de várias fases.



Fonte: TEWARI *et al.*, 2000.

Em temperaturas maiores de cerca de 500 °C e maiores tempos de envelhecimento, a reversão da austenita foi observada junto com a formação das fases Ni<sub>3</sub>(Ti, Mo) e Fe<sub>2</sub>Mo.

#### 4. REVERSÃO DA AUSTENITA

Como indicado pelos diagramas nas Figuras 1 e 2, a matriz martensítica Fe-Ni é metaestável e depois da manutenção de tempos prolongados a elevadas temperaturas, ela irá eventualmente se decompor por uma reação controlada por difusão a ferrita e austenita. Dependendo da temperatura e da composição, a austenita formada pode estar tão enriquecida em níquel que, sob subsequente resfriamento, a temperatura Ms estará abaixo da temperatura ambiente, e conseqüentemente a austenita permanecerá na microestrutura (FLOREEN, 1968). Esta austenita é chamada de austenita retida.

Adicionalmente, a nucleação da austenita por longos tempos de envelhecimento pode resultar na dissolução do precipitado Ni<sub>3</sub>Ti e a formação do precipitado Fe-Mo. Isso causa o enriquecimento de níquel na matriz, estabilizando a austenita e decrescendo a temperatura Ms, ou seja, revertendo a martensita para a austenita (austenita revertida). Em

tratamentos de envelhecimento acima de 500 °C, promove-se a formação de austenita por uma reação controlada por difusão. A quantidade de austenita formada na temperatura de envelhecimento é totalmente ou parcialmente retida a temperatura ambiente. Foi observado que a austenita revertida enriquecida em níquel, será totalmente ou parcialmente transformada sob resfriamento a temperatura ambiente se sua quantidade de níquel estiver abaixo de 30 %, o que corresponde a uma temperatura  $M_s$  próxima a ambiente (PARDAL *et al.*, 2006). Envelhecimentos entre 500 e 700 °C promovem a formação da austenita pela reação  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ , onde  $\alpha_1$  é a martensita,  $\alpha_2$  é a fase martensítica CCC empobrecida em níquel e  $\gamma$  é a austenita enriquecida em níquel (TAVARES *et al.*, 2007). De acordo com Li e Yin (1995a), a formação da austenita ocorre ao mesmo tempo e como consequência da dissolução parcial de  $Ni_3Ti$  e a precipitação de  $Fe_2Mo$ . Em um aço maraging 18 %Ni, a austenitização na faixa de temperatura de 550-800 °C produz diferentes quantidades de austenita retida. A quantidade de austenita aumenta acima de 550 °C e alcança um valor máximo de 45 % na temperatura de 650 °C, para em seguida decrescer e desaparecer em aproximadamente 750 °C. A temperatura na qual uma quantidade máxima de austenita é retida é dependente da composição química da liga (FAROOQ *et al.*, 1987).

Dois tipos de morfologias de austenita revertidas foram relatados na literatura, a primeira é uma austenita *inter-lath* a qual é nucleada nos contornos da martensita em lâminas (*lath*). O outro tipo é uma austenita revertida *intra-lath*, a qual cresce dentro das lâminas de martensita na forma de maclas. Foi sugerido que os precipitados  $Ni_3Ti$ , os quais crescem principalmente dentro da matriz martensítica, servem como sítios de nucleação para formação de austenita revertida *intra-lath*. Taxa de aquecimento desempenha um significativo papel no mecanismo de reversão da austenita. Um tratamento térmico na matriz martensítica com uma taxa de aquecimento de 250 °C/min da temperatura ambiente para o campo de fase austenítico e o resfriamento novamente para a temperatura ambiente resultou na formação de austenita revertida possuindo os dois tipos de morfologias (FAROOQ *et al.*, 1998).

É interessante notar que tanto um mecanismo de difusão como o de cisalhamento pode ocorrer simultaneamente durante a transformação. Estudos realizados por Kapoor e colaboradores (2003) mostraram que esses mecanismos dependem das taxas de aquecimento, e por isso, técnicas dilatométricas têm sido usadas para a investigação de transformações de fases de vários tipos. Durante o ciclo térmico de aquecimento-resfriamento, a contração da martensita pode ser observada por meio da utilização de típicas curvas dilatométricas (DE CARVALHO *et al.*, 2013).

Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) são muito úteis para visualizar a morfologia e a distribuição da austenita reversa, no entanto, a quantificação usando estas técnicas é muito difícil, já que a austenita revertida dos aços maraging apresenta precipitados muito finos e não é uniformemente distribuído.

Análises de *energy-dispersive x-ray spectroscopy* (EDS) e *atom-probe field-ion microscopy* (APFM) realizadas, revelaram que as composições químicas da austenita e da martensita podem ser bastante diferentes dependendo das condições de envelhecimento (SHA *et al.*, 1993a).

A Espectroscopia Mossbauer é um método que pode ser aplicado para o estudo da distribuição dos átomos que ocorre durante o envelhecimento, no entanto é usualmente aplicado em corpos de prova extremamente finos, restringindo sua aplicabilidade (LI e YIN, 1995b).

Uma determinação precisa da percentagem volumétrica da austenita nos aços maraging é de grande importância, já que propriedades mecânicas e magnéticas são influenciadas por esse parâmetro estrutural. Pardal e colaboradores (2006) realizaram um estudo de difração de raios-x de um aço maraging grau 300 para um intervalo de temperatura de 440 a 650 °C. Nesse trabalho a austenita torna-se estável com prolongados envelhecimentos a 650 °C por 3 horas. Na temperatura de 650 °C o aumento do tempo de envelhecimento não reduz a instabilidade da fase austenítica. A percentagem volumétrica da austenita na temperatura de 650 °C alcança um máximo em 1 hora de tratamento e então decresce com o aumento do tempo de envelhecimento.

A partir de medidas das propriedades magnéticas dos aços maraging grau 300 como função da temperatura de envelhecimento, observou-se que o aumento da quantidade de austenita acima de 560 °C, promove um decréscimo na intensidade de magnetização e na dureza. A condição de envelhecimento de 560 °C por 1 hora apresentou uma condição otimizada de propriedades mecânicas e propriedades magnéticas no aço maraging grau 300 (TAVARES *et al.*, 2003).

## **5. CORROSÃO**

### **5.1 Corrosão de aços maraging**

De acordo com a literatura disponível, a exposição atmosférica dos aços maraging 18Ni leva a uma corrosão do tipo generalizada. A profundidade de pites que podem ser

encontrados é mais superficial do que em aços de alta resistência. (POORNIMA *et al.*,2010). Bellager e Rameau (1996) estudaram o efeito de uma solução em pH ligeiramente ácido, com ou sem cloreto em água radioativa, na corrosão do aço maraging e relataram que o comportamento de corrosão desse aço no potencial de corrosão depende do pH, e que intermediários da reação anódica formados na superfície do aço maraging favorecem a passividade. O efeito de íons carbonato em um meio ligeiramente alcalino na corrosão do aço maraging foi estudado por Bellanger (1994). Nesse estudo, foi observado que o potencial de corrosão do aço maraging não depende da concentração de carbonato em um pH alcalino. Observou-se ainda que em potenciais transpassivos, o comportamento do aço maraging é diferente em altas e baixas velocidades de varredura. No estudo do material soldado, o estudo eletroquímico do aço maraging 18 %Ni grau 250 em meio de ácido sulfúrico mostrou que a velocidade de corrosão é influenciada pela concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o aumento da temperatura, revelando que o aço na condição solubilizada tem sua resistência a corrosão elevada com o aumento dos parâmetros investigados (KUMAR *et al.*, 2013).

Foram realizados experimentos de aço maraging grau 250 envelhecidos e soldados em meio de HCl e em meio H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A velocidade de corrosão do aço maraging nesses dois meios é bastante elevada e aumenta com a concentração e a temperatura da solução de HCl (SANATKUMAR *et al.*,2011; POORNIMA *et al.*,2010). Foi relatado que amostras envelhecidas de aço maraging foram mais susceptíveis a corrosão do que as amostras solubilizadas em meio salino (EL-MAHDY *et al.*, 2013).

Poornima e colaboradores (2011) investigaram o inibidor de corrosão 3,4-dimetoxibenzaleídotiosemicarbazona em aço maraging grau 250 em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>, relatando que a eficiência da inibição aumentou com o aumento da concentração do inibidor e diminuiu com o aumento da temperatura.

Por último, os íons Ce<sup>3+</sup> e algumas moléculas orgânicas foram investigados como inibidores de corrosão para aços maraging em solução ácida, uma vez que estas ligas podem ser submetidos a um processo de limpeza industrial usando uma solução de decapagem ácida (SANATKUMAR *et al.*, 2012; SHERIF *et al.*, 2013; SHERIF *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2015; ROSALBINO *et al.*,2015).

Na literatura parece não haver nenhum estudo disponível que revela o comportamento de resistência à corrosão do aço maraging grau 300, sob condições envelhecidas em meio salino contendo CO<sub>2</sub> e em um meio salino contendo CO<sub>2</sub> com a adição

de H<sub>2</sub>S. Dessa forma, nesse trabalho foi avaliado o comportamento da resistência à corrosão do aço maraging grau 300 nos meios citados.

## 5.2 Corrosão por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

O dióxido de carbono dissolvido em água ou em soluções aquosas tem sido conhecido por causar danos em uma variedade de equipamentos fabricados em aço nas indústrias de produção de petróleo e gás. Na indústria do petróleo, a corrosão por CO<sub>2</sub> (corrosão doce) resulta na saturação da água com CO<sub>2</sub> contendo cloreto, associado com a produção de petróleo/gás. Nas duas últimas décadas, esse tipo de corrosão tem sido de grande preocupação, devido ao uso de técnicas de melhoramento na recuperação de petróleo, baseado em reservatórios de injeção de CO<sub>2</sub> e produção de gás de poços profundos (EZUBER, 2009).

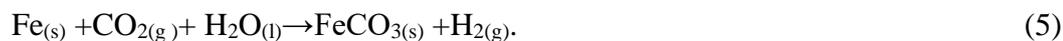
Outra preocupação com corrosão por CO<sub>2</sub> na indústria de petróleo e gás, é que esse tipo de corrosão causa a falha de equipamentos, especialmente em dutos e tubos de transmissão, afetando assim a produção industrial (OBUKA *et al.*, 2012). Suas reações químicas incluem a dissolução do CO<sub>2</sub> e a hidratação para a forma de ácido carbônico, como mostrado nas reações:



O ácido carbônico então se dissocia em bicarbonato e carbonato em duas etapas, como em (3) e (4):



A ação corrosiva do CO<sub>2</sub> no ferro é uma reação eletroquímica dada representada em (5):



Consequentemente, a corrosão por CO<sub>2</sub> leva a formação do produto FeCO<sub>3</sub>, o qual quando precipitado poderá formar uma camada protetora ou não protetora, dependendo das condições

do meio, pH, temperatura, etc (HUNNIK *et al.*, 1996). Em geral, o CO<sub>2</sub> aumenta a velocidade de corrosão uniforme com o aumento da sua pressão parcial. O aumento do pH usualmente leva a um considerável decréscimo na taxa de corrosão e uma maior concentração de oxigênio contribui para um aumento na velocidade da reação catódica (redução do oxigênio), aumentando a corrosão. É reconhecido que a temperatura fortemente influencia as condições necessárias para formar camadas de carbonato de ferro protetor. Em baixas temperaturas (< 60 °C) a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> é alta e a velocidade de precipitação é baixa e os filmes protetores não formarão, ao menos que o valor do pH seja aumentado (LI *et al.*, 2008).

### 5.3 Corrosão por gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S)

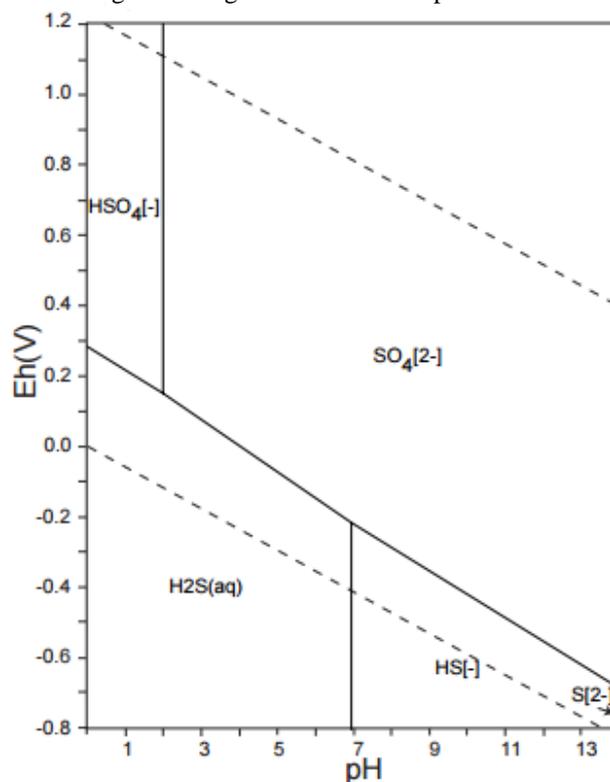
O H<sub>2</sub>S, um componente extremamente tóxico, resulta em um ácido fraco quando dissolvido em água. Ele afeta aços de baixa liga de uma maneira similar à do CO<sub>2</sub>, com todos os parâmetros descritos anteriormente para a corrosão do CO<sub>2</sub>, afetando da mesma forma os seus mecanismos. Espécies de sulfeto dissolvidas são comuns durante a produção e o transporte de hidrocarbonetos na indústria do petróleo, e como uma consequência, gasodutos de aço sofrem corrosão e filmes de sulfeto são formados. O filme de sulfeto pode tanto inibir ou acelerar o processo corrosivo, dependendo das condições experimentais durante o transporte do petróleo (AZEVEDO, 2007; YIN *et al.*, 2008).

O tipo de dano causado pelo H<sub>2</sub>S aparece na forma de corrosão localizada ou corrosão uniforme, dependendo do tipo e da natureza do produto de corrosão formado. A corrosão por H<sub>2</sub>S tem sido considerada fortemente dependente da concentração de íons cloreto, embora a presença de outros agentes corrosivos na sua velocidade de degradação é desconhecida (KERMANI *et al.*, 2006). A reação de corrosão frequentemente leva a formação de películas de sulfeto de ferro (FeS), a qual sobre certas condições são altamente protetoras. No entanto sua quebra (sob condições de fluxo turbulento) pode levar a uma severa corrosão localizada de maneira similar a quebra de FeCO<sub>3</sub> no caso da corrosão por CO<sub>2</sub> (KERMANI e MORSHED, 2003).

A natureza físico-química e a espessura dos filmes de sulfeto são também dependentes do potencial, e tem, portanto, sido exaustivamente estudadas usando técnicas eletroquímicas (MA *et al.*, 1998; MA *et al.*, 2000; TANG *et al.*, 2010). Diferentes espécies de sulfeto em solução existem como função do pH. Em conformidade com o diagrama de equilíbrio de pH-sulfeto mostrado na Figura 5, em que no pH >7,0, a espécie principal em

solução é  $\text{HS}^-$ , cuja condição leva a um filme espesso de sulfeto. Se o pH é menor do que 7,0, as espécies principais são o ácido sulfídrico aquoso ( $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ ).

Figura 5 Diagrama de Pourbaix pH-Sulfeto.

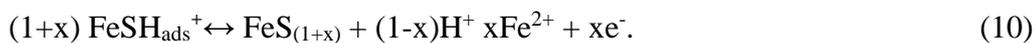


Fonte: POURBAIX, 1974

Ma *et al.*, propuseram que o processo corrosivo ocorre como segue nas reações:



De acordo com Shoosmith e colaboradores (1980) as espécies  $\text{FeSH}^+$  são incorporadas em um filme de sulfeto com camadas de  $\text{FeS}_{(1-x)}$  ou  $\text{FeS}_{(1+x)}$ , se o pH da solução estiver entre 3,0 e 5,5 levando a um fino filme sobre a superfície, conforme as reações:



Em valores de pH abaixo de 2,0, a espécie descrita na Eq (8) é hidrolisada para produzir  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvido, na reação (11) (MA *et al.*, 2000; ZIMER *et al.*,2011):



A espécie  $\text{FeS}_{(1-x)}$  em baixas concentrações, por exemplo  $\leq 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ , inicialmente pode acelerar a corrosão ao invés de inibi-la. No entanto, para maiores tempos de exposição,  $\text{FeS}_{(1-x)}$  é convertida em  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}_{(1+x)}$ , ou  $\text{FeS}$ , os quais podem inibir o processo corrosivo.

A corrosão em tubos de petróleo manifesta-se em várias formas, entre as quais a corrosão denominada doce por  $\text{CO}_2$  e a corrosão ácida por  $\text{H}_2\text{S}$  nos fluidos produzidos nessas estruturas, representa um problema para indústria de petróleo e gás desde 1940 (YIN *et al.*, 2009). Uma preocupação na produção e no transporte de petróleo e gás é a corrosão causada pelos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . O aço carbono sendo mais barato, é a opção mais utilizada. Resultados mostraram que  $\text{H}_2\text{S}$  exibia uma aceleração na dissolução anódica e na evolução de hidrogênio, mas apenas sob certas condições especiais, tais como baixa concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\leq 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ ), pH entre 3,0 e 5,0, e maiores tempos de imersão ( $\geq 2 \text{ h}$ ), o efeito do  $\text{H}_2\text{S}$  não causa uma aceleração, mas uma forte taxa de inibição na corrosão (CHOIA *et al.*,2011; ZHENG *et al.*,2014; VIDEM e KVAREKVAL., 1995). Além disso, foi mostrado que quando o aço carbono foi submetido por um longo tempo de imersão em soluções contendo  $\text{CO}_2$  e uma baixa concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , ocorreu um efeito de inibição em vez da aceleração da corrosão (YU *et al.*, 2015; ABELEV *et al.*,2009). A ocorrência do efeito de inibição foi relacionada a formação de um filme protetor de sulfeto de ferro ( $\text{FeS}$ ) nos grãos da superfície do eletrodo de trabalho. Outros estudos de autores mostraram que a camada de  $\text{FeS}$  forma no aço, depois de um longo tempo de imersão. O filme protetor foi alegado ser composto de diferentes grãos de sulfeto de ferro, tais como pyrite ( $\text{FeS}_2$ , cubica), troilite ( $\text{FeS}$ ), pyrrhotite ( $\text{FeS}_{1-x}$ ) and mackinawita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) (BROWN *et al.*, 2005, SUN *et al.*, 2008), cujas propriedades protetoras dependem da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , o pH da solução e o tempo de imersão do eletrodo em solução (SUN *et al.*, 2008; EDWARD *et al.*, 1965; VEDAGE *et al.*, 1993; HONGWEI *et al.*, 2016). Dependendo do pH do eletrólito, o sulfeto pode estar presente em três diferentes formas:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ , and  $\text{S}^{2-}$ . O pH de uma solução salina saturada com pH aproximadamente 4,0 na temperatura ambiente apresenta as espécies dominantes como o  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  ( $> 99,9 \%$ ) na solução. (ZIMER *et al.*,2011). Foi relatado também que baixos

níveis de H<sub>2</sub>S, aumentam a velocidade de corrosão em uma solução contendo CO<sub>2</sub> por agir como um promotor da dissolução anódica (ZHENG *et al.*, 2015). Em outros trabalhos na literatura, o mecanismo de inibição da corrosão do ferro em solução salina contendo H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> em pH 5,0, na temperatura ambiente e contendo 5 ppm de H<sub>2</sub>S, foi atribuído a adsorção do enxofre no óxido de ferro nativo presente, no qual as principais espécies responsáveis para a inibição incluem o Fe<sup>2+</sup> ligado a O e S na superfície (ABELEV *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2008).

Estudos realizados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, revelaram que o aumento na resistência a polarização (R<sub>P</sub>) indicou o decréscimo da taxa de corrosão com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>S em um certo nível em um meio contendo CO<sub>2</sub> (LIN *et al.*, 2005; YIN *et al.*, 2008; REN *et al.*, 2005). Utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), pôde observar a formação de duas camadas, em um aço de baixa liga sujeito depois de 24h de imersão em um meio de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, o que explicaria dois processos observados nos gráficos de Bode (YU *et al.*, 2015).

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Materiais

O aço maraging de grau 300 e o aço carbono 1020 foram utilizados nos ensaios eletroquímicos e nas caracterizações, cujas composições estão indicadas na Tabelas 2 e 3. Os dados foram obtidos por análise química realizada em um espectrômetro de emissão ótica (PDA-7000 da SHIMADZU).

Tabela 2- Composição química do aço maraging grau 300.

Elemento	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al
<b>m%</b>	Balanço	18,7	9,62	4,84	0,87	0,39

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 3- Composição química do aço carbono 1020.

Elemento	Fe	C	Si	Mn	Mo	Cr	Ni	Al	S	P
<b>m%</b>	Balanço	0,190	0,200	0,640	0,150	0,025	0,022	0,013	0,012	0,015

Fonte: Próprio Autor.

## 6.2 Tratamentos Térmicos

As amostras de aço maraging grau 300 18 %Ni e de aço carbono 1020, foram cortadas com dimensões de 10 mm x 10 mm x 8 mm e solubilizadas na temperatura de 840 °C por 1h, seguido por um rápido resfriamento em água. As amostras envelhecidas foram obtidas depois do tratamento de solubilização, por um tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, seguido pelo resfriamento em água. Todas as amostras de aço maraging foram introduzidas em um forno mufla pré-aquecido da marca EDG Equipamentos®, modelo 3200 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LPC do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

## 6.3 Caracterização do material

### 6.3.1 Difração de raios X(DRX)

Os DRX foram obtidos usando um difratômetro modelo *Panalytical X-Pert PRO MPD* em modo contínuo de varredura, com passo angular de 0,01 °, tempo de contagem de 3 segundos e com um intervalo angular de 10 °-120 °. Uma radiação de  $\text{CoK}\alpha$  (1.7890 Å) foi usada com parâmetros de potencia e corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente, utilizando um monocromador híbrido. As fases formadas durante os tratamentos térmicos foram identificadas utilizando o *software X-pert HighScore Plus* versão 3.0.5 e os dados cristalográficos para todas as fases foram obtidos usando a *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O método de refinamento Rietveld foi empregado utilizando o código *General Structure Analysis System* (GSAS) por meio da interface gráfica *EXPGUI*. As medidas de raios X foram realizadas no Laboratório de Raios X no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

### 6.3.2 Caracterização microestrutural

As amostras destinadas aos exames metalográficos foram submetidas ao lixamento mecânico com papel de carbetto de silício com granulações de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 µm, seguido de polimento em pasta de diamante com granulometrias de 6, 3 e 1µm. A revelação metalográfica para o aço maraging grau 300, tratado termicamente na

temperatura de 840 °C por 1 hora e envelhecido nas temperaturas de 480 e 650 °C por 3 horas, foi realizada utilizando dois ataques químicos diferentes. Primeiramente, a amostra foi polida em sílica coloidal OP da marca Struers com tamanho de partícula de 0,05 µm, juntamente com o reagente de persulfato de amônia ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) para revelar a microestrutura. Em seguida, utilizou-se a solução nital de 2 % para revelação do contorno de grão da austenita prévia (SINHA *et al.*, 1991). A revelação metalográfica para o aço carbono 1020 sem tratamento térmico foi realizada utilizando o reagente Nital 1 %.

Os mapas de *Electron backscatter diffraction* (EBSD) para o aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas foram obtidos em um sistema *Oxford Channel 5-EBSD* anexado ao um microscópio eletrônico de varredura (MEV) *Phillips XL30* com EDS. Ambas as caracterizações foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais (LACAM) no departamento de engenharia e ciência de materiais, e na central analítica no departamento de física da Universidade Federal do Ceará.

### 6.3.3 Caracterização dos produtos de corrosão

Os produtos de corrosão depositados nas superfícies dos aço maraging após ensaios de corrosão foram identificados pela técnica de *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), a qual utilizou uma radiação AlK $\alpha$  não-monocromática em 1486.6 eV e 152W. Os espectros em alta resolução de Fe 2p, Ni 2p, Mo 3d, O 1s, C 1s, Ti 2p e S 2p foram registrados. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C 1s em 284,8 eV, associado à uma normal contaminação de hidrocarbonetos na superfície. Os espectros de XPS foram obtidos apenas para os produtos de corrosão obtidos nas amostras de aço maraging grau 300 tanto na condição solubilizada como nas envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de serem submetidas pela técnica de polarização potenciodinâmica linear. As análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Análises de Superfícies- LAS do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

A evolução da morfologia dos produtos de corrosão produzidos na superfície pela técnica de polarização potenciodinâmica linear e durante ensaios de imersão para os aços maraging, foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela técnica de microanálise de *energy dispersive spectrometer* (EDS).

## 6.4 Ensaios de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados a temperatura ambiente (cerca de 25°C) em um meio aquoso de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>, saturado apenas com gás CO<sub>2</sub> por 15 minutos e outro meio com a solução aquosa de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com gás CO<sub>2</sub> nos mesmo período de tempo do meio anterior. Foram realizadas técnicas de monitoramento de potencial de circuito aberto (E<sub>OCP</sub>), Polarização Potenciodinâmica Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

As curvas de polarização foram registradas com uma taxa de varredura constante de 1 mV s<sup>-1</sup> a partir do E<sub>OCP</sub> em direção a potenciais mais positivos.

Os diagramas de EIE foram obtidos em estado estacionário, com uma perturbação senoidal de potencial alternado de 10 mV, nas frequências de 20 kHz até 6 mHz com 10 pontos por década.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional coberta com Teflon com dois orifícios para permitir o borbulhamento dos gases, um para o nitrogênio (alta pureza > 99,998 %) e o outro para o dióxido de carbono (pureza >99,8%). Os eletrodos de trabalho de aço maraging grau 300 solubilizado e envelhecido foram embutidos com resina epóxi com uma área de aproximadamente 0,1 cm<sup>2</sup> de área exposta e um contra-eletrodo de platina de 2 cm<sup>2</sup> de área. O eletrodo de referência foi o de prata-cloreto de prata Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>/Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> (saturado com KCl).

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados com um potenciostato da marca Metrohm AUTOLAB PGSTAT 302N, conectado a um computador e controlado pelo *software* NOVA 1.11, o qual foi usado para a aquisição e tratamento dos dados eletroquímicos.

### 6.4.1 Preparação dos meios corrosivos

#### 6.4.1.1 Meio de CO<sub>2</sub>

Os tempos necessários para o procedimento de desaeração e de saturação com CO<sub>2</sub> foram obtidos a partir de medidas de pH preliminares utilizando um volume de 70 mL de uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>. Antes de cada estudo eletroquímico, a solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> foi desaerada com gás nitrogênio N<sub>2</sub> (alta pureza > 99,998 %) por 1 hora. Em seguida,

diminuiu-se a vazão desse gás e elevou-se o capilar para que ficasse sobre a solução, mas ainda dentro da célula. Isso era feito para evitar a contaminação por O<sub>2</sub> do ar. O borbulhamento de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> (pureza > 99,8 %) foi realizado por cerca de 15 minutos até a estabilização do pH em torno de 4,2 (± 0,1), garantindo a saturação da solução. Então, a vazão do CO<sub>2</sub> foi diminuída com o capilar ainda dentro da solução para que a condição de saturação fosse mantida.

#### 6.4.1.2 Meio de CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S

Uma solução tampão acetato (pH 4,2) foi utilizada, e a presença de cloreto (Cl<sup>-</sup>) foi investigada com uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>. Antes do experimento a solução foi desaerada com gás N<sub>2</sub> (alta pureza > 99,998 %) por 1 hora. Em seguida, diminuiu-se a vazão desse gás e elevou-se o capilar para que ficasse sobre a solução, mantendo a atmosfera inerte. Em seguida realizou-se o borbulhamento de CO<sub>2</sub> (pureza > 99,8 %) pelo mesmo tempo do item anterior, que garantiu a estabilização do pH de 4,2 ± 0,1 para garantir a saturação. Ainda com a vazão do CO<sub>2</sub> e em atmosfera de nitrogênio, uma massa de 0,01681g de Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (marca Vetec) foi dissolvida sob agitação, preparando-se uma solução com espécies de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) com uma concentração de 1 mmol L<sup>-1</sup> (34,1 ppm).

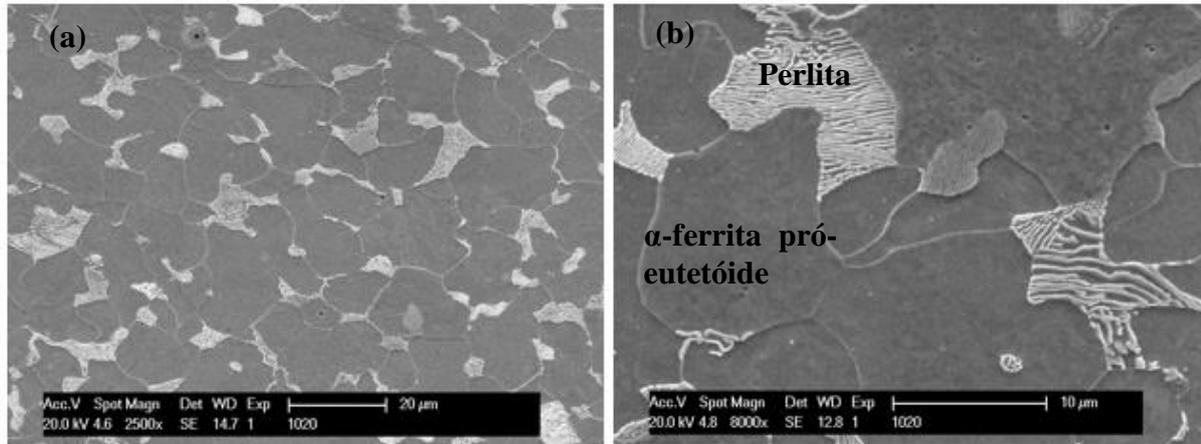
## 7. RESULTADOS

### 7.1 Caracterização microestrutural

#### 7.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 6 é exibido as micrografias obtidas por MEV da microestrutura do aço carbono 1020. Na Figura 6a nota-se que a microestrutura do aço carbono 1020 é composta por duas fases. Na Figura 6b essas duas fases podem ser melhor visualizadas, como sendo a perlita, na qual contém as fases cementita (Fe<sub>3</sub>C) e  $\alpha$ -ferrita eutetóide, e a matriz contendo  $\alpha$ -ferrita pró-eutetóide (CALLISTER JR e RETHWISCH., 2010).

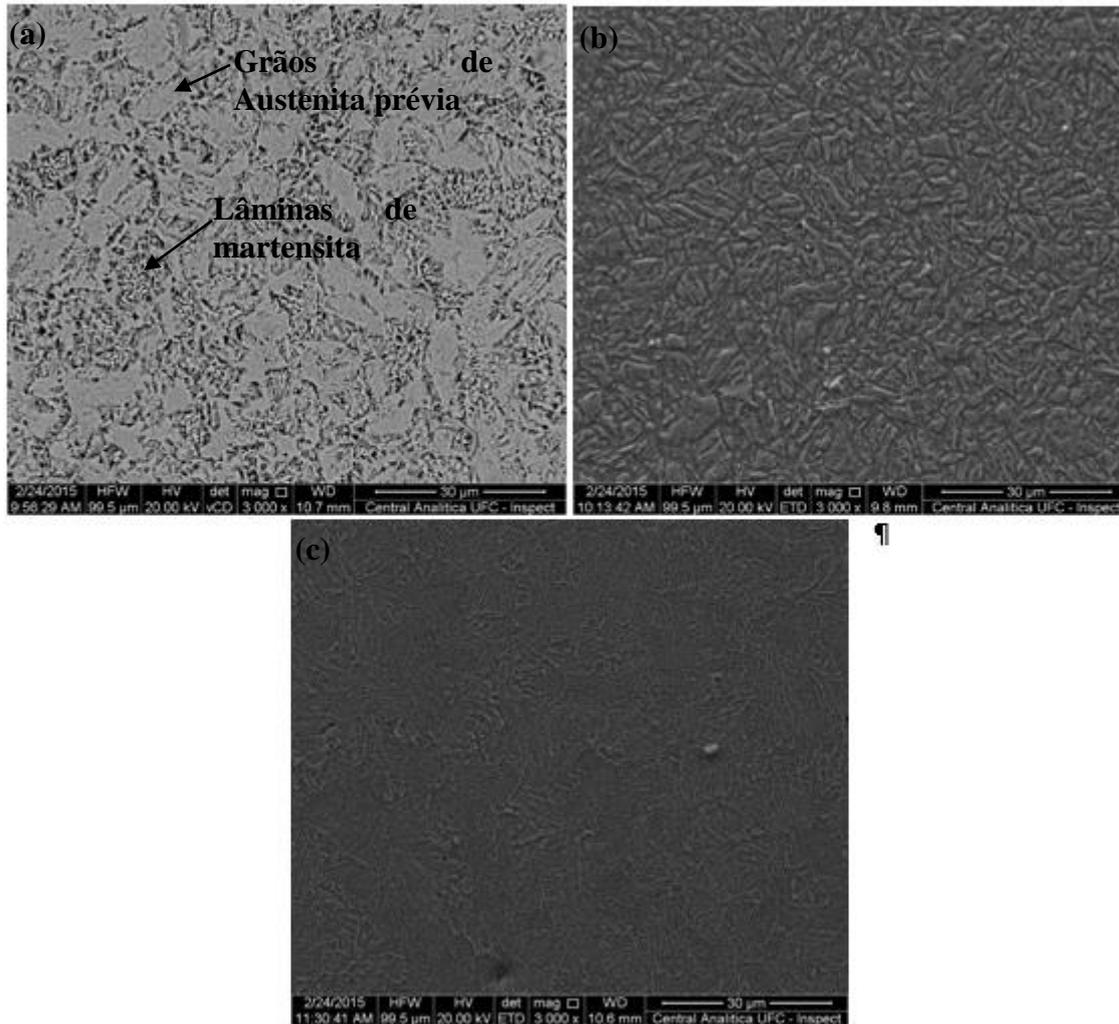
Figura 6 Micrografias obtidas do aço carbono 1020, mostrando as fases  $\alpha$ -ferrita e perlita.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 7 é mostrado as microestruturas do aço maraging grau 300 tratados termicamente na condição solubilizada (7a) e envelhecido nas temperaturas de 480 °C (7b) e 650 °C (7c) por 3 horas, onde pode-se observar os contornos de grão da austenita prévia e as lâminas de martensita. Devido à alta densidade dos precipitados extremamente finos embutidos na matriz martensítica da ordem de 10 nm, não é possível a visualização, por meio do microscópio eletrônico de varredura, dos precipitados característicos do aço maraging ou mesmo a formação da austenita revertida ambos formados com o tratamento térmico de envelhecimento.

Figura 7 Micrografias obtidas para o aço maraging grau 300 nas condições (a) solubilizada e envelhecida termicamente nas temperaturas de (b) 480 °C e (c) 650 °C por 3 horas.



Fonte: Próprio autor.

### 7.1.2 Difração de raios X(DRX)

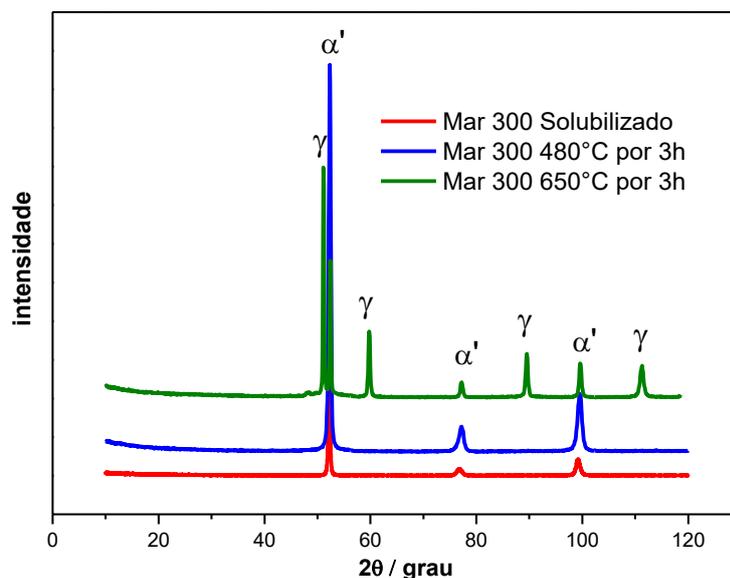
Como não foi possível a visualização de possíveis fases formadas nos aços maraging envelhecidos termicamente, foi necessário a utilização da técnica de DRX para comprovar a presença de austenita revertida, pois a resolução da técnica não é capaz de caracterizar os precipitados do tipo  $Ni_3Ti$  e  $Ni_3Mo$ .

