



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

MAURO ANDRES CERRA FLOREZ

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO ENTRE AÇOS ALTO
MANGANÊS E O AÇO 9% NÍQUEL EM SOLUÇÕES AQUOSAS
DE H₂SO₄ E NaCl

FORTALEZA

2017

MAURO ANDRES CERRA FLOREZ

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO ENTRE AÇOS ALTO
MANGANÊS E O AÇO 9% NÍQUEL EM SOLUÇÕES AQUOSAS
DE H₂SO₄ E NaCl

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Walney Silva Araujo.

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)

- C398e Cerra Flórez, Mauro Andrés.
Estudo comparativo da resistência a corrosão entre aços alto manganês e o aço 9% níquel em soluções aquosas de H₂SO₄ e NaCl / Mauro Andrés Cerra Flórez. – 2017.
110 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.
Coorientação: Prof. Dr. Walney Silva Araujo.
1. Aço alto Manganês. 2. Aço 9% Níquel. 3. Corrosão. 4. Caracteriação. I. Título.

CDD 620.11

MAURO ANDRES CERRA FLOREZ

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO ENTRE AÇOS ALTO
MANGANÊS E O AÇO 9% NÍQUEL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE H₂SO₄ E NaCl

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: 8/8/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Dr. Sergio Souto Maior Tavares
Universidade Federal Fluminense (UFF)

A Deus.

A Felipe.

À minha mãe.

À minha sogra.

Aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

Ao meu esposo Felipe Albuquerque Sobral e Silva, pelo amor, apoio e motivação sempre.

À minha mãe Miladis Flórez Vergara, pela imensa dedicação, amor e incentivo.

À minha sogra e meus irmãos, pelo carinho e apoio sempre que necessário.

Ao professor e orientador Dr. Marcelo José Gomes da Silva, pela orientação e pela motivação em avançar na pesquisa e, sobretudo, pela amizade.

Ao professor e coorientador Dr. Walney Silva Araujo, pela orientação, disposição, ajuda e pela motivação durante a pesquisa.

Aos professores do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e ao Dr. Flávio Herculano, pelos ensinamentos e contribuições para a execução e discussão deste trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora: Prof. Dr. Carlos Augusto Silva Oliveira e Prof. Dr. Sergio Souto Maior Tavares, pelo tempo, as valiosas colaborações e sugestões.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Ao pessoal da graduação e pós-graduação do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), pela ajuda e colaboração nas diferentes etapas de realização deste trabalho e, sobretudo, pela grande amizade.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), ao pessoal da graduação, pós-graduação e à Profa. Dra. Adriana Oliveira, pela contribuição e pela amizade.

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Aos meus colegas da turma de mestrado, pela grande amizade.

“É difícil saber o que é impossível, o sonho de ontem é a esperança de hoje e a realidade do amanhã.” (Robert H. Goddard)

RESUMO

Os volumes de gás natural liquefeito que na atualidade precisam ser armazenados e/ou transportados requerem que a engenharia de materiais desenvolva constantemente materiais que se adaptem às necessidades mecânicas, químicas e econômicas da indústria. As ligas de alumínio, aço 9% níquel e aços inoxidáveis são utilizadas para aplicações criogênicas, mas todos estes materiais têm desvantagens, como altos custos de produção, dificuldades para a soldagem, entre outras. Os aços alto manganês oferecem uma alternativa – devido ao manganês e o carbono substituírem o níquel como estabilizador da austenita no aço, este câmbio também representa uma diminuição apreciável nos custos de fabricação do aço. O presente estudo visa estabelecer um grau comparativo da resistência à corrosão em duas soluções aquosas entre quatro aços alto manganês com conteúdo de 28%Mn, 26%Mn, 22%Mn, 20%Mn em relação ao aço 9% níquel que é amplamente utilizado na indústria petroquímica. Foram realizados diagramas de fração em massa no software Thermo-Calc[®]; os aços foram caracterizados utilizando as técnicas: Microscopia Óptica, MEV, EBSD, EDS, Espectroscopia de Emissão Óptica e Fluorescência de Raios X; as propriedades mecânicas foram avaliadas por medidas de dureza e microdureza. A resistência à corrosão foi avaliada em soluções aquosas de NaCl e de H₂SO₄ utilizando as técnicas de monitoramento do Potencial de Circuito Aberto (OCP), as Curvas de Polarização Linear e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados obtidos no estudo termodinâmico ajudaram a prever as fases presentes nestes aços, assim como a temperatura de tratamento térmico. O estudo microestrutural revelou a influência das fases nas propriedades mecânicas, mostrando que o aço 9% níquel apresenta maiores valores de dureza que os aços alto manganês. E os ensaios de corrosão mostraram que os aços alto manganês apresentam menor resistência à corrosão do que o aço 9% níquel, devido à formação de óxidos instáveis e pouco compactos que não provêm proteção contra a corrosão; em contraste com os óxidos formados pelo aço 9% níquel, outorgaram-lhe uma melhor proteção como foi observado nas curvas encontradas.

Palavras-chave: Aço alto manganês. Aço 9% níquel. Corrosão. Caracterização.

ABSTRACT

Liquefied natural gas volumes which at present have to be stored and/or transported require that the materials engineering constantly develop materials that adapt to the mechanical, chemical and economic needs of the industry. Aluminum alloys, 9% nickel steel alloys and austenitic stainless steels are currently used for cryogenic applications, however, all these materials have disadvantages, such as high cost of production, welding difficulties, corrosion resistance, among others. High manganese steels offer an attractive alternative because manganese and carbon replace nickel as austenite stabilizer; this change also represents a significant decrease in steel fabrication costs. The present study aims to establish a comparative degree of corrosion resistance in two aqueous solutions between four high manganese steels with a content of 28% Mn, 26% Mn, 22% Mn, 20% Mn in relation to the 9% Nickel that is widely used in petrochemical industry. Mass fraction diagrams were performed in Thermo-Calc® software. The steels were characterized using the techniques: Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Backscatter Diffraction Analysis (EBSD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Optical Emission Spectroscopy, X-ray Fluorescence. The mechanical properties were evaluated by hardness and microhardness measurements. The corrosion resistance was evaluated in aqueous solutions of NaCl and H₂SO₄ by Open Circuit Potential (OCP), Linear Polarization Curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy. The results obtained in the thermodynamic study helped to predict the phases present in these steels as well as the heat treatment temperature. The microstructural study revealed the influence of the phases on the mechanical properties, showing that the 9% nickel steel presents higher hardness values than the high manganese steels. The corrosion tests showed that the high manganese steels have less corrosion resistance than 9% nickel steel, due to the formation of unstable and poorly compacted oxides that do not provide protection against corrosion; In contrast, the oxides formed by the 9% nickel steel gave it a better protection as observed in the curves that were found.

Keywords: High manganese steel. 9% nickel steel. Corrosion. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Diagrama de fases Fe-Ni..... | 20 |
| Figura 2 – Micrografia típica de um aço 9% níquel..... | 21 |
| Figura 3 – Diagrama CCT de aços 9% Níquel..... | 22 |
| Figura 4 – Curva de polarização linear em solução de água de mar de duas amostras de aço 9% níquel tratadas termicamente..... | 23 |
| Figura 5 – Diagrama de fases Fe-Mn | 24 |
| Figura 6 – MEV-EBSD com a microestrutura típica de um aço alto manganês..... | 25 |
| Figura 7 – Gráfico do alongamento da fratura em tensão em função da resistência à tração final para aços para aplicações automotivas..... | 26 |
| Figura 8 – Curvas de polarização linear em solução 0,5M de NaCl de 3 aços alto manganês e um aço inoxidável..... | 27 |
| Figura 9 – Diagrama de Fases de uma liga em função do Cromo..... | 28 |
| Figura 10 – Corrosão em bocal de um recipiente à pressão | 29 |
| Figura 11 – Curvas de polarização potenciodinâmica..... | 31 |
| Figura 12. Representação gráfica do diagrama de Nyquist..... | 33 |
| Figura 13 – Espectrômetro de emissão óptica SUIMADZU PDA7000..... | 35 |
| Figura 14 – Forno tipo mufla para tratamentos térmicos | 37 |
| Figura 15 – Microscópio ótico Zeiss® modelo AX10 | 38 |
| Figura 16 – Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30, EBSD OXFORD/HKL Channel 5..... | 39 |
| Figura 17 – Durômetro Rockwell..... | 40 |
| Figura 18 – Microdurômetro HMV..... | 41 |
| Figura 19 – Autolab PGSTAT 302N..... | 42 |
| Figura 20 – Montagem dos equipamentos a serem empregados nos ensaios eletroquímicos.. | 43 |
| Figura 21 – Condutivímetro TECNAL Tec-4MP..... | 43 |
| Figura 22 – Medidor de pH TECNAL Tec-5 | 44 |
| Figura 23 – Microscópio Leica DMI 3000M | 44 |
| Figura 24 – Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN® modelo VEGA XMU..... | 45 |
| Figura 25 – Fluxograma de atividades elaborado pelo autor..... | 47 |
| Figura 26 – Diagrama de estabilidade de fases Fe-C-Mn | 50 |
| Figura 27 – Diagrama de fração em massa do aço 9% níquel..... | 51 |
| Figura 28 – Diagrama de fração em massa do aço 20% manganês..... | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 29 – Diagrama de fração em massa do aço 22% manganês..... | 52 |
| Figura 30 – Diagrama de fração em massa do aço 26% manganês..... | 53 |
| Figura 31 – Diagrama de fração em massa do aço 28% manganês..... | 54 |
| Figura 32 – Micrografia do aço 9%Ni..... | 55 |
| Figura 33 – Micrografia do aço 20% Mn | 56 |
| Figura 34 – Micrografia do aço 22% Mn | 57 |
| Figura 35 – Micrografia do aço 26%Mn | 57 |
| Figura 36 – Micrografia do aço 28% Mn | 58 |
| Figura 37 – Identificação de fases por EBSD dos aços a) 9% Ni, b) 20% Mn, c) 22% Mn, d) 26% Mn e e) 28% Mn..... | 60 |
| Figura 38 – Representação dos valores de dureza medidos nas ligas | 62 |
| Figura 39 – Curvas de OCP do aço 9% níquel em soluções com diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ | 64 |
| Figura 40 – Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% níquel em soluções com diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ | 65 |
| Figura 41 – Curvas de OCP do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl..... | 66 |
| Figura 42 – Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl..... | 67 |
| Figura 43 – Curvas de OCP do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 68 |
| Figura 44 – Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 69 |
| Figura 45 – Diagrama de Nyquist com as Curvas de Impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 70 |
| Figura 46 – Diagramas de Pourbaix dos elementos: a) Fe, b) Ni, c) Mn, d) Al e e) Si..... | 72 |
| Figura 47 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 75 |
| Figura 48 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 75 |
| Figura 49 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 77 |
| Figura 50 – Resultado do EDS feito a os produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 77 |

| | |
|---|----|
| Figura 51 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 79 |
| Figura 52 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 79 |
| Figura 53 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 81 |
| Figura 54 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 81 |
| Figura 55 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução aquosa 0,001M de H ₂ SO ₄ | 83 |
| Figura 56. Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 83 |
| Figura 57 – Curvas de OCP do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl..... | 85 |
| Figura 58 – Curvas de Polarização Linear do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl | 85 |
| Figura 59 – Diagrama de Nyquist com as curvas de Impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl | 87 |
| Figura 60 – Diagramas de Pourbaix dos elementos: a) Fe, b) Ni, c) Mn, d) Al e e) Si..... | 89 |
| Figura 61 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução aquosa 0,001M de NaCl | 91 |
| Figura 62 – Resultado do EDS feito a os produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de NaCl..... | 91 |
| Figura 63 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl | 93 |
| Figura 64 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de NaCl | 93 |
| Figura 65 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl | 95 |
| Figura 66 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de NaCl Fonte: Elaborada pelo autor..... | 95 |
| Figura 67 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl | 97 |