Vários estudos têm sido realizados em relação ao comportamento de precipitação dos aços maraging, aplicando técnicas, incluindo métodos diretos como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) (TEWARI *et al.*, 2000). A razão dessa variedade de métodos é a dificuldade em fazer afirmações em relação à química e estrutura dos finos precipitados nanométricos e suas propriedades quantitativas. No entanto, podem ser assumidos precipitados no intervalo de temperaturas avaliado nesse trabalho, devido ao surgimento de

austenita, a partir de 650 °C por 3h, como mostrado nos difratogramas da Figura 8. São exibidos os difratogramas obtidos para o aço maraging solubilizado na temperatura de 840 °C por 1 hora e envelhecido nas temperaturas de 480 e 650 °C por 3 horas. Essa Figura mostra que a identificação de fase da amostra solubilizada apresentou três picos bem definidos observados em cerca de  $2\theta$  igual a 54, 77 e 99 °, os quais foram relacionados com a fase martensítica ( $\alpha'$ ) (ICSD n° 76747) da matriz. Além disso, tais picos de martensita também foram observados nos difratogramas das amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas.

Na amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas foi observado também a presença de outros quatro picos bem definidos em  $2\theta$ , em cerca de 50, 60, 91 e 112 °, sendo estes devido a precipitação da fase austenítica ( $\gamma$ ) (ICSD n° 185066), a qual pode ser explicado pela precipitação e o acúmulo do níquel, um elemento austenizante, na matriz martensítica a partir dos precipitados  $Ni_3Ti$  e  $Ni_3Mo$ , sendo estes formados inicialmente em tratamentos térmicos mantidos em temperaturas menores que 650 °C. (SHA *et al.*, 1992; SHA *et al.*,1993; TEWARI *et al.*, 2010). Esses resultados foram confirmados pelo método Rietveld, pois os padrões de difração teóricos ajustam-se perfeitamente ao padrão de DRX observado na Figura 8, usando apenas as fases descritas acima. Finalmente, esses resultados estão em concordância com outros trabalhos já relatados na literatura (FAROOQUE *et al.*, 1998; PARDAL *et al.*, 2006).

Figura 8 Difratogramas aço maraging grau 300 solubilizado e envelhecido nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas.

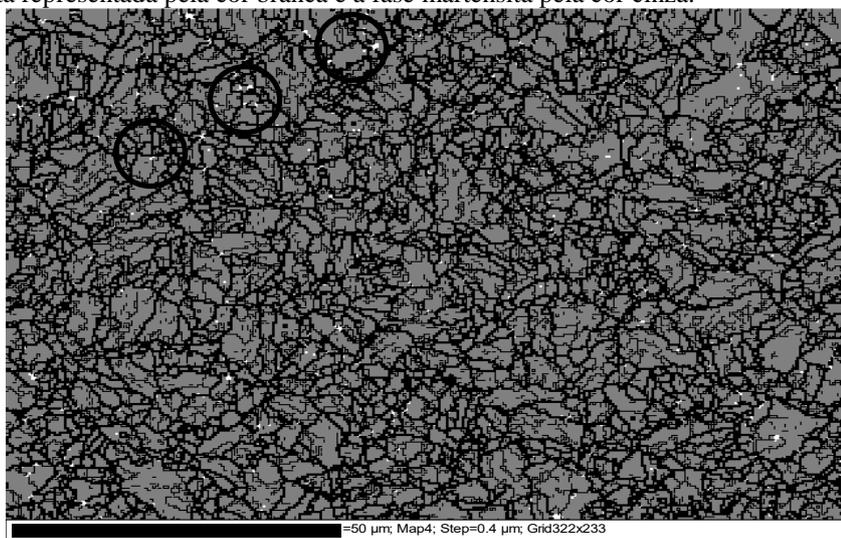


Fonte: Próprio Autor.

### 7.1.3 Electron backscatter diffraction (EBSD)

A técnica de EBSD também foi utilizada para caracterizar a presença de austenita no aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas. Pode-se observar a presença dessa fase na Figura 9, na qual é destacada as regiões brancas presentes nos contornos de grão da austenita prévia como sendo a austenita revertida formada pela dissolução dos precipitados previamente formados em temperaturas inferiores, e a parte cinza como a matriz martensítica. Isso pode supor a formação de fases do tipo Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo a partir de temperaturas de cerca de 480 °C por 3 horas. Em envelhecimentos maiores, mantidos em temperaturas de envelhecimento de a partir de 650 °C, apresenta as condições para que o níquel presente nas fases, dissolva e forme a fase austenita (uma fase rica em níquel) (TEWARI *et al.*, 2000; PINKAS *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016).

Figura 9- Mapa de EBSD obtido para o aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3h. A fase austenita esta representada pela cor branca e a fase martensita pela cor cinza.



Fonte: Próprio autor

## 7.2 Ensaio de corrosão em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> e em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

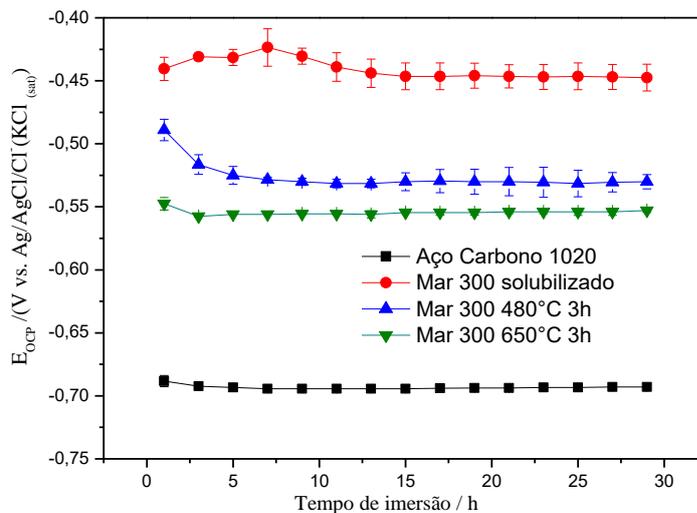
### 7.2.1 Comportamento do potencial de circuito aberto (E<sub>OCP</sub>) com o tempo em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>

As variações  $E_{OCP}$  com o tempo de imersão, para o aço maraging grau 300 18Ni solubilizado e para ambas as amostras envelhecidas tratadas termicamente a 480 °C e 650 °C por 3 horas, e para o aço carbono 1020, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>, são exibidas na Figura 10.

Pode ser notado que os valores de  $E_{OCP}$  são aproximadamente constantes para todas as amostras durante todo o teste de imersão, e que a amostra solubilizada apresenta valores de potencial mais nobres. Sotelo-Mazon *et al.*, 2016 apontaram que um aumento nos valores de  $E_{OCP}$  é associado a formação de filmes protetores na superfície metálica, e valores constantes de  $E_{OCP}$  são relacionados a formação de um filme passivo protetor e que o decréscimo nesses valores indica a quebra/dissolução do filme de passivação, ou a não formação dessa proteção. Portanto, o comportamento de  $E_{OCP}$  exibidos na Figura 10 indicaram que um produto de corrosão estável foi formado nas superfícies dos aços maraging grau 300 e do aço carbono 1020, e com isso manteve as curvas de  $E_{OCP}$  constantes durante o período de 29 horas de imersão.

Os valores menos nobres de  $E_{OCP}$  das amostras envelhecidas em comparação ao da amostra solubilizada, de acordo com a literatura (GUO *et al.*, 2004; SHA *et al.*, 1993a), são devido a precipitados de Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo que são formados rapidamente a partir de 440°C, o que de acordo com os valores  $E_{OCP}$  menos nobres afetaram na estabilidade dos produtos de corrosão, o que resultou em valores de potencial mais negativos.

Figura 10-  $E_{OCP}$  com o tempo de imersão das amostras de aço maraging grau 300 solubilizada, envelhecidas termicamente, e do aço carbono 1020 em meio de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  saturado com  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Próprio Autor.

### 7.2.2 Comportamento do potencial de circuito aberto ( $E_{OCP}$ ) com o tempo em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{S}$ $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com $\text{CO}_2$ .

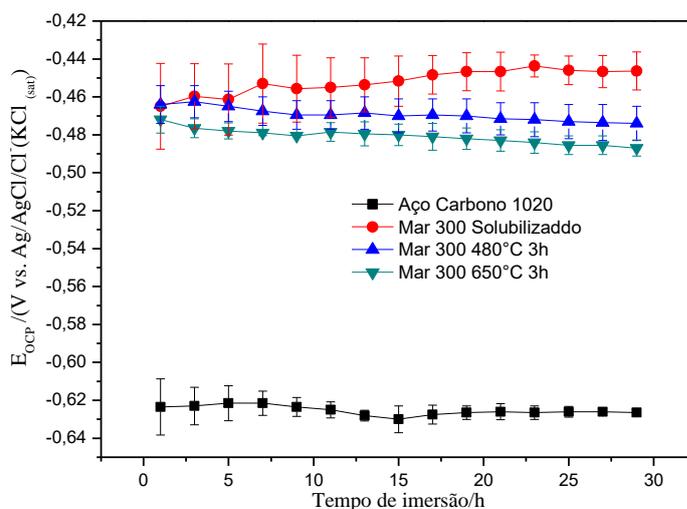
As variações de  $E_{OCP}$  com o tempo de imersão, para os aços maraging grau 300, tanto na condição solubilizada como envelhecidas nas temperaturas de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, e para o aço carbono 1020, em solução de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ , são exibidas na Figura 11.

Inicialmente, pode ser observado pelos valores de  $E_{OCP}$  apresentam um comportamento constante no decorrer do tempo e que a amostra solubilizada possui valores de potencial ligeiramente mais nobres em comparação com as amostras de aço maraging envelhecidas e ao aço carbono 1020. Apesar disso não houve uma diferença muito grande entre os valores de  $E_{OCP}$  para os aços maraging no meio contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , quando comparado aos valores de  $E_{OCP}$  no meio anterior ausente de espécies de sulfeto.

Da mesma forma do meio anterior, ocorreu uma leve diferença nos valores de  $E_{OCP}$  para as amostras envelhecidas, nas quais, de acordo com a literatura (SHA *et al.*, 1992; ZHU *et al.*, 2011) ocorreu a formação dos precipitados. O decréscimo da quantidade de níquel e molibdênio na matriz parece influenciar na estabilidade dos produtos de corrosão sob o substrato metálico, e com isso os valores de  $E_{OCP}$  tendem a ser mais negativos em relação a uma microestrutura sem a presença de precipitados do aço solubilizado. Dessa forma, a microestrutura heterogênea das amostras envelhecidas apresenta diferenças entre os potenciais da matriz e dos precipitados, fazendo com que a superfície seja mais ativa

eletroquimicamente. Como consequência, pode haver a formação de produtos de corrosão não uniformes na microestrutura, com a presença de um filme menos estável e mais poroso. Em relação ao aço carbono 1020 nota-se novamente um valor de  $E_{OCP}$  menos nobre quando comparado com as amostras de aço maraging grau 300, o que evidencia uma superfície bem mais ativa.

Figura 11-  $E_{OCP}$  com o tempo de imersão das amostras de aço maraging grau 300 solubilizada, envelhecidas termicamente, e do aço carbono 1020 em solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

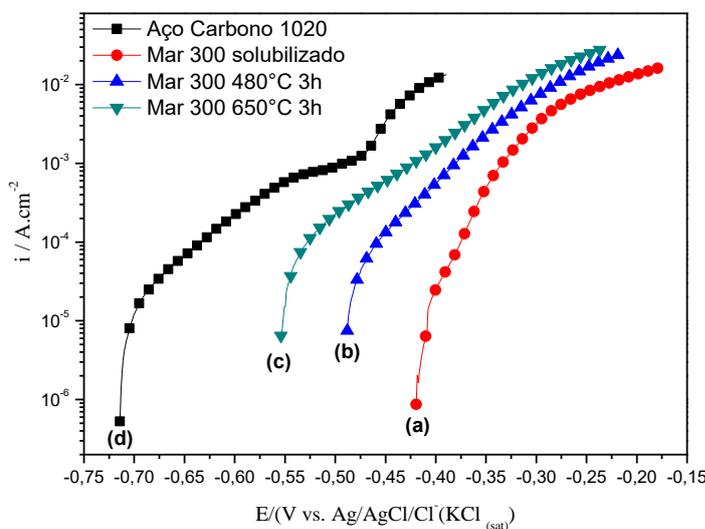


Fonte: Próprio Autor.

### 7.2.3 Polarização Potenciodinâmica Linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>

As curvas de polarização linear anódicas realizadas para o aço maraging solubilizado, e para as amostras de aço maraging envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas e para o aço carbono 1020 são mostradas na Figura 12. Essa Figura mostra que a densidade de corrente sempre aumentou com o potencial aplicado para todas as amostras investigadas, indicando uma corrosão ativa em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>. Além disso, em todo o intervalo de potencial investigado, a amostra solubilizada apresentou valores de potencial mais nobres em comparação com as amostras envelhecidas e ao aço carbono 1020. Estes resultados estão em concordância com investigação realizada por Poornima *et al.*,2010, o qual demonstrou que o tratamento de envelhecimento foi prejudicial para a resistência a corrosão do aço maraging em uma solução de ácido fosfórico.

Figura 12- Polarização potenciodinâmica linear anódica das amostras de aço maraging grau 300 (a) solubilizada, envelhecidas termicamente nas temperaturas de (b) 480 °C e (c) 650 °C por 3 horas, e (d) do aço carbono 1020 em meio de NaCl 0,6 mol.L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser visto na Tabela 4, os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) retirados das curvas de polarização potenciodinâmica mostrados na Figura 12, mostram que o aço maraging na condição solubilizada apresentou um  $E_{\text{corr}}$  mais nobre de -0,44 V, em contraste aos dos aços maraging envelhecidos, o quais apresentam valores mais negativos, com o aço carbono 1020 atingindo valores bastante negativos de -0,71 V.

Tabela 4-  $E_{\text{corr}}$  na condição solubilizada, tratada termicamente nas temperaturas de 480 °C e por 3 horas e para o aço carbono 1020, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

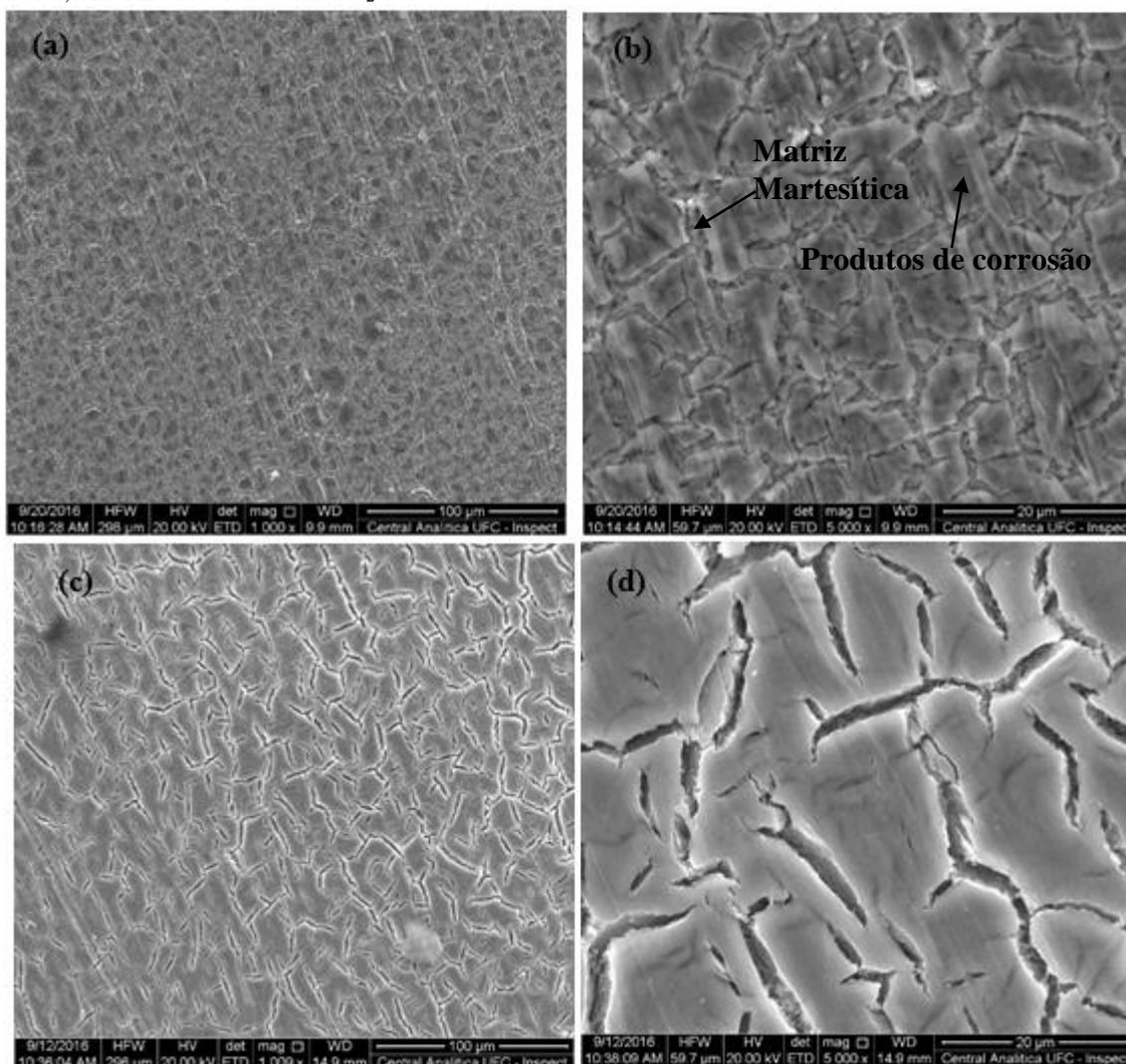
Aço/ Tratamento térmico (°C)	$E_{\text{corr}}$ (V)
Aço carbono1020	-0,71
Maraging solubilizado	-0,44
Maraging 480 °C por 3h	-0,48
Maraging 650 °C por 3h	-0,55

Fonte: Próprio Autor.

As micrografias mostradas na Figura 13 foram obtidas para os aços maraging grau 300 solubilizado e o tratado termicamente a 650 °C por 3 horas, depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica quando a corrente atingiu um valor de  $1 \times 10^{-2}$  mA cm<sup>-2</sup>. Pode ser observado na Figura 13 que as amostras submetidas a polarização anódica apresentaram trincas distribuídas por toda a superfície sobre as regiões dos contornos de grão da austenita prévia, destacando-se o produto de corrosão da matriz. O produto de corrosão formado no aço maraging solubilizado pareceu ser menos espesso (Figura 13a e 13b), pois pôde visualizar os

grãos da matriz martensítica, enquanto na amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas pode-se observar trincas mais profundas (Figura 13c e 13d) no produto de corrosão sob as regiões dos contornos de grão.

Figura 13- Imagens obtidas por MEV da amostra solubilizada (a,b) e da amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas (c,d) do aço maraging grau 300 depois do ensaio de polarização anódica em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.

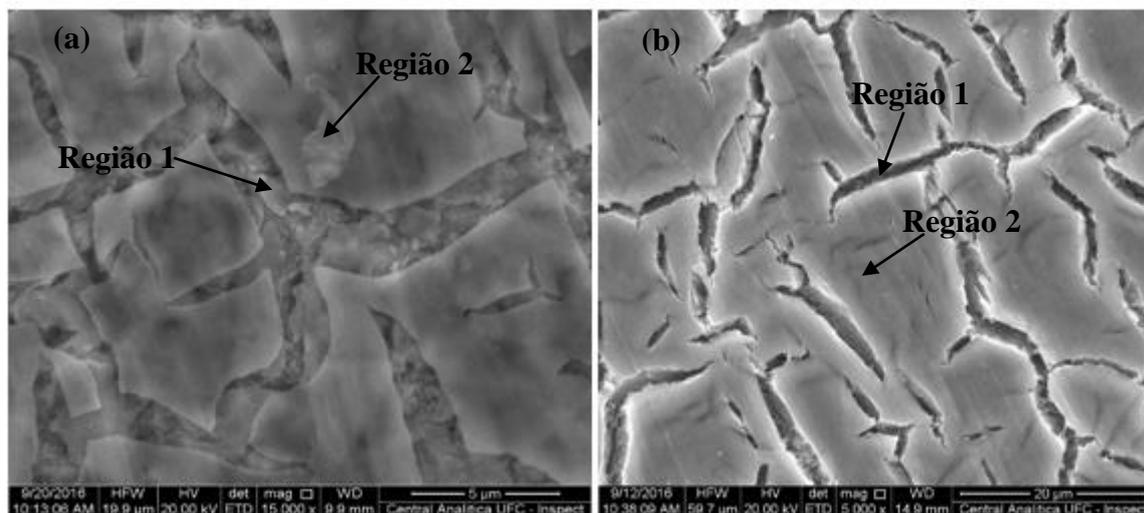


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 14 são indicadas as regiões de análise por EDS para o aço maraging grau 300 solubilizado e o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas depois da polarização potenciodinâmica linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>, ambos indicados na Figuras 14a e 14b, respectivamente

Nas Figuras 14a e 14b, a região 1 de ambas as condições é representado pela região próxima da matriz, enquanto que na região 2 dos dois aços, é indicado pelas áreas sobre os produtos de corrosão.

Figura 14- Micrografias em diferentes regiões dos produtos de corrosão formados no aço maraging grau 300 (a) solubilizado e (b) envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização anódica em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.

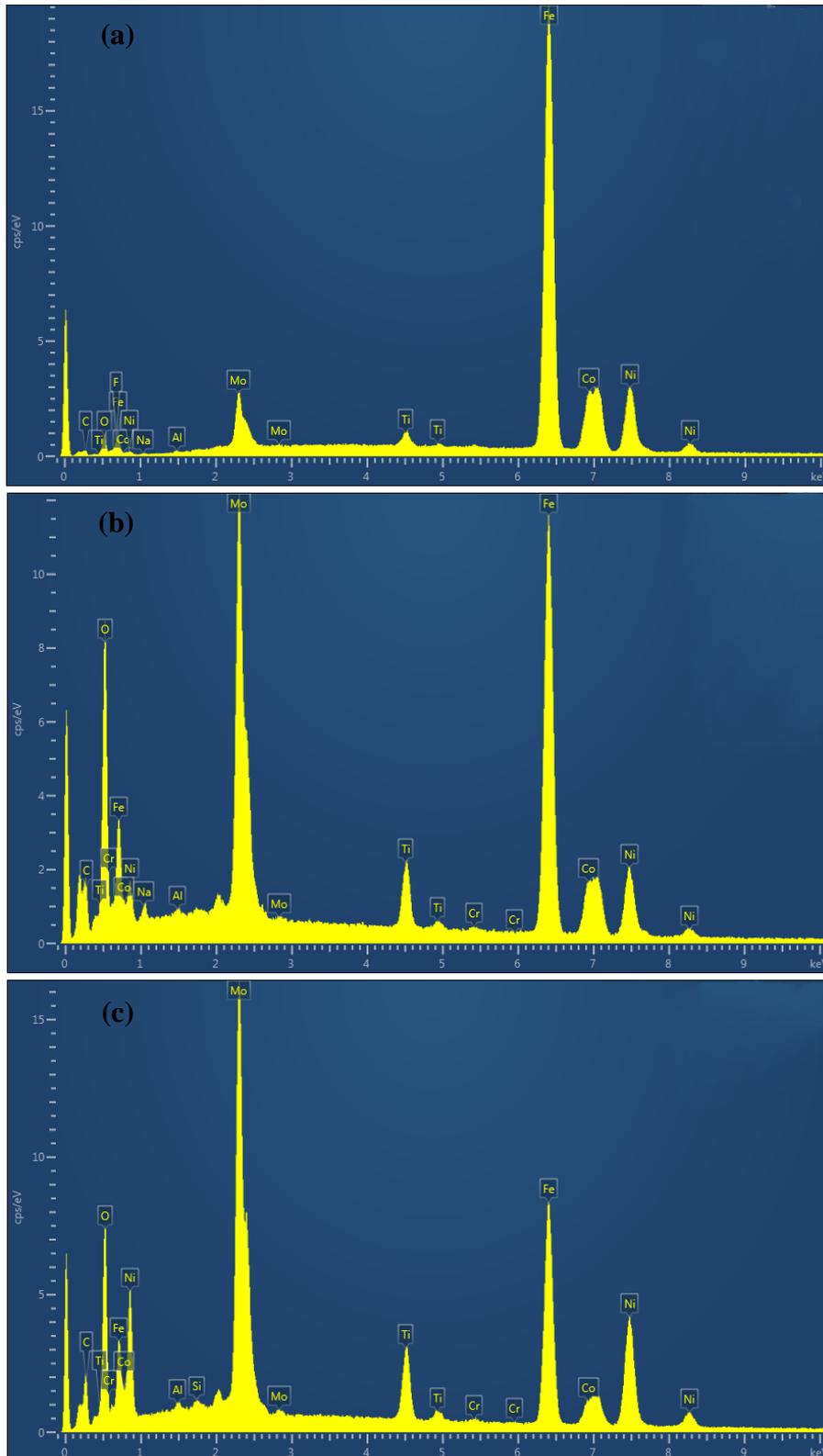


Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 15 é utilizando a técnica de EDS com uma varredura por área na região 1 e na região 2, ambas indicadas na Figura 14

Na região 1, indicada pela matriz matensítica de ambas condições, nota-se na Figura 15a o aparecimento dos picos de ferro, níquel, molibdênio, titânio e cobalto, os quais são característicos da matriz martensítica, além dos picos de carbono e oxigênio apresentando intensidades menores. Na Figura 15b, é mostrado a análise por EDS nas regiões do aço maraging solubilizado sobre o produto de corrosão, sendo observado o aumento da intensidade dos picos dos elementos de liga, especialmente o molibdênio, e dos relacionados ao carbono e oxigênio, indicando a possível presença de óxidos e carbonatos dos elementos de liga nos produtos de corrosão. Na Figura 15c para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650°C por 3 horas nas regiões sobre o produto de corrosão, nota-se o mesmo comportamento do aumento das intensidades dos picos apresentado pelo aço maraging solubilizado, com a diferença da maior intensidade dos picos de níquel e molibdênio.

Figura 15 Análises pela técnica de EDS na (a) região da matriz martensítica, (b) na região dos produtos de corrosão do aço maraging solubilizado e (c) na região dos produtos de corrosão do aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização anódica em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Essa maior intensidade nos picos de níquel e molibdênio no aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por horas pode ser relacionado a presença em sua microestrutura dos precipitados de Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo e da austenita revertida, os quais estão ausentes na condição solubilizada.

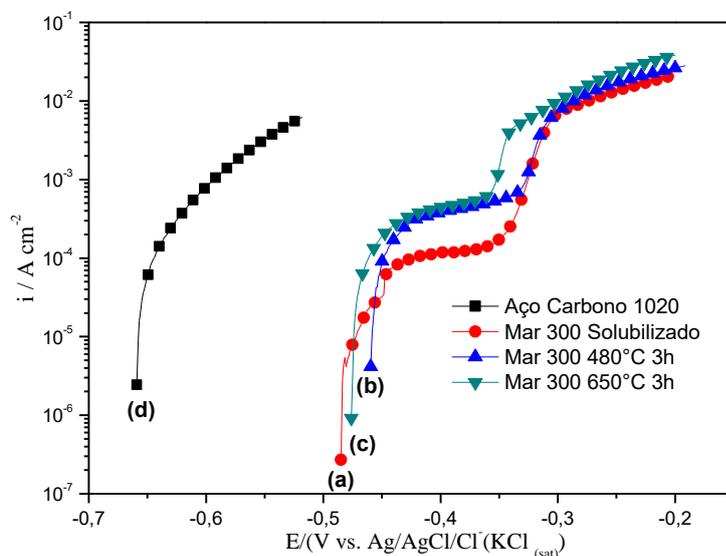
#### 7.2.4 Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

As curvas de polarização potenciodinâmica linear para as amostras de aço maraging grau 300 e para o aço carbono 1020 são mostradas na Figura 16.

Nessas curvas pode ser observado um intervalo constante de potencial entre -0,43 V e -0,35 V, tanto para a amostra solubilizada como para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas dos aços maraging grau 300, o que indica a formação de um filme de passivação ou produto de corrosão protetor nesse intervalo de potencial. Além disso, a amostra de aço maraging solubilizada, indicada pela curva 16a, exibiu uma corrente de passivação menor, o que pode ser atribuído a formação de um filme mais protetor quando comparado com as amostras envelhecidas nas temperaturas de 480°C e 650°C por 3 horas, indicadas nas curvas 16b e 16c, respectivamente. Esse intervalo de passivação pode ser devido a formação de produtos de corrosão contendo sulfetos, os quais atuam como uma barreira física que protege o substrato. A curva do aço carbono 1020 na Figura 16(d) apresentou um aumento na corrente sem a presença de um intervalo de passivação quando submetido a polarização, da mesma forma que no meio livre de H<sub>2</sub>S contendo apenas CO<sub>2</sub> (Figura 12d).

As amostras envelhecidas apresentaram intervalos de passivação similares, sendo que a quebra do filme de passivação da amostra envelhecida a 650 °C por 3 horas (curva 16c ) pareceu ser mais acentuada quando comparada a quebra na curva da amostra envelhecida a 480 °C por 3 hora(curva 16b).

Figura 16 Polarização potenciodinâmica linear anódica das amostras de aço maraging grau 300 (a) solubilizada, envelhecidas termicamente a (b) 480 °C e (c) 650 °C por 3 horas, e do (d) aço carbono 1020 em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

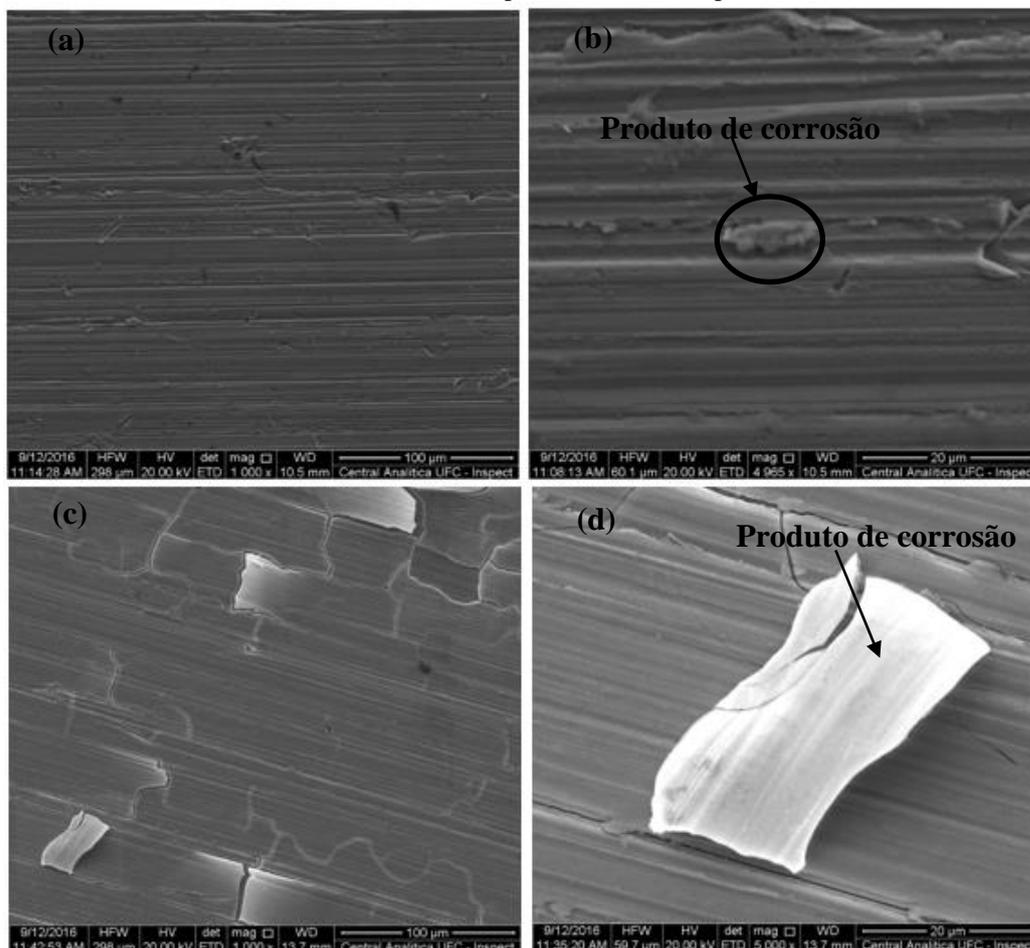


Fonte: Próprio Autor.

Como apresentado nas caracterizações mostradas nas Figuras 8 e 9, a microestrutura da amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas apresenta a formação de austenita como uma consequência da dissolução de precipitados do tipo NiX (X=Ti, Mo) formados a partir de tratamentos térmicos em baixas temperaturas, o que causa o enriquecimento de níquel nas regiões dos contornos de grão na microestrutura e a resultante precipitação de austenita revertida (FAROOQUE *et al.*, 1998; MOSHKA *et al.*, 2015).

Na Figura 17 são apresentadas as micrografias dos produtos de corrosão das amostras de aço maraging solubilizada e envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas, obtidas depois do ensaio de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>, quando a corrente de quebra da região de passivação atingiu um valor de aproximadamente 1 x 10<sup>-2</sup> A cm<sup>-2</sup>. Observa-se nas imagens uma corrosão do tipo generalizada para ambas as condições. As Figuras 17a e 17b para a amostra de aço maraging solubilizada, apresentam um produto de corrosão de aparência rugosa, sendo observado apenas as marcas do lixamento, sem o aparecimento da matriz. Nas Figuras 17c e 17d para a amostra envelhecida a 650 °C por 3 horas, pode ser observado um produto de corrosão destacado justamente nas regiões relacionadas aos contornos de grão da matriz martensítica.

Figura 17 Morfologias dos produtos de corrosão obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> para a amostra solubilizada (a, b) e envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas (c, d).

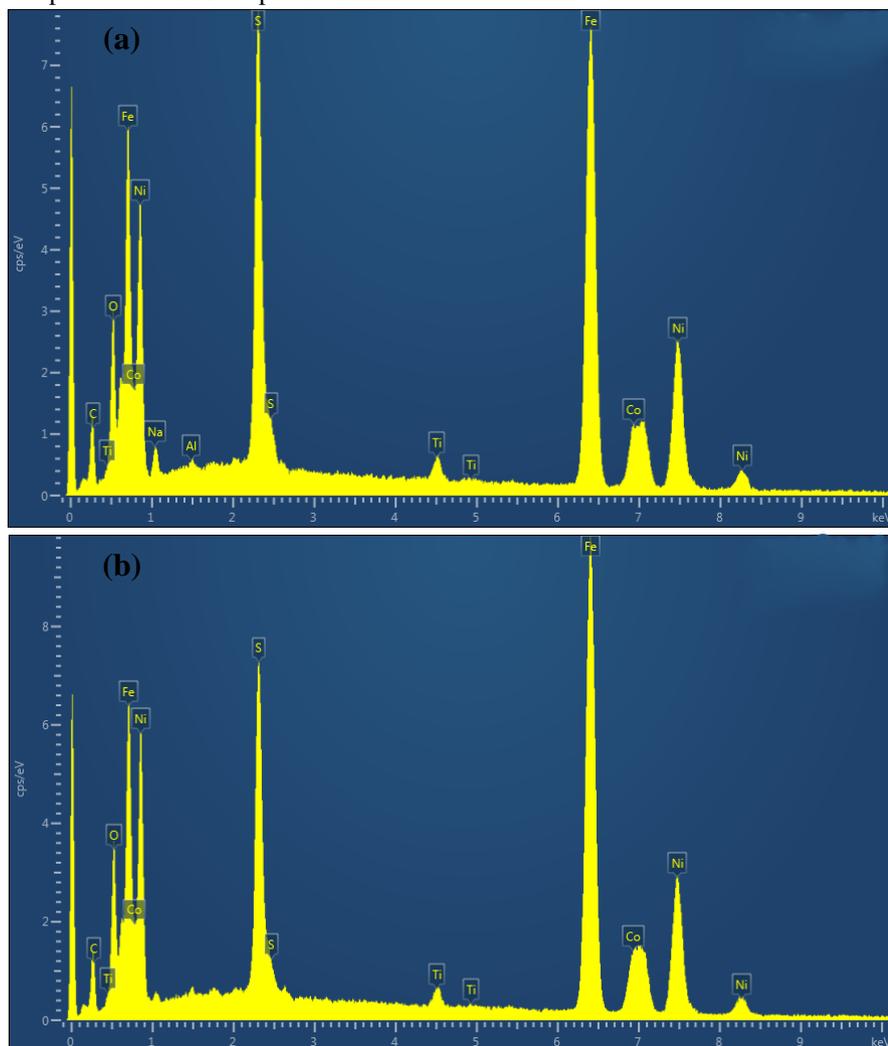


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 18 mostra a caracterização utilizando a técnica de EDS para a identificação dos elementos presentes nos produtos de corrosão na amostra de aço maraging grau 300 solubilizada (Figura 18a) e da amostra envelhecida a 650 °C por 3 horas (Figura 18b), depois do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

Nas Figuras 18a e 18b foram observados os picos intensos de enxofre juntamente com picos de carbono e oxigênio, além dos elementos de liga Fe, Ni, Mo, Ti, Co da matriz martensítica CCC. A presença de enxofre confirma a presença de sulfetos, os quais podem ter sido responsáveis pelo aparecimento do intervalo de passivação nas curvas de polarização mostradas na Figura 16.