| | |
|---|----|
| Figura 68 – Resultado do EDS feito a os produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução 0,001M de NaCl | 97 |
| Figura 69 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl | 99 |
| Figura 70 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução 0,001M de NaCl | 99 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Influência da velocidade de esfriamento e a espessura da chapa na microestrutura | 22 |
| Tabela 2 – Composição química do aço 9% níquel fornecida pelo fabricante..... | 34 |
| Tabela 3 – Composição química do aço 9% níquel obtida por espectrometria de emissão óptica..... | 48 |
| Tabela 4 – Composição química dos aços alto manganês obtidas por fluorescência de raios x | 49 |
| Tabela 5 – Valores de Microdureza Vickers nos aços alto manganês e no aço 9% níquel..... | 61 |
| Tabela 6 – Potenciais de corrosão do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 69 |
| Tabela 7 – Valores de resistência dos ensaios de impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 71 |
| Tabela 8 – Parâmetros para obtenção da resistência da solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 71 |
| Tabela 9 – Medidas de pH da solução 0,001M de H ₂ SO ₄ antes e depois do ensaio de polarização | 72 |
| Tabela 10 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 76 |
| Tabela 11 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 78 |
| Tabela 12 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 80 |
| Tabela 13 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 82 |
| Tabela 14 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H ₂ SO ₄ | 83 |
| Tabela 15 – Potenciais de corrosão do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de NaCl..... | 86 |
| Tabela 16 – Valores de resistência dos ensaios de impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de NaCl | 87 |
| Tabela 17 – Parâmetros para obtenção da resistência da solução 0,001M de NaCl..... | 88 |
| Tabela 18 – Medidas de pH da solução 0,001M de NaCl antes e depois do ensaio de polarização | 88 |
| Tabela 19 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de NaCl | 92 |

| | |
|---|----|
| Tabela 20 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de NaCl | 94 |
| Tabela 21 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de NaCl | 96 |
| Tabela 22 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução 0,001M de NaCl | 98 |
| Tabela 23 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução 0,001M de NaCl | 99 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2 | OBJETIVOS | 18 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 18 |
| 2.2 | Objetivos Específicos..... | 18 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRAFICA | 19 |
| 3.1 | Aços para Aplicações Criogênicas..... | 19 |
| 3.1.1 | <i>Aço 9% Níquel</i> | 19 |
| 3.1.2 | <i>Aços Alto Manganês</i> | 23 |
| 3.2 | Thermo-Calc e Diagramas Termodinâmicos..... | 27 |
| 3.3 | Corrosão | 29 |
| 3.3.1 | <i>Técnicas eletroquímicas</i> | 29 |
| 3.3.2 | <i>Curvas de Polarização</i> | 30 |
| 3.3.3 | <i>Potencial de Circuito Aberto (OCP)</i> | 31 |
| 3.3.4 | <i>Resistência a Polarização Linear</i> | 31 |
| 3.3.5 | <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> | 32 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 4.1 | Materiais..... | 33 |
| 4.2 | Caracterização de Materiais..... | 34 |
| 4.2.1 | <i>Espectroscopia de Emissão Óptica</i> | 34 |
| 4.2.2 | <i>Fluorescência de Raios X</i> | 35 |
| 4.2.3 | <i>Simulação Termodinâmica</i> | 36 |
| 4.2.4 | <i>Tratamentos Térmicos</i> | 36 |
| 4.2.5 | <i>Metalografia</i> | 37 |
| 4.2.6 | <i>Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)</i> | 38 |
| 4.3 | Propriedades Mecânicas | 39 |
| 4.3.1 | <i>Dureza</i> | 39 |
| 4.3.2 | <i>Microdureza</i> | 40 |
| 4.4 | Resistência a Corrosão | 41 |
| 4.4.1 | <i>Ensaio de Corrosão</i> | 41 |
| 4.4.2 | <i>Produtos de Corrosão</i> | 44 |
| 4.5 | Metodologia..... | 45 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 48 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 5.1 | Caracterização de Materiais | 48 |
| 5.1.1 | <i>Composição Química</i> | 48 |
| 5.1.2 | <i>Simulação Termodinâmica</i> | 50 |
| 5.1.3 | <i>Identificação das Fases</i> | 54 |
| 5.1.3.1 | <i>Microscopia Óptica</i> | 55 |
| 5.1.3.2 | <i>Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)</i> | 58 |
| 5.2 | Propriedades Mecânicas | 61 |
| 5.2.1 | <i>Microdureza</i> | 61 |
| 5.2.2 | <i>Dureza</i> | 61 |
| 5.3 | Resistência a Corrosão | 63 |
| 5.3.1 | <i>Concentração das soluções</i> | 63 |
| 5.3.1.1 | <i>Solução de H₂SO₄</i> | 63 |
| 5.3.1.2 | <i>Solução de NaCl</i> | 65 |
| 5.3.2 | <i>Ensaio de Corrosão em solução 0,001M de H₂SO₄</i> | 67 |
| 5.3.2.1 | <i>Análise dos diagramas de Pourbaix</i> | 71 |
| 5.3.3 | <i>Produtos de corrosão em solução de H₂SO₄</i> | 74 |
| 5.3.3.1 | <i>Análise por MEV e EDS</i> | 74 |
| 5.3.4 | <i>Ensaio eletroquímico em solução de NaCl</i> | 84 |
| 5.3.4.1 | <i>Análise dos diagramas de Pourbaix</i> | 88 |
| 5.3.5 | <i>Produtos de corrosão em solução de NaCl</i> | 90 |
| 5.3.5.1 | <i>Análise por MEV e EDS</i> | 90 |
| 6 | CONCLUSÕES | 100 |
| | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 102 |
| | REFERÊNCIAS | 104 |

1 INTRODUÇÃO

Os aços austeníticos alto Mn têm se mostrado materiais promissores para aplicações onde se exige alta resistência mecânica em temperaturas criogênicas. A demanda pelo gás natural liquefeito (GNL) como fonte de energia tem crescido. O gás natural em temperaturas criogênicas sofre uma drástica redução em seu volume, facilitando sua armazenagem e transporte. De uma forma geral, as ligas utilizadas para fabricação de tanques de GNL necessitam de alta resistência mecânica para que a espessura da parede do tanque seja minimizada, bem como se faz necessário que essas ligas apresentem alta tenacidade em baixas temperaturas. Entre as ligas mais utilizadas está o aço com 9% Ni, há alguns anos difundido para essa aplicação. Os aços alto Mn surgiram como alternativa e têm se tornado atrativos devido ao seu menor custo em relação ao aço 9% Ni e ao fato de que o Mn substitui o Ni como elemento estabilizador da austenita, fase imprescindível para manter as propriedades mecânicas necessárias a baixas temperaturas.

Nos estudos realizados até agora para os aços alto Manganês, tem sido dada especial atenção às propriedades mecânicas, porém pequena atenção tem sido dada à resistência à corrosão desses aços. Neste trabalho foram utilizadas amostras de quatro composições de aço alto manganês e do aço 9% níquel – estes foram caracterizados para determinar a composição química; com isso, foi possível fazer a simulação termodinâmica no software Thermo-Calc® e, com os diagramas obtidos, identificou-se as possíveis fases destes aços. Com a ajuda destes diagramas foi possível determinar a temperatura sob a qual fazer os tratamentos térmicos para obter a microestrutura desejada. Após os tratamentos térmicos, foi realizado o estudo da microestrutura com a finalidade de confirmar a microestrutura desejada e identificar a influência desta nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Também foram feitos ensaios de dureza e microdureza para avaliar a influência da microestrutura destes aços nas propriedades mecânicas.

Para estudar a resistência à corrosão dos aços alto manganês e o aço 9% níquel, foram utilizadas as técnicas do Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Com a utilização destes ensaios, obtém-se curvas com as quais é possível determinar o potencial de corrosão e a resistência à corrosão destes aços, além de outras informações. Foram utilizadas como eletrólito soluções aquosas de NaCl e H₂SO₄, a primeira devido aos tanques de armazenamento se localizarem em navios ou em regiões próximas ao mar, onde o metal fica exposto aos efeitos dos íons Cl⁻ presentes na atmosfera marinha; a segunda devido à presença do enxofre, oriundo dos campos de

produção como impureza no gás natural. Além dos ensaios de corrosão, foram caracterizadas as superfícies das amostras para observar os produtos de corrosão por meio de microscopia óptica, MEV e EDS.

Com a obtenção da composição química dos aços em estudo, foi possível a construção de diagramas de fração em massa com a ajuda do software Thermo-Calc[®]. Estes diagramas foram úteis para determinar as fases presentes nestes aços e também, devido à necessidade de ter uma microestrutura específica nestes aços, foi possível encontrar a temperatura na qual fazer tratamentos térmicos e obter as fases desejadas. Com a obtenção do potencial de corrosão e o valor da resistência à corrosão destes aços nas diferentes soluções utilizadas através das curvas de OCP, Polarização Linear, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, também com o estudo da composição dos produtos de corrosão após a realização dos ensaios, foi possível determinar que o aço 9% níquel apresentou um melhor comportamento frente aos efeitos corrosivos impostos pelos meios utilizados, e foi possível entender a influência do teor de manganês na resistência à corrosão nos aços alto manganês.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estabelecer um grau comparativo da resistência à corrosão entre quatro aços alto manganês não comerciais com relação ao aço 9% níquel em soluções aquosas de H_2SO_4 e $NaCl$ e tentar estabelecer relação com a metalurgia física destes aços.

2.2 Objetivos Específicos

- Simular termodinamicamente os quatro aços alto Mn e o aço 9% Ni, por meio do programa computacional (Thermo-Calc[®]) para previsão das fases presentes e comparar com as fases encontradas por uma caracterização microestrutural;
- Caracterizar as amostras por meio das técnicas de: Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD), Espectroscopia de Emissão Óptica e Fluorescência de Raios X, para saber a composição química e as fases presentes nos aços estudados;
- Avaliar a dureza e microdureza dos quatro aços alto Mn e o aço 9% Ni, e estabelecer a relação com a microestrutura destes aços;
- Avaliar a resistência à corrosão dos quatro aços alto manganês e o aço 9% níquel, utilizando as técnicas de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em duas soluções aquosas de H_2SO_4 e $NaCl$;
- Caracterizar e analisar a superfície das amostras após os ensaios de corrosão para conhecer os produtos de corrosão formados e a possível influência destes na resistência à corrosão destes aços.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços para Aplicações Criogênicas

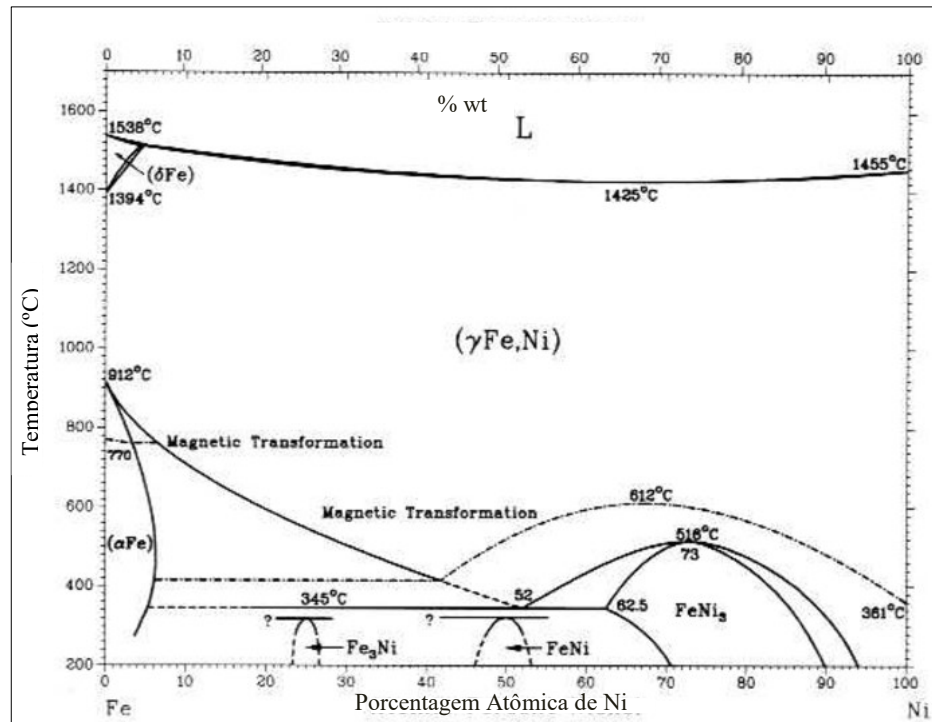
Desde que a indústria começou a extração do gás natural, foi necessário desenvolver materiais especiais que pudessem suportar as condições das operações de armazenamento e transporte dos fluidos criogênicos. Inicialmente os materiais apresentavam dificuldades para manter as mesmas propriedades mecânicas que possuíam à temperatura ambiente em temperaturas muito inferiores a 0°C. O fenômeno que acontecia nestes aços é conhecido na atualidade como “transição dúctil-frágil”, que é a mudança das propriedades mecânicas relacionadas à ductilidade à medida que a temperatura diminui. Foi descoberto nos aços que a microestrutura austenítica não apresentava este tipo de fenômeno; a partir de então os aços usados na indústria criogênica têm sido desenvolvidos com esta microestrutura, usando diferentes elementos de liga que ajudam a melhorar as propriedades mecânicas, químicas, entre outras, visando a redução nos custos de produção destes (CHOI *et al*, 2012).