Figura 18- EDS dos produtos de corrosão obtidos depois do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> para (a) a amostra solubilizada e para (b) a amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas.



Fonte: Próprio Autor.

### 7.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

O grande destaque da técnica de EIE reside no fato de que este tipo de espectroscopia ser essencialmente de estado estacionário e que permite o acesso ao fenômeno de relaxação, cujo tempo varia sobre muitas ordens de magnitude. Esse fenômeno de relaxação é uma constante de tempo definida como sendo a medida da velocidade de resposta de um sistema. O estado estacionário permite o uso da amostragem de sinal dentro de um único experimento, permitindo assim um ganho de alto nível na precisão. Tais características da técnica de EIE permitem que diferentes processos físicos e químicos caracterizados por diferentes constantes de tempo (tempo de relaxação) possam ser detectados individualmente

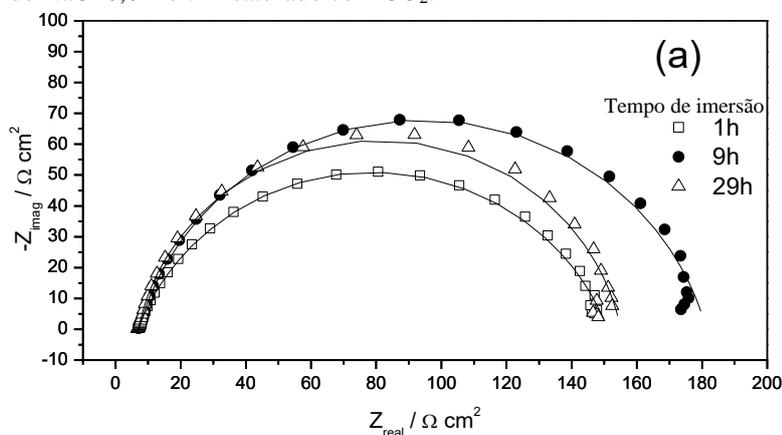
com grande precisão em diferentes domínios da frequência (TRIBOLLET e ORAZEM, 2008; LASIA, 2014).

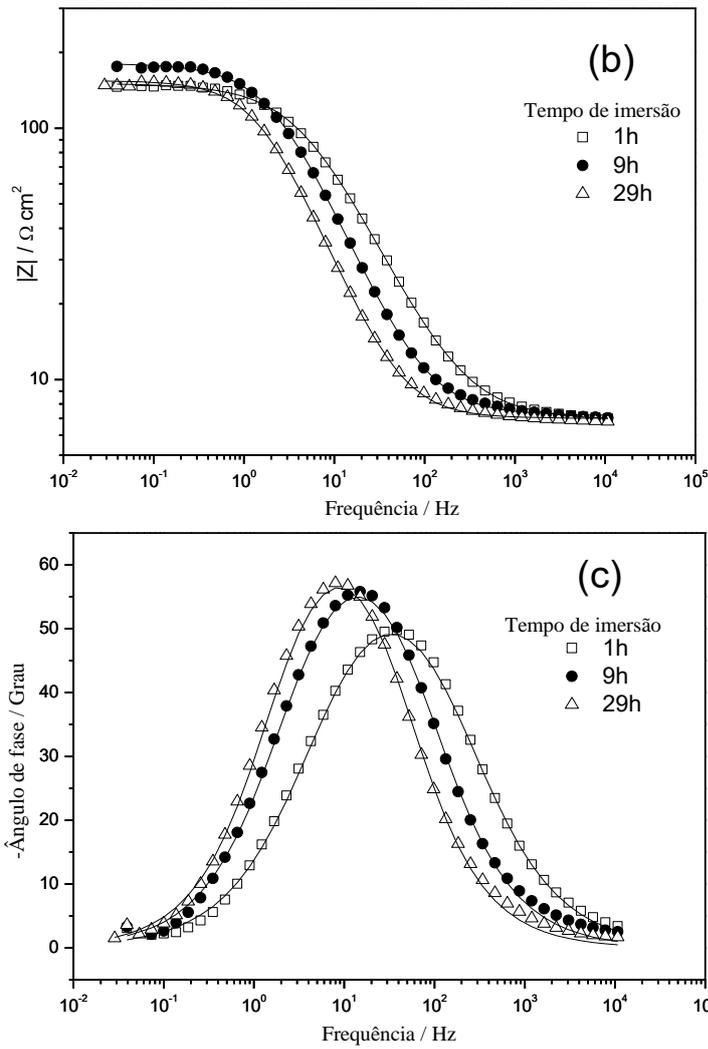
As medidas de EIE foram realizadas para avaliar a evolução do processo corrosivo com o tempo de imersão na solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub> sob condições de E<sub>OCP</sub>. As representações gráficas mais empregadas na EIE são o diagrama no plano complexo (Nyquist) e o diagrama de Bode (módulo e fase). Com o diagrama de Nyquist experimental é possível obter os valores de resistência e capacitância a partir do arco capacitivo gerado na medida.

São apresentados os ajustes realizados por um modelo proposto de circuito equivalente (HUANG *et al.*, 2011; HARRINGTON e DRIESSCHE, 2011) de acordo com os tipos de processos observados, e com isso foi possível a obtenção dos parâmetros relacionados a resistência à corrosão. Os ajustes foram realizados com o auxílio do software NOVA 1.11.

A Figura 19 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode para o aço carbono 1020 em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>, onde se pode observar apenas um arco capacitivo, o qual aumenta com o tempo de imersão até 9 horas de imersão. Depois de 9 horas nota-se uma diminuição nos arcos capacitivos, cujos valores com 29 horas de imersão se aproximam dos valores com 1 hora de imersão. É confirmado pelos diagramas de Bode pelo único ponto de máximo presente em todos os tempos de imersão indicados na Figura 18(c), apenas um processo ocorrendo na interface, o qual pode ser atribuído pelo fenômeno de transferência de carga entre o substrato e o eletrólito.

Figura 19- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do E<sub>OCP</sub> do aço carbono 1020 em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,6 mol.L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

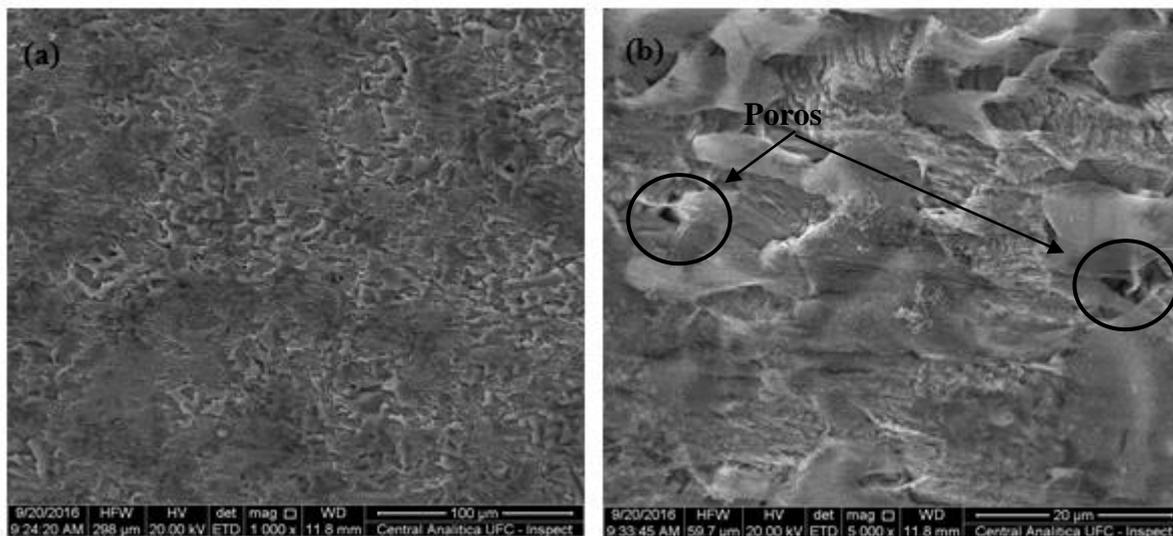




Fonte: Próprio autor.

Na Figura 20 são apresentadas as micrografias do aço carbono depois de uma imersão de 15 horas sob  $E_{OCP}$  em meio de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  saturado com  $\text{CO}_2$ . De acordo com a Figura 20a, depois de 15 horas de imersão sob  $E_{OCP}$ , nota-se uma cobertura uniforme de produtos de corrosão sobre toda a superfície do metal, com a presença de poros indicados na Figura 20b.

Figura 20- Imagens obtidas por MEV da amostra de aço carbono 1020 (a) 1000X e (b)5000X depois de uma imersão de 15 horas em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.

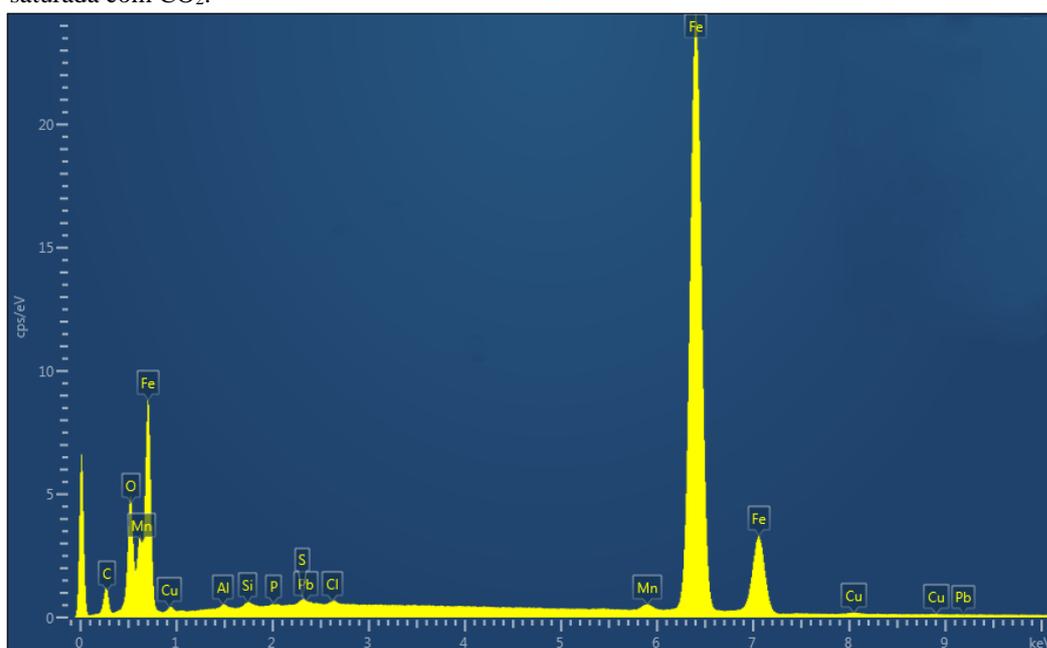


Fonte: Próprio autor.

Na literatura (ROBERGE *et al.*,1992; YIN *et al.*, 2009; NOR *et al.*,2011) é relatado a existência de uma morfologia contendo partículas cristalinas uniformemente distribuídas no aço carbono em meio salino, as quais podem oferecer alguma proteção, e a presença de duas camadas, uma mais externa e uma camada interna mais compacta, quando o aço carbono é submetido a um meio contendo CO<sub>2</sub>. Na camada mais externa observa-se uma morfologia não-homogênea e porosa, com uma profundidade de ataque através das camadas, parecendo seguir caminhos preferencias e com a presença de lamelas de cementita (Fe<sub>3</sub>C) não atacadas (LÓPEZ *et al.*, 2003a). Em alguns casos também é observado áreas quebradiças nas camadas mais externas, as quais aumentam a infiltração do eletrólito (LI *et al.*, 2008). Os produtos de corrosão consistem principalmente de cementita (Fe<sub>3</sub>C) e constituintes de alguns elementos de liga do aço carbono, enquanto regiões não cobertas foram identificadas como o substrato do aço carbono com quantidades traços de carbono e oxigênio. A cementita Fe<sub>3</sub>C inicialmente presente no aço carbono revela-se depois da dissolução preferencial da  $\alpha$ -ferrita e acumula na superfície do aço, sendo, portanto, não protetor, poroso e facilmente destacado do substrato (YOON-SEOK e NESIC., 2011). No começo da corrosão por CO<sub>2</sub> a velocidade de corrosão deve-se a presença das fases cementita (Fe<sub>3</sub>C) e  $\alpha$ -ferrita, como indicadas na micrografia da Figura 6. A  $\alpha$ -ferrita é dissolvida devido à sua alta energia e seu potencial elétrico e a cementita (Fe<sub>3</sub>C) pode ser considerado o sítio catódico. Portanto, a ocorrência de um acopamento galvânico  $\alpha$ -ferrita e cementita (Fe<sub>3</sub>C) é uma possível causa da precipitação do FeCO<sub>3</sub>, segundo a Reação 5 mostrada anteriormente. (GAO *et al.*,2011).

Na Figura 21 é exibida a identificação dos elementos por EDS dos produtos de corrosão do aço carbono 1020 formado depois de 15 horas de imersão, que indica que os produtos de corrosão foram formados principalmente de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), a qual é porosa e não protetora, aparecendo além disso picos de oxigênio que podem supor a presença de óxidos do tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e carbonatos de ferro  $\text{FeCO}_3$  (YIN *et al.*, 2009).

Figura 21- Análise por EDS no aço carbono 1020 depois de 15 horas de imersão em uma solução de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

Os dados de impedância são frequentemente interpretados em termos de circuito elétricos equivalentes (*Randles*) RC, os quais não descrevem as propriedades físico-químicas do sistema, mas fornecem uma simulação das características de impedância de uma rápida reação de transferência de carga em um eletrodo plano. Parte do problema na atribuição de análogos elétricos é que os análogos gerados pelos algoritmos são frequentemente irrestritos pela física do sistema. Assim, saber a priori que uma película de produto de corrosão porosa cobre a superfície, então pode esperar-se que o análogo elétrico contenha elementos que possam ser identificados com os poros num sentido geométrico (MAcDONALD, 2006).

Na prática um semicírculo pode não estar completamente centralizado sobre o eixo real, ou mesmo descontínuo sem tocar o eixo da abcissa. Neste caso a não idealidade pode ser devida ao tempo de relaxação característico da combinação RC não apresentar um valor único, mas sim uma distribuição ao redor de um valor médio. Em eletrodos

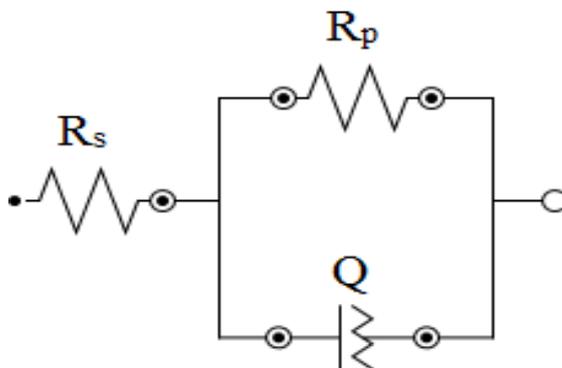
rugosos/porosos, distorções (achatamento) no semicírculo podem ser observadas, e são normalmente atribuídas ao fenômeno de dispersão de frequências sobre uma superfície não uniforme. Nestes casos o elemento capacitor é substituído por um elemento de fase constante, o qual possui um parâmetro de correção para estes desvios, como destacado na equação 12:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(J\omega)^n} \quad (12)$$

Essa representação do arco capacitivo tem sido introduzida por alguns autores por procedimentos de ajuste matemático com um fator empírico que apareceria como um expoente ( $0 < n \leq 1$ ) adicionado ao termo imaginário do modelo de um circuito RC, assumindo que o desvio da idealidade é puramente causado pelo comportamento capacitivo da interface (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005; TRIBOLLET e ORAZEM, 2008).

O modelo de circuito equivalente apresentado na Figura 22 foi proposto para o ajuste dos dados de impedância para o aço carbono 1020, imerso em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>, tendo como informação o único arco capacitivo formado durante todo o período de imersão (Figura 19) juntamente com a morfologia dos produtos de corrosão (Figura 20), mostrando que a relaxação das propriedades de barreira nesses produtos pode ser negligenciada, sendo considerado apenas o processo de transferência de carga entre o substrato metálico e o meio (ENGELHARDT *et al.*, 2016). O circuito equivalente consiste de uma resistência da solução (R<sub>s</sub>), resistência à polarização (R<sub>p</sub>), e o elemento de fase constante Q.

Figura 22- Circuito equivalente utilizado para o ajuste experimental dos parâmetros de EIE para o aço carbono 1020 em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros calculados a partir do ajuste dos dados experimentais pelo modelo proposto são exibidos na Tabela 5.

Tabela 5- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço carbono 1020 a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

Aço carbono 1020					
Tempo/h	R <sub>s</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q / mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n	χ <sup>2</sup> / x 10 <sup>-3</sup>
1	6,1 (±1,06)	152,8 (±6,08)	0,569 (±9,69x10 <sup>-5</sup> )	0,77 (±2,33x10 <sup>-2</sup> )	7,79
3	6,3 (±1,06)	161,5 (±5,02)	0,619 (±2,47x10 <sup>-5</sup> )	0,79 (±2,12x10 <sup>-2</sup> )	7,80
5	6,4 (±0,99)	169,0 (±3,53)	0,621 (±56,6x10 <sup>-5</sup> )	0,81 (±1,63x10 <sup>-2</sup> )	6,55
7	6,2 (±1,06)	172,8 (±5,02)	0,630 (±28,5x10 <sup>-5</sup> )	0,83 (±1,54x10 <sup>-2</sup> )	7,74
9	6,4 (±0,92)	176,4 (±5,02)	0,651 (±1,41x10 <sup>-5</sup> )	0,84 (±1,13x10 <sup>-2</sup> )	7,41
11	6,6 (±0,85)	180,1 (±9,05)	0,671 (±1,41x10 <sup>-5</sup> )	0,85 (±1,06x10 <sup>-2</sup> )	7,71
13	6,6 (±0,85)	182,8 (±9,54)	0,696 (±77,8x10 <sup>-5</sup> )	0,85 (±0,99x10 <sup>-2</sup> )	7,31
15	6,6 (±0,85)	181,7 (±7,99)	0,728 (±1,48x10 <sup>-5</sup> )	0,86 (±0,99x10 <sup>-2</sup> )	7,02
17	6,7 (±0,85)	180,1 (±7,99)	0,759 (±1,98x10 <sup>-5</sup> )	0,86 (±0,99x10 <sup>-2</sup> )	9,62
19	6,7 (±0,78)	174,2 (±11,0)	0,785 (±2,62x10 <sup>-5</sup> )	0,87 (±0,92x10 <sup>-2</sup> )	11,2
21	6,6 (±0,71)	166,8 (±9,05)	0,819 (±3,11x10 <sup>-5</sup> )	0,87 (±0,99x10 <sup>-2</sup> )	6,38
23	6,6 (±0,71)	157,1 (±10,0)	0,848 (±2,40x10 <sup>-5</sup> )	0,87 (±0,78x10 <sup>-2</sup> )	10,2
25	6,6 (±0,71)	152,1 (±6,50)	0,888 (±2,83x10 <sup>-5</sup> )	0,87 (±0,99x10 <sup>-2</sup> )	11,3
27	6,5 (±0,78)	150,6 (±5,02)	0,922 (±1,91x10 <sup>-5</sup> )	0,87 (±0,64x10 <sup>-2</sup> )	13,9
29	6,8 (±0,71)	148,3 (±7,07)	0,948 (±3,18x10 <sup>-5</sup> )	0,88 (±0,99x10 <sup>-2</sup> )	17,9

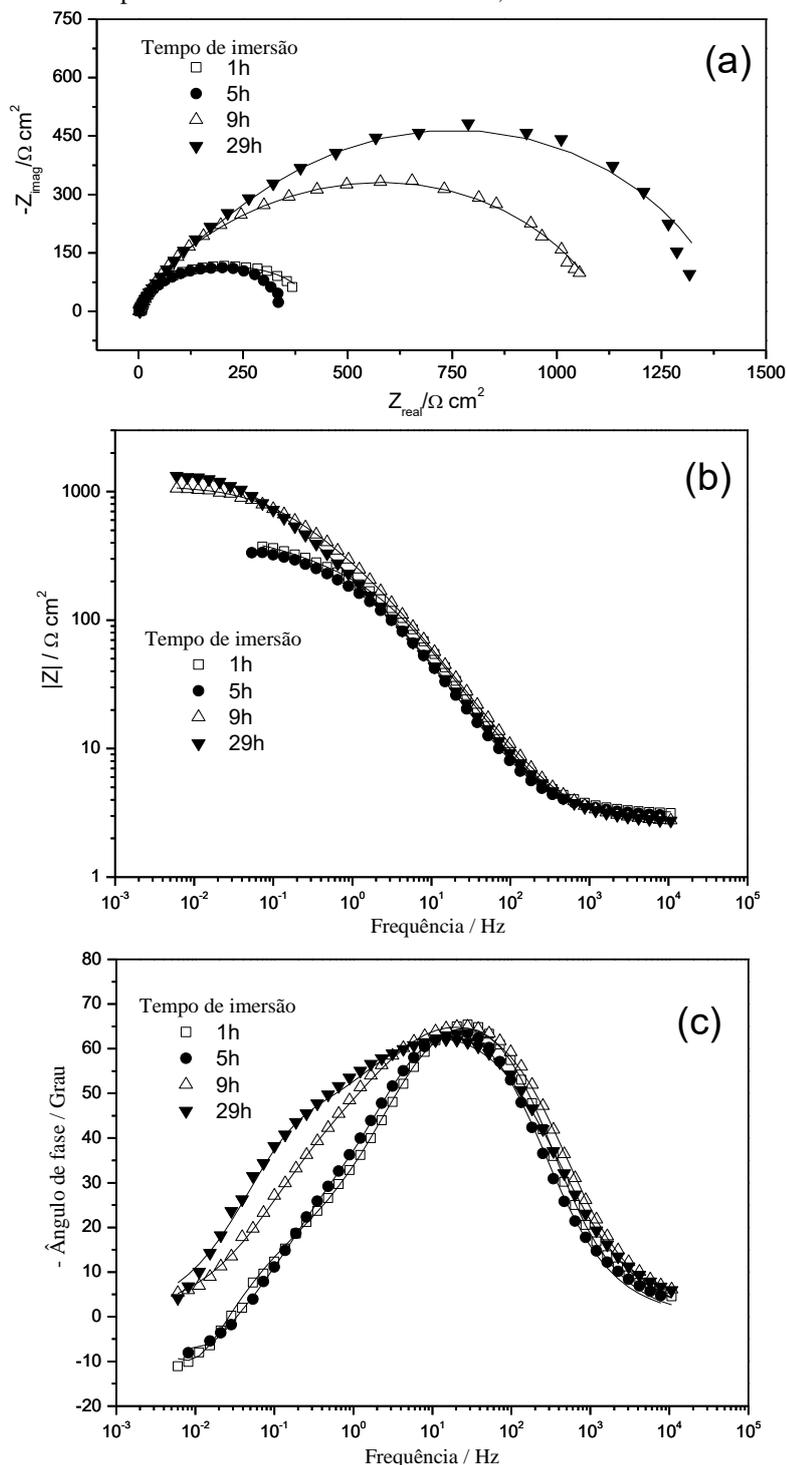
Fonte: Próprio autor.

A partir dos valores ajustados de R<sub>p</sub> mostrados na Tabela 5, observa-se que a resistência à corrosão do aço carbono aumentou durante 17 horas de imersão, atingindo valores de 180,1 (±7,99) Ω cm<sup>2</sup>, para em seguida diminuir até alcançar um valor de 148,3 (±7,07) Ω cm<sup>2</sup> em 28 horas de imersão, o qual é ligeiramente menor que o valor obtido por 1 hora de imersão. Esse comportamento mostra que os produtos de corrosão formados ao longo do tempo de imersão em um meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>, protegem a superfície do processo de transferência de carga até 17 horas de imersão, e que depois a instabilidade do filme começa a permitir acesso ao eletrólito ao substrato metálico, aumentando a atividade corrosiva. Os valores de n entre 0,77 e 0,88 caracterizam Q como um capacitor, cujo valores de capacitância aumentam com o tempo de imersão, atingindo valores médios de 0,948 (±3,18x10<sup>-5</sup>) mF cm<sup>-2</sup> s<sup>n-1</sup>, o que revelou um aumento no acúmulo de carga dos produtos de corrosão formados durante 29 horas de imersão.

Os diagramas de EIE da amostra solubilizada na temperatura de 840 °C por 1 hora são mostrados na Figura 23.

Para o aço solubilizado, os diagramas de EIE obtidos nas 29 horas de imersão foram caracterizados por dois arcos capacitivos, um exibido em altas frequências e o outro em baixas frequências, sendo que os arcos em alta frequência são melhor visualizados por meio dos diagramas de Bode fase, na Figura 23c. O arco capacitivo em menores frequências aumenta com o tempo de imersão, mostrando um aumento da resistência à corrosão em um meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>. Esse comportamento indica um aumento na resistência à corrosão com o tempo de imersão, sugerindo que a contínua transferência de carga entre o substrato e o meio corrosivo são barrados por um produto de corrosão estável formado no decorrer do tempo de imersão, protegendo a superfície da infiltração do eletrólito.

Figura 23- Espectros de EIE eletroquímica experimentais obtidos em torno do  $E_{OCP}$  do aço maraging grau 300 solubilizado em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  saturado com  $\text{CO}_2$ .



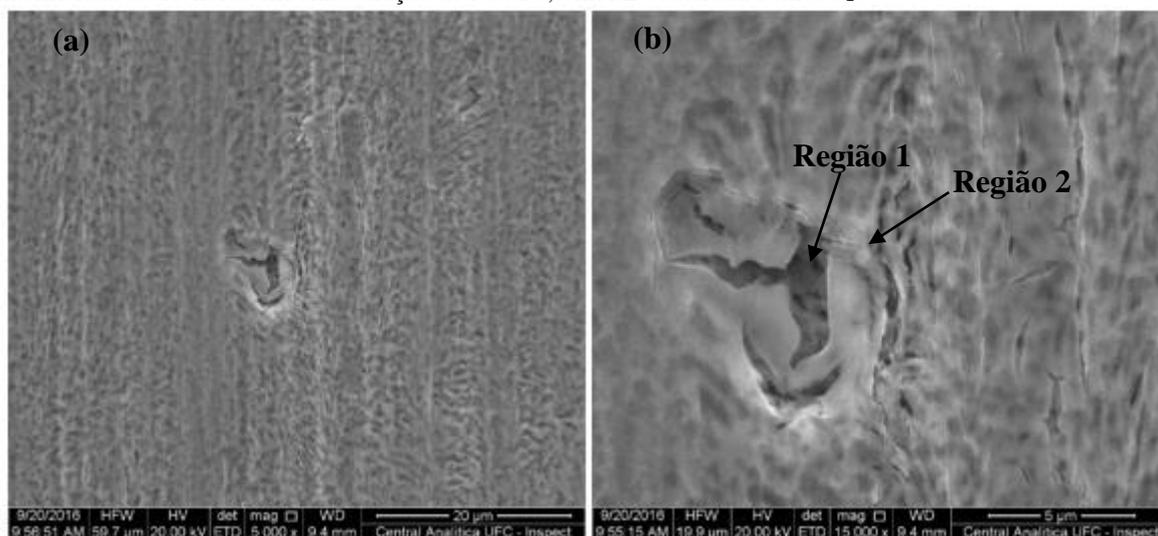
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24 são exibidas imagens da morfologia do filme formado na superfície do aço maraging solubilizado. As micrografias obtidas por MEV permitiram visualizar que, depois de 15 horas de imersão, a superfície do aço maraging solubilizado está inteiramente recoberta por produtos de corrosão, como indicado pela Figura 24a, e que pequenas trincas

foram observadas em algumas regiões do produto de corrosão, como exibido na micrografia da Figura 24b.

A presença de trincas na microestrutura do filme revela um filme anterior em contato com o substrato metálico, supondo ser em decorrência do primeiro processo em altas frequências visualizados nos diagramas de impedância da Figura 23, observado por mais de um processo eletroquímico diferente (tempos de relaxação diferentes. Apesar da presença de trincas no filme formado no topo dos produtos de corrosão, o comportamento capacitivo do aço maraging solubilizado é de aumentar com o tempo de imersão, sugerindo uma superfície mais protetora ao acesso do eletrólito.

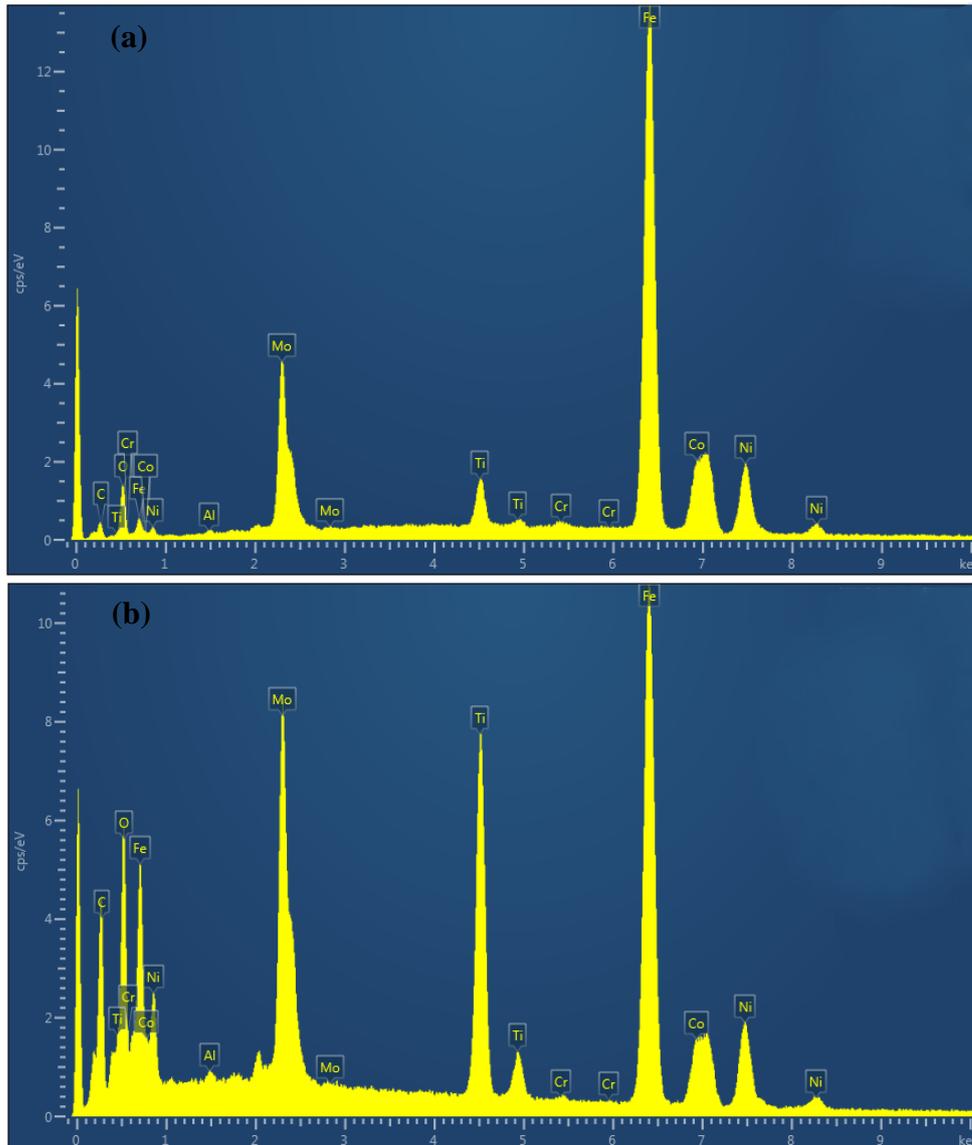
Figura 24- Imagens obtidas por MEV do aço maraging grau 300 solubilizado (a) 5000X e (b) 15000X depois de uma imersão de 15 horas em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 25, com o auxílio da análise por EDS, em duas regiões distintas indicadas na Figura 24b, percebe-se na região 1 mais próxima da matriz, a ocorrência dos picos característicos dos elementos de liga ferro, molibdênio, cobalto, titânio e níquel exibidos na Figura 25a. Na região 2 (Figura 24b), sobre os produtos de corrosão, os mesmos picos dos elementos de liga da matriz martensítica CCC aumentam de intensidade na Figura 25b, além da presença de picos relacionados a carbono e oxigênio, indicando a possível presença de óxidos e carbonatos dos elementos de liga, os quais protegem a matriz metálica do acesso do eletrólito durante 29 horas de imersão.

Figura 25- Análise por EDS do aço maraging solubilizado depois de 15 horas de imersão nas regiões denominadas (a) Região 1 e (b) Região 2, em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



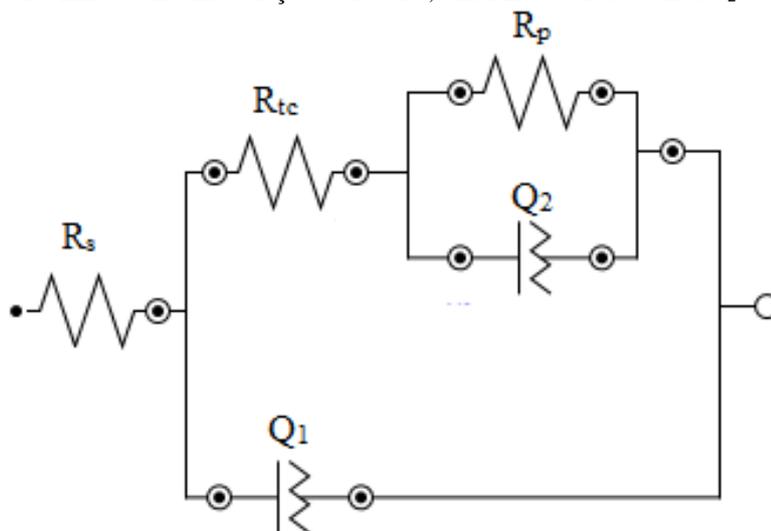
Fonte: Próprio autor.

Espectros de EIE apresentando duas constantes de tempo, indicado por dois arcos capacitivos são comumente encontrados em corrosão envolvendo um revestimento orgânico (TITZ et al.,1990; LIN e DUH., 2009; LI *et al.*, 2014;), certos casos de corrosão localizada (JIN *et al.*, 2014), sistemas com inibidores (AMEER *et al.*,2010; TSYGANKOVA *et al.*, 2014) e sistemas nos quais uma camada superficial pode ser formada (CHEN *et al.*, 2007). Os significados dos elementos de circuito dependem da situação física proposta para o sistema metal-meio corrosivo.

O modelo mostrado na Figura 26 pode ser proposto para o aço maraging solubilizado tendo como base os resultados dos diagramas de EIE e da morfologia dos produtos de corrosão.

Os elementos de circuito atribuídos são a resistência do eletrólito ( $R_s$ ) em série com a associação em paralelo da resistência de transferência de carga através do filme imediatamente sobre o substrato metálico ( $R_{tc}$ ) e o elemento de fase constante do filme em contato com o substrato metálico ( $Q_1$ ), o qual representa o ajuste para o carregamento de um capacitor não ideal na interface metal-solução. Essa resistência ( $R_{tc}$ ), está em série com uma associação em paralelo de uma resistência total do processo corrosivo relacionado aos produtos de corrosão mais externos ( $R_p$ ) com o elemento de fase constante ( $Q_2$ ) relacionado ao carregamento do capacitor não ideal do produto de corrosão formado externamente.

Figura 26- Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste experimental dos parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 solubilizado em uma solução de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros de EIE obtidos para a amostra solubilizada através do modelo proposto na Figura 26, são exibidos na Tabela 6.

Tabela 6- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 solubilizado a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

Aço maraging grau 300 Solubilizado								
Tempo/ h	R <sub>s</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>tc</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q <sub>1</sub> / mFcm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n <sub>1</sub>	R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q <sub>2</sub> / mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n <sub>2</sub>	χ <sup>2</sup> /x 10 <sup>-3</sup>
1	3,2(±0,1 1)	174,4(±7,68 )	0,413(±0,070x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±0,004 2)	349,6(±203,4 )	2,73(±4,88x10 <sup>-4</sup> )	0,64(±0,059 )	8,23
3	3,0(±0,2 1)	249,3(±37,6 )	0,425(±0,62x10 <sup>-4</sup> )	0,87(±0,004 2)	298,8(±126,9 )	1,49(±18,0x10 <sup>-4</sup> )	0,66(±0,015 )	7,44
5	3,0(±0,2 1)	222,0(±46,7 )	0,508(±1,37x10 <sup>-4</sup> )	0,86(±0,007 8)	312,5(±161,9 )	2,25(±12,0x10 <sup>-4</sup> )	0,62(±0,004 2)	2,33
7	2,3(±0,5 0)	356,0(±0,63 6)	0,375(±0,071x10 <sup>-4</sup> )	0,87(±0,016 )	815,8(±195,5 )	1,24(±1,84x10 <sup>-4</sup> )	0,64(±0,033 )	7,02
9	2,3(±0,5 0)	360,2(±11,7 )	0,470(±0,848x10 <sup>-4</sup> )	0,85(±0,037 )	859,8(±133,2 )	1,25(±1,79x10 <sup>-4</sup> )	0,62(±0,003 5)	7,74
11	2,3(±0,7 1)	351,8(±15,3 )	0,505(±1,34x10 <sup>-4</sup> )	0,84(±0,035 )	911,4(±22,5 )	1,24(±2,26x10 <sup>-4</sup> )	0,64(±0,014 )	8,80
13	2,2(±0,6 4)	366,6(±4,24 )	0,542(±1,73x10 <sup>-4</sup> )	0,83(±0,045 )	870,0(±101,3 )	1,32(±2,47x10 <sup>-4</sup> )	0,66(±0,001 4)	7,77
15	2,2(±0,6 4)	400,6(±58,8 )	0,576(±1,78x10 <sup>-4</sup> )	0,83(±0,044 )	919,5(±32,7 )	1,30(±2,05x10 <sup>-4</sup> )	0,67(±0,032 )	7,61
17	2,2(±0,6 4)	397,0(±62,4 )	0,598(±1,80x10 <sup>-4</sup> )	0,82(±0,044 )	933,8(±9,54 )	1,36(±2,69x10 <sup>-4</sup> )	0,68(±0,066 )	8,70
19	2,2(±0,7 1)	412,5(±73,0 )	0,613(±1,88x10 <sup>-4</sup> )	0,82(±0,044 )	898,8(±18,6 )	1,26(±2,40x10 <sup>-4</sup> )	0,70(±0,076 )	9,06
21	2,2(±0,6 3)	432,8(±50,7 )	0,633(±1,87x10 <sup>-4</sup> )	0,82(±0,041 )	949,1(±32,4 )	1,30(±2,62x10 <sup>-4</sup> )	0,69(±0,077 )	12,4
23	2,3(±0,5 6)	429,3(±51,0 )	0,642(±2,01x10 <sup>-4</sup> )	0,82(±0,042 )	1040,5(±132, 2)	1,25(±1,70x10 <sup>-4</sup> )	0,68(±0,094 )	13,4
25	2,2(±0,6 4)	460,8(±98,1 )	0,679(±2,20x10 <sup>-4</sup> )	0,81(±0,045 )	1002,4(±160, 6)	1,32(±1,48x10 <sup>-4</sup> )	0,70(±0,120 )	12,5
27	2,2(±0,6 4)	447,7(±87,1 )	0,689(±2,14x10 <sup>-4</sup> )	0,81(±0,042 )	998,2(±128,3 )	1,30(±1,27x10 <sup>-4</sup> )	0,70(±0,107 )	11,3
29	2,2(±0,5 6)	468,3(±98,4 )	0,717(±2,31x10 <sup>-4</sup> )	0,80(±0,042 )	991,3(±163,6 )	1,34(±0,57x10 <sup>-4</sup> )	0,71(±0,126 )	15,4

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 6, os valores de R<sub>tc</sub> relacionados a formação do primeiro filme em altas frequências aumentam com o tempo de imersão, atingindo valores de 468,3(±98,4) Ω cm<sup>2</sup> durante 29 horas de imersão, sendo cerca de 3 vezes maior ao valor obtido durante 1 hora de imersão. Esse comportamento indica o possível crescimento de um produto de corrosão recobrando a superfície do substrato do aço maraging solubilizado, o que impede o acesso ao eletrólito. Os valores de n<sub>1</sub> se caracterizam com um comportamento capacitivo com valores entre 0,80 e 0,88. Os valores de Q<sub>1</sub> aumentam com o tempo de imersão, o que revela um aumento na condutividade dos produtos de corrosão com o aumento do tempo de imersão, atingindo valores de 0,717(±2,31x10<sup>-4</sup>) mFcm<sup>-2</sup> s<sup>n-1</sup>. Os valores de R<sub>p</sub>, referentes aos produtos de corrosão mais externos, também aumentam com o tempo de imersão, o que caracteriza o crescimento adicional de uma barreira mais efetiva contra o acesso ao eletrólito,

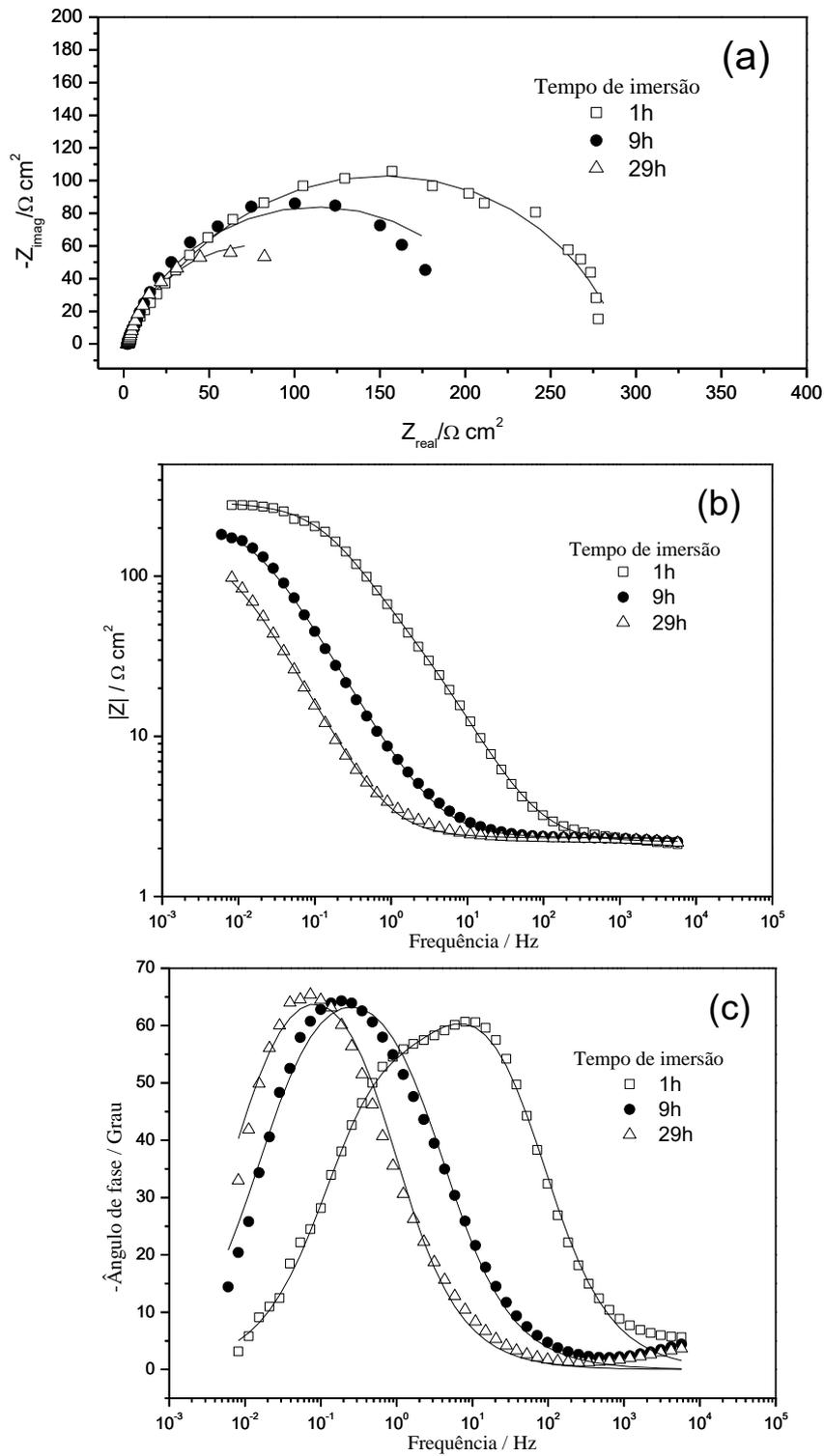
cujos valores atingem valores de cerca de  $991,3 (\pm 163,6) \Omega \text{ cm}^2$ . Os valores de  $Q_2$  são elevados, chegando a um valor de  $1,34(\pm 0,57 \times 10^{-4}) \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ , quando comparados com os valores do aço carbono 1020, porém eles apresentaram um leve decréscimo com o tempo de imersão, possivelmente relacionado a diminuição de carga sendo transferida entre o substrato metálico e o eletrólito pela efetiva capacidade de barreira dos produtos de corrosão.

Os diagramas de EIE para as amostras envelhecidas nas temperaturas de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, são apresentadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente. Esses diagramas possuem comportamentos similares, e como exibido na amostra solubilizada, apresentam dois arcos capacitivos. Porém, os arcos tendem a diminuir com o tempo de imersão, exibindo um comportamento de decréscimo da resistência à corrosão. Isso deve-se provavelmente a influência dos precipitados formados nas amostras envelhecidas, que enfraquecem a estabilidade dos produtos de corrosão e aumentam o acesso do eletrólito ao substrato metálico. Os valores de  $R_p$  alcançam valores de cerca 10 vezes menores que os valores para o aço maraging solubilizado, o que aumenta a importância de uma microestrutura homogênea na resistência a corrosão em um meio de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  saturado com  $\text{CO}_2$ .

O primeiro arco capacitivo nos diagramas de Nyquist é de difícil visualização nas amostras envelhecidas termicamente nas temperaturas de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, em ambas as Figuras 27a e 28a, sendo melhores observados nos diagramas de Bode fase, exibidos nas Figuras 27c e 28c, respectivamente.

Para a amostra envelhecida na temperatura de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, depois de 1 hora de imersão, o primeiro arco capacitivo em altas frequências já não é mais visualizado, sendo o processo o primeiro processo podendo ser atribuído ao produto de corrosão formado inicialmente, cujo o acesso ao eletrólito é observado depois de 1 hora de imersão, apresentando apenas a presença de um único arco capacitivo em frequências mais baixas, atribuído provavelmente um processo de transferência de carga entre o substrato e o meio corrosivo.

Figura 27- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do  $E_{OCP}$  do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor.

O modelo proposto para o aço maraging envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas com 1 hora de imersão é o mesmo para o aço maraging solubilizado exibido na

Figura 26. Os Os elementos de circuito atribuídos seriam similares ao do aço maraging solubilizado, onde são denominados a resistência do eletrólito ( $R_s$ ), uma associação em paralelo da resistência a transferência de carga através do filme ( $R_{tc}$ ) e o elemento de fase constante ( $Q_1$ ), e a associação em paralelo entre a resistência ( $R_P$ ) e o elemento de fase constante ( $Q_2$ ). Depois de 1 hora de imersão, o sistema físico pode ser ajustado com o circuito equivalente proposto na Figura 22, similar ao aço carbono 1020, no qual o processo referente ao produto de corrosão atuando como barreira física é considerado desprezível diante do processo de transferência de carga entre o substrato metálico e o eletrólito, representando pela Equação (5). Os parâmetros de impedância obtidos para a amostra envelhecida na temperatura de 480 °C por 3 horas através do modelo proposto, são exibidos na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelos circuitos equivalentes propostos, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

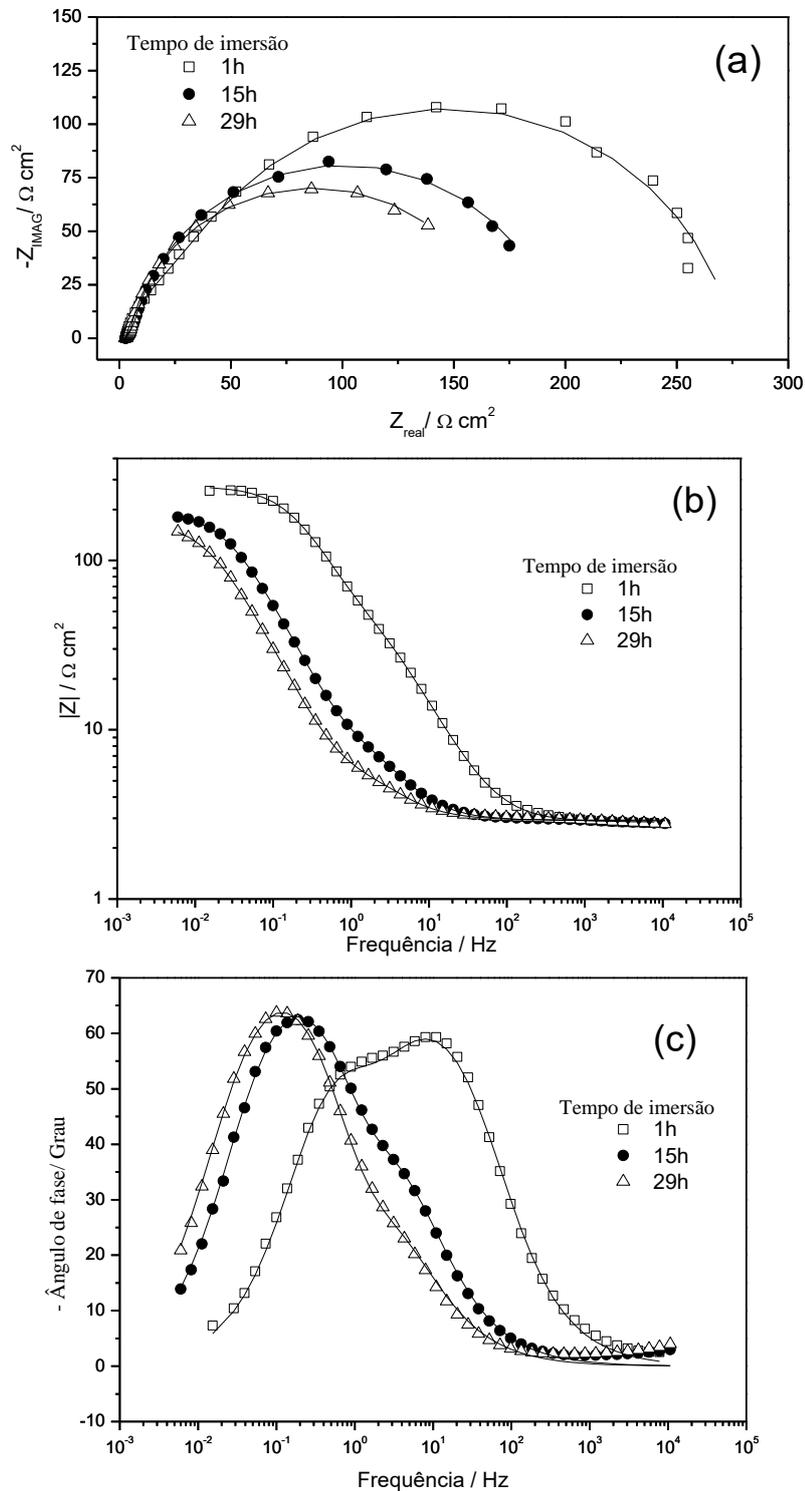
Maraging grau 300 480°C 3h								
Tempo / h	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_t / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{mF cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	$n_1$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 / \text{mF cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	$n_2$	$\chi^2/x \cdot 10^{-3}$
1	2,7( $\pm$ 0,16)	70,5( $\pm$ 4,17)	2,04( $\pm$ 3,65x10 <sup>-6</sup> )	0,879( $\pm$ 9,2x10 <sup>-3</sup> )	198,3( $\pm$ 11,37)	1,14( $\pm$ 0,47x10 <sup>-3</sup> )	0,76( $\pm$ 25,4x10 <sup>-3</sup> )	12,2
3	2,8( $\pm$ 0,16)	-	-	-	196,5( $\pm$ 10,59)	10,7( $\pm$ 1,51x10 <sup>-3</sup> )	0,80( $\pm$ 9,2x10 <sup>-3</sup> )	43,6
5	2,8( $\pm$ 0,2)	-	-	-	180,6( $\pm$ 9,70)	17,4( $\pm$ 2,88x10 <sup>-3</sup> )	0,82( $\pm$ 5,6x10 <sup>-3</sup> )	56,0
7	2,9( $\pm$ 0,25)	-	-	-	197,16( $\pm$ 14,09)	28,0( $\pm$ 11,2x10 <sup>-3</sup> )	0,84(1 $\pm$ 2,7x10 <sup>-3</sup> )	61,3
9	2,7( $\pm$ 0,29)	-	-	-	187,09( $\pm$ 13,15)	35,0( $\pm$ 14,0x10 <sup>-3</sup> )	0,85( $\pm$ 28,2x10 <sup>-3</sup> )	80,5
11	3,3( $\pm$ 0,82)	-	-	-	177,1( $\pm$ 82,2)	42,6( $\pm$ 16,1x10 <sup>-3</sup> )	0,88( $\pm$ 3,5x10 <sup>-3</sup> )	36,2
13	3,1( $\pm$ 0,44)	-	-	-	180,0( $\pm$ 67,9)	48,4( $\pm$ 17,8x10 <sup>-3</sup> )	0,88( $\pm$ 14,1x10 <sup>-3</sup> )	44,5
15	3,4( $\pm$ 0,74)	-	-	-	172,2( $\pm$ 56,8)	51,8( $\pm$ 13,0x10 <sup>-3</sup> )	0,89 $\pm$ (4,2x10 <sup>-3</sup> )	31,6
17	3,2( $\pm$ 0,28)	-	-	-	181,1( $\pm$ 59,5)	58,1( $\pm$ 15,7x10 <sup>-3</sup> )	0,88( $\pm$ 17,0x10 <sup>-3</sup> )	26,7
19	3,2( $\pm$ 0,12)	-	-	-	171,6( $\pm$ 53,0)	65,0( $\pm$ 17,7x10 <sup>-3</sup> )	0,89( $\pm$ 20,5x10 <sup>-3</sup> )	26,6
21	3,4( $\pm$ 0,54)	-	-	-	158,5( $\pm$ 38,9)	72,6( $\pm$ 18,0x10 <sup>-3</sup> )	0,90( $\pm$ 0,71x10 <sup>-3</sup> )	19,1
23	3,1( $\pm$ 0,17)	-	-	-	122,7( $\pm$ 53,3)	78,4( $\pm$ 20,7x10 <sup>-3</sup> )	0,89( $\pm$ 21,2x10 <sup>-3</sup> )	23,1
25	3,1( $\pm$ 0,39)	-	-	-	129,6( $\pm$ 61,6)	86,6( $\pm$ 24,6x10 <sup>-3</sup> )	0,90( $\pm$ 14,1x10 <sup>-3</sup> )	26,2
27	3,0( $\pm$ 0,37)	-	-	-	121,7( $\pm$ 62,6)	94,8( $\pm$ 28,6x10 <sup>-3</sup> )	0,90(20,5x10 <sup>-3</sup> )	20,2
29	3,0( $\pm$ 0,38)	-	-	-	118,2( $\pm$ 51,2)	103,0( $\pm$ 31,0x10 <sup>-3</sup> )	0,90(18,4x10 <sup>-3</sup> )	26,0

Fonte: Próprio autor.

A partir da Tabela 7 nota-se a diminuição de  $R_p$ , que mesmo a 1 hora de imersão apresenta um valor menor de  $198,3(\pm 11,37) \Omega \text{ cm}^2$  em comparação ao valor de  $349,6(\pm 203,4) \Omega \text{ cm}^2$  para o aço maraging grau 300 solubilizado (Tabela 6), o que corrobora que a existência de precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  nos primeiros estágios do envelhecimento das amostras tratadas termicamente a  $480^\circ\text{C}$ , influenciam na velocidade do processo corrosivo (TEWARI *et al.*, 2000). Observa-se o aumento considerável dos valores de  $Q_2$ , para o elemento de fase constante, o que significa o maior fluxo de carga entre o substrato e o meio corrosivo, alcançando valores de  $103,0(\pm 31,0 \times 10^{-3}) \text{ mF cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$  em 29 horas de imersão, o qual aumentou quase 100 vezes em relação ao aço maraging solubilizado, imerso no mesmo tempo (Tabela 6).

Os espectros de EIE para a amostra de aço maraging grau 300 tratada termicamente na temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por 3 horas é apresentada na Figura 28. Este sistema apresenta os mesmos dois processos em altas e baixas frequências do aço maraging solubilizado por tido o período de imersão e do aço maraging envelhecido na temperatura de  $480^\circ\text{C}$  por 3 horas nas primeiras horas de imersão. Porém, na amostra envelhecida na temperatura de  $480^\circ\text{C}$  por 3 horas, o processo relacionado a cobertura interna parece ser desprezível depois de 1 hora de imersão, aparecendo apenas o processo devido a transferência de carga entre o substrato e o eletrólito. Para o aço maraging tratado na temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por 3 horas, o primeiro processo diminui com o tempo de imersão, sendo dificilmente visualizado quando o aço está imerso durante 29 horas e imersão. Este aço a  $650^\circ\text{C}$  por 3 horas apresentam, além dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  já citados na literatura (Sha *et al.*, 1993a), a austenita revertida, formada por uma reação controlada por difusão pelo enriquecimento de níquel a partir dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  previamente formados (PARDAL *et al.*, 2006 TAVARES *et al.*, 2007; LI e YIN 1995a). Essa diferença parece fazer efeito quanto a estabilidade dos produtos de corrosão formados, como pode ser visualizado na Figura 28c, pela presença de dois processos com cinéticas diferentes. Entretanto, como observado pelos diagramas de Nyquist na Figura 28a, os arcos capacitivos diminuem com o tempo de imersão, o que mostram que as fases presentes são prejudiciais a resistência à corrosão.

Figura 28- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do  $E_{OCP}$  do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,6 mol.L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.



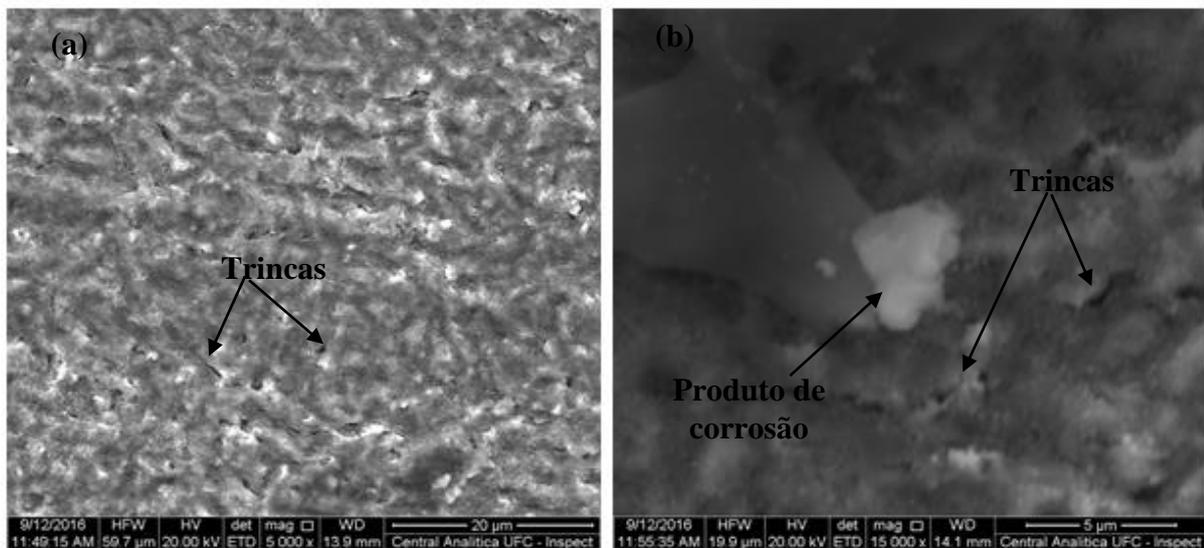
Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 29 são exibidas micrografias do aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas depois de 15 horas de imersão. Observa-se uma microestrutura totalmente recoberta por produtos de corrosão, com a presença de trincas como

indicado na Figura 29a. Esses produtos de corrosão instáveis parecem diminuir com o tempo de imersão e facilita o acesso do eletrólito ao substrato.

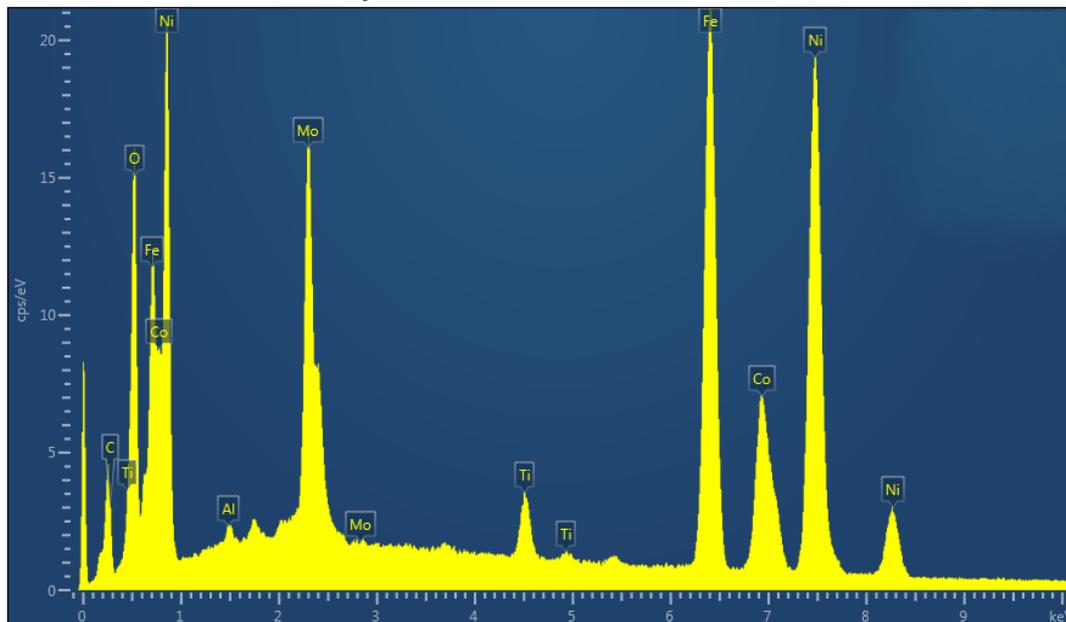
Na Figura 29b têm-se a imagem de um aglomerado de produtos de corrosão no aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, cuja análise química realizada pela técnica de EDS, mostrada na Figura 30, indicam picos intensos de carbono, oxigênio e dos elementos de liga do aço maraging, os quais apresentam intensidades maiores de níque, ferro e molibdênio, quando comparados aos do aço maraging solubilizado, mostrado na Figura 25b, o que pode supor a presença de óxidos e carbonatos desses elementos nos produtos de corrosão.

Figura 29- Imagens obtidas por MEV da amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas (a) 5000X e (b) 15000X do aço maraging grau 300 depois de uma imersão de 15 horas em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 30- Análise por EDS do produto de corrosão formado no aço maraging envelhecido a 650 °C por 3 horas depois de 15 horas de imersão, em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Assim, a partir dos dados obtidos pelos diagramas de impedância e as micrografias obtidas por MEV da amostra envelhecida na temperatura de 650°C por 3 horas, os parâmetros de impedância foram ajustados através do elemento de circuito proposto na Figura 26, pela presença de um produto de corrosão formado nas primeiras horas de imersão, seguido por uma diminuição de sua proteção no decorrer do experimento. Nesse circuito,  $R_s$  é a resistência da solução,  $Q_1$  é o elemento de fase constante relacionado a capacitância da dupla camada do produto de corrosão interno,  $R_{tc}$  é a resistência de transferencia de carga entre o substrato metálico e um filme intermediário,  $R_p$  é a resistência do produto de corrosão referente a transferencia de carga entre o substrato e o meio corrosivo e  $Q_2$  é o respectivo elemento de fase constante ao processo faradaico.

Os respectivos parâmetros de impedância para a amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas obtidos através do modelo de circuito equivalente proposto, são exibidos na Tabela 8.

Tabela 8- Parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 envelhecido a 650°C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

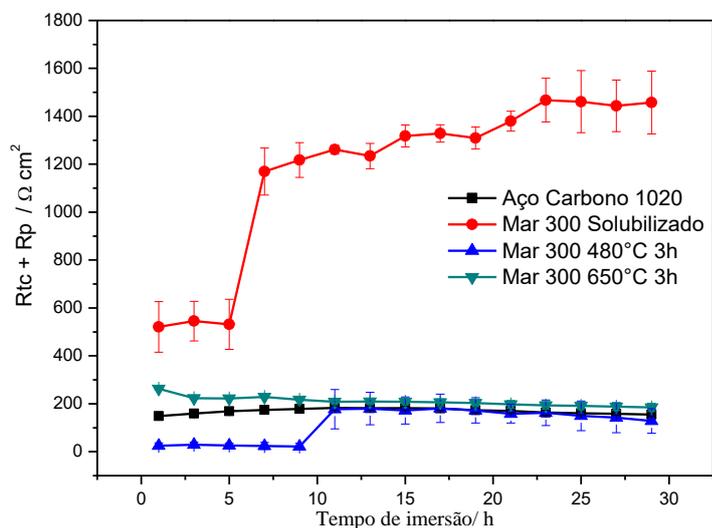
Maraging grau 300 650°C 3h								
Tempo / h	R <sub>s</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>tc</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q <sub>1</sub> / mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n <sub>1</sub>	R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q <sub>2</sub> / mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n <sub>2</sub>	χ <sup>2</sup> /x 10 <sup>-3</sup>
1	2,7(±0,2 8)	72,4(±7,14 )	1,88 (±0,141x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±0,65 x10 <sup>-2</sup> )	192,8(±1 ,13)	2,56(±1,91x1 0 <sup>-4</sup> )	0,90(±2,0x1 0 <sup>-2</sup> )	43,8
3	2,7(±0,2 8)	38,8(±5,37 )	3,98(±2,27x 10 <sup>-4</sup> )	0,88(±1,1x1 0 <sup>-2</sup> )	187,0(±1 ,41)	4,73(±3,82x1 0 <sup>-4</sup> )	0,87(±5,2x1 0 <sup>-2</sup> )	75,7
5	2,7(±0,2 8)	25,6(±2,76 )	5,64(±3,61x 10 <sup>-4</sup> )	0,88(±0,99x 10 <sup>-2</sup> )	199,2(±3 ,39)	6,40(±5,02x1 0 <sup>-4</sup> )	0,86(±4,0x1 0 <sup>-2</sup> )	36,6
7	2,7(±0,2 8)	19,5(±2,12 )	7,00(±5,73x 10 <sup>-4</sup> )	0,88(±1,3x1 0 <sup>-2</sup> )	211,6(±6 ,22)	8,07(±4,10x1 0 <sup>-4</sup> )	0,85(±1,9x1 0 <sup>-2</sup> )	58,4
9	2,7(±0,2 8)	16,4(±2,19 )	8,46(±6,43x 10 <sup>-4</sup> )	0,88(±0,92x 10 <sup>-2</sup> )	203,4(±4 ,24)	9,34(±4,81x1 0 <sup>-4</sup> )	0,88(±4,8x1 0 <sup>-2</sup> )	79,4
11	2,7(±0,2 8)	15,9(±1,20 )	10,8(±0,283 x10 <sup>-4</sup> )	0,87(±0,99x 10 <sup>-2</sup> )	194,8(±1 0,7)	9,89(±6,22x1 0 <sup>-4</sup> )	0,91(±2,0x1 0 <sup>-2</sup> )	28,4
13	2,7(±0,2 8)	16,0(±7,21 )	13,7(±16,5x 10 <sup>-4</sup> )	0,84(±3,9x1 0 <sup>-2</sup> )	193,4(±1 3,8)	9,77(±29,1x1 0 <sup>-4</sup> )	0,96(±3,7x1 0 <sup>-2</sup> )	20,2
15	2,8(±0,3 5)	17,0(±8,41 )	15,4(±20,5x 10 <sup>-4</sup> )	0,85(±4,8x1 0 <sup>-2</sup> )	194,2(±1 8,4)	10,9(±43,8x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±4,9x1 0 <sup>-2</sup> )	20,7
17	2,8(±0,3 5)	15,2(±7,35 )	17,2(±17,7x 10 <sup>-4</sup> )	0,85(±4,7x1 0 <sup>-2</sup> )	193,2(±2 2,1)	12,1(±53,0x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±4,6x1 0 <sup>-2</sup> )	26,3
19	2,8(±0,3 5)	13,7(±6,64 )	18,6(±17,7x 10 <sup>-4</sup> )	0,84(±4,3x1 0 <sup>-2</sup> )	152,4(±2 4,3)	13,2(±53,0x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±4,6x1 0 <sup>-2</sup> )	13,5
21	2,8(±0,2 8)	11,5(±5,23 )	19,6(±14,8x 10 <sup>-4</sup> )	0,85(±4,3x1 0 <sup>-2</sup> )	140,8(±2 6,0)	15,4(±60,1x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±5,0x1 0 <sup>-2</sup> )	13,2
23	2,8(±0,2 8)	10,8(±5,02 )	21,6(±13,4x 10 <sup>-4</sup> )	0,85(±4,0x1 0 <sup>-2</sup> )	149,4(±2 6,3)	16,5(±63,6x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±4,4x1 0 <sup>-2</sup> )	12,4
25	2,8(±0,2 8)	9,9(±4,80 )	23,3(±15,5x 10 <sup>-4</sup> )	0,85(±4,1x1 0 <sup>-2</sup> )	145,2(±2 8,0)	17,9(±70,0x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±4,7x1 0 <sup>-2</sup> )	14,7
27	2,8(±0,2 8)	9,3(±4,52 )	25,0(±14,8x 10 <sup>-4</sup> )	0,85(±4,4x1 0 <sup>-2</sup> )	157,8(±2 8,0)	19,3(±75,4x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±4,4x1 0 <sup>-2</sup> )	27,9
29	2,8(±0,2 8)	8,15(±3,54 )	25,8(±11,3x 10 <sup>-4</sup> )	0,85(±3,9x1 0 <sup>-2</sup> )	146,6(±3 0,0)	21,2(±81,3x1 0 <sup>-4</sup> )	0,97(±4,7x1 0 <sup>-2</sup> )	14,2

Fonte: Próprio Autor.

Observa-se na Tabela 8 a diminuição nos valores da resistência R<sub>tc</sub>, referente aos produtos de corrosão em contato com o substrato metálico, atingindo valores de 8,15(±3,54) Ω cm<sup>2</sup> em 29 horas de imersão, mostrando valores bastante inferiores quando comparados aos valores exibidos na Tabela 6 para o aço maraging solubilizado. Os valores de R<sub>p</sub>, oscilaram durante o ensaio de imersão, porém permaneceram essencialmente constantes no decorrer na imersão, atingindo valores similares aos do aço maraging tratado termicamente a 480 °C por 3 horas.

A Figura 31 mostra a evolução de  $R_{tc} + R_p$  com o tempo de imersão para as amostras de aço maraging grau 300 solubilizada e envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas e para o aço carbono 1020 em solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>. As curvas mostram que os valores de  $R_{tc} + R_p$  para a amostra solubilizada permaneceram aproximadamente constantes em cerca de 545 Ω cm<sup>2</sup>, durante as cinco primeiras horas de imersão, seguido por um aumento acentuado, o qual variou entre 1200 Ω cm<sup>2</sup> e 1440 Ω cm<sup>2</sup> para maiores tempos de imersão. Para as amostras envelhecidas os valores de  $R_{tc} + R_p$  apresentaram sempre menores valores do que os obtidos para a amostra solubilizada, e estes permaneceram constantes com o tempo de imersão, indicando que a formação de precipitados durante o envelhecimento é prejudicial a resistência à corrosão dos aços maraging. Os valores do aço carbono 1020 permaneceram aproximadamente constantes por todo o ensaio de imersão, com apenas um leve aumento depois de 9 horas de imersão, com valores de  $R_{tc} + R_p$  similares aos das amostras envelhecidas depois de 10 horas de imersão.