3.1.1 Aço 9% níquel

O aço 9% Ni foi desenvolvido em 1940 como uma opção de substituir os materiais utilizados em aplicações criogênicas (aços inoxidáveis austeníticos, ligas de níquel e ligas de alumínio), com a finalidade de reduzir custos na produção de uma liga capaz de manter a tenacidade em aplicações criogênicas. Após o seu desenvolvimento, o aço 9% Ni foi reconhecido em 1954 pelo código ASME como material empregado em aplicações criogênicas até -196°C, através de tratamentos térmicos segundo especificações normativas.

Desde o seu desenvolvimento, o aço 9% Ni foi usado na construção de tanques para armazenamento e transporte de gases liquefeitos (oxigênio e nitrogênio) e gás natural liquefeito em navios-tanque e em tanques de armazenamento contendo produtos criogênicos. Para fabricação destes aços se usam diferentes normas ASTM que dependem do processo de fabricação, a composição química e as propriedades mecânicas destes. Na figura 1 se observa o diagrama binário Fe-Ni – nele se identificam as áreas de estabilidade das fases austenita (γ), ferrita delta (δ), ferrita alfa (α) e alguns compostos como Fe_3Ni , FeNi , FeNi_3 ; também é possível identificar a reação eutetóide a 440°C onde a austenita (γ) se transforma em ferrita (α) e compostos de Fe-Ni (PENSE *et al*, 2013).

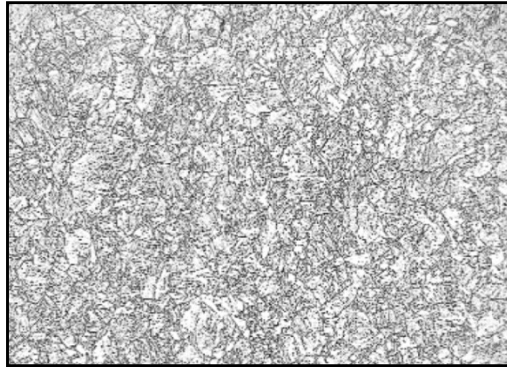
Figura 1 – Diagrama de fases Fe-Ni



Fonte: Adaptado de Pense *et al* (2013).

A porcentagem de níquel nesta liga ajuda a diminuir a temperatura de transformação austenita-ferrita. Isso faz com que, utilizando um apropriado tratamento térmico, se possa ter uma microestrutura livre de ferrita, fase indesejável por sofrer transição dúctil-frágil, o que representaria um obstáculo para seu uso para aplicações criogênicas. Estes aços normalmente têm baixo teor de carbono, o que pode gerar a formação de carbonetos nos campos de temperatura e composição onde a ferrita é predominante. Após o resfriamento ao ar a partir do campo austenítico, o aço 9% níquel mostra uma microestrutura martensítica com uma pequena presença de austenita retida e com teores de bainita aumentando à medida que a velocidade de resfriamento é reduzida (DE SÁ, 2015). Na figura 2 se observa a microestrutura típica de um aço 9% níquel. A presença de martensita se deve a uma transformação adifusional que ocorre quando este aço é resfriado rapidamente a partir de uma temperatura onde a austenita é estável. Também é importante mencionar que nestes aços é normal encontrar austenita que não chegou a ser transformada – esta fase é conhecida como “austenita retida”.

Figura 2 – Micrografia típica de um aço 9% níquel

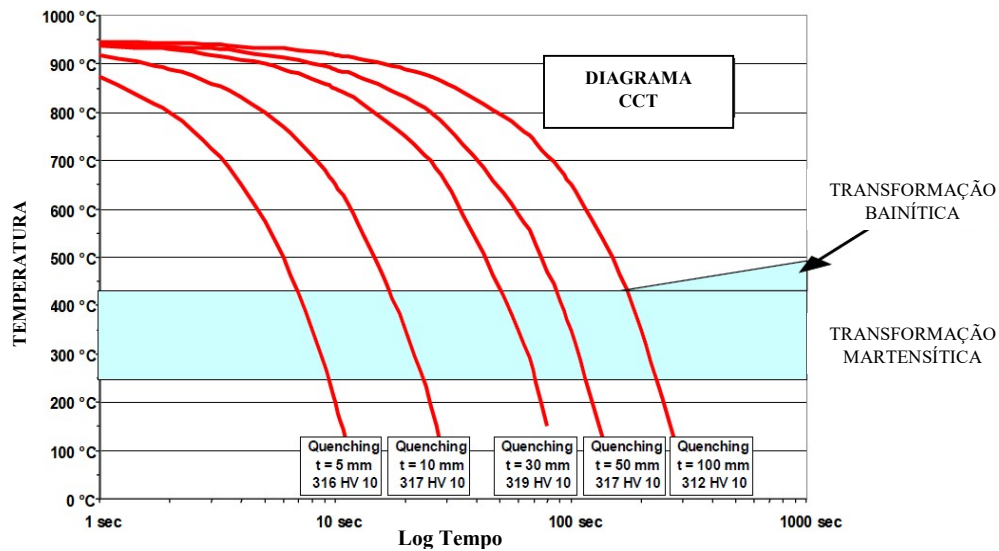


Fonte: Touissant *et al.*

A microestrutura destes aços pode ser modificada por diferentes tratamentos térmicos, nos quais se combinam temperaturas, espessura da amostra, tipo e velocidade de resfriamento. Na figura 3 se observa as curvas de CCT. Pense *et al* (2013) fez uma relação para ver a influência da espessura da chapa e a velocidade de esfriamento na microestrutura de um aço 9% níquel – isto está exposto na tabela 1. O fenômeno de formação da martensita tem sido documentado em vários trabalhos e se entende que ela é uma solução sólida saturada de carbono e ferro, que se forma como resultado de uma transformação adifusional a velocidades muito altas a partir da austenita.

A fase se nucleia principalmente nos contornos de grãos, então cresce nas diferentes direções dos destes e, no caso particular desta liga, uma parte da austenita se conserva. São bem conhecidos os efeitos que tem a martensita nas propriedades mecânicas dos aços, principalmente dando maior resistência mecânica e dureza. Também já foram documentados os efeitos benéficos da austenita retida nas propriedades mecânicas destes aços – menciona-se que ela proporciona ductilidade, resistência a impacto e o efeito TRIP (Transformation Induced Plasticity) que é a transformação da austenita retida em martensita por efeito de deformação plástica. Assim, a combinação das fases austenita e martensita produz nestes aços suas excelentes propriedades mecânicas (KIM *et al*, 1978).

Figura 3 – Diagrama CCT de aços 9% Níquel



Fonte: Adaptado de Touissant *et al.*

Tabela 1 – Influência da velocidade de resfriamento e a espessura da chapa na microestrutura

Velocidade de Resfriamento por espessura da Têmpera e Normalização (°C/s)

| | | | | |
|--------------|--------|---------|---------|----------|
| Espessura | 13 mm | 25 mm | 51 mm | 102 mm |
| Têmpera | 33°C/s | 11°C/s | 4°C/s | 1,4°C/s |
| Normalização | 1°C/s | 0,5°C/s | 0,3°C/s | 0,14°C/s |

Microestrutura Produzida em Chapas de Aços ao Níquel em cada Espessura

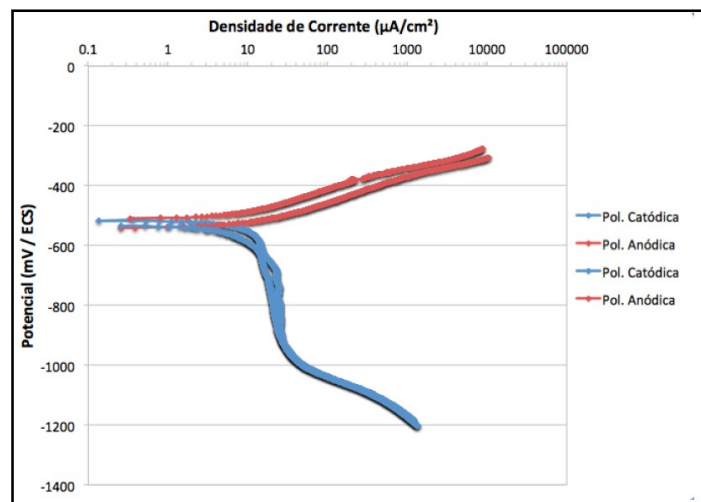
| Chapa | Tratamento Térmico | A203A | A203D | A645 | A353-553 |
|--------|--------------------|-----------|---------|---------|----------|
| 13 mm | Normalização | F, P | F, P | F, P, M | M, B |
| | Têmpera | M, F, P | M, F, P | M, (F) | M, (A) |
| 25 mm | Normalização | F, P | F, P | F, P | M, B |
| | Têmpera | F, P, (M) | F, M, P | M, F, P | M, (A) |
| 51 mm | Normalização | F, P | F, P | F, P | M, B |
| | Têmpera | F, P | F, P | F, M, P | M, (A) |
| 102 mm | Normalização | F, P | F, P | F, P | M, B |
| | Têmpera | F, P | F, P | F, P, M | M, B |

Nota: F = ferrita pró-eutetóide, P = perlita, M = martensita, B = bainita, A = austenita retida

Fonte: Adaptado de Touissant *et al.*

Os aços com 9% níquel não apresentam um comportamento inoxidável e podem sofrer oxidação em muitos ambientes. No estudo de corrosão realizado em solução de água de mar sintética e em solução de tiosulfato de sódio, as amostras do aço 9% Ni com diferentes tratamentos térmicos (têmpera, temperado e revenido) apresentaram potenciais de corrosão similares em cada uma das soluções, o que indica que não se encontrou influência dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão do aço. De maneira geral, pode-se afirmar que o comportamento do aço 9% níquel no ensaio de polarização anódica na solução evidencia dissolução ativa do aço. Isso é confirmado pelo aumento contínuo da corrente até altas densidades e com a aparência da amostra após o ensaio (DE SÁ, 2015). Na figura 4, observa-se o gráfico de polarização linear em solução de água de mar de duas amostras de aço 9% níquel, cada uma com tratamento térmico diferente. Nota-se que não houve mudança significativa na resistência à corrosão do aço com o tratamento térmico.

Figura 4 – Curva de polarização linear em solução de água de mar de duas amostras de aço 9% níquel tratadas termicamente



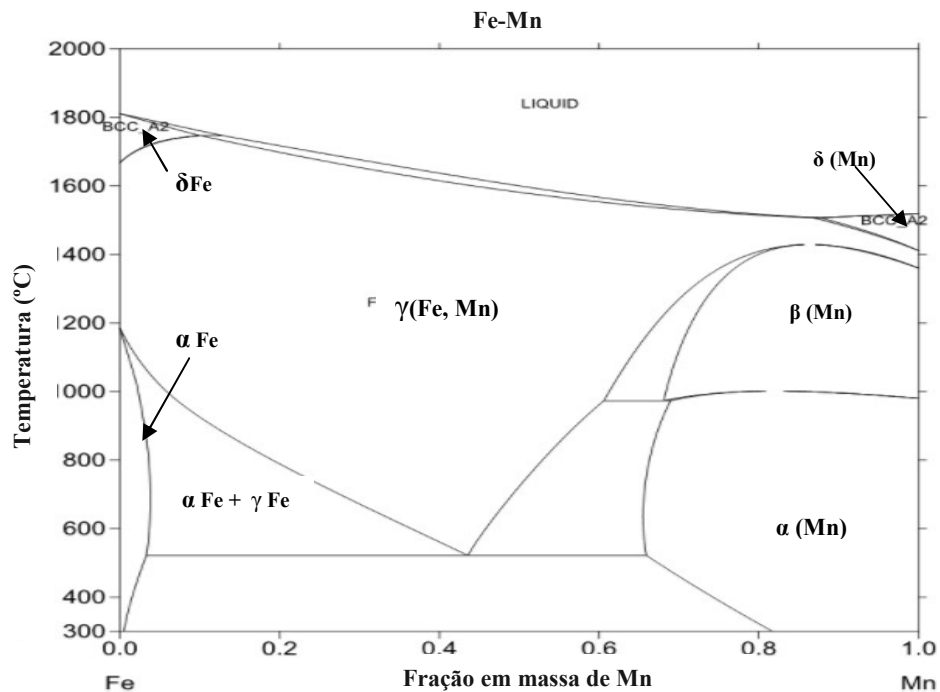
Fonte: De Sá (2015).