Figura 31- Evolução dos valores de  $R_{tc} + R_p$  com o tempo de imersão obtidos utilizando o ajuste por circuitos equivalentes para o aço carbono 1020, para o aço maraging grau 300 solubilizado e para os aços maraging envelhecidos termicamente temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor.

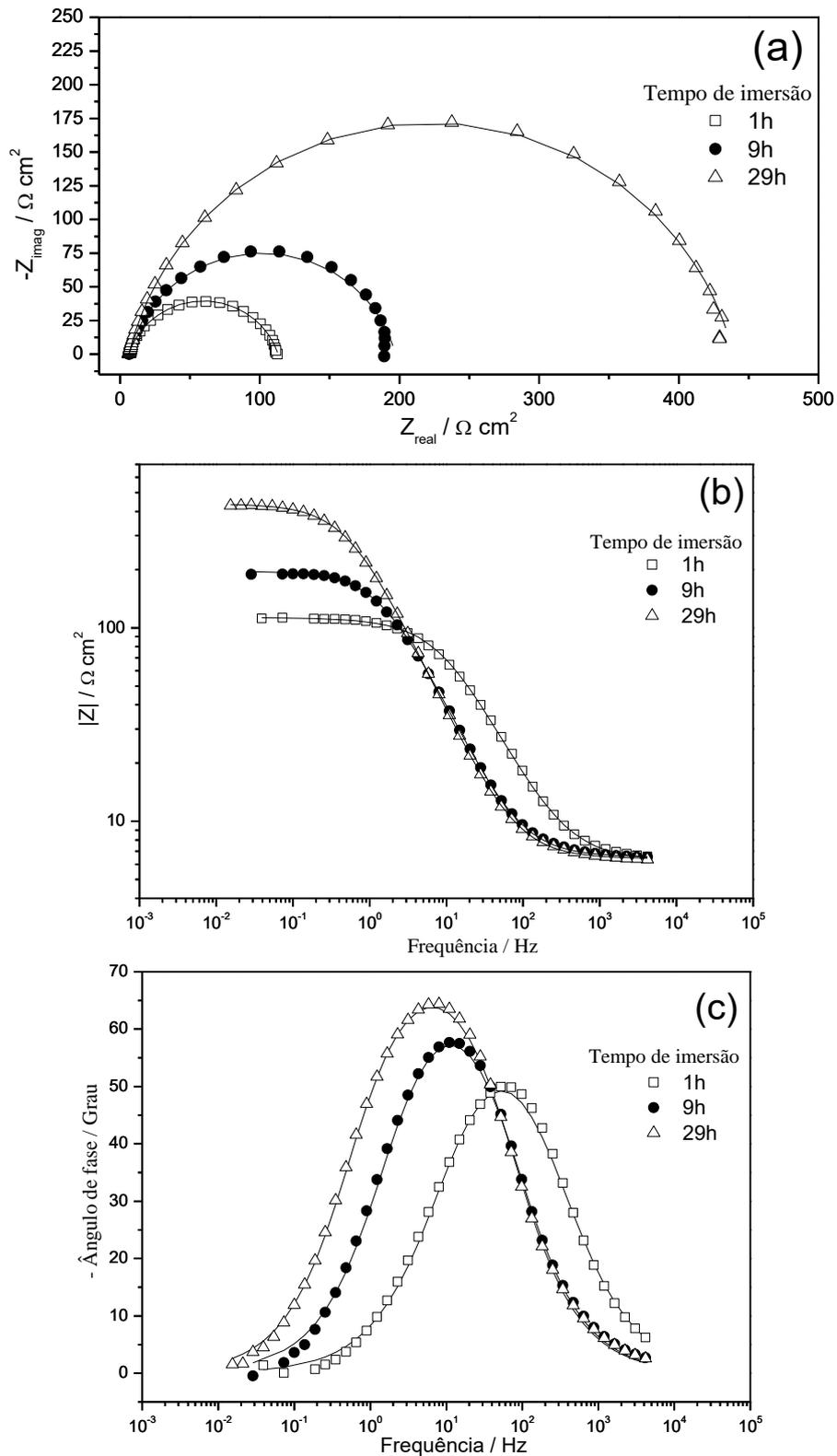
### 7.2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>

Novamente, a técnica de EIE fornece um método efetivo de medida da resistência de transferência de espécies iônicas entre a superfície do material e o meio corrosivo, e tem sido amplamente utilizada para avaliar as propriedades de barreira de óxidos e produtos de corrosão formados na superfície de metais, assim como a velocidade de corrosão sob condições de potencial de circuito aberto (ROBERGE *et al.*, 1992; MENENDEZ *et al.*, 2013; JIN *et al.*, 2014).

Nas Figuras 32, 35, 38 e 39 são apresentados os diagramas de EIE de Nyquist e de Bode obtidos do aço carbono 1020, e das amostras de aço maraging solubilizada e envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, respectivamente, em diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>

Na Figura 32 são exibidos os diagramas de impedância de Nyquist e de Bode para o aço carbono 1020. No diagrama de Nyquist na Figura 32a é observado a presença de apenas um arco capacitivo em todos os tempos de imersão, como pode ser confirmado pelo diagrama de Bode fase na Figura 32c, os quais apresentam apenas um máximo em toda a faixa de frequências medidas durante 29 horas. Nota-se um grande aumento do arco capacitivo com o tempo de imersão de 1 hora até 29 horas, que pode estar relacionado ao aumento de produtos de corrosão que se comportam como uma barreira física contra o acesso do eletrólito no substrato metálico, e com isso, a transferência de carga é dificultada em condições de circuito aberto.

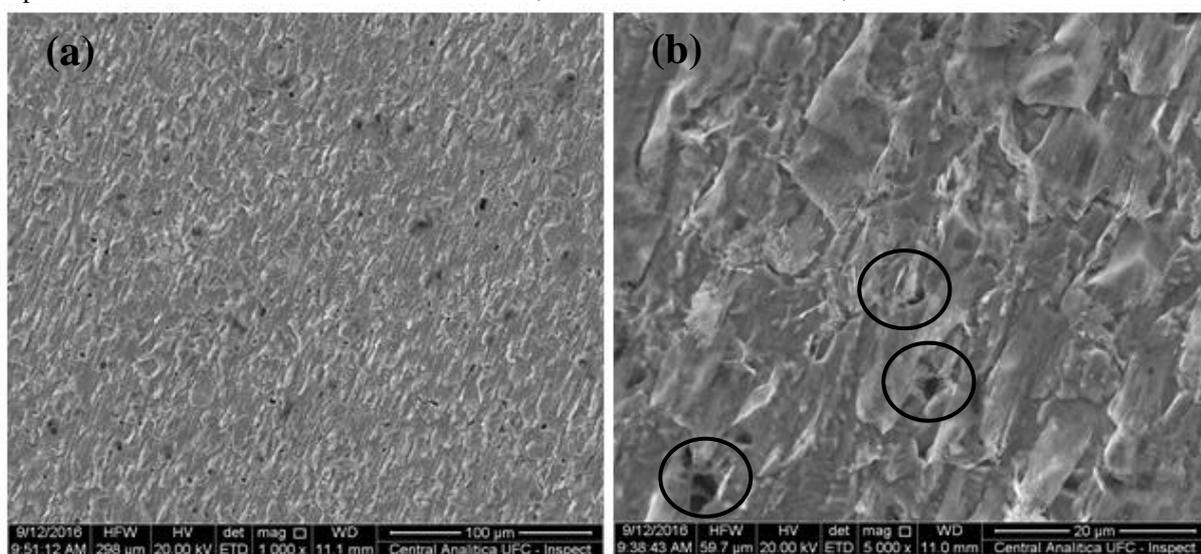
Figura 32- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do  $E_{OCF}$  do aço carbono 1020 com o tempo de imersão sob condições de potencial de circuito aberto em meio de NaCl  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 33, observa-se a morfologia dos produtos de corrosão do aço carbono 1020 depois de imersão de 15 horas sob condições de potencial de circuito aberto no eletrólito de trabalho. Nota-se na Figura 33a uma cobertura uniforme dos produtos de corrosão sob a matriz ferrítica, com a presença de alguns poros em toda a sua extensão. Na Figura 33b nota-se mais nitidamente os produtos de corrosão e os poros presentes na superfície depois 15 horas de imersão. Esse comportamento de cobertura dos produtos de corrosão aumenta a resistência à corrosão do aço carbono 1020 com o tempo de imersão durante as 29 horas de imersão, mesmo com a presença de poros em sua morfologia. É relatado na literatura (SUN *et al.*, 2008) que em soluções salinas contendo  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , que a mackinawita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) é a espécie predominante de sulfeto de ferro, e que em concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  de 0,1%vol, e com o aumento da concentração de íon ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$ , são formadas camadas tanto de carbonato de ferro  $\text{FeCO}_3$  como de mackinawita, o que sugere o aumento na resistência à corrosão do aço carbono.

Figura 33- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do aço carbono sob condições de  $E_{\text{OCP}}$  depois de 15 horas de imersão em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .

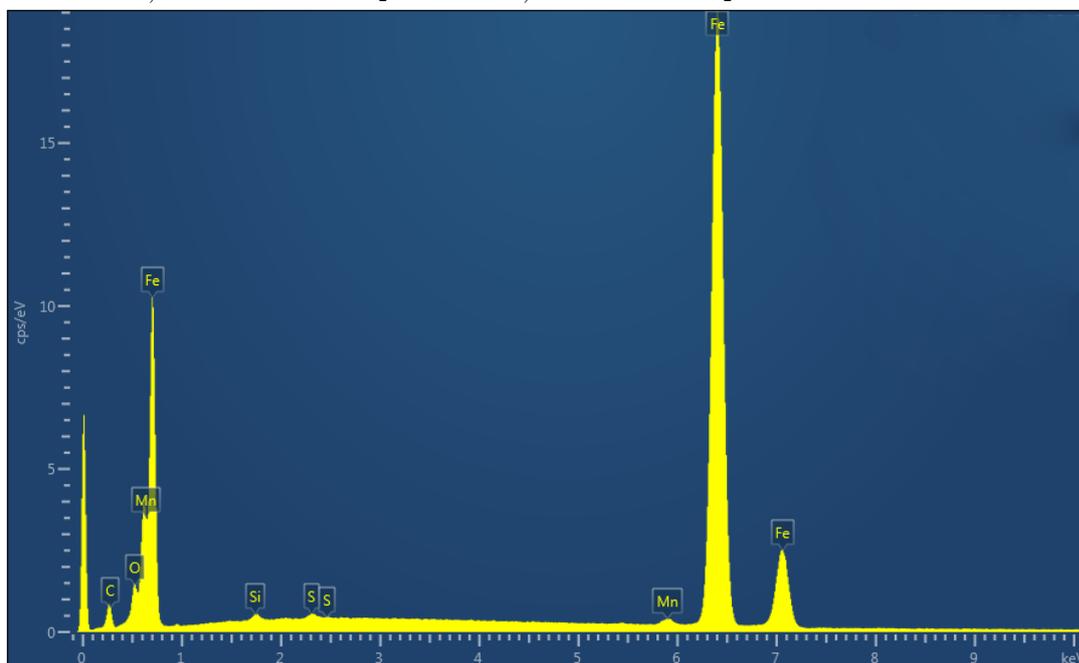


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 34 apresenta a caracterização pela técnica de EDS dos elementos presentes nos produtos de corrosão do aço carbono 1020 depois de 15 horas de imersão, sendo observado pequenos picos de enxofre, os quais apresentam intensidades menores quando comparados aos picos de carbono, oxigênio e a dos elementos de liga característicos da ferrita.

Na literatura (ANDERKO *et al.*, 2001; SUN *et al.*, 2009; ZHENG *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2016) existem numerosos estudos experimentais relacionados a corrosão por  $\text{H}_2\text{S}$ , no entanto, o mecanismo desse tipo de processo não é ainda muito esclarecido e apenas uns poucos modelos foram desenvolvidos para uma corrosão no aço carbono do tipo  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ . É um processo complexo que envolve múltiplos processos físico-químicos ocorrendo simultaneamente, que podem ser explicados por reações químicas no seio da solução, por transporte de massa de espécies aquosas através da dupla camada, por reações eletroquímicas no metal e pela formação de camadas porosas, as quais podem ou não serem protetoras. Os produtos de corrosão formados em sistemas  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , dependem da competitividade do carbonato de ferro e da mackinawita, e que a presença desse último composto leva um aumento na resistência a corrosão do aço carbono 1020 quando comparado ao meio sem  $\text{H}_2\text{S}$ , como pode ser visualizado no comportamento dos arcos capacitivos das Figuras 19a e 32a.

Figura 34- EDS dos produtos de corrosão obtidos para o aço carbono 1020 depois de uma imersão de 15 horas em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .

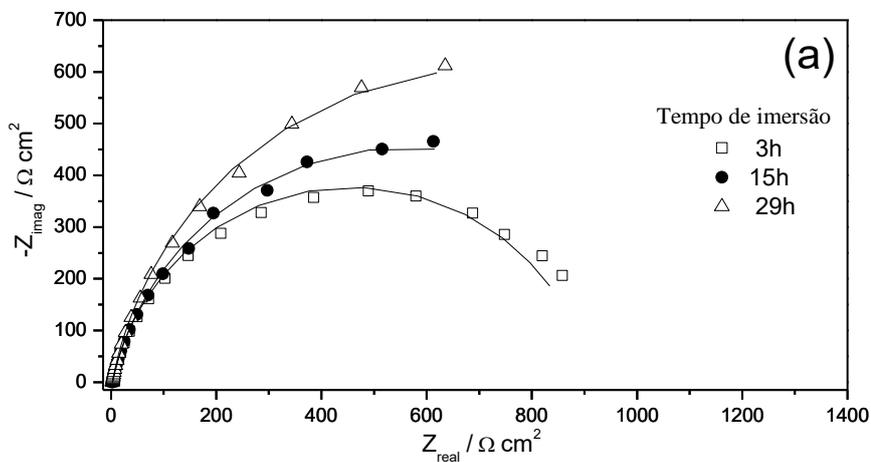


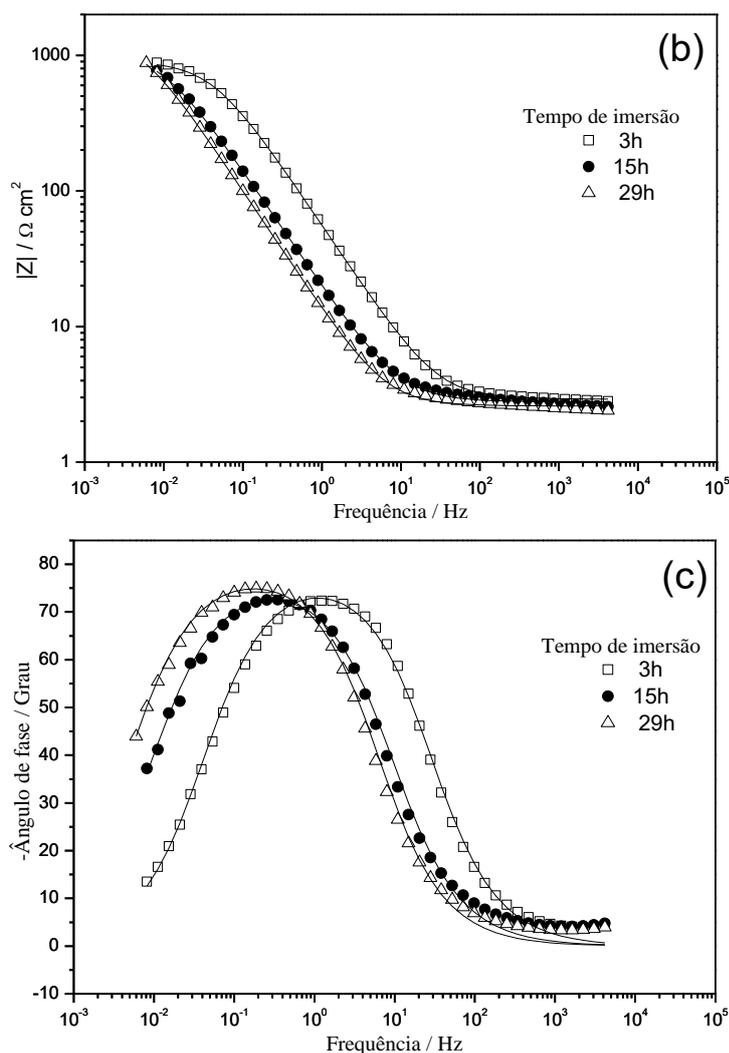
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 35 apresenta os diagramas de impedância representativos de Nyquist e de Bode obtidos para o aço maraging solubilizado em imersões de 3, 15 e 29 horas em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .

Resumindo as medidas de impedância para esse material, pode ser observado que a adição de  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em um meio saturado com gás  $\text{CO}_2$ , resultou no aparecimento de apenas um arco capacitivo no diagrama de Nyquist, exibido na Figura 34a, os quais aumentaram com o tempo de imersão. Este resultado pode ser comparado ao aço carbono obtido por Abelev e colaboradores (2009), em cuja concentração entre 5 e 50 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  em uma solução de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com  $\text{CO}_2$  mostra um aumento no arco capacitivo, o qual está em concordância com o presente estudo, cujo valor da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  é de aproximadamente 34,1 ppm. A presença de  $\text{H}_2\text{S}$  em um meio saturado com  $\text{CO}_2$ , em comparação ao meio sem  $\text{H}_2\text{S}$ , parece aumentar a resistência à corrosão devido a formação de uma cobertura composta de óxido de ferro nativo predominantemente de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cuja caracterização pela técnica de XPS revelou a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  ligado a enxofre e oxigênio. Uma inibição da corrosão é atribuída à adsorção de enxofre sobre o óxido nativo, sendo esta camada proporcionando significativa proteção contra a corrosão devido as espécies que incluem  $\text{Fe}^{2+}$  ligados a  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{O}^{2-}$ .

Figura 35- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do  $E_{\text{OCP}}$  do aço maraging grau 300 solubilizado, com o tempo de imersão, sob condições de potencial de circuito aberto em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .





Fonte: Próprio Autor.

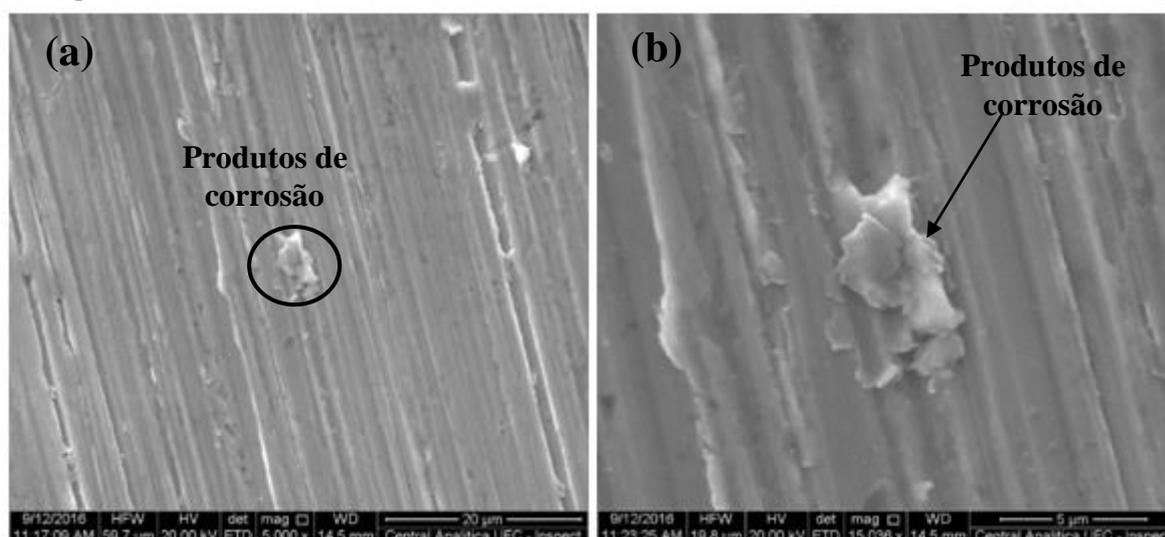
Como na literatura não possui informações relacionadas aos aços maraging nos meios do presente estudo, faz-se necessário uma comparação com a corrosão do ferro, o qual é relatado que a adição de concentrações de a partir de 3 ppm de H<sub>2</sub>S em uma solução contendo CO<sub>2</sub>, faz com que o comportamento do semi-círculo no diagrama de Nyquist em torno de E<sub>OCP</sub> aberto apresente um aumento, exibindo apenas um comportamento controlado por transferência de carga e com valores de resistência à corrosão cerca de três vezes maior do que em um meio livre de H<sub>2</sub>S. A mudança do diagrama de Nyquist na presença de 3 ppm de H<sub>2</sub>S gasoso, sugere também que uma fina camada de filme protetor de mackinawita pode ser formada na superfície do eletrodo (VIDEN e KVAREKVAL.,1995) , cuja inibição se estende em concentrações de H<sub>2</sub>S de até aproximadamente 160 ppm. Em um aço de baixa liga, uma camada de cristais de mackinawita apresenta uma estrutura interna fina e uma outra mais externa instável durante uma imersão de 48 horas em um meio salino contendo CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

Essas camadas tornam-se mais homogêneas e compactas em maiores tempos de imersão, melhorando a resistência à corrosão (BROWN e NESIC., 2005; ZHENG *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2015).

Um mecanismo sugerido para a corrosão do ferro em uma solução salina contendo  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , é atribuído a adsorção de espécies ligadas ao enxofre em um filme já previamente precipitado de óxidos de ferro, os quais proporcionam uma significativa proteção contra à corrosão (ABELEV *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2015).

A morfologia dos produtos de corrosão obtidos no aço maraging solubilizado, depois de 15 horas de imersão em um meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  saturado com  $\text{CO}_2$ , é exibido nas micrografias da Figura 36. Na micrografia da Figura 36a pode-se observar que a superfície do aço maraging grau 300 solubilizado com marcas do lixamento até grana 600 foi uniformemente recoberta por produtos de corrosão que protegem a matriz metálica CCC do acesso do eletrólito, o que reforça o comportamento do gradual aumento dos arcos capacitivos nos diagramas de impedância mostrados na Figura 35. Na Figura 36a é destacado a presença de um acúmulo de produtos de corrosão. Na Figura 36b, como indicado, percebe-se um aglomerado de produtos de corrosão, sendo estes formados em vários pontos da microestrutura, cuja composição química foi avaliada pelo uso da técnica de EDS exibida na Figura 37

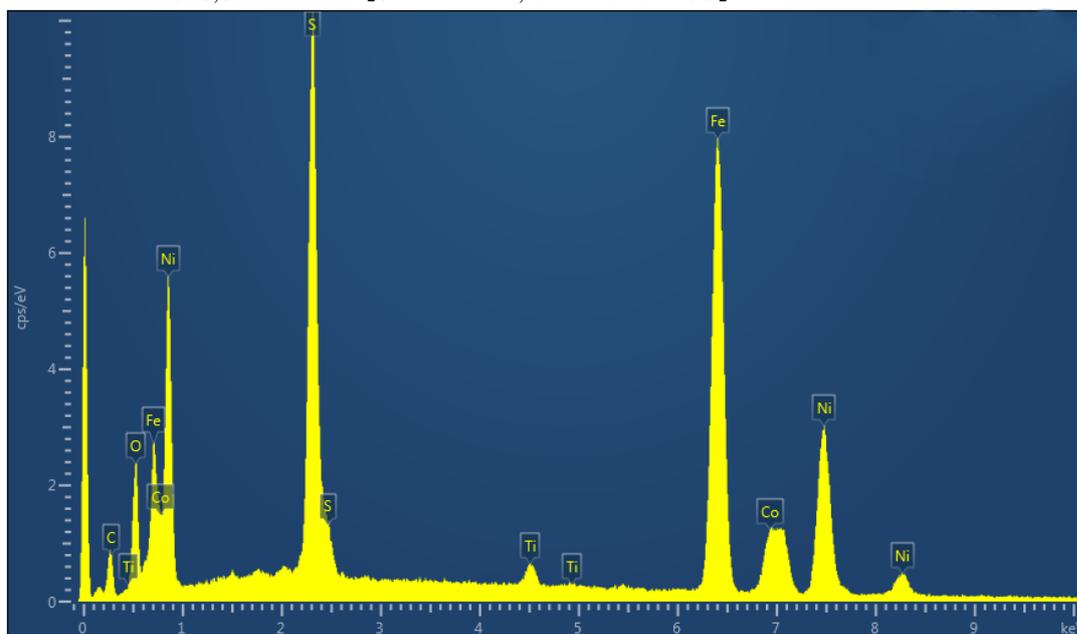
Figura 36- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do aço maraging grau 300 solubilizado sob condições de  $E_{\text{OCP}}$  depois de 15 horas de imersão em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Próprio Autor.

A técnica de EDS na Figura 37 foi realizada com um varredura por área nos produtos de corrosão, mostrando picos bastante intensos de enxofre, juntamente com picos com intensidades menores de carbono, oxigênio, além dos elementos de liga habituais do aço maraging, podendo supor que a constituição dos produtos de corrosão apresentam a presença de sulfetos juntamente com óxidos e carbonatos.

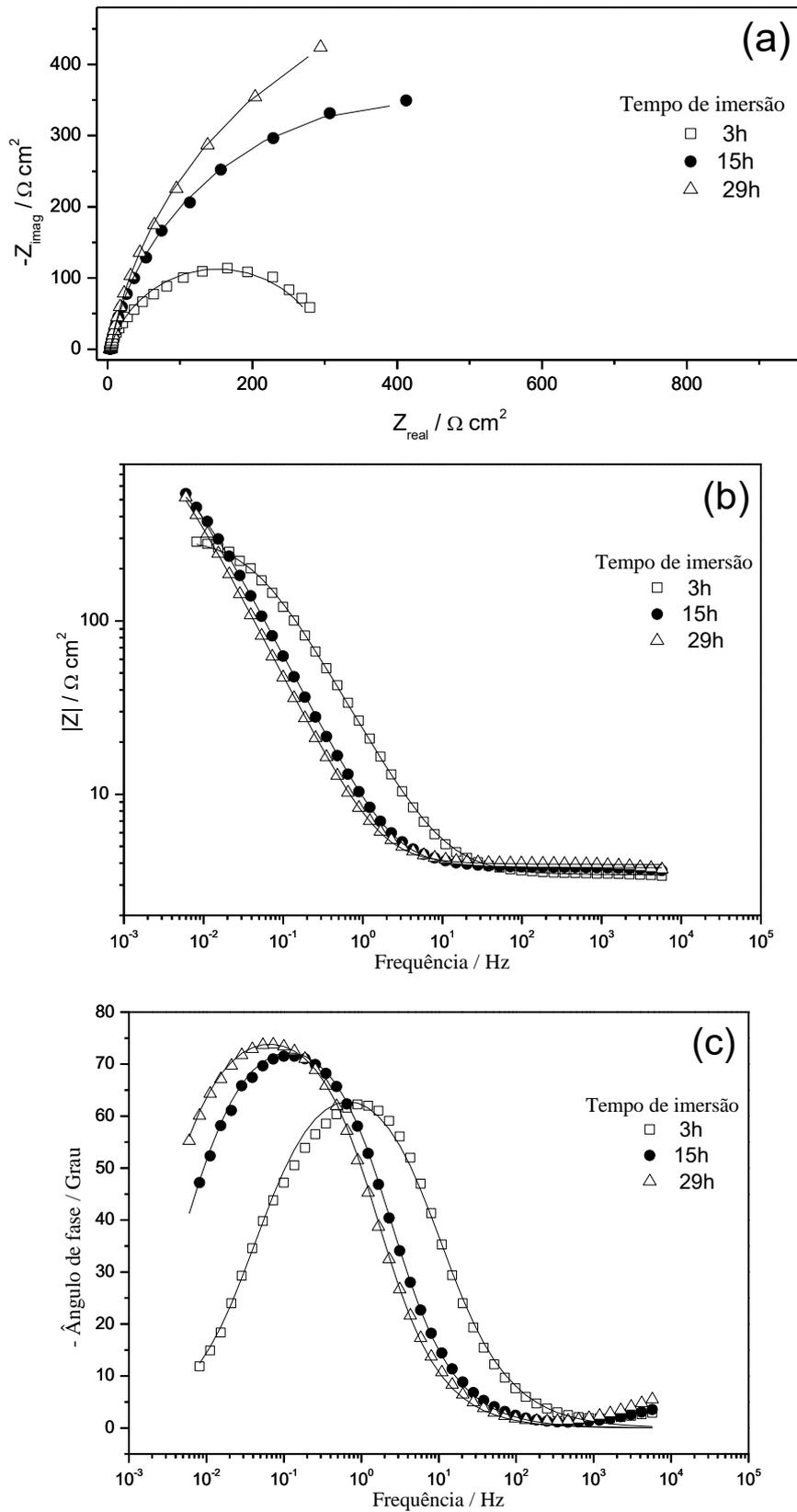
Figura 37- EDS dos produtos de corrosão obtidos para o aço maraging solubilizado depois de uma imersão de 15 horas em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

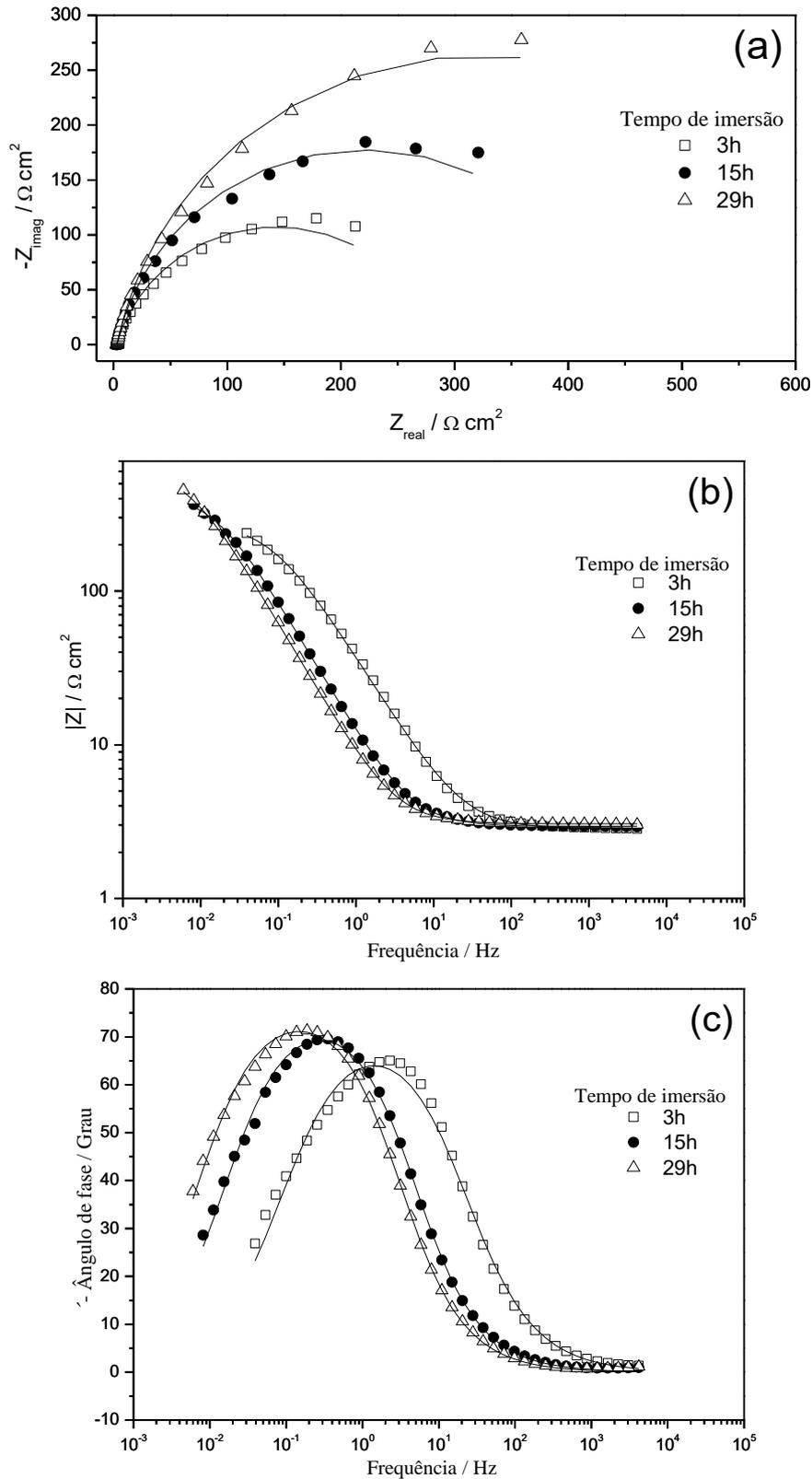
Os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas são mostrados nas Figuras 38 e 39, respectivamente, os quais apresentam comportamentos similares pela presença de apenas um processo, o qual é suposto controlado por transferência de carga, e que aumentam com o tempo de imersão, similarmente ao aço maraging solubilizado. Apesar disso as ordens de grandeza dos valores de resistência continuam menores quando comparados a amostra solubilizada, como pode ser observado por uma inspeção nos diagramas de impedância na Figura 35.

Figura 38- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do  $E_{OCP}$  do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas, com o tempo de imersão, sob condições de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

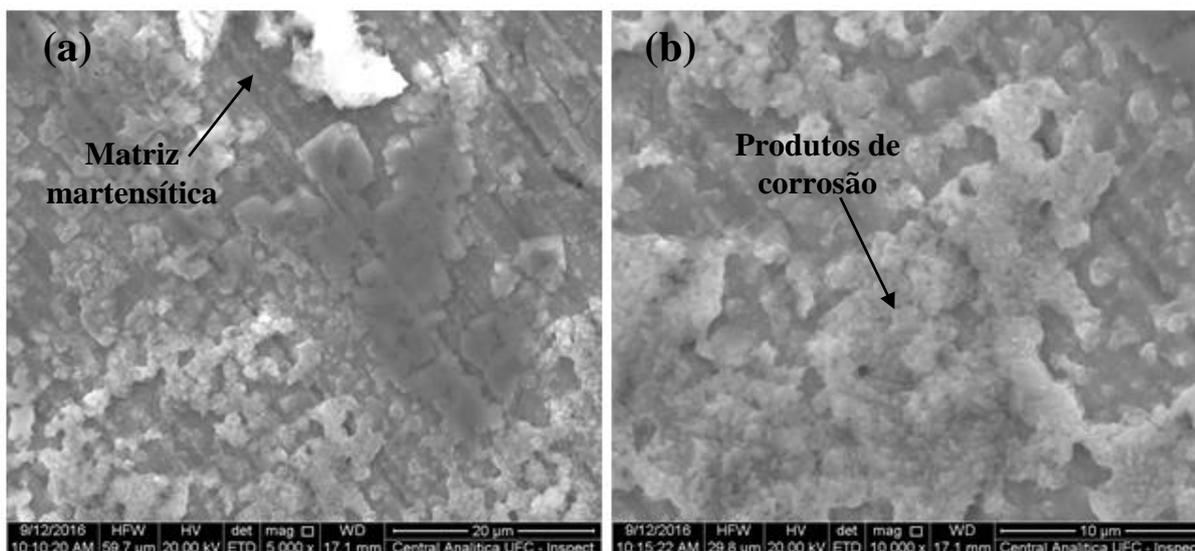
Figura 39- Espectros de EIE experimentais obtidos em torno do  $E_{OCP}$  do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, com o tempo de imersão, sob condições de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 40, são apresentadas as micrografias dos produtos de corrosão formados na superfície do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas. Nota-se uma morfologia irregular dos produtos de corrosão quando comparado aos do aço maraging solubilizado (Figuras 36a e 36b). Parece ter ocorrido uma corrosão mais acentuada em certas regiões da microestrutura, como observado na Figura 40a, onde exibe uma região mais próxima da matriz martensítica, e na Figura 40b onde observa-se um acúmulo de produtos de corrosão.

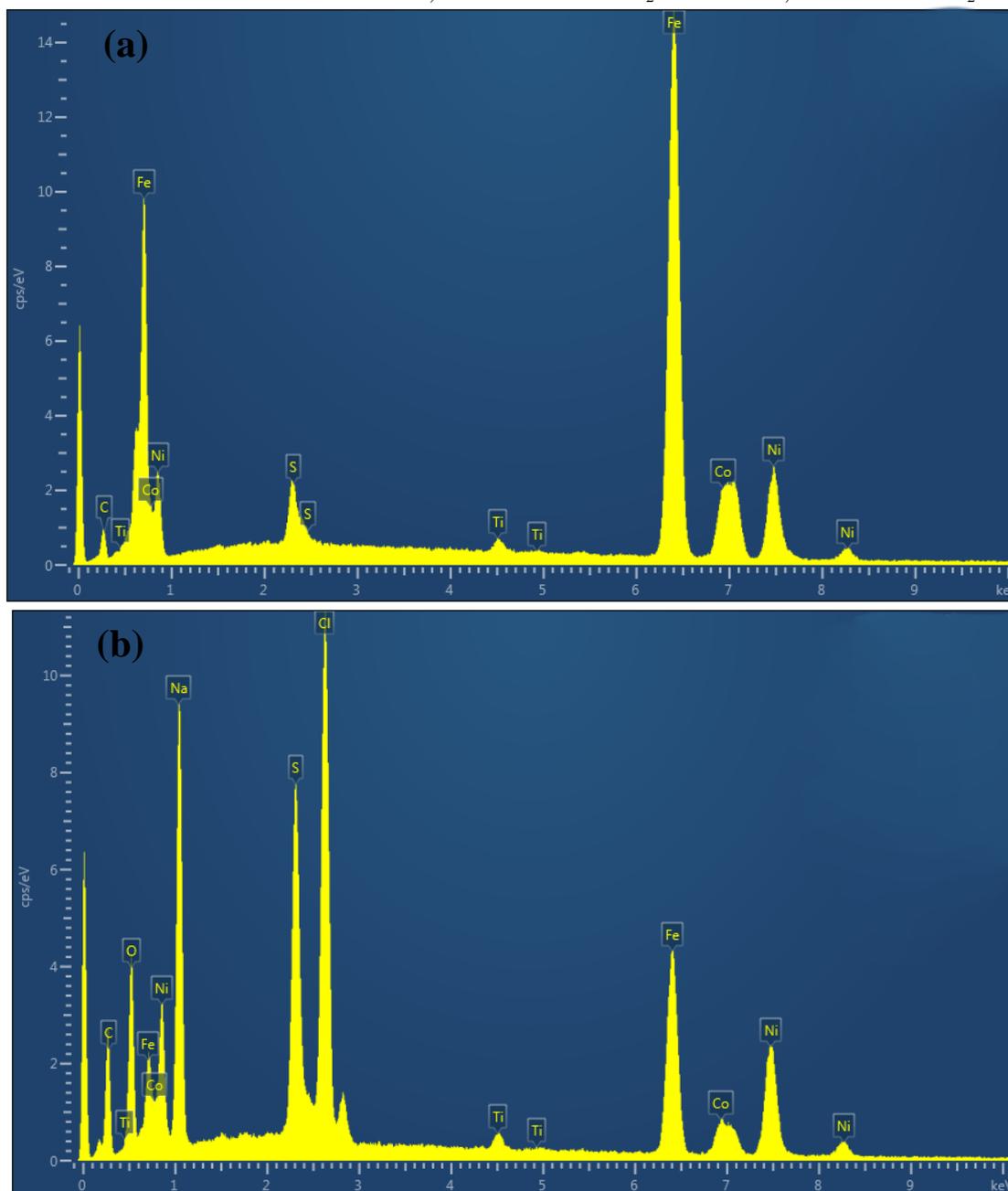
Figura 40- Micrografias obtidas por MEV do aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas sob condições de  $E_{OCP}$  depois de 15 horas de imersão em meio de  $NaCl$   $0,6 \text{ mol L}^{-1} + H_2S$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $CO_2$ .



Fonte: Próprio Autor.

Utilizando a técnica de EDS na Figura 41, nas duas regiões distintas exibidas na Figura 40 do aço envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, nota-se que na região destacada na Figura 40a, onde apresenta uma menor concentração de produtos de corrosão, pode ser observado na Figura 41a picos provenientes dos elementos de liga característicos do aço maraging, além da presença de picos de enxofre e a ausência de picos relacionados ao oxigênio. Ao focar a análise por área em regiões mais concentradas dos produtos de corrosão indicadas na Figura 40b, nota-se na Figura 41b o aumento na intensidade dos picos de enxofre e o aparecimento de picos intensos de carbono e oxigênio, reforçando o aumento da concentração de óxidos, carbonatos e sulfetos na constituição dos produtos de corrosão.

Figura 41- EDS dos produtos de corrosão obtidos para o aço maraging grau 300 envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas na região da (a) matriz e na região (b) de alta concentração de produtos de corrosão, depois de uma imersão de 15 horas em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Assim, a partir dos espectros de impedância obtidos, e pela visualização dos produtos de corrosão das amostras de aços maraging, submetidas a imersão em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>, por MEV, os dados eletroquímicos foram ajustados por meio do mesmo circuito elétrico equivalente proposto para o aço carbono 1020 em meio livre de H<sub>2</sub>S contendo CO<sub>2</sub>, exibido na Figura 22. Observa-se nos diagramas de Nyquist das Figuras 32, 35, 38 e 39 um único arco capacitivo semicircular que é uma

característica presente em todas as medidas de EIE dos aços maraging em um meio de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Essa representação do arco capacitivo tem sido introduzida por alguns autores (LIN e DUH., 2009) por procedimentos de ajuste matemático, com um fator empírico que apareceria como um expoente (n) adicionado ao termo imaginário do modelo de um circuito RC, assumindo que o desvio da idealidade é puramente causado pelo comportamento capacitivo da interface. Foi demonstrado experimentalmente que o elemento de fase constante, o qual é adicionado a um circuito RC, origina-se da rugosidade microscópica da interface (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005).

O circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 22 levou em conta apenas um processo de transferência de carga entre a interface e o eletrólito para a formação dos produtos de corrosão, tendo como os elementos de circuito R<sub>s</sub>, como a resistência da solução, Q como o elemento de fase constante relacionado ao carregamento da dupla camada entre o substrato e o meio e R<sub>p</sub> como a resistência à transferência de carga.

Os respectivos parâmetros de EIE para as amostras de aço carbono 1020, e dos aços maraging grau 300 obtidos através do modelo de circuito equivalente proposto, são exibidos nas Tabelas 9 a 12.

Tabela 9- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço carbono 1020 a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

<b>Aço carbono 1020 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S</b>					
Tempo/h	R <sub>s</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q/ mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n	χ <sup>2</sup> /x10 <sup>-3</sup>
3	6,2(±0,27)	114,31(±15,06)	0,527(±12,9x10 <sup>-5</sup> )	0,85(±7,78x10 <sup>-3</sup> )	23,4
5	6,3(±0,29)	125,67(±16,06)	0,669(±3,39x10 <sup>-5</sup> )	0,85(±7,07x10 <sup>-3</sup> )	28,0
7	6,3(±0,35)	148,39(±11,04)	0,745(±2,19x10 <sup>-5</sup> )	0,85(±3,52x10 <sup>-3</sup> )	24,7
9	6,3(±0,36)	182,82(±6,53)	0,763(±2,39x10 <sup>-5</sup> )	0,86(±3,52x10 <sup>-3</sup> )	30,8
11	6,3(±0,43)	237,85(±27,11)	0,772(±4,58x10 <sup>-5</sup> )	0,86(±0,71x10 <sup>-3</sup> )	27,9
13	6,3(±0,40)	316,30(±63,76)	0,768(±5,48x10 <sup>-5</sup> )	0,86(±3,53x10 <sup>-3</sup> )	21,7
15	6,2(±0,41)	385,53(±40,16)	0,746(±6,17x10 <sup>-5</sup> )	0,86(±1,41x10 <sup>-3</sup> )	21,2
17	6,3(±0,40)	404,34(±60,75)	0,730(±4,08x10 <sup>-5</sup> )	0,87(±2,83x10 <sup>-3</sup> )	19,9
19	6,3(±0,41)	410,38(±74,30)	0,732(±3,68x10 <sup>-5</sup> )	0,87(±2,83x10 <sup>-3</sup> )	20,3
21	6,3(±0,41)	405,04(±65,77)	0,739(±3,68x10 <sup>-5</sup> )	0,87(±4,24x10 <sup>-3</sup> )	23,6
23	6,3(±0,34)	401,15(±59,24)	0,754(±3,09x10 <sup>-5</sup> )	0,87(±4,24x10 <sup>-3</sup> )	22,5
25	6,2(±0,35)	395,12(±63,76)	0,766(±1,99x10 <sup>-5</sup> )	0,87(±7,78x10 <sup>-3</sup> )	23,9
27	6,2(±0,35)	386,58(±54,72)	0,781(±1,69x10 <sup>-5</sup> )	0,87(±7,78x10 <sup>-3</sup> )	21,7
29	6,3(±0,29)	385,18(±61,75)	0,798(±0,20x10 <sup>-5</sup> )	0,87(±13,4x10 <sup>-3</sup> )	26,0

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 10- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging grau 300 solubilizado a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

Maraging 300 Solubilizado CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S					
Tempo/ h	Rs/ Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q/ mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n	χ <sup>2</sup> /x10 <sup>-3</sup>
3	2,5(±0,65)	715,85(±23,6)	3,51(±2,54x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±2,12x10 <sup>-3</sup> )	20,2
5	2,5(±0,68)	905,20(±27,5)	4,51(±1,03x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±0,71x10 <sup>-3</sup> )	13,9
7	2,5(±0,58)	989,15(±71,9)	5,80(±2,32x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±2,83x10 <sup>-3</sup> )	27,0
9	2,6(±0,58)	1199,4(±23,7)	6,79(±3,93x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±17,0x10 <sup>-3</sup> )	11,8
11	2,6(±0,57)	1265,05(±31,9)	7,11(±1,66x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±17,7x10 <sup>-3</sup> )	17,9
13	2,6(±0,49)	1420,75(±57,3)	8,41(±6,76x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±18,4x10 <sup>-3</sup> )	13,0
15	2,7(±0,40)	1619,5(±71,1)	9,16(±9,12x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±21,2x10 <sup>-3</sup> )	17,5
17	2,8(±0,44)	1845,5(±85,1)	9,58(±9,40x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±15,5x10 <sup>-3</sup> )	18,1
19	2,8(±0,30)	2083,5(±76,4)	10,0(±10,8x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±18,4x10 <sup>-3</sup> )	22,6
21	2,9(±0,30)	2144,5(±19,2)	10,5(±11,4x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±14,1x10 <sup>-3</sup> )	24,7
23	2,9(±0,18)	2137,5(±40,6)	11,1(±12,9x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±9,90x10 <sup>-3</sup> )	17,9
25	2,8(±0,093)	2040,5(±96,7)	11,7(±14,5x10 <sup>-4</sup> )	0,89(±9,19x10 <sup>-3</sup> )	21,5
27	2,8(±0,051)	2042,5(±47,3)	12,2(±15,9x10 <sup>-4</sup> )	0,90(±7,07x10 <sup>-3</sup> )	14,6
29	2,8(±0,001)	2096,0(±33,0)	12,6(±16,6x10 <sup>-4</sup> )	0,90(±5,66x10 <sup>-3</sup> )	17,0

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 11- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

Maraging 300 480°C 3h CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S					
Tempo/ h	Rs/ Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q/ mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n	χ <sup>2</sup> /x10 <sup>-3</sup>
3	2,4(±0,061)	311,5(±12,1)	9,18(±5,09x10 <sup>-3</sup> )	0,83(±18,4x10 <sup>-3</sup> )	43,7
5	2,4(±0,036)	464,2(±24,9)	12,8(±7,53x10 <sup>-3</sup> )	0,85(±14,1x10 <sup>-3</sup> )	34,6
7	2,5(±0,055)	606,0(±34,8)	15,0(±9,51x10 <sup>-3</sup> )	0,87(±13,4x10 <sup>-3</sup> )	22,7
9	2,6(±0,066)	739,0(±43,1)	17,0(±11,1x10 <sup>-3</sup> )	0,88(±10,6x10 <sup>-3</sup> )	17,1
11	2,7(±0,008)	873,9(±56,0)	18,6(±12,7x10 <sup>-3</sup> )	0,89(±11,3x10 <sup>-3</sup> )	11,4
13	2,8(±0,059)	975,0(±59,7)	19,9(±13,8x10 <sup>-3</sup> )	0,89(±7,78x10 <sup>-3</sup> )	10,7
15	2,8(±0,16)	1011,7(±57,7)	21,3(±14,9x10 <sup>-3</sup> )	0,89(±6,36x10 <sup>-3</sup> )	10,6
17	2,8(±0,13)	1069,3(±59,1)	22,5(±16,1x10 <sup>-3</sup> )	0,90(±6,36x10 <sup>-3</sup> )	9,58
19	2,9(±0,09)	1161,3(±682,6)	23,6(±17,2x10 <sup>-3</sup> )	0,90(±4,95x10 <sup>-3</sup> )	8,11
21	2,9(±0,15)	1165,8(±62,4)	24,6(±17,9x10 <sup>-3</sup> )	0,90(±3,52x10 <sup>-3</sup> )	8,59
23	2,9(±0,21)	1119,6(±50,0)	25,7(±18,6x10 <sup>-3</sup> )	0,90(±3,52x10 <sup>-3</sup> )	6,37
25	2,9(±0,23)	1148,2(±49,3)	26,6(±19,3x10 <sup>-3</sup> )	0,90(±2,12x10 <sup>-3</sup> )	5,75
27	2,9(±0,26)	1178,7(±48,3)	27,4(±20,0x10 <sup>-3</sup> )	0,90(±1,41x10 <sup>-3</sup> )	5,12
29	2,9(±0,24)	1212,9(±49,9)	28,1(±20,6x10 <sup>-3</sup> )	0,90(±1,41x10 <sup>-3</sup> )	6,48

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 12- Tabela dos parâmetros de EIE para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas a partir do ajuste experimental pelo circuito equivalente proposto, em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

Maraging 300 650°C 3h CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S					
Tempo/h	R <sub>s</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> / Ω cm <sup>2</sup>	Q / mF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n	χ <sup>2</sup> /x10 <sup>-3</sup>
3	2,5(±0,005)	285,5(±55,4)	6,74(±8,74x10 <sup>-4</sup> )	0,82(±22,6x10 <sup>-3</sup> )	38,9
5	2,6(±0,15)	318,2(±42,6)	9,70(±5,63x10 <sup>-4</sup> )	0,84(±32,5x10 <sup>-3</sup> )	19,4
7	2,7(±0,19)	362,8(±18,3)	11,6(±5,00x10 <sup>-4</sup> )	0,85(±34,6x10 <sup>-3</sup> )	11,8
9	2,7(±0,21)	402,7(±21,9)	13,0(±5,48x10 <sup>-4</sup> )	0,86(±27,6x10 <sup>-3</sup> )	9,40
11	2,7(±0,22)	413,6(±51,3)	14,5(±1,17x10 <sup>-4</sup> )	0,87(±23,3x10 <sup>-3</sup> )	8,10
13	2,7(±0,27)	450,8(±70,2)	15,8(±1,51x10 <sup>-4</sup> )	0,87(±14,1x10 <sup>-3</sup> )	9,65
15	2,7(±0,30)	477,0(±51,9)	17,0(±3,18x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±9,90x10 <sup>-3</sup> )	9,55
17	2,8(±0,35)	515,3(±46,0)	18,0(±5,07x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±7,07x10 <sup>-3</sup> )	11,0
19	2,7(±0,33)	537,2(±55,4)	19,1(±8,20x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±6,36x10 <sup>-3</sup> )	15,0
21	2,7(±0,34)	564,2(±45,3)	20,1(±11,4x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±5,66x10 <sup>-3</sup> )	14,5
23	2,8(±0,37)	589,6(±40,4)	20,9(±13,5x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±5,66x10 <sup>-3</sup> )	16,0
25	2,8(±0,39)	625,5(±45,6)	21,6(±14,4x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±4,24x10 <sup>-3</sup> )	18,6
27	2,8(±0,40)	645,2(±47,2)	22,3(±17,2x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±4,95x10 <sup>-3</sup> )	22,0
29	2,7(±0,40)	671,2(±43,1)	23,0(±18,0x10 <sup>-4</sup> )	0,88(±9,26x10 <sup>-3</sup> )	24,0

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com a Tabela 10, o aço maraging solubilizado apresentou os maiores valores de R<sub>p</sub>, com valores de 2096,0(±33,0) Ω cm<sup>2</sup> em todo o período de imersão de 29 horas, em comparação ao aço carbono 1020 e aos aços maraging envelhecidos termicamente nas temperaturas de 480 °C e 650 °C, mostrados nas Tabelas 9, 11 e 12, respectivamente. Os valores do expoente n ,adicionado ao termo imaginário, apresentou valores em torno de 0,88-0,90 em todos os aços investigados, o que levou a um comportamento característico de um capacitor. Os valores para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C nas Tabelas 11 e 12, apresentaram valores de capacitância similares atingindo valores de 28,1(±20,6x10<sup>-3</sup>) mF cm<sup>-2</sup> s<sup>n-1</sup> e 23,0(±18,0x10<sup>-4</sup>) mF cm<sup>-2</sup> s<sup>n-1</sup>, respectivamente, embora foi obtido valores de R<sub>p</sub> para o aço envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas superiores ao tratado a 650 °C por 3 horas em 29 horas de imersão. Esse comportamento teve como provável influência a presença da fase austenita presente no aço a 650 °C tratado por 3 horas, como um fator prejudicial a estabilidade na formação produtos de corrosão, cuja massa de material corroído ao término do ensaio de 29 horas de imersão, destacou-se facilmente do substrato ao ser retirada a amostra da célula eletroquímica.

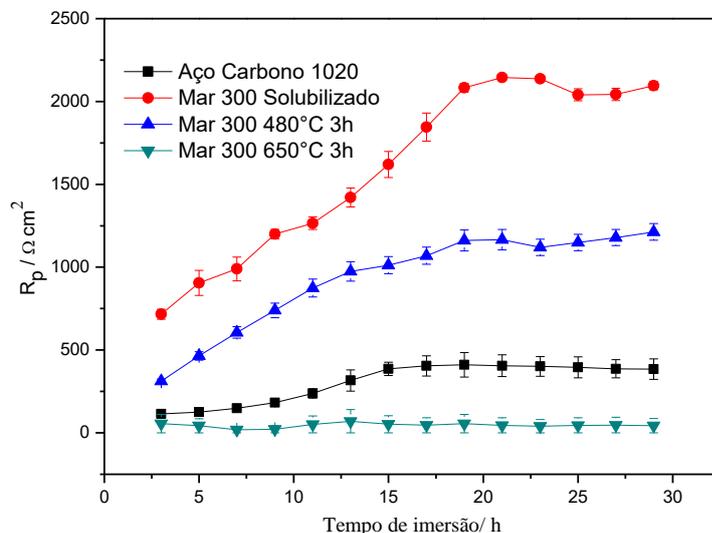
Notou-se que o parâmetro R<sub>s</sub> para o aço carbono sempre apresentou valores maiores quando comparados aos aço maraging, em todos os meios corrosivos estudados nesse

trabalho, com valores em torno de  $6,3 \Omega \text{ cm}^2$ , enquanto que os valores de  $R_s$  para todos os aços maraging apresentaram valores de cerca de  $2,7 \Omega \text{ cm}^2$ , o que pode ser explicado pela maior quantidade de produtos de corrosão formados nos aços carbono que dificultam o acesso aos íons na região do substrato metálico.

A Figura 42 exibe o perfil de  $R_p$  com o tempo de imersão para o aço carbono 1020 e para os aços maraging solubilizado e envelhecidos nas temperaturas de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas no meio de  $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{S } 1 \text{ mmol L}^{-1}$  contendo  $\text{CO}_2$ , cujo parâmetro de resistência foi determinado usando o *software* NOVA 1.11.

A Figura 42 exibe um aumento nos valores de  $R_p$  com o tempo de imersão para a amostra solubilizada, seguido por um leve decréscimo a partir de 20 horas, atingindo um valor máximo de  $2096,0 \Omega \text{ cm}^2$  em 29 horas de imersão. O aumento com o tempo de imersão foi associado ao revestimento na superfície do substrato metálico pelos produtos de corrosão, contendo supostamente óxidos, carbonatos e sulfetos que agem como uma barreira protetora, aumentando a resistência à corrosão para o aço maraging solubilizado. Para a amostra envelhecida na temperatura de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ , os valores de  $R_p$  aumentaram ligeiramente com o tempo de imersão, porém atingindo valores menores em relação a amostra solubilizada, o que sugerem que a formação dos precipitados influenciaram na estabilidade dos produtos de corrosão (PINKAS *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016). O aço maraging envelhecido na temperatura de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, apresentou valores ainda mais baixos do que o envelhecido na temperatura de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, mantendo-se essencialmente depois de 15 horas de imersão constante, reforçando que o aumento da precipitação e a formação de austenita revertida influenciaram ainda mais no decréscimo na resistência à corrosão. Para o aço carbono os valores permaneceram inferiores ao aço maraging tratado na temperatura de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, mantendo-se constante durante todo o ensaio de imersão.

Figura 42- Perfil dos valores de  $R_p$  com o tempo de imersão obtidos por EIE, utilizando o ajuste por circuitos equivalentes para o aço carbono 1020, para o aço maraging grau 300 solubilizado e para os aços maraging envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Os ensaios eletroquímicos mostraram a maior resistência à corrosão dos aços maraging quando comparados ao aço carbono 1020, mesmo nas condições envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, nas quais possuem propriedades mecânicas superiores a condição solubilizada e ao aço carbono 1020, devido a precipitação de Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo na matriz martensítica CCC.

### 7.3 Análise por *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> e em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

#### 7.3.1. Análise por *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) do aço maraging grau 300 em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

A análise da superfície por XPS é realizada pela irradiação de raios X na superfície da amostra e a análise da energia dos elétrons emitidos por ejeção do núcleo dos átomos. Os raios X interagem com os átomos na região da superfície, causando a emissão dos elétrons pelo efeito fotoelétrico. O elétron emitido tem sua energia medida pela energia cinética dada por:  $E_c = h\nu + E_L + \phi_s$ , onde  $h\nu$  (eV) é a energia do fóton de raios-X irradiado na amostra,  $E_L$  é a energia de ligação do orbital atômico do qual o elétron origina, e  $\phi_s$  é a função trabalho do espectrômetro. A energia de ligação é a diferença entre os estados final e

inicial depois que o fotoelétron abandona o átomo. Como cada elemento tem um único conjunto de energias de ligação, a técnica de XPS pode ser usada para identificar e determinar a concentração dos elementos presentes na superfície. Ligeiras variações nas energias de ligação dos elementos originam do potencial químico dos compostos, as quais podem ser utilizadas para identificar os estados químicos dos materiais analisados (MOULDER *et al.*, 1992).

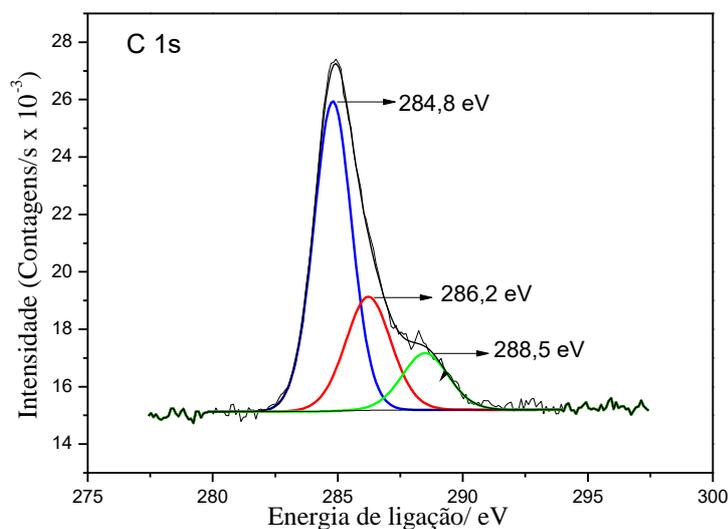
Os espectros de XPS foram obtidos afim de se obter informação química sobre os produtos de corrosão depositados nas amostras de aço maraging, tanto solubilizada como envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois da realização de uma polarização potenciodinamica linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.

Os experimentos para todas as amostras foram abortados quando a corrente atingiu 1 x 10<sup>-2</sup> mA cm<sup>-2</sup>. Os espectros de alta resolução nas regiões de C 1s, O 1s, Fe 2p, Ni 2p, Mo 3d e Ti 2p também foram obtidos para as amostras de aço maraging lixadas mecanicamente para que se possa comparar o efeito dos produtos de corrosão no substrato metálico

Nas Figuras 43 a 48 são mostrados os espectros de XPS típicos para os elementos de interesse contidos nos produtos de corrosão.

O típico espectro em alta resolução na região do C 1s é exibido na Figura 43, no qual os espectros das amostras lixadas mecanicamente e das amostras que sofreram o processo de polarização apresentaram os picos aproximadamente nas mesmas posições e intensidades. O primeiro pico, localizado com uma energia de ligação em 284,8 eV, foi atribuído as ligações de C-C e C-H presentes em hidrocarbonetos adsorvidos na superfície do filme. Este pico foi originado pela contaminação das amostras quando colocadas em contato com o ar, antes do posicionamento no porta-amostra do equipamento. O Segundo pico está posicionado em 286,2 eV e é associado ao carbono ligado ao oxigênio, tal como C-O e C-OH (MOULDER *et al.*, 1992). O terceiro pico, em 288,5 eV, corresponde ao Fe<sup>2+</sup> ligado ao CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, relacionado ao composto FeCO<sub>3</sub> ( HEUER *et al.*, 1999; LÓPEZ *et al.*, 2003; YIN *et al.*, 2011).

Figura 43- Espectro XPS em alta resolução na região do C 1s para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.

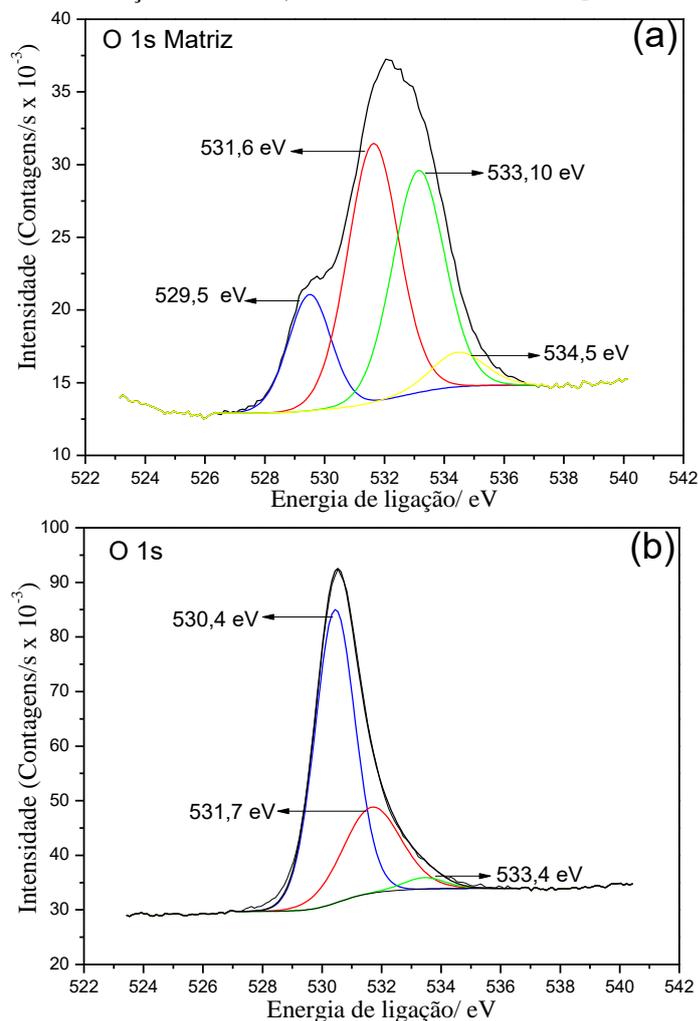


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 44 mostra o espectro em alta resolução típico do O 1s para as amostras de aço maraging grau 300 lixadas e depois de serem submetidas ao procedimento de polarização.

No espectro em alta resolução da Figura 44a para as amostras lixadas aparece um pico em 529,5 eV, o qual corresponde a OH<sup>-</sup>, proveniente supostamente do Fe(OH)<sub>2</sub> e um pico em 531,6 eV, que pode ser atribuído as espécies de MoO<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na Figura 44b é observado o deslocamento dos picos, com o aumento de intensidade do pico em 530,4 eV, o qual foi associado com a presença de óxidos de Fe, Mo, Ti e Ni (MOULDER *et al.*, 1992), enquanto que o pico localizado a 531,7 eV pode ser associado com a ligação química entre o oxigênio e o carbono no grupo carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ou hidroxilas adsorvidas em FeO ou em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (OCHOA *et al.*, 2015). O terceiro pico posicionado em 533,4 eV foi atribuído ao NiO.

Figura 44 Espectro XPS em alta resolução na região do O 1s para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de (a) lixadas e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 45 mostra os espectros na região de alta resolução do Fe 2p para as amostras de aço maraging lixadas mecanicamente e para as amostras de aço maraging que sofreram o processo de polarização linear no eletrólito de trabalho.

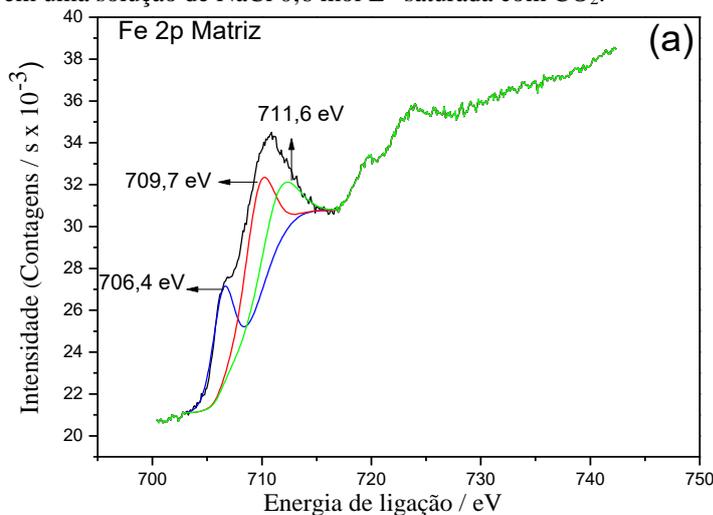
Na Figura 45a mostra os picos em 706,4 eV e seu pico satélite em 711,6 eV para as amostras lixadas atuando como referência. O pico com energia de ligação de 706,4 eV é relacionado ao ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) encontrado na matriz do metal e o pico correspondente a 709,7eV pode ser devido ao Fe<sup>2+</sup>, atribuído aos compostos Fe(OH)<sub>2</sub> ou FeO (MOULDER *et al.*, 1992; HEUER *et al.*, 1999; ABELEV *et al.*, 2009).

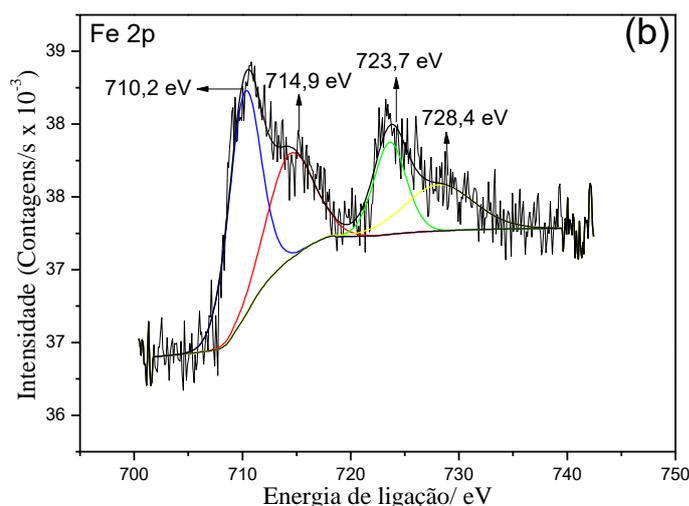
A Figura 45b exibe os picos da amostra na qual ocorreu o processo de polarização. Seguindo Heuer e Stubbins (1999), é possível comparar o espectro do O 1s com o do Fe 2p para identificar os compostos de ferro depositados nas superfícies depois do ensaio

de polarização. Assim, a energia de ligação que aparece aproximadamente em 531,7 eV no espectro de alta resolução do O1s na Figura 44b pode ser relacionado aos picos que aparecem em 710,2 eV e 723,7 eV nas regiões do espectro de alta resolução Fe2p 3/2 e Fe2p 1/2, respectivamente, e o pico satélite em 714,9 eV, para caracterizar a presença do FeCO<sub>3</sub> na superfície dos produtos de corrosão. Por outro lado, o pico O 1s que aparece em 530,4 eV (Figura 44b) pode ser correlacionado com o espectro Fe 2p aos picos presentes em 710,2 eV e 723,7 eV, exibidos na Figura 45b para atribuir a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (YIN *et al.*, 2010; JINLONG *et al.*, 2014).

Portanto, os espectros em alta resolução mostraram a ocorrência de óxidos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e carbonatos (FeCO<sub>3</sub>) tanto nas amostras solubilizadas como nas envelhecidas depois do ensaio de polarização, o que reforça os picos de alta intensidade obtidos pela técnica de EDS exibidos nas Figura 15.

Figura 45- Espectro XPS em alta resolução na região do Fe 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por horas, depois de (a) lixadas e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



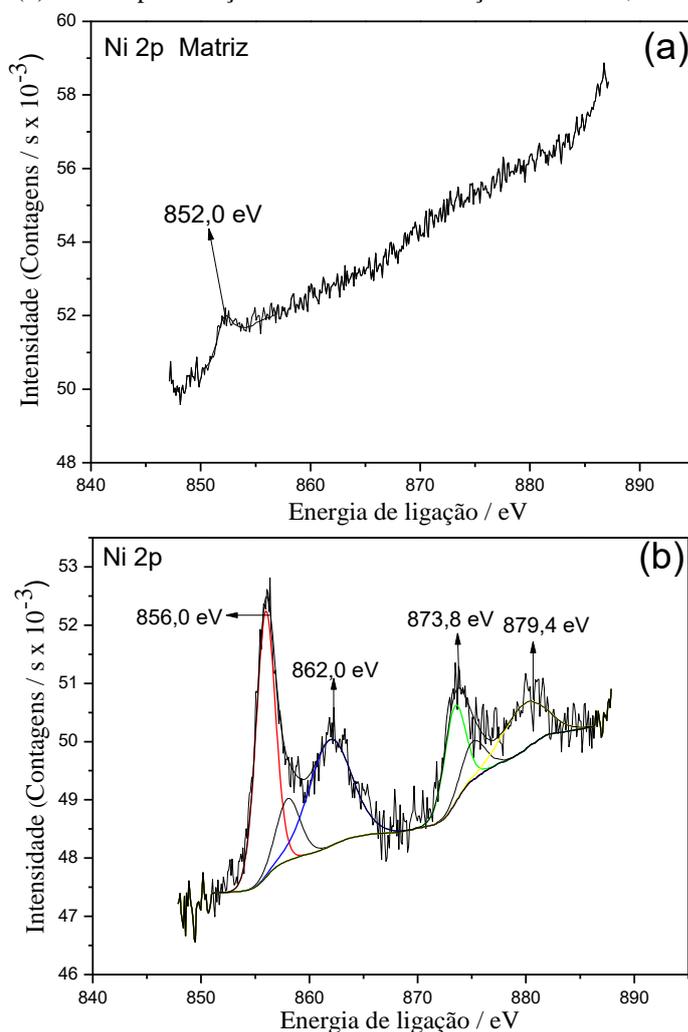


Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 46 é mostrado os espectros em alta resolução na região do Ni 2p. Na Figura 46a é referente as amostras lixadas mecanicamente dos aços maraging tratados termicamente nas temperaturas de 480 e 650 °C, onde aparece apenas o pico com energia de ligação em 522,0 eV relacionado ao níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ). O aço maraging solubilizado não apresentou o espectro do níquel no seu espectro geral.

Na Figura 46b, o espectro em alta resolução na região do Ni 2p é apenas observado para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois das amostras serem submetidas a polarização linear no eletrólito de trabalho. O pico relacionado ao Ni metálico não aparece nesse espectro, o que confirma o recobrimento da superfície por um produto de corrosão contendo compostos de níquel. O espectro de alta resolução do Ni 2p, mostrado na Figura 46b, mostra quatro picos bem definidos com energias de ligação máxima em 856,0 eV, 862,0 eV, 873,8 eV e 880,3 eV. Os picos com energias de ligação de 856,0 eV e 862,0 eV são relacionados a espécie  $\text{Ni}^{2+}$ , e podem ser atribuídos aos compostos  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (ABREU *et al.*, 2006; GROSVENOR *et al.*, 2006), enquanto que os picos com as energias de ligação em 873,8 eV e 879,4 eV foram relacionados ao NiO (SUBALASKSHMI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016).