3.1.2 Aços Alto Manganês

O primeiro aço alto manganês foi desenvolvido por Sir Robert Hadfield, em 1882, e tinha em torno de 1,2% de carbono e 12% de manganês, o qual foi chamado de “aço Hadfield”. Esta liga tinha alta tenacidade e ductilidade, boa capacidade de endurecimento por

trabalho em frio e resistência ao desgaste. Atualmente, ainda é muito utilizado e também foram realizadas algumas modificações na composição, variando o conteúdo de carbono, manganês e adicionando outros elementos, como cromo, vanádio, níquel etc., com a finalidade de melhorar algumas de suas propriedades (DE LAS CUEVAS *et al*, 2014). Na figura 5 se pode observar o diagrama de fases binário Fe-Mn – áreas de estabilidade das fases austenita (γ), ferrita delta (δ), ferrita alfa (α) e as fases ricas em manganês: delta (δ), beta (β) e alfa (α); também se observa uma reação eutetóide a 530°C, onde se transforma a austenita (γ) em ferrita (α) e na fase alfa (α), rica em manganês.

Figura 5 – Diagrama de fases Fe-Mn



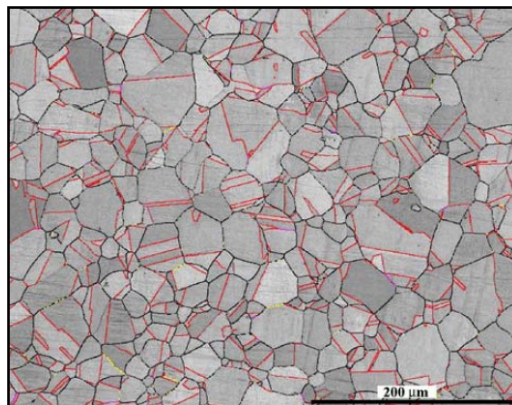
Fonte: Adaptado de Calphad (2004).

Um conceito diferente de aços de ultra alta resistência e excelente ductilidade foi desenvolvido com aços austeníticos com alto conteúdo de manganês. Estudos realizados sobre o aço Hadfield mostraram maclas na microestrutura austenítica como resposta à deformação plástica, o que também ocorria com a adição de alumínio e silício na liga. Na figura 6 se observa a microestrutura típica dos aços com alto manganês, onde os grãos de austenita e as maclas são identificadas em vermelho. As excelentes propriedades mecânicas dos aços alto manganês têm sido matéria de vários estudos. Foi concluído que a resistência mecânica é devida à presença de maclas e a ductilidade por causa da austenita. As maclas são

modificações dos planos de orientação cristalográficos dentro dos grãos e eles atuam como barreira ao movimento das discordâncias (YUAN *et al*, 2015).

Estudos realizados sobre os aços alto manganês, definiram que a combinação do efeito TWIP (Twinning Induced Plasticity) ou maclagem induzido por deformação junto com o fenômeno TRIP (Transformation Induced Plasticity) produzem as excelentes propriedades mecânicas encontradas nestes aços. Nestes estudos, foi observado que a maclagem mecânica começava a ser o mecanismo de deformação dominante quando o conteúdo de manganês é de aproximadamente 20%, o de alumínio 3%, o silício entre 2 e 3% e o aço tinha baixo teor de carbono. O fenômeno TRIP se dá com a transformação da austenita em martensita como resposta à deformação. Obtiveram-se para estas composições excelentes propriedades mecânicas: estes resultados foram promissores e fizeram destes aços bons candidatos para utilização na indústria automobilística (GRÄSSEL *et al*, 1997, 2000). Na figura 7 se pode observar o gráfico tensão-elongação de materiais de engenharia utilizados na indústria automotiva, indicando também o ano em que foram desenvolvidos pela indústria – aqui se pode identificar a excelente ductilidade dos aços alto manganês.

Figura 6 – MEV-EBSD com a microestrutura típica de um aço alto manganês

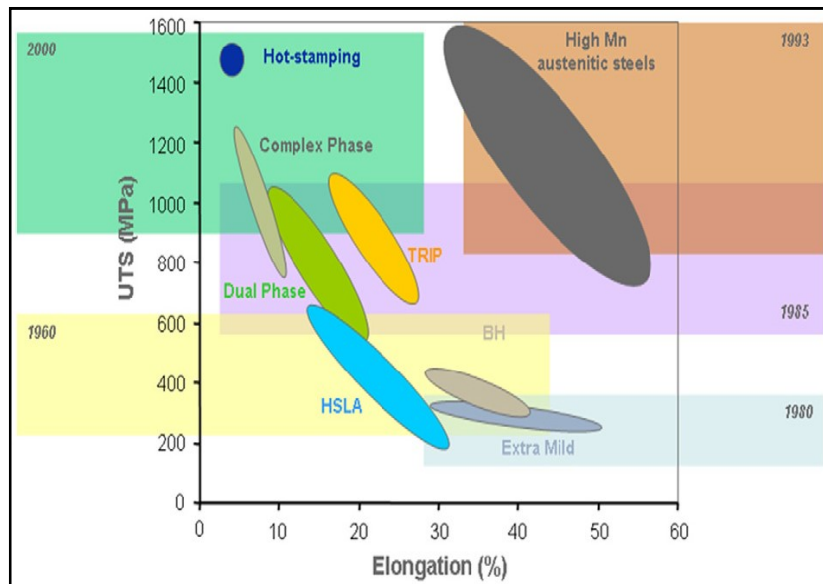


Fonte: Hamada *et al* (2010).

Uma baixa resistência à corrosão é uma das deficiências dos aços Hadfield devido à sua oxidação rápida. Está-se tentando melhorá-lo com a adição de elementos como o cromo, mas não foram obtidos resultados favoráveis devido à formação e precipitação de carbonetos de cromo que levam à deterioração na resistência ao desgaste com uma melhora muito pequena na resistência à corrosão (HIGUERA *et al*, 2007).Recentemente estão sendo

desenvolvidas ligas com teores acima de 15% de manganês para aplicações de baixa permeabilidade magnética, resistência a baixas temperaturas (criogênicas) e tenacidade a baixas temperaturas, com a finalidade de serem utilizadas em equipamentos de transporte e armazenamento de gás natural liquefeito. Atualmente estão sendo realizadas pesquisas sobre a resistência à corrosão de ligas de alto manganês com diferentes composições para usos criogênicos para utilização em ambientes marinhos (CHOI *et al*, 2012).

Figura 7 – Gráfico do alongamento da fratura em tensão em função da resistência à tração final para aços para aplicações automotivas

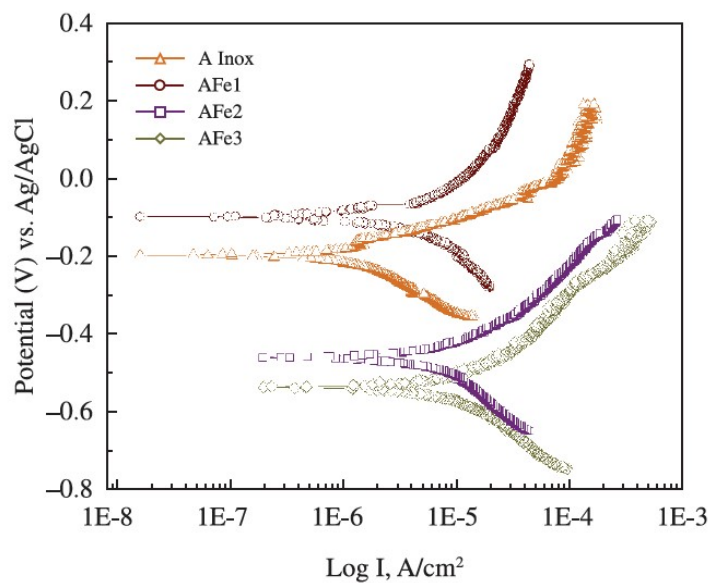


Fonte: Bouaziz *et al* (2011).

Há alguns trabalhos sobre o comportamento de polarização eletroquímica de ligas Fe-Mn-Al. Alguns autores reportaram que estes aços não passivam em soluções aquosas de 3,5% NaCl, 10% de HCl ou 10% de HNO₃ e que são suscetíveis à corrosão por pites, mas isso depende dos elementos de liga e suas quantidades (HAMADA, 2006). Foi reportado também que o incremento do conteúdo de manganês acima de 25% diminui a resistência à corrosão da liga em soluções aquosas (ZHANG *et al*, 2004). Foi citado que a adição de alumínio a uma liga com 25% de manganês teve como resultado o aumento da resistência à corrosão em soluções 1M de Na₂SO₄, 50% de HNO₃ e 10-50% de NaOH, mas que em soluções de 10% de HCl e NaCl 3,5% este mesmo aço não apresentou passivação (SEO *et al*, 2014). Na figura 8 se observa a comparação das curvas de polarização linear em solução 0,5M de NaCl entre 3 tipos de aço alto manganês e um aço inoxidável, o aço AFe1 (17% Mn), AFe2 (28% Mn),

AFe3 (34%Mn) e o aço inoxidável (12Ni-17Cr). É possível identificar o detrimento da resistência à corrosão na medida que aumenta o conteúdo de manganês no aço; também se pode apreciar como a liga AFe1 tem melhor comportamento que o aço inoxidável nesta solução.

Figura 8 – Curvas de polarização linear em solução 0,5M de NaCl de 3 aços alto manganês e um aço inoxidável



Fonte: Aperador *et al* (2013).

3.2 Thermo-Calc[®] e Diagramas Termodinâmicos

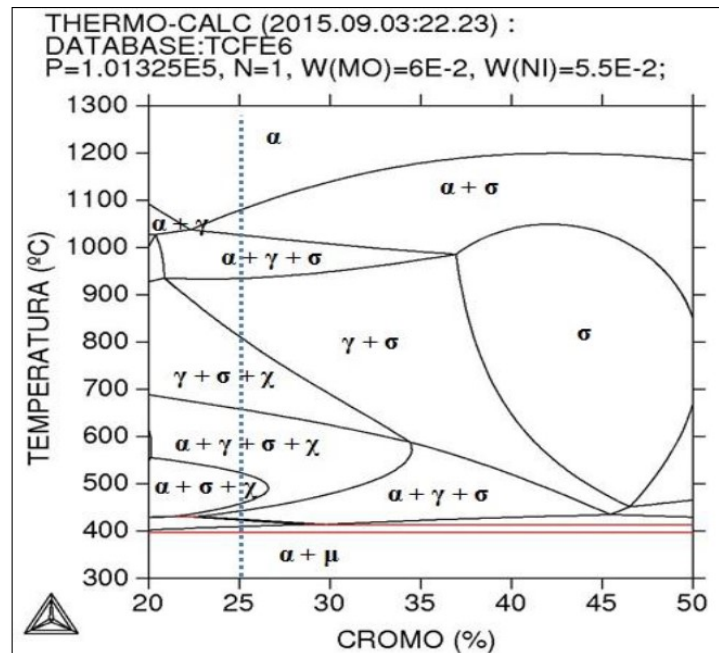
Thermo-Calc[®] é um programa computacional usado para realizar cálculos termodinâmicos com a finalidade de obter diagramas de fases. Todos os cálculos se baseiam em dados termodinâmicos fornecidos pelas bases de dados do programa. Existe uma grande variedade de bancos de dados de alta qualidade para diversos fins, que incluem muitos materiais diferentes. As bases de dados são produzidas por especialistas através de uma avaliação crítica e sistemática dos dados experimentais e teóricos, seguindo a técnica CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) (REIS, 2015).