Figura 46- Espectro XPS em alta resolução na região do Ni 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de (a) lixadas mecanicamente e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

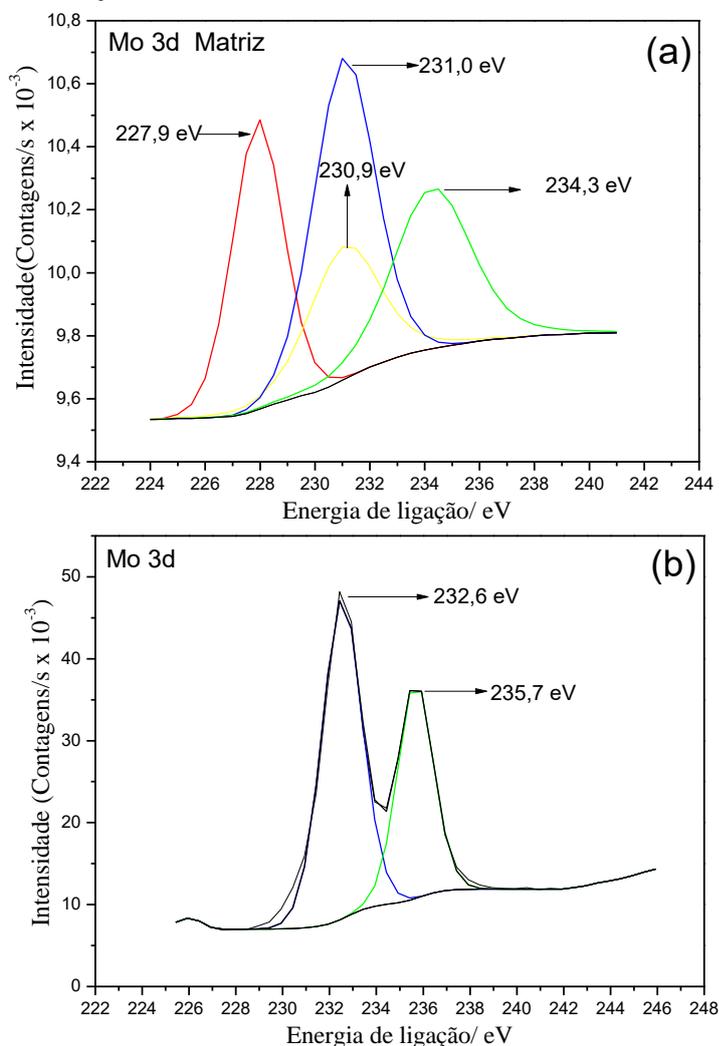
Típicos espectros em alta resolução na região do Mo 3d e do Ti 2p para as amostras lixadas e polarizadas dos aços solubilizado e envelhecidas nas temperaturas 480 °C e 650 °C por 3 horas são mostrados na Figura 47 e 48, respectivamente.

Na Figura 47a são mostrados os picos nas energias de ligação de aproximadamente 227,9 eV, 230,9 eV, 231,0 eV e 234,3 eV para as amostras de todos os aços maraging lixadas mecanicamente. O picos em 227,9 eV foi relacionado ao molibdênio metálico na matriz, Mo<sup>0</sup>. Na Figura 30b, para as amostras de aço maraging polarizadas, ocorreu o deslocamento dos picos em 231,0 eV e 234,3 eV em relação as amostras lixadas, exibidas na Figura 30a, para uma energia de ligação de 232,6 eV e 235,7 eV, além de um aumento na intensidade desses picos, evidenciando a presença de produtos de corrosão contendo molibdênio. Estes picos são característicos do molibdênio no estado de oxidação

Mo<sup>6+</sup>. Assim, esses picos foram atribuídos ao MoO<sub>3</sub> nos produtos de corrosão depositados em todas as amostras dos aços maraging investigadas (KUMAR *et al.*, 2016).

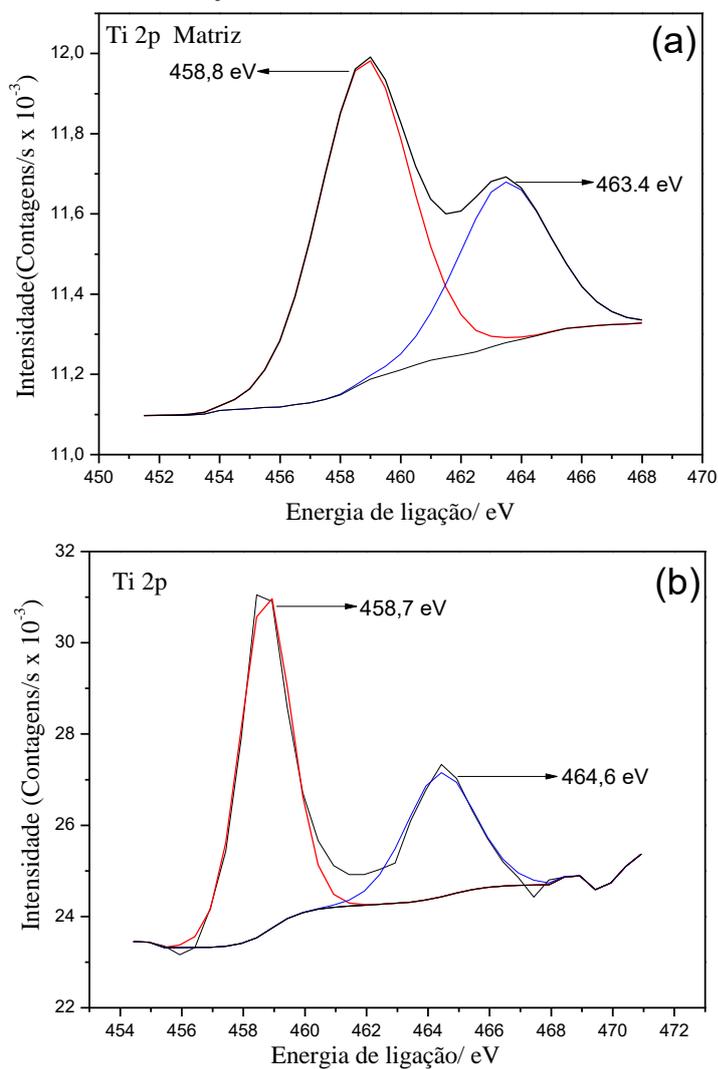
Na Figura 48 são mostrados os mesmos picos, tanto para as amostras lixadas como para as amostras polarizadas na região do espectro do Ti 2p, mudando apenas o deslocamento e o aumento da intensidade dos picos devido a presença dos produtos de corrosão, como observado nas Figuras 48a e 48b. Os picos em torno de 458,7 eV e 464,6 eV são atribuídos ao composto TiO<sub>2</sub> (LUO *et al.*, 1996; GUO *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2016).

Figura 47- Espectro XPS em alta resolução na região do Mo 3d para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C, depois de (a) lixadas mecanicamente e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 48- Espectro XPS em alta resolução na região do Ti 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e as envelhecidas termicamente nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de (a) lixadas e depois (b) de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

A técnica de XPS foi também utilizada para a obtenção da composição química dos produtos de corrosão nos aços maraging solubilizado e envelhecidos.

Na Tabela 13 são exibidas as percentagens atômicas de carbono e oxigênio obtidas nos aços maraging solubilizado e envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, as quais foram previamente submetidas a uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>. Esta Tabela mostra que as concentrações de ambos os elementos foram mais altas em comparação com a de outros elementos presentes nos produtos de corrosão, indicando que a superfícies dos produtos de corrosão de todos os aços maraging estão recobertas principalmente com filmes carbonáceos, hidróxidos e óxidos.

Tabela 13 Concentrações atômicas de carbono e oxigênio nos produtos de corrosão do aço maraging solubilizada e envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturada com CO<sub>2</sub>.

<b>Maraging 300</b>		<b>Elementos-concentração atômica (%)</b>			
<b>Elementos</b>	<b>O total</b>	<b>C total</b>	<b>C+O total</b>	<b>Demais elementos</b>	<b>Total</b>
<b>Solubilizado</b>	47,9	34,0	82,0	18,0	100
<b>480°C 3h</b>	41,3	44,7	86,0	14,0	100
<b>650°C 3h</b>	49,2	29,8	79,1	20,9	100

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 14 compara a composição nominal dos elementos de liga das amostras de aço maraging solubilizado e envelhecidas, determinadas pelo espectrômetro de emissão ótica (Tabela 2), com as composições obtidas depois dos ensaios de polarização linear, as quais foram identificados pela técnica de XPS. Os dados da Tabela 2 foram convertidos de percentagem mássica (m%) em percentagem atômica (a%) para fins de comparação com os dados obtidos por XPS.

Inicialmente, pode ser notado destacado na Tabela 14 que as quantidades de níquel nas superfícies dos produtos de corrosão das amostras de aço maraging envelhecidos foram maiores em comparação com as do aço maraging solubilizado, cujos compostos são essencialmente óxidos de níquel Ni(OH)<sub>2</sub> e NiO. As quantidades de ferro também foram maiores para as amostras envelhecidas em comparação o aço solubilizado, como pode ser observado em destaque na Tabela 14, contendo produtos de corrosão compostos essencialmente de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>) e óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e/ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Esse comportamento pode ser explicado pela formação de precipitados do tipo Ni<sub>3</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>Ti com o envelhecimento de temperaturas a partir de 480 °C por 3 horas, com a posterior formação de austenita revertida nas amostras envelhecidas na temperatura de 650 °C por 3 horas, as quais aparentam apresentar um fator prejudicial na resistência à corrosão do aço maraging grau 300 em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>. Uma explicação para esse comportamento prejudicial dos precipitados na microestrutura dos aços maraging envelhecidos seriam a formação de micro-células galvânicas causadas pela presença de metais apresentando potenciais químicos diferentes, ou seja, entre os precipitados ricos em níquel e a matriz martensítica, o que não ocorre no aço maraging solubilizado. Essa diferença na microestrutura seria um fator dominante para o aumento na velocidade da reação (5) referente à dissolução do ferro em meio de CO<sub>2</sub>. Com isso é comprovado que o aço maraging solubilizado é o mais indicado em termos de resistência à corrosão em um meio salino saturado com CO<sub>2</sub>, quando comparado com os aços maraging envelhecidos e ao próprio aço carbono.

Tabela 14- Comparação entre as composições atômicas do aço maraging grau 300 obtidas pela técnica de XPS depois do ensaio de polarização potenciodinâmica linear entre os aços na condição solubilizada e nas envelhecidas em um meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub>.

<b>Maraging 300</b>		<b>Elementos-concentração atômica (a%)</b>					
<b>Composição nominal</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Total</b>
	<b>0,82</b>	<b>1,04</b>	<b>67,5</b>	<b>9,4</b>	<b>18,3</b>	<b>2,88</b>	<b>100</b>
<b>Solubilizado</b>	-	16,7	5,5	-	0	77,8	100
<b>480 °C 3h</b>	-	12,1	12,1	-	17,8	57,8	100
<b>650 °C 3h</b>	-	14,1	15,8	-	9,2	60,9	100

Fonte: Próprio Autor.

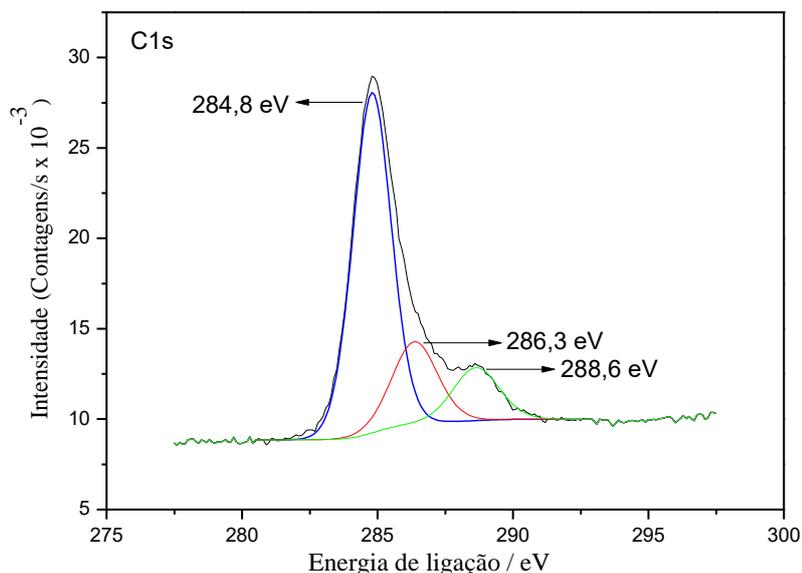
### 7.3.2 Análise por *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) do aço maraging grau 300 em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

Espectros em alta resolução pela técnica de XPS foram obtidos para o entendimento do papel do H<sub>2</sub>S na proteção da corrosão em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>, contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com CO<sub>2</sub> nos produtos de corrosão das amostras de aço maraging grau 300 solubilizada e envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas. As amostras de aço maraging foram removidas do ambiente aquoso quando estas foram submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica até atingir uma corrente de aproximadamente 1 x10<sup>-2</sup> mA cm<sup>-2</sup> e em seguida enviadas para a caracterização pela técnica de XPS. Como no caso anterior os espectros de alta resolução nas regiões de C 1s, O 1s, Fe 2p, Ni 2p, Mo 3d e Ti 2p também foram obtidos para as amostras de aço maraging lixadas mecanicamente para que se possa comparar o efeito dos produtos de corrosão no substrato metálico

Um típico espectro de alta resolução do C 1s é exibido na Figura 49, o qual obteve padrão similar tanto para as amostras lixadas mecanicamente, como para os aços maraging depois dos ensios de polarização, mostrando a presença de três picos.

O primeiro pico, localizado em 284,8 eV, foi atribuído aos grupos C-C e C-H presentes nos hidrocarbonetos adsorvidos na superfície do filme, originados da contaminação das amostras ao ar. O segundo pico posicionado em 286,2 eV pode ser associado ao carbono ligado ao oxigênio, tal como C-O, C-OH, enquanto que o terceiro pico em 288,6 eV corresponde ao corresponde ao Fe<sup>2+</sup> ligado ao CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, representado pelo composto FeCO<sub>3</sub> (HEUER e STUBBINS, 1999; LÓPEZ *et al.*, 2003). Esses resultados foram similares aos espectros do C 1s no meio ausente de H<sub>2</sub>S, mostrado na Figura 43.

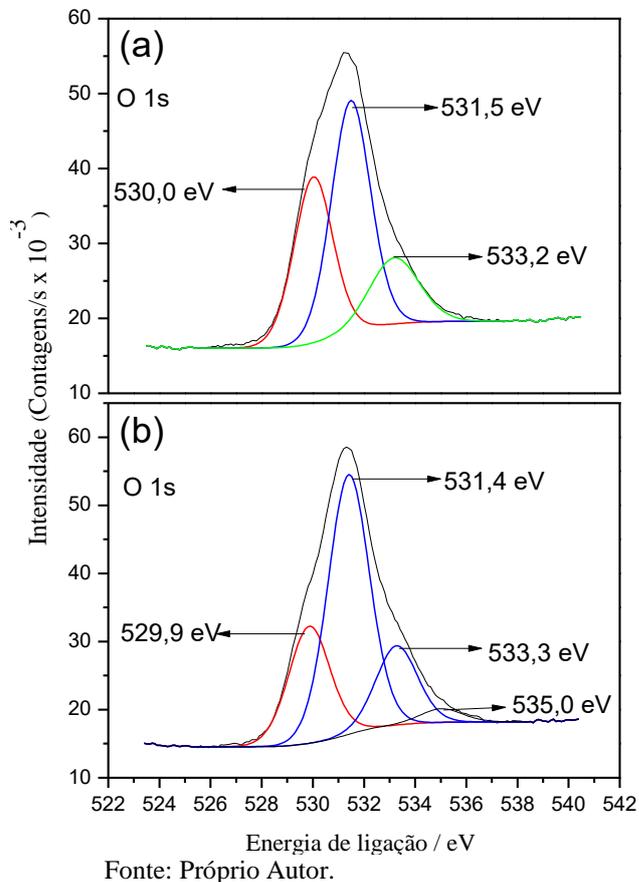
Figura 49 Espectro XPS em alta resolução na região do C 1s para as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecidas na temperatura de 480 °C e 650 °C por 3 horas, tanto lixadas mecanicamente como depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

O espectro em alta resolução na região do O 1s é exibido na Figura 50, onde a amostra solubilizada e os aços maraging lixados mecanicamente apresentaram os mesmos picos na Figura 50a. O pico com a energia de ligação em 530,0 eV corresponde a hidroxila OH<sup>-</sup> nos compostos Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, enquanto que o pico em 531,5 eV corresponde aos óxidos de níquel (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e molibdênio (MoO<sub>3</sub>). Para o pico em aproximadamente 533,3 eV, pode ser atribuído o óxido de níquel NiO. Para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas na Figura 50b, além dos picos anteriores, aparece um pico com energia de ligação em 529,9 eV, o qual possivelmente é atribuído ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoO<sub>4</sub> (ABREU *et al.*, 2006; ZHANG e LI., 2016).

Figura 50- Espectro XPS em alta resolução na região do O 1s para (a) a amostra de aço maraging solubilizada depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol.L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub> e as amostras lixadas mecanicamente e (b) para os aços maraging envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



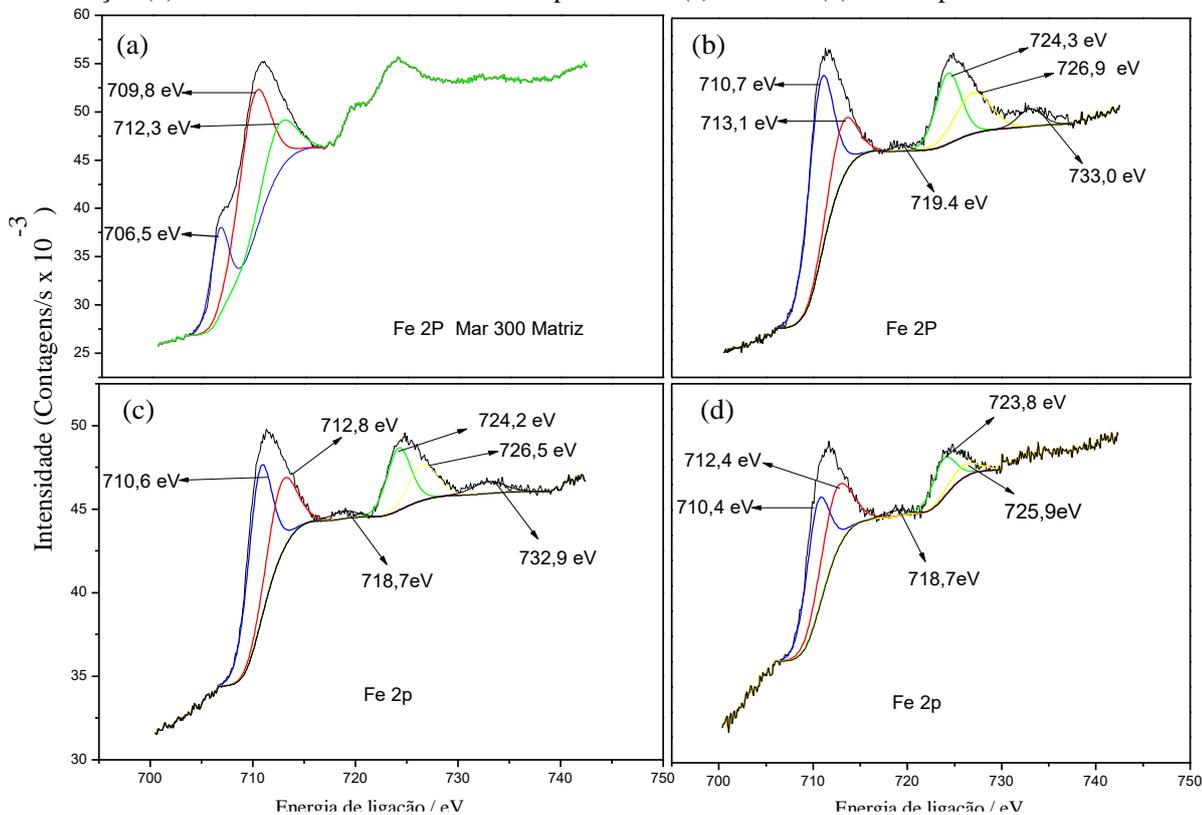
A Figura 51 mostra o espectro de alta resolução na região do Fe 2p. Na Figura 51a é exibido o espectro em alta resolução das amostras de aço maraging lixadas, no qual são visualizados os picos na região do Fe 2p, com energias de ligação em 706,5 eV e 709,8 eV, e o picos satélite em 712,3 eV. O pico com a energia de ligação de 706,5 eV é relacionado ao ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) da matriz martensítica CCC e o pico em 709,8 eV corresponde ao Fe<sup>2+</sup>, o qual pode ser atribuído ao hidróxido de ferro (Fe(OH)<sub>2</sub>) ou ao seu óxido (FeO).

A Figura 51b mostra o espectro em alta resolução na região do Fe 2p para o aço maraging solubilizado depois do ensaio de polarização, e neste observa-se o deslocamento da energia de ligação do picos relacionados a Fe<sup>2+</sup>, de 709,8 eV a 710,7 eV, sugerindo uma mudança na natureza do produto de corrosão, no qual o pico em 710,7 eV e seu satélite 713,1 eV podem corresponder ao ferro ligado ao enxofre e/ou oxigênio nos compostos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub> e FeS.

As Figuras 51c e 51d são os espectros para ambas as amostras de aço maraging envelhecidas, e exibem também os picos em 710,7 eV e 710,4 eV relacionados aos compostos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , além do pico posicionado em aproximadamente  $712,4 \pm 0,4$  eV, atribuído ao  $\text{FeS}$ . Os picos relacionados em 719,4 eV e 724,3 eV na Figura 51b e aqueles com energias de ligação em 718,7 eV e 723,8 eV, exibidos nas Figuras 51c e 51d, são relacionados ao  $\text{Fe}^{3+}$  ligado a  $\text{O}^{2-}$ . (MOULDER *et al.*, 1992; HEUER e STUBBINS, 1999; LÓPEZ *et al.*, 2013a, 2013b; ABELEV *et al.*, 2009; LAI *et al.*, 2012).

Assim, a associação dos picos posicionados em 286,2 eV do espectro na região do C 1s (Figura 49) e em 531,5 eV, do espectro na região do O 1s (Figura 50), com os picos em 710,4 eV e 719,4 eV, 723,8 eV (Figura 51b, 51c e 51d), indicam a presença de  $\text{FeCO}_3$  nos produtos de corrosão. Uma outra associação pode ser feita entre os picos em 530,0 eV, do espectro na região do O 1s (Figura 50a e 50b) e os picos em  $710,6 \pm 0,2$  eV, 719,4 e 723,3 eV (Figura 51b, 51c e 51d), os quais indicam a presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nos produtos de corrosão (HEUER e STUBBINS, 1999; LÓPEZ *et al.*, 2013a, 2013b).

Figura 51- Espectro XPS em alta resolução na região do Fe 2p para (a) as amostras de aço maraging lixadas, e as amostras de aço maraging poarizadas em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$  na condição (b) solubilizada e envelhecidas na temperatura de (c)  $480^\circ\text{C}$  e (d)  $650^\circ\text{C}$  por 3 horas.



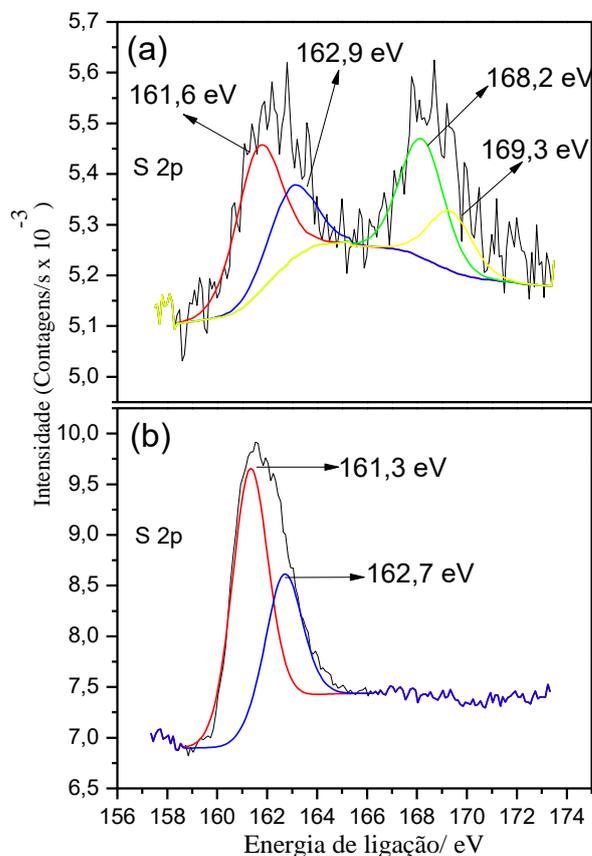
Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 52 é mostrado o espectro em alta resolução na região do S 2p, no qual pode ser observado quatro picos na Figura 52a para os aços maraging solubilizado e envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>, os quais estão posicionados em 161,6 eV, 162,9 eV, 168,2 eV e 169,3 eV. Os dois picos com as energias de ligação em 168,2 eV e 169,3 eV correspondem aos íons sulfato Fe(SO<sub>4</sub>) e Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (MOULDER *et al.*, 1992; ATEYA *et al.*, 2009; EL-SHAMY *et al.*, 2010), os quais podem ser reforçados pelas intensidades dos picos de enxofre e oxigênio na análise por EDS na Figura 18a. Na Figura 52b estão os picos observados para a amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas, os quais estão presentes apenas dois picos, um em 161,3 eV e outro em 162,7 eV.

Os picos presentes em 161,6 eV (Figura 52a) e em 161,3 eV (Figura 52b) são relacionados com a presença de monossulfetos (S<sup>2-</sup>) (HAN *et al.*, 2003; DUAN *et al.*, 2006; JIZHOU *et al.*, 2006; KUMAR *et al.*, 2016), enquanto que os picos em 162,9 eV (Figura 51(a)) e em 162,7 eV (Figura 52b) foram atribuídos aos dissulfetos (S<sub>2</sub><sup>2-</sup>) (THOMAS *et al.*, 1998; THOMAS *et al.*, 2003; ABELEV *et al.*, 2009).

Portanto os espectros na região do S1s indicaram a presença de monossulfetos e dissulfetos nos produtos de corrosão de todos os aços maraging estudados, enquanto que sulfatos foram identificados apenas na condição solubilizada e envelhecida na temperatura de 480°C por 3 horas.

Figura 52- Espectro XPS em alta resolução na região do S 2p para (a) as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecida na temperatura de 480 °C e (b) para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 53 mostra o espectro de alta resolução na região do Ni 2p, na qual o pico do níquel metálico (Ni<sup>0</sup>) aparece em 852,0 eV na Figura 53a, nas amostras lixadas mecanicamente, e em 852,4 eV na Figura 53c, para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>. (MOULDER *et al.*, 1992; LIU *et al.*, 2016a).

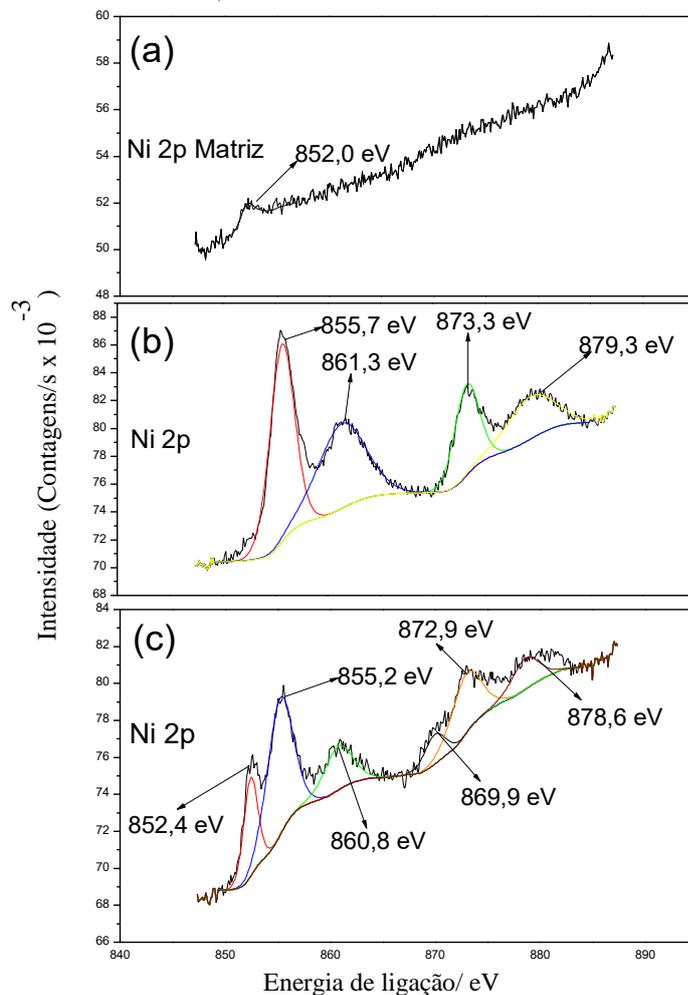
Aparecem 4 picos bem definidos, com energias de ligação de 855,7, 861,3, 873,3 e 879,3 eV no espectro do Ni 2p na Figura 53b, para o aço maraging solubilizado e o envelhecido na temperatura de 480°C por 3 horas depois dos ensaios de polarização. Além disso, na Figura 53c, cinco picos posicionados em 852,4, 855,2, 860,8, 869,9, 872,9 eV aparecem no espectro na região do Ni 2p para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650°C por 3 horas depois dos mesmos ensaios.

Os picos com energias de ligação em 855,7 eV e 879,3 eV, mostrados na Figura 53b, e os picos em 855,2, 869,9 and 872,9 eV, exibidos na Figura 53c, estão relacionados ao

$\text{Ni}^{2+}$  ligado com  $\text{S}^{2-}$  ( NESBITT *et al.*, 2000; LAI *et al.*, 2012; SHANG *et al.*, 2016). Os picos posicionados em 861,3 eV and em 873,3 eV exibidos na Figura 53b e o posicionado em 860,8 eV na Figura 53c podem ser associados ao  $\text{Ni}^{2+}$  ligado a  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , OH, ou  $\text{S}^{2-}$ . (MOULDER *et al.*, 1992; GROSVENOR e BIESINGER., 2006; LAI *et al.*, 2012).

Assim os espectros sugerem a presença de NiS,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  e NiO nos produtos de corrosão dos aços maraging depois dos ensaios de polarização linear em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ . A presença do pico de níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ) no aço maraging envelhecido na temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por 3 horas pode ser relacionado a morfologia da microestrutura mostrada nas Figuras 17b e 17c, onde pode ser observado um produto de corrosão destacado justamente nas regiões relacionadas aos contornos de grão da matriz martensítica, exibindo o substrato metálico adjacente.

Figura 53- Espectros XPS em alta resolução na região do Ni 2p para (a) as amostras de aço maraging lixadas mecanicamente, do (b) aço maraging solubilizado e envelhecido na temperatura de  $480^\circ\text{C}$  e (c) para o aço maraging envelhecido na temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por 3 horas, depois do ensaio de polarização linear em meio de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{CO}_2$ .



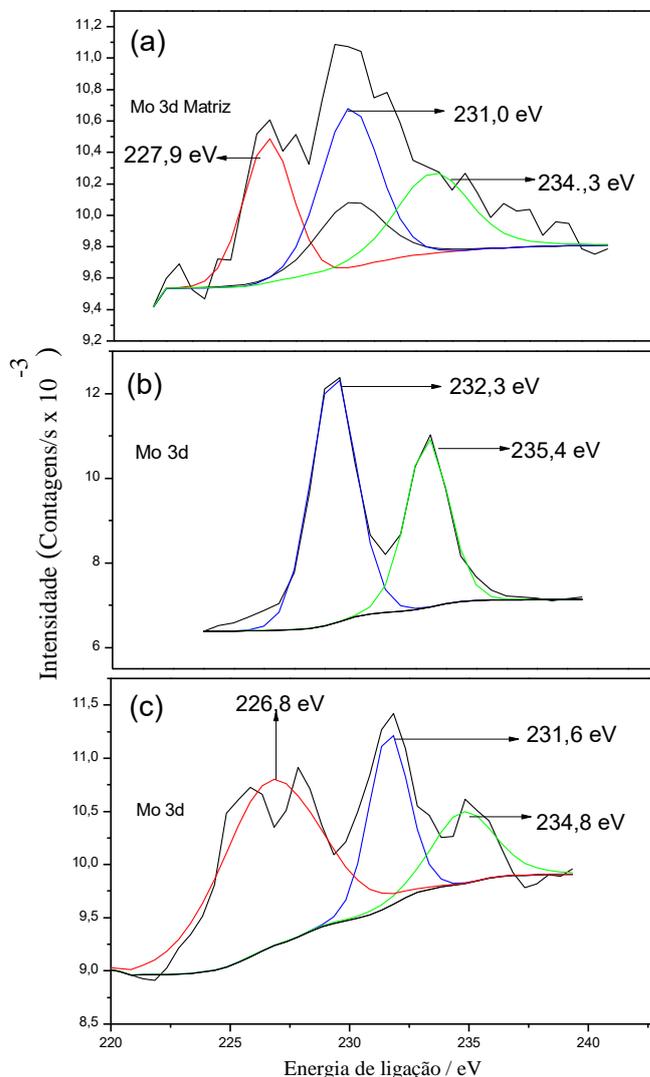
Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 54 são exibidos os espectros em alta definição na região do Mo 3d. Na Figura 54a são exibidos os picos para as amostras lixadas, os quais apresentam energias de ligação em 227,9, 231,0 e 234,3 eV, correspondentes ao Mo<sup>0</sup>, MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>2</sub>, respectivamente (MOULDER *et al.*, 1992; JINLONGA *et al.*, 2016).

Na Figura 54b para as amostras solubilizada e envelhecida na temperatura de 480 °C por a 3 horas depois dos ensaios de polarização linear, existem apenas os pico em 232,3 eV e em 235,4 eV relacionados ao Mo<sup>6+</sup> ligado quimicamente com O<sup>2-</sup> (LIU *et al.*, 2016b; KUMAR *et al.*, 2016; DINDA *et al.*, 2016). Portanto, a análise por XPS indica que apenas o Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está presente nos produtos de corrosão das amostras solubilizada e envelhecida na temperatura de 480 °C por 3 horas. Por outro lado, três picos podem ser observados para a amostra envelhecida na temperatura de 650 °C por 3 horas exibida na Figura 54c. O pico localizado em 226,8 eV é relacionado ao Mo<sup>4+</sup> no composto MoO<sub>2</sub>, enquanto que os outros dois em 231,3 eV e em 234,8 eV, correspondem ao MoO<sub>3</sub>. O pico que aparece em 226,8 eV é muito próximo do pico observado em 262,2 eV na região do S 2p do sulfeto de molibdênio amorfo, segundo Dinda *et al.*, (2016). Assim esse pico observado em 226,8 eV está relacionado ao MoS<sub>2</sub>

O pico na região do O 1s em 531,5 eV mostrado na Figura 50, confirma a presença do óxido de molibdênio, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na composição dos produtos de corrosão.

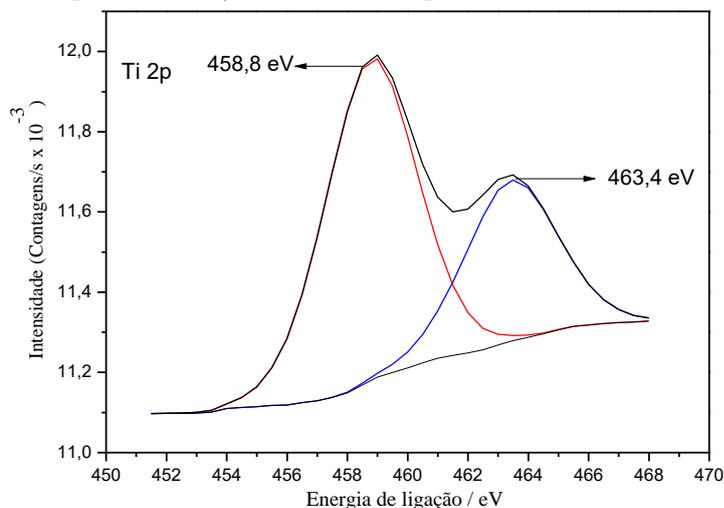
Figura 54- Espectro XPS em alta resolução na região do Mo 3d para (a) as amostras de aço maraging lixadas mecanicamente, e para (b) o aço maraging solubilizado e envelhecido na temperatura de 480 °C e (c) para o aço maraging envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

O último dos espectros em alta definição é na região do Ti 2p, mostrado na Figura 55, o qual não apresenta mudanças significativas entre as amostras lixadas e as que passaram pelo procedimento de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>. Os dois picos bem definidos com as energias de ligação em 458,8 eV e 464,4 eV podem ser atribuídos ao óxido de titânio, TiO<sub>2</sub> (LUO *et al.*, 1996).

Figura 55- Espectro XPS em alta resolução na região do Ti 2p para as amostras de aço maraging solubilizada e envelhecidas na temperatura de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois do ensaio de polarização linear em meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 15 são exibidas as percentagens atômicas de carbono, oxigênio e outros elementos nos produtos de corrosão dos aço maraging solubilizado e envelhecido, os quais foram submetidos aos experimentos de polarização linear em um meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>. Nessa tabela mostra que a concentração de carbono e oxigênio foram bem maiores em comparação aos demais elementos do que o meio sem H<sub>2</sub>S, como exibido na Tabela 13, mesmo que no meio livre de H<sub>2</sub>S saturado com CO<sub>2</sub>, os produtos de corrosão são cobertos preferencialmente com filmes carbonáceos e óxidos.

Tabela 15- Concentrações atômicas de carbono e oxigênio demais elementos nos produtos de corrosão do aço maraging solubilizada e envelhecidos nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas, depois de uma polarização linear em uma solução de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

Maraging 300	Elementos-concentração atômica (%)				
	O total	C total	C+O total	Demais elementos	Total
<b>Solubilizado</b>	39,4	51,5	90,9	9,1	100
<b>480°C 3h</b>	43,3	47,1	90,4	9,6	100
<b>650°C 3h</b>	30,7	60,6	91,3	8,7	100

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 16 exibe a composição atômica dos elementos, obtidas pela técnica de XPS, presentes nos produtos de corrosão dos aços maraging submetidos aos ensaios de polarização linear. Observa-se quantidades similares do elemento ferro tanto no aço maraging solubilizado como no aço envelhecido na temperatura de 480 °C por 3 horas e uma diminuição no aço envelhecido na temperatura de 650 °C por 3 horas. Esse teor de ferro deve-

se a presença de óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e carbonatos  $\text{FeCO}_3$ , além dos sulfetos  $\text{FeS}$  e sulfatos  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  e  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ . Estes últimos não encontrados em maior quantidade nos produtos de corrosão do aço envelhecido na temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, o que supõe a presença de maior quantidade de compostos de enxofre com níquel, além de ferro e molibdênio. O maior teor de enxofre nas amostras envelhecidas em comparação ao aço solubilizado, poderia significar maior proteção pela presença de sulfetos de ferro e níquel, identificados nos espectros em alta resolução. Porém o menor teor de ferro para amostra envelhecida na temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas supõe menor estabilidade dos produtos de corrosão, como observado nas micrografias das Figuras 17c e 17d. Nas micrografias das Figuras 17a e 17b para os produtos de corrosão do aço solubilizado, percebe-se um filme cobrindo homogeneamente a superfície, com a presença de alguns aglomerados de produtos de corrosão, os quais são essencialmente óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), carbonatos ( $\text{FeCO}_3$ ), sulfatos ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e sulfetos  $\text{Fe}_2\text{S}$ , além de compostos contendo molibdênio  $\text{MoO}_3$ , comprovado na Tabela 16 a sua maior quantidade quando comparado com as amostras envelhecidas.

Estes produtos de corrosão compostos de óxidos, carbonatos, sulfetos e sulfatos, promoveram uma barreira física mais efetiva no aço maraging solubilizado, o qual apresenta uma microestrutura isenta de precipitados em sua microestrutura e, portanto, menos ativo eletroquimicamente. A morfologia dos filmes em mais altas temperaturas, como no aço maraging envelhecido na temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, apresentam um aspecto quebradiço e irregular (Figura 17c e 17d), fazendo com que ocorra uma maior facilidade ao acesso do eletrólito no substrato metálico. O aumento de enxofre, exibido na Tabela 16, para as amostras envelhecidas, reforça o aumento das reações de dissolução do tipo exibidas pelas reações (9) e (10) (SHOESMITH *et al.*, 1980) na interface metálica dos aços maraging envelhecidos. Como discutido anteriormente, nos aços maraging em meio livre de  $\text{H}_2\text{S}$ , ocorre novamente a formação de micro-células galvânicas causadas pela diferença de potenciais entre os precipitados de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e austenita revertida e a matriz martensítica CCC, comprovando o caráter prejudicial dessas fases. Porém, a presença de  $\text{H}_2\text{S}$  com uma concentração de 34,1 ppm nos produtos de corrosão dos aços maraging, melhoraram a resistência à corrosão de uma superfície já apresentando óxidos e carbonatos previamente precipitados no substrato metálico (ABELEV *et al.*, 2009).

Tabela 16- Composição atômica (a%) nos produtos de corrosão dos aços maraging grau 300 depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica linear, em um meio de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>S 1 mmol L<sup>-1</sup>, saturado com CO<sub>2</sub>.

<b>Maraging 300</b>		<b>Elementos-concentração atômica (a%)</b>						
<b>Composição nominal</b>	<b>Al</b>	<b>S</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Total</b>
	<b>0,82</b>	<b>-</b>	<b>1,04</b>	<b>67,5</b>	<b>9,4</b>	<b>18,3</b>	<b>2,88</b>	<b>100</b>
<b>Solubilizado</b>	-	14,9	7,63	46,1	-	21,3	26,2	100
<b>480°C 3h</b>	-	33,0	13,1	45,0	-	16,6	5,1	100
<b>650°C 3h</b>	-	48,4	14,1	16,3	-	21,6	6,7	100

Fonte: Próprio Autor.

## 8. CONCLUSÃO

As medidas eletroquímicas mostraram que sob condições de  $E_{OCP}$ , o aço carbono 1020, e os aços maraging grau 300 na condição solubilizada e nas condições envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas foram revestidos por produtos de corrosão, porém o filme depositado sendo mais protetor apenas para a amostra de aço maraging solubilizado. Além disso, observou-se que os possíveis precipitados formados nas amostras envelhecidas, como  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Mo$  e austenita revertida, foram prejudiciais a resistência à corrosão do aço maraging grau 300 nos meios de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> saturado em  $CO_2$  e no mesmo meio salino de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo  $H_2S$  1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com  $CO_2$ .

No meio livre de  $H_2S$  saturado com  $CO_2$ , foram identificados os principais compostos  $FeCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , e/ou  $Fe_3O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $NiO$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$  presentes nos produtos de corrosão de todos os aços maraging. Porém, no meio contendo  $H_2S$  1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com  $CO_2$ , os compostos identificados nos produtos de corrosão foram  $FeCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $NiS$ ,  $NiSO_4$ ,  $MoO_2$ ,  $MoO_3$  e  $MoS_2$ . Os produtos de corrosão contendo enxofre mostraram um efeito de inibição na velocidade de corrosão com uma concentração de 34,1 ppm. No meio saturado com  $CO_2$ , foi observado produtos de corrosão porosos, no entanto, para o aço maraging na condição solubilizada, a resistência à corrosão aumentou com o tempo de imersão, provavelmente devido a uma cinética rápida de formação dos produtos de corrosão no substrato metálico. Porém, a resistência à corrosão das amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 °C e 650 °C por 3 horas diminuiu com o tempo como consequência do aumento da atividade corrosiva imposta por uma microestrutura contendo regiões com potenciais diferentes da matriz martensítica CCC.

Nas amostras envelhecidas no meio de de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> contendo  $H_2S$  1 mmol L<sup>-1</sup> saturado com  $CO_2$ , os produtos de corrosão tiveram um aspecto mais irregular, o que dificultou a proteção à corrosão dos aços maraging grau 300 envelhecidos, enquanto que o aço solubilizado mostrou um filme cobrindo uniformemente a superfície do substrato.

Em vista do comportamento dos aços maraging estudados, pode ser uma opção viável a substituição do aço carbono pelos aços maraging grau 300, mesmo na condição envelhecida na temperatura de 480 °C, nos dois meios estudados, conseguindo assim unir excelentes propriedades mecânicas com uma boa resistência a corrosão. Embora os valores dos preços dos aços maraging superem consideravelmente aos dos aços carbono, danos estruturais acometidos por falhas relacionadas a corrosão em tubulações submarinas poderiam

trazer prejuízos consideráveis, o que não compensaria a utilização de um aço com baixa resistência à corrosão e propriedades mecânicas não adequadas a altas pressões. Este trabalho, portanto, tem como base um primeiro estudo das propriedades de resistência a corrosão de um material que futuramente pode significar uma alternativa no uso para a redução de custos relacionados a falhas estruturais. É essencial que estudos relacionados a propriedades mecânicas e de resistência à corrosão possam colaborar para a utilização dos aços maraging para usos benéficos para a sociedade e que diminuam suas abordagens destinadas a propósitos militares.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C.M; CRISTÓBAL, M.J; LOSADA, R; NÓVOA, X.R; PENA, G; PERÉZ, M.C. The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 15, p. 2991-3000, 2006.

ABELEV, E. RAMANARAYANAN, T. A; BERNASEKZ, S. L. Iron Corrosion in CO<sub>2</sub>/ Brine at Low H<sub>2</sub>S Concentrations: An Electrochemical and Surface Science Study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 9, p. 331-339, 2009.

ANDERKO, A; McKENZIE, P; YOUNG, R.D. Computation of Rates of General Corrosion Using Electrochemical and Thermodynamic Models. **Corrosion**, v. 57, n. 3, p. 202-213, 2001.

AN, J; MENG, F; LV, X; LIU, H; GAO, X; WANG, Y; LU, Y. Improvement of mechanical properties of stainless maraging steel laserweldments by post-weld ageing treatments. **Materials & Design**, v. 40, p. 276-284, 2012.

AMEER, M.A; FEKRY, A.M.; GHONEIM, A.A; F.A.ATTABY, F.A. Electrochemical Corrosion Inhibition of Steel in Alkaline Chloride Solution. **International Journal of Electrochemical. Science**, v. 5, p. 1847 -1861, 2010.

ASM Metal Handbook. **Heat treatment**. v. 4, 1991.

AZEVEDO, C.R.F. Failure analysis of a crude oil pipeline. **Engineering Failure Analysis**, v. 14, n.6, p. 978–994, 2007.

BELLANGER, G. Effect of carbonate in slightly alkaline medium on the corrosion of maraging steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 217, p. 187-193, 1994.

BELLANGER, G; RAMEAU, J.J. Effect of slightly acid pH with or without chloride in radioactive water on the corrosion of maraging steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 228, p. 24-37, 1996.

BROWN, B; NESIC, S. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion under scale forming conditions. **Corrosion/05**, NACE International, Houston, TX, Paper no. 05625, 2005.

CASTRO GUIZA, G.M; OLIVEIRA, C.A.S. Microstructural changes produced by hot forging in a C300 Maraging Steel. **Materials Science & Engineering A**, v. 655, p. 142–151, 2016.

CALLISTER JR, W.D; RETHWISCH, D.G. **Materials Science and engineering: an introduction**. 8 edition, USA: Wiley, 2010.

CHEN, J; WANG, J; HAN, E; DONG, J; KE, W. AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1M sodium sulfate solution. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 9, p. 3299–3309, 2007.

- CHOIA, Y-S; NESIC, S; LING, S. Effect of H<sub>2</sub>S on the CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 15, p. 1752–1760, 2011.
- DE CARVALHO, L.G; ANDRADE, M.S; PLAUT, R.L; SOUZA, F.M; PADILHA, A.F. Dilatometric study of the phase transformations in 300 and 350 maraging steels during continuous heating rates. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 740-744, 2013.
- DECKER, R.F; EASHM, J.T; GOLDMAN, A.J. 18 percent nickel maraging steel. **Transactions of the American Society of Metals**, v. 55., p. 58-76, 1962.
- DUAN, J; HOU, B; YU, Z. Characteristics of sulfide corrosion products on 316L stainless steel surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. **Materials Science & Engineering**, v. 26, n. 4, p. 624 – 629, 2006.
- DINDA, D; AHMED, Md.E.; MANDAL, S.; MONDAI, B; SAKA, S.K. Amorphous molybdenum sulfide quantum dots: an efficient hydrogen evolution catalyst in neutral medium. **Journal of Materials Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 15486-15493, 2016.
- EDWARD, G.C; WRIGHT, W. B. Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction. **Corrosion**, v. 21, n. 8, p. 245-253, 1965.
- EL-MAHDY, G. A; HEGAZY, M. M; HEAKAL, F. E.T; MAHMOUD, H. E; FATHY, A. M.; SAYED, F. M. Electrochemical Behavior of Maraging Steel in Chloride Containing Environment. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 2, p. 2816 – 2825, 2013.
- ENGELHARDT, G. R; CASE, R. P; MACDONALD, D.D. Electrochemical Impedance Spectroscopy Optimization on Passive Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n.8, p. 470-476, 2016.
- EZUBER, H.M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO<sub>2</sub>. **Materials & design**, v. 30, p. 3420-3427, 2009.
- FAROOQ, M.; UL HAQ, A.; HASHMI, F.H.; KHAN, A.Q. Microscopic determination of austenite in 18% Ni maraging steel. **Metallography**, v. 20, p. 377-383, 1987.
- FAROOQ, M; AYUB, H; ULHAQ, A; KHAN, A.Q. The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade maraging steel. **Journal of materials science**, v. 33, p. 2927-2930, 1998.
- FLOREEN, S.; The physical metallurgy of maraging steels. **International Materials Reviews**, v. 13, n. 1 p. 115-128, 1968.
- GAO, M; PANG, X; GAO, K. The growth mechanism of CO<sub>2</sub> corrosion product films. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 557–568, 2011.

- GROSVENOR, A.P. BIESINGER, M.C; SMART, R.St.C; McINTYRE, N.S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. **Surface Science**, v. 600, n. 9, p. 1771–1779, 2006.
- GUO, Z; SHA, W; LI, D. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt% Ni C250 maraging steel. **Materials Science & Engineering**, v. 373, p. 10–20, 2004.
- GUO, W.Y; SUN, J; WU, J.S. Electrochemical and XPS studies of corrosion behavior of Ti–23Nb–0.7Ta–2Zr–O alloy in Ringer’s solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2-3, p. 816–820, 2009.
- HAN, S.C; KIM H.S; SONG, M.S; LEE, P.S; LEE, J.Y; AHN, H.J. Electrochemical properties of NiS as cathode material for rechargeable lithium batteries prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 349, n. 1-2, p. 290-296, 2003.
- HARRINGTON, D.A; DRIESSCHE, P.V.D. Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 23, p. 8005–8013, 2011.
- HEUER, J.K; STUBBINS, J.F. An XPS Characterization of FeCO<sub>3</sub> Films from CO<sub>2</sub> Corrosion. **Corrosion Science**, v. 41, n. 7, p. 1231–1243, 1999.
- HOUYI, M; CHENG, X; CHEN, S; WANG, C; ZHANG; YANG, H. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 451, n. 1-2, p. 11–17, 1998.
- HONGWEI, W, ZHOU, P; HUANG, S; YU, C. Corrosion Mechanism of Low Alloy Steel in NaCl Solution with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 1293–1309, 2016.
- HUANG, V.M.W; WU, S.L; ORAZEM, M.E; PÉBÈRE, N; TRIBOLLET, B; VIVIERA, V. Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 23, p. 8048–8057, 2011.
- HUNNIK, E.W.J.V., POTS, B.F.M., HENDRIKSEN, E.L.J.A. The formation of protective FeCO<sub>3</sub> corrosion product layers in CO<sub>2</sub> corrosion. **Corrosion/96**, NACE International, Houston, Texas, 1996.
- JINLONG, Lv; HONGYUN, L. Comparison of corrosion behavior between coarse grained and nano/ultrafine grained 304 stainless steel by EWF, XPS and EIS. **Journal of Nuclear Materials**, v. 452, n. 1-3, p. 469–473, 2014.
- JIN, Z.H; GE, H.H; LIN, W.W; ZONG, Y.W; LIU, S.J; SHI, J.M. Corrosion behaviour of 316L stainless steel and anti-corrosion materials in a high acidified chloride solution. **Applied Surface Science**, v. 322, p. 47–56, 2014.
- KAPOOR, R; KUMAR, L; BATRA, I.S. A dilatometric study of the continuous heating transformations in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. **Materials Science and Engineering**, v. 352, p. 318–324, 2003.

KERMANI, M.B; MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production—A compendium. **Corrosion**, v. 59, p. 659-683, 2003.

KERMANI, B; MARTIN, J.W; ESAKLUL, K.A. Materials design strategy: Effects of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. **Corrosion on Materials Selection**, NACE International, California, San Diego, 2006.

KUMAR, P; SHETTY, A.N. Electrochemical Investigation on the Corrosion of 18%Ni M250 Grade Maraging Steel under Welded Condition in Sulfuric Acid Medium. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 49, n. 3, p. 253–260, 2013.

KUMAR, P; SHETTY, A.N. Inhibition effect of adsorption layer of 1-phenyl-4- (4-nitrophenyl) thiosemicarbazide on the corrosion of 18Ni 250-grade welded maraging steel in 1.0 M hydrochloric acid medium. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 7095–7113, 2015.

KUMAR, P; SINGH, M; SHARMA, R. K; REDDY, G. B. An experimental study: role of different ambient on sulfurization of MoO<sub>3</sub> into MoS<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, n. 25, p. 440-445, 2016.

LAI, W. Y; ZHAO, W. Z; YIN, Z. F; ZHANG, J. EIS and XPS studies on passive film of AISI 304 stainless steel in dilute sulfuric acid solution. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 4, p. 418–425, 2012.

LASIA, A. **Electrochemical impedance spectroscopy and its applications**. 1 edition, Springer: New York, 2014.

LECOMTE, J.B; SERVANT, C; CIZERON, G. A comparison of the structural evolution occurring during anisothermal or isothermal treatments in the case of nickel and manganese type maraging alloys. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 9, p. 3339-3352, 1985.

LEITNER, H; SHOBER, M; SCHNITZER, S; ZINNER, S. Strengthening behavior of Fe–Cr–Ni–Al–(Ti) maraging steels. **Materials Science and Engineering**, v. 528, p. 5264–5270, 2011.

LI, X; YIN, Z. Reverted austenite during aging in 18Ni (350) maraging steel. **Materials letters**, v. 24, n. 4, p. 239-242, 1995a.

LI, X; YIN, Z. Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni (350) maraging steel. **Materials letters**, v. 24, p. 235-238, 1995b.

LI, X.M; FABER, B; MINCH, B; CASTANEDA, H. Analysis of Soft Coating Corrosion Performance on Carbon Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Corrosion**, v. 70, n. 6, 2014.

LI, T; YANG, Y; GAO, K; Lu, M. Mechanism of protective film formation during CO<sub>2</sub> corrosion of X65 pipeline steel. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 15, n. 6, p. 702-706, 2008.

LI, K; SHAN, J; WANG, C; TIAN, Z. Influence of aging temperature on strength and toughness of laser-welded T-250 maraging steel joint. **Materials Science & Engineering**, v. 669, n. 4, p. 58–65, 2016.

LIN, K; LEE, J; NESIC, S. The Effect of Trace Amount of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> Corrosion investigated by Using the EIS technique. **Corrosion/05**, NACE-05630 p. 1-16, Ohio, Athens, 2005.

LIN, C.H; DUH, J.G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 784–787, 2009.

LIU, W; LU, S.-L; ZHANG, Y; FANG, Z.-C; WANG, X.-M; LU, M.-X. Corrosion performance of 3%Cr steel in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S environment compared with carbon steel. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 11, p. 1232–1244, 2015.

LIU, L.J; CHEN, Y; ZHANG, Z.F; YOU, X.L; WALLE, M.D; LI, Y.J; LIU, Y.N. Electrochemical reaction of sulfur cathodes with Ni foam current collector in Li-S batteries. **Journal of Power Sources**, v. 325, n. 1, p. 301-305, 2016a.

LIU, Y.R; GOU, J.X; LI, X; DONG, B; HAN, G.Q; HU, W.H; SHANG, X; CHAI, Y.M; LIU, Y.Q; LIU, C.G. Self-sacrificial template method of Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O to fabricate MoS<sub>2</sub>/carbon-doped MoO<sub>2</sub> nanobelts as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 216, n. 20, p. 397-404, 2016b.

LÓPEZ, D.A; SCHREINERB, W.H; DE SÁNCHEZ, S.R; SIMISONA, S.N. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers: An XPS and SEM characterization. **Applied Surface Science**, v. 207, n. 1-4 p. 69–85, 2003a.

LÓPEZ, D.A; PÉREZ, T; SIMISONA, S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion: a state-of-the-art appraisal. **Materials & design**, v. 24, n. 8, p. 561–575, 2003b.

LUO, P. F; PAUL, D.K; SHERWOOD, P. M. A. Electrochemical and XPS study of the Nickel-Titanium Electrode Surface. **Analytical Chemistry Research**, v. 68, n. 19, p.3330-3337, 1996.

MA, H; CHENG, X; CHEN, S; WANG, C; ZHANG, J; YANG, H. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 451, n. 1-2, p. 11–17,1998.

MA, H; CHENG, X; LI, G; CHEN, S; QUAN, Z; ZHAO, S; L. NIU, L. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v. 42, n. 10, p. 1669–1683, 2000.

MACDONALD, J. R; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2 edition, Wiley: New Jersey, 2005.

MACDONALD, D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8-9, p. 1376–1388, 2006.

MAXWELL, P.C; GOLDBERG, A; SHYNE, J.C. The influence of grain size and stress on the morphology of a 300-grade maraging steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 10, p. 2759-2766, 1970.

MAHMOUDIA, A; GHAVIDELA, M.R.Z; NEDJADB, S.H; HEIDARZADEHA, A; AHMADABADIC, M.N. Aging behavior and mechanical properties of maraging steels in the presence of submicrocrystalline Laves phase particles. **Materials Characterization**, v. 62, n. 10, p. 976 – 981, 2011.

MENENDEZ, C.M; JOVANCICEVIC, V; RAMACHANDRA, S; MORTON, M; STEGMANN, D. Assessment of Corrosion Under Iron Sulfide Deposits and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Conditions. **Corrosion**, v. 69, n. 2, p. 145-156, 2013.

MOULDER, J. F; STICKLE, W. F; SOBOL, P. E; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN. 1992.

MOSHKA, O; PINKAS, M; BROSH, E; EZERSKY, V; MESHI, L. Addressing the issue of precipitates in maraging steels – Unambiguous answer. **Materials Science and Engineering: A**, v. 638, n. 25, p. 232-239, 2015.

NEDJAD, S.H; TEIMOURI, J; TAHMASEBIFAR, A; SHIRAZI, H; AHMADABADI, M.N. A new concept in further alloying of Fe-Mn-Ni maraging steels. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 7, p. 528–531, 2009.

NESBITT, H.W; LEGRAND, D; BANCROFT, G.M. Interpretation of Ni 2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 27, n. 5, p. 357-366, 2000.

NOR, A. M; SUHOR, M.F; MOHAMED, M.F; SINGER, M; NESIC, S. Corrosion of Carbon Steel in High CO<sub>2</sub> Environment: Flow Effect. **Corrosion/11**, NACE-11242 p. 13-17, Houston, Texas, 2011.

OBUKA; SYLVESTER,N.P; CELESTINE, O.N; IKWU; GRACEFIELD, R.O; OKECHUKWU, E; CHUKWUMUANYA. Review of corrosion kinetics and thermodynamics of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S corrosion effects and associated prediction evaluation on oil and gas pipeline system. **International Journal of Scientific & Technology Research**, v. 1, n. 4 p. 156-162, 2012.

OCHOA, N; VEGA, C; PÉBÈRE, N; LACAZE, J; BRITO, J.L. CO<sub>2</sub> corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 156, n. 15, p. 198-205, 2015.

PARDAL, J.M; TAVARES, S.S.M; CINDRA FONSECA, M.P. Study of the austenite quantification by X-ray diffraction in the 18Ni-Co-Mo-Ti maraging 300 steel. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 8, p. 2301-2307, 2006.

PARDAL, J.M; TAVARES, S.S.M; CINDRA FONSECA, M.P; DA SILVA, M.R; NETO, J.M; ABREU, H.F.G. Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2276-2281, 2007.

PETERS, D.T. A study of austenite reversion during aging of maraging steels. **Transactions of the ASM**, v. 61. p. 62-74, 1968.

PINKAS, M; MOSHKA, O; OKAVI, S; SHMUELEVITSH, M; GELBSTEIN, Y; FROUMIN, N; MESHI, L. The origin of the effect of aging on the thermoelectric power of maraging C250 steel. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 23, p. 7698–7704, 2015.

POORNIMA, T; NAYAK, J; SHETTY, A.N. Corrosion of aged and annealed 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, n. 1, p. 56–71, 2010.

POORNIMA, T; NAYAK, J; SHETTY, A.N. 3,4-Dimethoxy benzaldehyde thiosemicarbazone as corrosion inhibitor for aged 18Ni 250 grade maraging steel in 0.5 M sulfuric acid. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 2, p. 223-233, 2011.

POORNIMA, T; NAYAK, J; SHETTY, A.N. Effect of 4-(N, N-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11 p. 3688–3696, 2011.

M. POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**, 2<sup>a</sup> ed., Pergamon Press, Texas, Houston, 1974.

RAMANA, P. V; REDDY, G.M; MOHANDAS, T; GUPTA, A.V.S.S.K.S. Microstructure and residual stress distribution of similar and dissimilar electron beam welds – Maraging steel to medium alloy medium carbon steel. **Materials & Design**, v. 31, n. 2 p. 749–760, 2010.

RACK, H.J; KALISH, D. The strength and fracture toughness of 18Ni (350) maraging steel. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 11, p. 3011-3020, 1971.

ROBERGE, P.R; HALLIOP, E; V.S. SASTRI, Corrosion of Mild Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Analysis. **Corrosion**, v. 48, n. 6, p. 447-454, 1992.

ROSALBINO, F; SCAVINO, G. Corrosion inhibition of high strength maraging steel by cerium (III) ions in sulfuric acid solution, Metter. **Corrosion**, v. 66, n. 11, p. 1263-1268, 2015.

REN, C; LIU, D; BAI, Z; LI, T. Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 1-2, p. 305–309, 2005.

SANATKUMAR, B.S; NAYAK, J; SHETTY, A.N. Corrosion behavior of 18% Ni M250 grade maraging Steel under weld aged condition in hydrochloric acid medium. **Chemical Sciences Journal**, v. 199, n. 12, p. 1610-1625, 2011.

SANATKUMAR, B.S; NAYAK, J; SHETTY, A.N. The corrosion inhibition of maraging steel under weld aged condition by 1(2E)-1-(4-aminophenyl)-3-(2-thienyl) prop-2-en-1-one in 1.5 M hydrochloric acid medium. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 9, n. 4, p. 483–493, Jul.2012.

SERVANT, C; LACOMBE, P; GRIVEAU, M. The aging characteristics of a Fe-19 wt% Ni-9 wt% Co-5 wt% W alloy. **Journal of materials science**, v. 15, p. 859-870, 1980.

SERVANT, C; BOUZID, N. Influence of the increasing content of Mo on the precipitation phenomena occurring during tempering in the maraging alloy Fe-12Mn-9Co-5Mo. **Acta metallurgica**, v. 36, n. 10, p. 2771-2778, Oct. 1988.

SHA, W.; CEREZO, A.; SMITH, G.D.W. Atom probe studies of early stages of precipitation reactions in maraging steels I. Co- and Ti-containing C-300 steel. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, n. 4, p. 517–522, 1992.

SHA, W.; CEREZO, A.; SMITH, G.D.W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part I. Introduction and study of Co-containing C-300 steel. **Metallurgical Transactions**, v. 24, n. 6, p. 1221-1232, 1993a.

SHA, W.; CEREZO, A.; SMITH, G.D.W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part II. Co-free T-300 steel. **Metallurgical Transactions**, v. 24, n. 6, p. 1233-1239, Jun. 1993b.

SHA, W.; CEREZO, A.; SMITH, G.D.W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part IV. Discussion and conclusions. **Metallurgical Transactions**, v. 24, n. 6., p. 1251-1256, 1993c.

SHA, W; GUO, Z. **Maraging steels: Modelling of microstructure, properties and applications**. Woodhead Publishing Limited, 2009.

SHANG, X; LIA, X; HUA, W.H; DONG, B; LIU, Y.R; HAN, G.Q; CHAI, Y.M; LIU, Y.Q.; Liu, C.G. In situ growth of Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> controlled by surface treatment of nickel foam as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science**, v. 78, n. 15, p. 15–21, 2016.

SHERIF, E. S. M.; SEIKH, A. H. Effects of Immersion Time and 5-Phenyl-1H-tetrazole on the Corrosion and Corrosion Mitigation of Cobalt Free Maraging Steel in 0.5M Sulfuric Acid Pickling Solutions. **Journal of Chemistry**, v. 2013, Article ID 497823, 2013.

SHERIF, E. S. M, Corrosion inhibition in 2.0 M sulfuric acid solutions of high strength maraging steel by aminophenyl tetrazole as a corrosion inhibitor. **Applied Surface Science**, Sci., v. 292, n. 15, p. 190-196, 2014.

SHOESMITH, D.W; TAYLOR, P; BAILEY, P. M.G; OWEN, D.G. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogensulfide at 21°C. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1007–1015, 1980.

- SHIANG, L.T; WAYMAN, C.M. Mechanical behaviour in Fe-19.5Ni-5Mn alloy I: Precipitation characteristics. **Metallography**, v. 21, p. 399–423, 1988.
- SINHA, P.P.; SIVAKUMAR, D.; BABU, N.S.; THARIAN, K.T.; NATARAJAN, A. Austenite reversion in 18 Ni Co-free maraging Steel. **Steel Research**, v. 66, n. 11, p. 490-494, 1995.
- SINHA, P.P; SREEKUMAR, K; NATARAJAN, A; NAGARAJAN, K.V. Grain growth in 18Ni 1800MPa maraging steel. **Journal of Material Science**, v. 26, n. 15, p. 4155-4159, 1991.
- STILLER, DANOIX, F; HATTESTRAND, M. Mo precipitation in a 12Cr–9Ni–4Mo–2Cu maraging steel. **Materials Science and Engineering**, v. 250, n. 1, p. 22–26, 1998.
- SUN, W; NESIC, S. A Mechanistic Model of Uniform Hydrogen Sulfide/Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel. **Corrosion**, v. 65, n. 5, p. 291-307, 2009.
- STILLER, K; DANOIX, F; BOSTEL, A. Investigation of precipitation in a new maraging stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 94-95, n. 2, p. 326-333, 1996.
- SUN, W; NESIC, S; PAPA VINASAM, S. Kinetics of Corrosion Layer Formation. Part 2—Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Layers in Carbon Dioxide/Hydrogen Sulfide Corrosion. **Corrosion**, v. 64, n. 7, p. 586-599, 2008.
- SQUIRES, D.R; WILSON, E.A. Aging and brittleness in a Fe-Ni-Mn alloy. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 2, p. 579-585, 1972.
- SOTELO-MAZON, O; PORCAYO-CALDERON, J; CUERVAS-ARTEAGA, C; SALINAS-SOLANO, G; RAMOS-HERNANDEZ, J. J.; E. VAZQUEZ-VELEZ, L. MARTINEZ-GOMEZ. Corrosion Performance of Ni-Based Alloys in Sodium Metavanadate. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11 p. 1868 – 1882, 2016.
- SUBALASKSHMI, P; SIVASHANMUGAM, A. Fuel aided synthesis of NiO flakes for electrochemical energy storage application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, n. 25, p. 200-207, 2016.
- TAVARES, S.S.M; ABREU, H.F.G.; NETO, J.M.; DA SILVA, M.R.; POPA, I. A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 Steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 358, n. 1-2, p. 152-156, 2003.
- TAVARES, S.S.M.; DA SILVA, M.R.; NETO, J.M.; PARDAL, J.M.; CINDRA FONSECA, M.P.; ABREU, H.F.G. Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300. **Journal of Material Science**, v. 42, n. 7 p. 2276-2281, 2007.
- TANG, J; SHAO, Y; GUO, J; ZHANG, T; MENG, G; WANG, F. The effect of H<sub>2</sub>S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C. **Corrosion Science**, v. 52, n. 6, p. 2050–2058, 2010.

TEWARI, R; MAZUMDER, S; BATRA, I.S.; DEY, G.K.; BANERJEE, S. Precipitation in 18 Wt% Ni maraging steel of grade 350. **Acta Materials**, v. 48, n. 5, p. 1187-1200, 2000.

THOMAS,J.E; JONES, C. F; SKINNER, W. M; SMART, R.S.t.C. The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 9, p. 1555–1556, 1998.

THOMAS,J.E; SKINNER, W. M; SMART, R.S.t.C. Comparison of the dissolution behavior of troilite with other iron (II) sulfides; implications of structure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 5, p. 831–843, 2003.

TITZ, J; WAGNER, G.H; SPÁHN, H; EBERT, M; JUTTNER, K; LORENZ, W.J. Characterization of Organic Coatings on Metal Substrates by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Corrosion**, v. 46, n. 3, p. 221-228, 1990.

TRIBOLLET, Bernard; ORAZEM, Mark. E. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: Wiley, 2008.

TSYGANKOVA, L. E; ESINA, M. N.; VIGDOROVICH, V. I; SHEL, N. V. Study of steel corrosion inhibition in media containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> by impedance spectroscopy and polarization resistance methods. **The International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**, v. 3, n. 1, p. 48–58, 2014.

VASUDEVAN, V.K.; KIM, S.J.; WAYMAN, C.M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt. Pct. nickel maraging steels. **Metallurgical Transactions**, v. 21, n. 10, p. 2655-2668, 1990.

VEDAGE, H.; RAMANARAYANAN, T. A.; MUMFORD, J. D.; SMITH, S. N. Electrochemical Growth of Iron Sulfide Films in H<sub>2</sub>S-Saturated Chloride Media. **Corrosion**, v. 49, n. 2, p. 114-121, 1993.

VIDEM, K; KVAREKVAL, J. Corrosion of Carbon Steel in Carbon Dioxide-Saturated Solutions Containing Small Amounts of Hydrogen Sulfide. **Corrosion**, v. 51, n. 4, p. 260-269, 1995.

VISWANATHAN, U.K.; KISHORE, R.; ASUNDI, M.K. Effect of Thermal Cycling on the Mechanical Properties of 350-Grade Maraging Steel. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 27, n. 3, p. 757-761, 1996.

VISWANATHAN, U.K.; DEY, G.K.; ASUNDI, M.K. Precipitation hardening in 350 Grade Maraging Steel. **Metallurgical Transactions**, v. 24, n. 11, p. 2429-2442, 1993.

YIN, Z. F; ZHAO, W. Z; BAI, Z. Q; FENG, Y. R; Zhou, W.J. Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 10, p. 3690–3700, 2008.

YIN, Z. F; FENG, Y. R; ZHAO, W. Z; BAI, Z. Q; LINB, G. F. Effect of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. **Surface and Interface Analysis**, 2009, v. 41, n. 6, p. 517–523, 2009.

YIN, Z.F; ZHAO, W.Z; LAI, W.Y; YIN, C.X; ZHU, S.D. Film Characteristics of Carbon Steel in Simulant Solution with the Effect of Acetic Acid and CO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 19, n. 5, p. 693–699, 2010.

YIN, Z.F; WANG, X.Z; LIU, L; WU, J.Q; ZHANG, Y.Q. Characterization of Corrosion Product Layers from CO<sub>2</sub> Corrosion of 13Cr Stainless Steel in Simulated Oilfield Solution. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 20, n. 7, p. 1330–1335, 2011.

YOON-SEOK, C; NESIC, S Determining the corrosive potential of CO<sub>2</sub> transport pipeline in high pCO<sub>2</sub>–water environments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 2 p. 788–797, 2011.

YU, C; WANG, P; GAO, X. Corrosion Behavior and Kinetics of Early Stages of Low Alloy Steel under H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Environment. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 5, p. 6820 – 6832, 2015.

ZIMER, A. M.; RIOS, E. C.; MENDES, P. C. D. M.; GONÇALVES, W. N.; BRUNO, O. M; PEREIRA, E. C.; MASCARO, L. H. Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H<sub>2</sub>S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3193-3201, 2011.

ZHANG, Y; LI, Z. Low-temperature fabrication of sol-gel NiO film for optoelectronic devices based on the fuel of urea. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6360-6368, 2016.

ZHENG, Y; BROWN, B; NESIC, S Electrochemical Study and Modeling of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel, **Corrosion**, v. 70, n. 4, p. 351-364, 2014.

ZHENG, Y; NING, J; BROWN, B; NESIC, S, Electrochemical Model of Mild Steel Corrosion in a Mixed H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Aqueous Environment in the Absence of Protective Corrosion Product Layers. **Corrosion**, v. 71, n. 3, p. 316-325, 2015.

ZHENG, Y; NING, J; BROWN, B; NESIC, S, Advancement in Predictive Modeling of Mild Steel Corrosion in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Containing Environments, **Corrosion**, v. 72, n. 5, p. 679-671, 2016.

ZHU, F; YIN, Y. F; FAULKNER, R. G. Microstructural control of maraging steel C300, **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 395-405, 2011.