Thermo-Calc[®], ao longo dos últimos anos, ganhou reputação como um dos melhores softwares para cálculos termodinâmicos. É amplamente utilizado para uma variedade de cálculos, incluindo os cálculos: de equilíbrio de fases heterogêneas estáveis e

metaestáveis, de quantidades de fases e suas composições, de dados termoquímicos como entalpia, da capacidade de calor e atividades, das temperaturas de transformação, tais como líquidos e sólidos, da força motriz para transformações de fase, dos diagramas de fase (binários, ternários e de multicomponentes), da solidificação aplicando o modelo Scheil-Gulliver, das propriedades termodinâmicas de reações químicas, entre outras (THERMO-CALC, 2016).

Os diagramas de equilíbrio calculados pelo programa Thermo-Calc® indicam as fases mais estáveis do sistema em função da composição química e da temperatura. Os pontos são obtidos determinando a variação da energia livre de Gibbs (G) em função da composição e da temperatura a partir de um ponto de referência (DOS SANTOS, 2006; UMANTSEV, 2012). Na figura 9 se pode observar um dos tipos de diagramas termodinâmicos que é possível de ser obtido com o software – aqui se pode apreciar as fases presentes no diagrama de fases variando o conteúdo de cromo.

Figura 9 – Diagrama de Fases de uma liga em função do Cromo



Fonte: Reis (2015).

3.3 Corrosão

Existem diferentes tipos de corrosão e estas se classificam segundo o meio ou segundo a forma. Segundo o meio, existem dois tipos: a corrosão química e a corrosão eletroquímica. Segundo a forma há duas subclasses: a corrosão uniforme e a corrosão localizada. Na figura 10 se mostra a corrosão generalizada em um bocal de um recipiente à pressão. Este tipo de corrosão é conhecida como “corrosão por isolamento” e é causada pela umidade que entra na interface do metal com o isolamento que cobre o equipamento para limitar a transferência de calor com o ambiente.

Pode ser definida como a deterioração do material em consequência do ataque eletroquímico do meio onde ele se encontra; também, de maneira geral, pode-se dizer que é a tendência de um material em buscar a forma mais estável e de menor energia interna. A corrosão vai depender das características do material, da temperatura e das propriedades do fluido. O fenômeno da corrosão é composto por três elementos, que são: ânodo, cátodo e o eletrólito. O ânodo é onde ocorre a corrosão do metal, o eletrólito é o meio corrosivo que permite a transferência de elétrons do ânodo para o cátodo e, por último, o cátodo é o condutor elétrico que não é consumido pelo processo de corrosão (CORBIN *et al*, 2007).

Figura 10 – Corrosão em bocal de um recipiente à pressão



Fonte: Cerra (2012).

3.3.1 Técnicas eletroquímicas

Os métodos para avaliar a corrosão são diversos, a fim de obter qualitativa e quantitativamente a resistência à corrosão quando um aço é exposto a um meio específico. As técnicas utilizam um potenciostato, uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: o

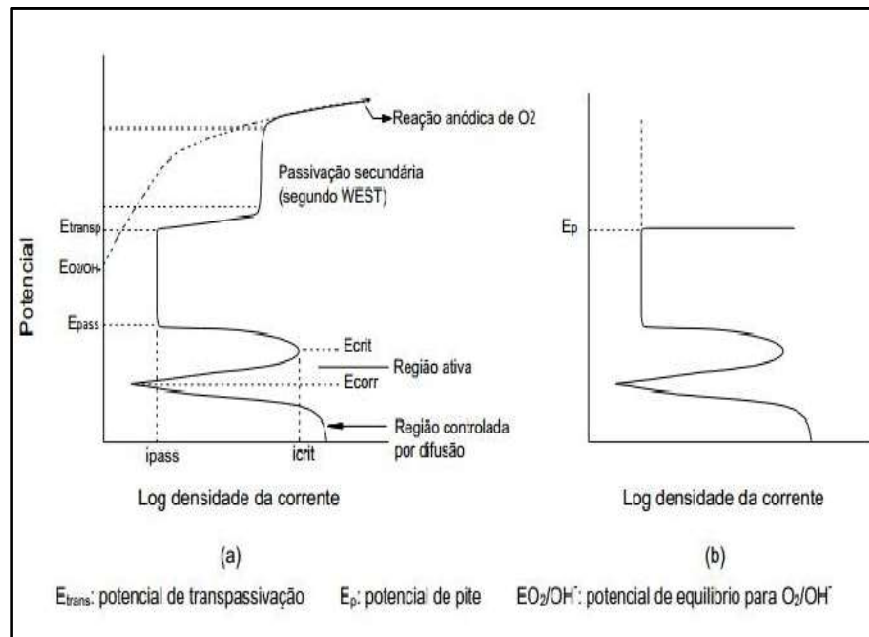
eletrodo de referência (RE), o eletrodo de trabalho (WE) e o contra eletrodo (CE), todos dentro de uma solução eletrólito (LIU *et al*, 2016).

3.3.2 *Curvas de Polarização*

Este método eletroquímico foi desenvolvido para medir a velocidade de corrosão através do levantamento da curva de polarização com o uso de um equipamento chamado “potenciostato”. Este equipamento pode ser utilizado potenciodinamicamente, onde o potencial é aumentado continuamente e as correntes são registradas, ou potenciostaticamente, quando a corrente é medida após certo tempo para um dado potencial. Esta variação da corrente em função do potencial aplicado é denominada de “curva de polarização potenciodinâmica ou potenciostática” (KELLY *et al*, 2002). A resistência do material à passagem de corrente obtida pela curva após a varredura de potencial fornece o comportamento do material naquele meio. Quanto maior for o valor do potencial referente ao aparecimento de uma corrente elétrica, melhor será o desempenho do material naquele meio (BARD *et al*, 2001; WOLYNEC, 2003).

Na Figura 11, podem-se identificar as regiões: ativa, passiva e transpassiva. A transição do estado ativo para o passivo de um material ocorre a uma densidade de corrente crítica (i_{crit}) e corresponde à corrente máxima necessária para que ocorra a passivação. O valor do potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao valor de potencial no qual as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais. O parâmetro que permite avaliar a velocidade de corrosão de um dado material é a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Na região passiva ocorre a formação de uma película protetora sobre a superfície do aço, proveniente do produto de corrosão, gerando um equilíbrio dinâmico entre a superfície do aço e os íons na solução. A densidade de corrente nesta região é geralmente independente do potencial. Já na região transpassiva ocorre a dissolução da película passiva de proteção e logo se inicia a corrosão do metal abaixo da camada protetora (REIS, 2015).

Figura 11. Curvas de polarização potenciodinâmica



Fonte: Wolyneec (2003).

3.3.3 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

É uma técnica que indica a evolução no tempo do potencial de um eletrodo medido com relação a um eletrodo de referência, ambos imersos na solução eletrólito, sem que se aplique ao sistema nenhum potencial ou corrente. Depois de certo tempo o potencial tende a estabilizar-se. Normalmente um incremento da OCP indica a formação de uma película passivante sobre o eletrodo de trabalho (REY, 2014). O valor de OCP se determina como a média aritmética dos potenciais medidos nos últimos 5 minutos, tempo que se considera que o sistema é estabilizado após ficar 55 minutos submerso na solução eletrólito.

3.3.4 Resistência à Polarização Linear

A técnica da resistência a polarização consiste em mover o sistema de seu potencial de equilíbrio E_{corr} a outro valor de potencial, seja catódico ou anódico, registrando as variações de potencial (ΔE) e de corrente (ΔI) do sistema (REIS, 2015). Esta técnica eletroquímica permite medir a velocidade instantânea de corrosão e ela se define como a inclinação da reta tangente à curva de polarização na vizinhança do potencial de corrosão E_{corr} , no caso de uma reação controlada pela transferência da carga. Assim, esta técnica é

muito adequada para detectar as mudanças de velocidade de corrosão devido à presença de bactérias, inibidores, biocidas etc. (CORTÉS *et al*, 2005).

Para a aplicação do ensaio de polarização linear, deve-se ter especial cuidado na hora de escolher a solução eletrólito – devido à resistividade não poder ser alta, deve encontrar-se livre de filmes resistivos, posto que a resistência a polarização é uma técnica inclusiva que globaliza todas as contribuições resistivas, sem a diferenciação de cada uma destas contribuições. Ao trabalhar com sistemas altamente resistivos, recomenda-se usar a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (RODRIGUEZ, 2010).

3.3.5 *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

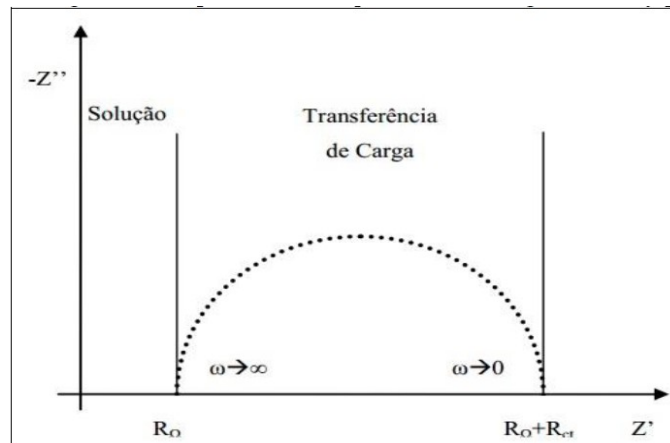
A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica usa pequenos sinais periódicos para perturbar uma superfície de eletrodo e medir uma resposta eletroquímica que pode ser analisada para obter informações sobre mecanismos de corrosão e cinética de corrosão. Em experimentos de corrosão, é comum aplicar um sinal de tensão de 10 a 50 mV a uma interface de eletrodo corrosivo e medir o sinal de corrente resultante na mesma frequência de excitação (KELLY *et al*, 2002). Esta técnica utiliza sinais muito pequenos, que não perturbam as propriedades superficiais do eletrodo, e permite determinar o parâmetro de resistência de polarização (R_p), cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de corrosão do material (WOLYNEC, 2003).

Os valores obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica são representados na forma de diagramas de Nyquist e de Bode, que mostram as funções amplitude, a fase da resposta em frequência (em escala logarítmica) (BARD *et al*, 2001). No diagrama de Nyquist, os espectros de impedância eletroquímica são mostrados em um sistema ideal de interface sólido/líquido, que consiste na interseção de alta frequência com o eixo de abscissa que está relacionada à resistência ôhmica do eletrólito (R_Ω). O arco principal é formado em frequências mais baixas, devido à interface metal/eletrólito. A interseção deste arco com o eixo real está relacionada à resistência à transferência de carga (R_{ct}), também denominada de resistência à polarização (R_p), e é uma medida adequada para medir a estabilidade dos filmes passivos (KOCIJAN *et al*, 2011; PRINCETON, 2008).

Na figura 12 se representa uma curva de Nyquist ideal, onde se pode observar a forma de um semicírculo e se tem os valores R_Ω e R_{ct} , que correspondem respectivamente à resistência do eletrodo e a resistência à transferência de carga. Os pontos que mostram os menores valores de frequência angular (ω) estão à direita da curva e o ponto para $\omega=0$ está

sobre a curva Z' (componente real) e corresponde a $R_{\Omega}+R_{ct}$. Conforme os valores de ω aumentem, os pontos vão em direção contrária, atingindo valor máximo para ω ($\omega_{\text{máx}}$), e quando $\omega \rightarrow \infty$ aproxima-se de Z' (componente real) no valor indicado por R_{Ω} (BARD *et al*, 2001).

Figura 12. Representação gráfica do diagrama de Nyquist



Fonte: Princeton (2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram fornecidos pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC). As ligas de aço Alto Manganês foram fabricadas pela empresa Fundação de Aço Inox (FAI). Na solicitação de fabricação foram especificados o conteúdo de manganês e carbono requeridos nestes aços, a saber: 28% Mn - 0,2% C, 26% Mn - 0,3% C, 23% Mn - 0,45% C e 20% Mn - 0,6% C, e foram entregues 4 lingotes correspondentes a cada uma das ligas fundidas. Também foi entregue uma placa de aço 9% níquel junto com a sua composição química fornecida pelo fabricante, como se mostra na tabela 2 – tem-se um aço com quantidades de níquel e carbono características para estes materiais, além de pequenas quantidades de elementos de liga.

Tabela 2 – Composição química do aço 9% níquel fornecida pelo fabricante

Composição Química do Aço 9% Níquel (%p)

| Fe | Ni | Mn | Si | C | Cr | Mo | V | P | Ti | S |
|-------------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|-------|
| Bal. | 8,65 | 0,65 | 0,25 | 0,1 | 0,1 | 0,07 | 0,07 | 0,02 | 0,03 | 0,004 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Caracterização de Materiais

Refere-se à identificação de um material a partir do estudo de suas propriedades químicas, físicas, mecânicas etc. No presente trabalho, é importante estabelecer a composição química dos aços e identificar as fases presentes nas amostras, para logo entender sua influência nas propriedades do material.

4.2.1 Espectroscopia de Emissão Óptica

É uma técnica que analisa as longitudes de onda dos fótons emitidos pelos átomos e moléculas durante a transição de um estado excitado até um estado de menor energia. Cada elemento emite um conjunto característico de longitudes de onda discretas, em função da sua estrutura eletrônica. Mediante a observação destas longitudes de onda se pode determinar a composição elementar da amostra. Há muitas maneiras em que os átomos podem ser levados a um estado excitado; o método mais simples é aquecer a amostra a uma alta temperatura, produzindo-se as excitações devido às colisões entre os átomos da amostra. Este método é utilizado na técnica de espectrometria de emissão de chama (OLIVEIRA *et al*, 2010).

Para a obtenção da composição química foi utilizado o ensaio de Espectrometria de Emissão Óptica, para o qual foram cortadas amostras dos aços alto manganês e do aço 9% níquel, com dimensões aproximadamente de 30x30. Logo depois, foram lixadas com lixas de carvão de silício (SiC) com granulação 100, 220, 340 e 400, seguido de lavagem com etanol para desgordurar e uso de jato de ar quente para secar a superfície, de acordo com a Norma ASTM E3 (Preparation of Metallographic Specimens). Terminada a preparação das amostras foi possível usá-las no espectrômetro de emissão óptica SUIMADZU PDA7000 (como mostra a figura 13) disponível no LACAM, a fim de determinar a composição química.

Figura 13 – Espectrômetro de emissão óptica
SUIMADZU PDA7000



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 *Fluorescência de Raios X*

É um método baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos por uma fonte excitam os elementos que constituem a amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos e, como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (NASCIMENTO FILHO, 2016). Como segunda opção para obter a composição química dos aços foram feitas medidas de fluorescência de raios X, para a qual foram cortadas amostras dos aços alto manganês com as mesmas dimensões do ensaio anterior, para enviar ao Laboratório de Raios X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC), onde foi realizado o ensaio de Espectrometria de Fluorescência de Raios X no espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Rigaku, modelo ZSX Mini II.

4.2.3 Simulação Termodinâmica

As composições químicas dos aços alto manganês e do aço 9% níquel, foram utilizadas para realizar simulações no programa Thermo-Calc[®], banco de dados TCFE6, construído conforme o protocolo *CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermo-chemistry)*, que permite cálculos de equilíbrio termodinâmico com a elaboração de diagramas de fases e avaliação dos dados termodinâmicos, disponível no LACAM da Universidade Federal do Ceará (UFC). Thermo-Calc[®] é um programa computacional usado para realizar cálculos termodinâmicos com a finalidade de obter diagramas de fases. Todos os cálculos se baseiam em dados termodinâmicos fornecidos pelas bases de dados do programa. Existe uma grande variedade de bancos de dados de alta qualidade para diversos fins, que incluem muitos materiais diferentes. As bases de dados são produzidas por especialistas através de uma avaliação crítica e avaliação sistemática de dados experimentais e teóricos, seguindo a técnica *CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermo-chemistry)* (REIS, 2015).

Com a obtenção das composições químicas dos aços alto manganês e do aço 9% níquel, estas foram utilizadas para realizar simulações no programa Thermo-Calc[®], banco de dados TCFE6, construído conforme o protocolo CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), que permite cálculos de equilíbrio termodinâmico com a elaboração de diagramas de fases e avaliação dos dados termodinâmicos.

4.2.4 Tratamentos Térmicos

Os lingotes recebidos dos 4 aços alto manganês foram laminados a quente a uma temperatura de 1150°C com uma redução de 80%, depois foram tratados termicamente a 1150°C por 1 hora para logo serem resfriados em água. Por último, foram cortadas amostras de cada um dos aços alto manganês para os ensaios a realizar no presente trabalho.

A placa do aço 9% níquel foi tratada termicamente a 850°C por 30 minutos, depois foi resfriada em água. Este processo foi realizado em um forno tipo mufla (como mostrado na figura 14) para tratamentos térmicos, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM). Por último, foram cortadas amostras do aço 9% níquel para cada um dos ensaios a realizar no presente trabalho no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM).

Figura 14 – Forno tipo mufla para tratamentos térmicos



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.5 Metalografia

As propriedades mecânicas de uma liga não dependem somente da sua composição química, ou seja, da porcentagem em peso de cada elemento constituinte, mas também da forma como eles estão organizados. A análise metalográfica de um metal se faz sobre uma amostra polida do material, que é atacada com um reativo. Cada constituinte tem uma determinada velocidade de reação com o reativo do ataque. Os constituintes que reagem menos com o reativo ficaram com mais brilho e refletem maior quantidade de luz no microscópio óptico, aparecendo mais claros na observação. Esta diferença permite detectar os distintos constituintes e determinar sua proporção, distribuição, tamanho etc. (ROHDE, 2016). A preparação metalográfica tem como objetivo revelar as fases presentes na superfície da amostra, portanto, após o corte das amostras dos aços alto manganês e do aço 9% níquel nas dimensões de aproximadamente $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$, foi realizado o embutimento a quente em baquelita. Em seguida foram lixadas com lixas de granulometria 80, 220, 340, 400, 600, 1200, 2000 e 2500, seguida por lavagem com etanol para desengordurar e uso de jato de ar quente para secar a superfície, de acordo com a Norma ASTM E3 (*Preparation of Metallographic Specimens*). Logo depois foi realizado o polimento com alumina de 1 e 0,05 micras para o aço 9% níquel e, no caso dos aços alto manganês, foi utilizada alumina de 1 micron e depois foi feito o polimento eletrolítico em uma solução 50% glicerol + 25% álcool etílico + 25% ácido fosfórico, por 8 minutos. Com o objetivo de revelar a microestrutura do material, realizou-se o

ataque químico das amostras. Para o aço 9% níquel foi utilizado ataque por imersão com o uso da solução de Nital 2% por aproximadamente 3 segundos; no caso dos aços alto manganês foi utilizada uma solução de 40% ácido nítrico + 60% água destilada durante 23 segundos. A análise microestrutural foi realizada no microscópio ótico Zeiss® modelo AX10 (como se mostra na figura 15), acoplado a um computador para tratamento das imagens, usando o programa AxioCam, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM).

Figura 15 – Microscópio ótico Zeiss® modelo AX10



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.6 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

A preparação das amostras para os ensaios de EBSD se deu da mesma forma que no ensaio de metalografia: foi realizado o embutimento a quente em baquelite das amostras dos 4 aços alto manganês e do aço 9% níquel. Em seguida, as amostras foram lixadas com lixas de granulometria 80, 220, 340, 400, 600, 1200, 2000 e 2500, seguida por lavagem com etanol para desengordurar e uso de jato de ar quente para secar a superfície, de acordo com a Norma ASTM E3 (*Preparation of Metallographic Specimens*). Logo depois foi realizado o polimento com alumina de 1 e 0,05 micras para os aços com 20% e 22% de manganês; no caso dos aços 26% e 28% manganês foi utilizada alumina de 1 micra e depois foi feito o polimento eletrolítico em uma solução 50% glicerol + 25% álcool etílico + 25% ácido fosfórico por 8 minutos. Para a amostra do aço 9% níquel foi feito o polimento com alumina de 1 e 0,05 micras e depois foi polida com sílica na máquina de polimento mecânico Minimet

disponível no LACAM. A análise microestrutural foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30, EBSD OXFORD/HKL Channel 5 (como mostra a figura 16) disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM).

Figura 16 – Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30, EBSD OXFORD/HKL Channel 5



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Propriedades Mecânicas

4.3.1 Dureza

A dureza é uma característica dos materiais amplamente utilizada em estudos e pesquisas metalúrgicas e mecânicas, a fim de avaliar as propriedades mecânicas e também para a identificação do material. O conceito de dureza tem vários significados, dentre os quais estão a resistência do material a ser penetrado ou a resistência do material a ações mecânicas na sua superfície. Os métodos mais usados para a determinação da dureza são: Rockwell, Brinell e Vickers. Os durômetros que são usados nos laboratórios podem ser específicos de cada método ou podem ser do tipo universal, que permite a atribuição de valores de dureza pelos três métodos; além disso, com a ajuda de tabelas, é possível obter uma correlação entre os métodos (INFOSOLDA).

As medidas de dureza foram feitas no durômetro Vickers (como se mostra na figura 17) disponível no Laboratório de Ensaios de Materiais (LEM) da Universidade Federal do Ceará (UFC), de acordo com a Norma ASTM E18 (Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials). Os valores de dureza foram obtidos com carga de 100kgf e cinco

impressões distribuídas por amostra. Todas as amostras foram lixadas com lixas de granulometria 80, 220, 340, 400, 600, 1200, antes do ensaio de dureza.

Figura 17 – Durômetro Rockwell.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 *Microdureza*

O ensaio de microdureza é relacionado a cargas inferiores a 1kgf que são aplicadas através de um penetrador no equipamento de medida de microdureza. Os principais métodos utilizados são: Vickers e Knoop. No caso do equipamento de medida de microdureza Vickers o procedimento é igual ao ensaio de dureza padrão; a diferença é que o instrumento é mais preciso e em escala microscópica, bem como mostra a dureza das fases evidenciadas na micrografia (INFOSOLDA).

As medidas de microdureza foram realizadas em escala Vickers no microdurômetro digital modelo HMV da marca Shimadzu (como mostra a figura 18), de acordo com a Norma NBRNM-ISO6507-1 (ABNT, 2008). Todas as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante antes do ensaio de microdureza. Os parâmetros empregados em todos os testes foram: carga de 2,942N (HV3). Para cada amostra foram realizadas quinze medidas, a maior e a menor foram eliminadas e calculou-se a média.

Figura 18 – Microdurômetro HMV



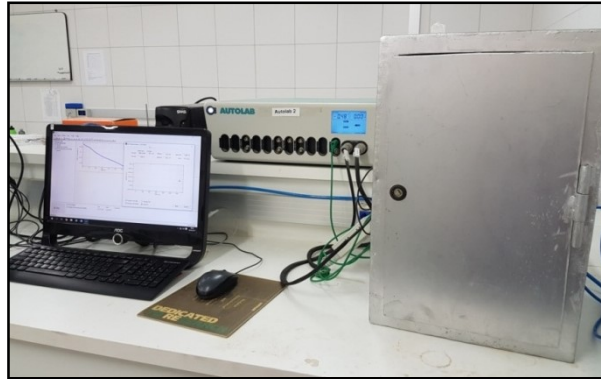
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Resistência a Corrosão

4.4.1 Ensaios de Corrosão

As medidas eletroquímicas foram feitas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foi utilizado o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N da Metrohm[®] (como mostra a figura 19), controlado pelo programa NOVA[®], para aquisição e tratamento dos dados. Foram realizados os ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Para os ensaios foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, de referência, de trabalho e o contra eletrodo. Onde o eletrodo de referência é de Ag(s)/AgCl(s)/Cl-(aq) (KCL saturado), o contra eletrodo é uma placa de platina com área geométrica de 130 mm² aproximadamente, e o eletrodo de trabalho foi feito com as amostras de cada um dos 4 aços alto manganês e do aço 9% níquel.

Figura 19 – Autolab PGSTAT 302N



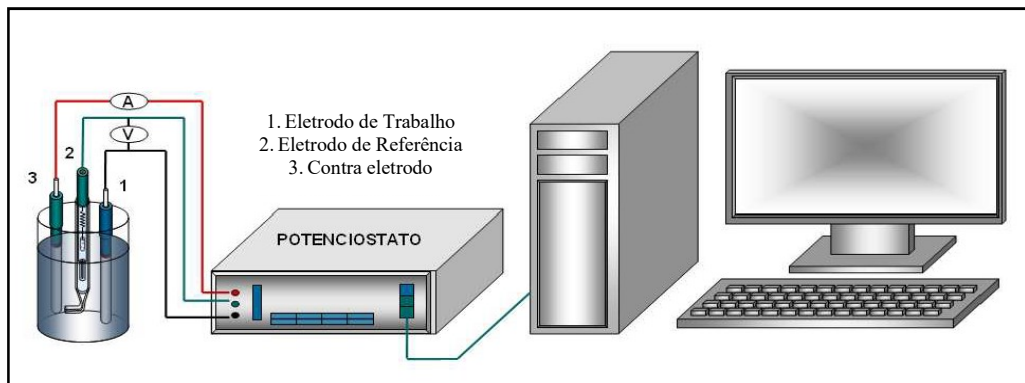
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a montagem dos eletrodos de trabalho, foram cortadas três amostras retangulares de cada um dos aços 20% Mn, 22% Mn, 26% Mn, 28% Mn e 9% Ni, depois se prensaram as amostras com um fio de cobre para logo em seguida, dentro de um cano de PVC, fazer a montagem em resina epóxi. Antes das medidas eletroquímicas, os corpos de prova foram lixados com lixas de carbeto de silício (SiC) com granulação 100, 220, 340, 400 e 600, seguido de lavagem com água destilada, de lavagem com etanol para desengordurar e uso de jato de ar quente para secar a superfície. Antes dos ensaios, foi fixada a área exposta das amostras de aproximadamente 30mm^2 , com a ajuda de esmalte de unhas. As medidas foram feitas na temperatura ambiente e dentro de uma gaiola de Faraday; os ensaios de OCP foram realizadas pela imersão do eletrodo de trabalho dentro da solução eletrólito, durante 1 hora. As curvas de polarização linear foram obtidas em uma faixa de potencial de $\pm 300\text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto com uma velocidade de varredura de 1 mV/s , terminando quando atingisse 1 mA de corrente. Os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizados também pela imersão na solução do teste, após a estabilização do potencial, durante 1 hora. A perturbação senoidal do potencial de corrosão foi de 10 mV em torno dos potenciais de $0,3\text{ V}$, $0,9\text{ V}$ e $1,0\text{ V}$, à temperatura ambiente. A faixa de frequências empregada foi de 10 mHz a 10 kHz e a taxa de leituras de 10 pontos por década de frequência. As curvas de Nyquist e de Bode foram obtidas com 51 pontos.

Os primeiros testes foram feitos com as amostras do aço 9% níquel em duas soluções eletrólito com concentrações $0,1\text{ M}$ de H_2SO_4 e $0,6\text{ M}$ de NaCl , respectivamente; foram escolhidas estas soluções para simular as condições dos fluidos com impurezas de enxofre no gás natural, no caso da solução de H_2SO_4 , e a solução aquosa de NaCl para simular as condições de salinidade nas áreas marinhas onde normalmente estão os tanques ou navios construídos com estes materiais. A figura 20 mostra a montagem dos equipamentos

(computador, potenciostato, célula eletroquímica) normalmente utilizados para fazer os ensaios de corrosão mencionados anteriormente.

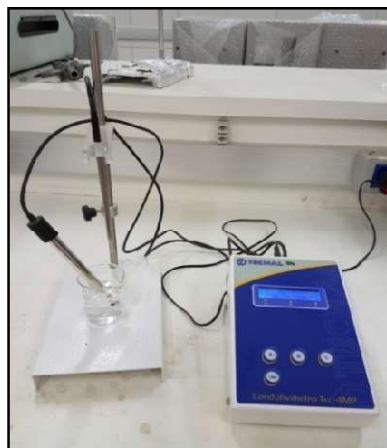
Figura 20 – Montagem dos equipamentos a serem empregados nos ensaios eletroquímicos.



Fonte: Martinez (2008).

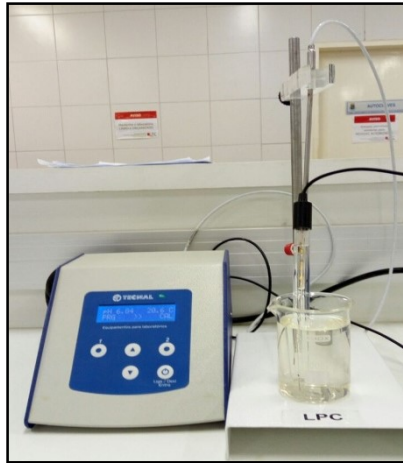
Após a preparação das soluções eletrólito, foi medida a condutividade delas com a ajuda do condutímetro TECNAL Tec-4MP (como mostra a figura 21), disponível no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC). Também foi medido o pH antes e após os ensaios, com a ajuda do pHmetro TECNAL Tec-5 (como mostra a figura 22), disponível Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC).

Figura 21 – Condutímetro TECNAL Tec-4MP.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 – Medidor de pH
TECNAL Tec-5



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2 *Produtos de Corrosão*

Após os testes de corrosão foram feitas micrografias óticas para evidenciar os produtos de corrosão em cada uma das amostras dos aços alto manganês e do aço 9% níquel nas duas soluções. Para isso foi utilizado o microscópio Leica DMI 3000M (como se pode observar na figura 23) e o software de edição de imagens Leica Applications Suite V4.9 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC).

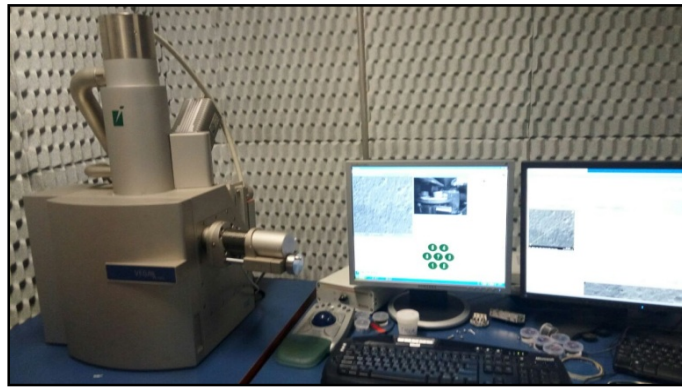
Figura 23 – Microscópio Leica DMI 3000M



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para analisar os detalhes da morfologia dos produtos de corrosão na superfície das amostras, foram realizadas as aquisições de imagens no MEV TESCAN[®] modelo VEGA XMU (como se observa na figura 24) do Instituto de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação do Governo do Estado do Ceará (IPDI). No mesmo equipamento foram realizadas medidas de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS), utilizando o software Esprit 1.8, que serve para gerar espectros de difração e quantificação dos elementos químicos presentes nos produtos de corrosão.

Figura 24. Microscópio Eletrônico de Varredura
TESCAN[®] modelo VEGA XMU



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 Metodologia

A metodologia no presente estudo consistiu inicialmente na obtenção da composição química dos aços alto manganês e a confirmação da composição química do aço 9% níquel. Após a obtenção da composição química das ligas foi realizada a simulação termodinâmica para obter os diagramas de fase e de fração em massa das ligas; com a ajuda destes diagramas, foi possível conhecer as fases presentes nas ligas, assim como as temperaturas para realizar os tratamentos térmicos. Após os tratamentos térmicos, foram cortadas amostras de cada um dos aços, que foram utilizadas nos diferentes ensaios. Com as amostras cortadas foi feita a metalografia, EBSD, durezas e microdurezas. Depois para começar os ensaios de corrosão, foi determinada a concentração das soluções utilizando o aço 9% níquel com os ensaios de OCP e polarização linear anódica. Após a determinação da concentração das soluções, foram feitos em amostras de todos os aços os ensaios de OCP, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Por último, foram analisados os produtos de corrosão das ligas utilizando microscopia óptica, MEV e EDX. É

importante mencionar que a combinação dos resultados de cada um dos ensaios realizados foi muito importante para conhecer as características e propriedades destes aços e sua influência no comportamento da resistência à corrosão. Na figura 25, mostra-se o fluxograma com as etapas que abrangem a metodologia. Nela se podem observar 3 tópicos (Caracterização, Ensaio Mecânico e Resistência a Corrosão) e dentro de cada um se tem os ensaios realizados.

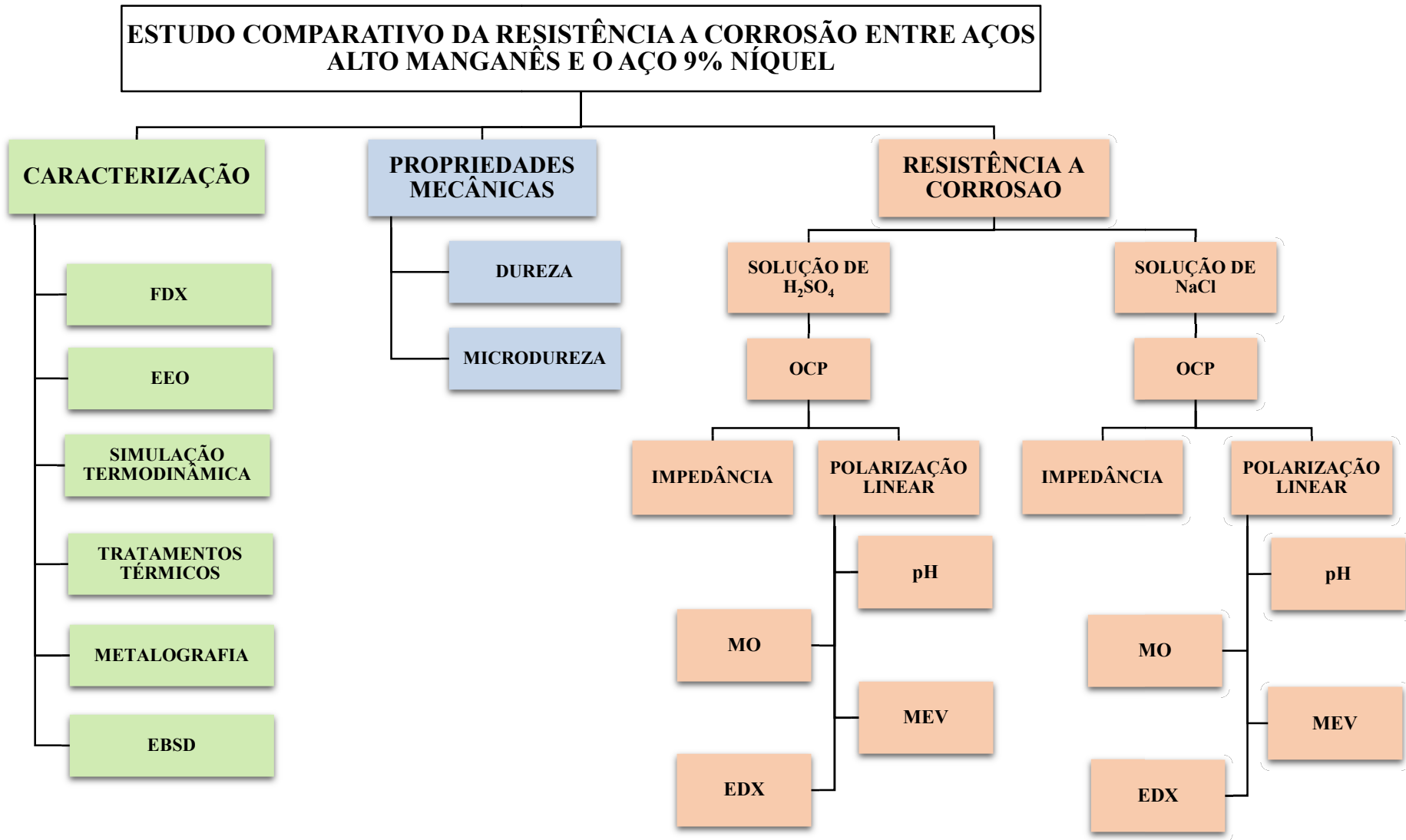


Figura 25 – Fluxograma de atividades elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização de Materiais

Nesta etapa foram realizados os ensaios para determinar a composição química e as fases presentes nos aços.

5.1.1 Composição Química

As amostras dos quatro aços alto manganês e do aço 9% níquel foram cortadas e lixadas de acordo com o mencionado no item 4.2.1 de *Materiais e métodos*. Logo depois, foram utilizadas no espectrômetro de emissão óptica SUIMADZU PDA7000 disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC), com a finalidade de determinar sua composição química. Foram obtidos os resultados para o aço 9% níquel semelhantes à composição fornecida pelo fabricante, mas o equipamento não estava calibrado para fazer medições em aços com conteúdo de manganês superior a 10% em peso, por isso foram feitas medidas com o aço 9% níquel. Na tabela 3 se observam os resultados da medição.

Tabela 3 – Composição química do aço 9% níquel obtida por espectrometria de emissão óptica.

Composição Química do Aço 9% Níquel (%p)

| Fe | Ni | C | Mn | Cr | Si | Mo | V | Cu | Al | Ti |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 89,66 | 8,67 | 0,09 | 0,50 | 0,48 | 0,27 | 0,14 | 0,11 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras dos aços alto manganês foram entregues ao Laboratório de Raios X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC) e ali foi realizado o ensaio de Espectrometria de Fluorescência de Raios X no espectrômetro de fluorescência de Raios X Rigaku, modelo ZSX Mini II. Como resultado, foram obtidas as composições de cada um dos aços alto manganês, como se pode observar na tabela 4.

Tabela 4 – Composição química dos aços alto manganês obtidas por fluorescência de raios X

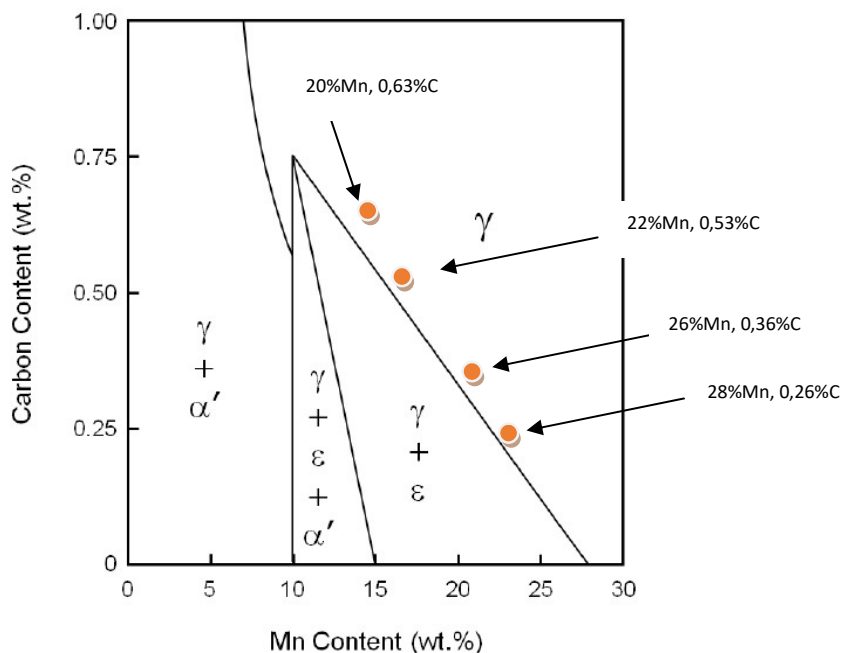
Composição Química dos Aços Alto Manganês (%p)

| Aço | Fe | Mn | Al | Si | C | Cr | Ni | Cu | Mo | P | S |
|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 20Mn | 72,16 | 19,73 | 3,65 | 2,8 | 0,62 | 0,54 | 0,24 | 0,17 | 0,06 | - | - |
| 22Mn | 70,3 | 22,22 | 3,39 | 2,51 | 0,53 | 0,48 | 0,26 | 0,2 | 0,05 | 0,03 | - |
| 26Mn | 71,5 | 24,98 | 1,05 | 1,51 | 0,32 | 0,29 | 0,16 | 0,12 | - | 0,04 | 0,02 |
| 28Mn | 67,3 | 29,12 | 1,165 | 1,625 | 0,26 | 0,22 | 0,12 | 0,16 | - | - | - |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode observar na tabela 3, que mostra a composição química do aço 9% níquel, os valores encontrados de níquel correspondem aos fornecidos pelo fabricante. Também se tem a presença de pequenas quantidades de outros elementos, tais como manganês, cromo, silício e molibdênio, entre outros. Na tabela 4 se mostra a composição química dos aços alto manganês – a principal característica observada é a diminuição do conteúdo de carbono, alumínio e silício à medida em que se aumentou o conteúdo de manganês. Também se encontraram quantidades baixas de elementos como cromo, níquel e cobre, entre outros. A diminuição do conteúdo de carbono com o aumento do manganês no aço foi tida em conta na hora da solicitação de fabricação das ligas, para garantir uma estrutura austenítica. Seguindo a análise do diagrama de estabilidade de fases Fe-C-Mn mostrado na figura 26, aqui se pode ver que para garantir uma matriz completamente austenítica, sem a presença de precipitação de martensita épsilon (ϵ), deve-se fazer uma correlação entre o conteúdo de carbono e manganês – à medida em que aumenta o conteúdo de manganês deve diminuir o conteúdo de carbono (SCHUMANN, 1972). Neste mesmo gráfico foram localizados pontos para indicar as composições utilizadas dos aços alto manganês e, com isso, confirmar que estes não têm a formação de martensita épsilon (ϵ).

Figura 26 – Diagrama de estabilidade de fases Fe-C-Mn



Fonte: Schumann (1972).

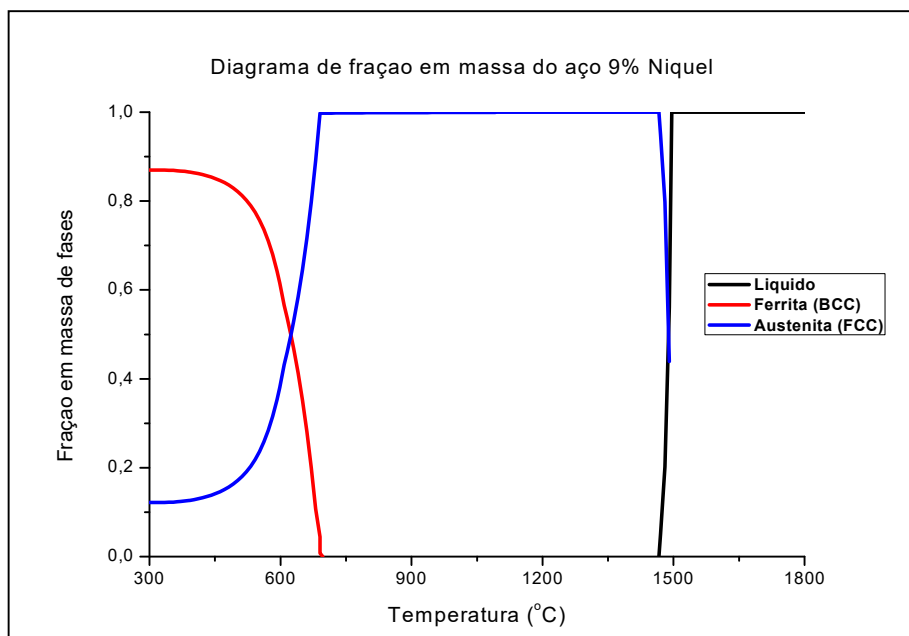
5.1.2 Simulação Termodinâmica

Observa-se na figura 27 o diagrama de fração em massa do aço 9% níquel. Aqui se pode apreciar a curva “líquido” em uma temperatura ligeiramente inferior a 1500°C. Quando chega a uma temperatura aproximada de 1480°C começa a se formar a austenita (FCC), mantendo-se como a única fase presente até aproximadamente 700°C, onde começa a se formar a fase ferrita (BCC). Depois se pode observar que a partir dos 600°C, aproximadamente, a quantidade de austenita diminui drasticamente, deixando uma matriz ferrítica quando atinge os 300°C, aproximadamente.

Na figura 28 se observa o diagrama de frações de massa do aço 20% manganês. Neste gráfico se pode apreciar que a uma temperatura ligeiramente inferior a 1350°C começa a se formar a austenita (FCC), mantendo-se como a única fase presente desde uma temperatura aproximada de 1270°C até aproximadamente 770°C – a partir dessa temperatura se pode evidenciar a precipitação de um carboneto (M_7C_3) em pequenas quantidades, mantendo a austenita como a matriz. Quando atinge aproximadamente 670°C começa a formar ferrita (BCC). Pode-se observar que à medida em que diminui a temperatura se reduz

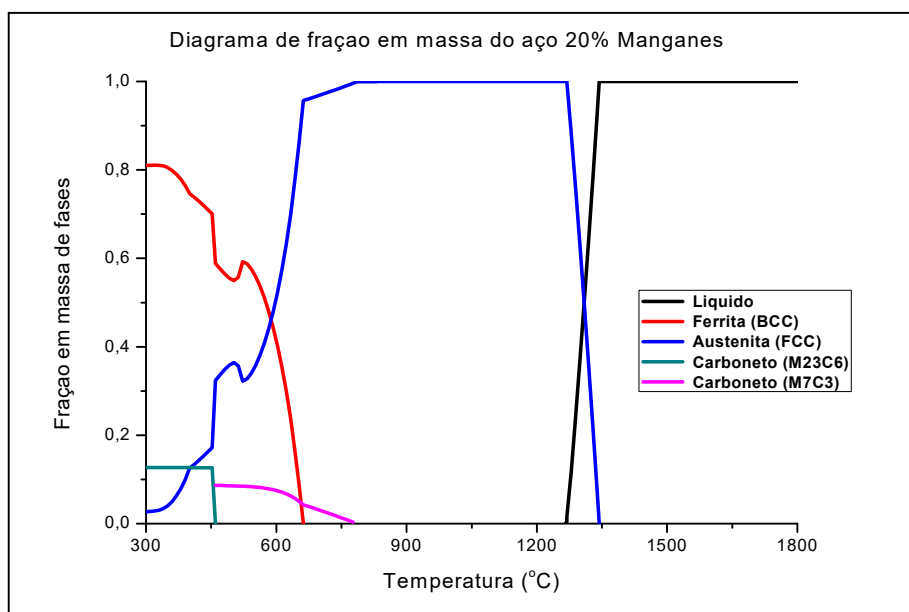
a quantidade de austenita (FCC) e aumenta a fase ferrita (BCC); quando se atinge 460°C se forma um carboneto (M₂₃C₆), ao mesmo tempo em que desaparece o carboneto (M₇C₃).

Figura 27 – Diagrama de fração em massa do aço 9% níquel



Fonte: Elaborada pelo autor.

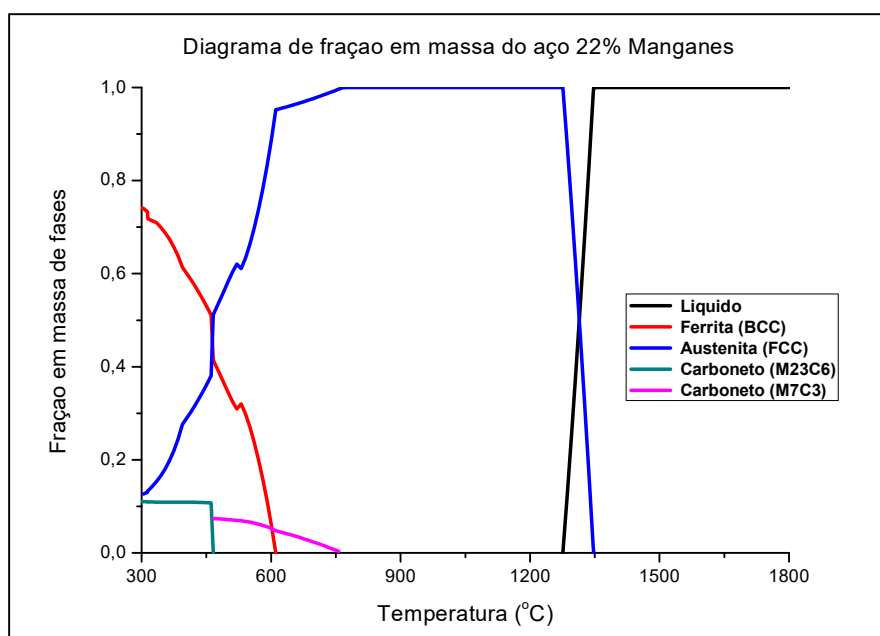
Figura 28 – Diagrama de fração em massa do aço 20% manganês



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se o diagrama de frações de massa do aço 22% manganês na figura 29, onde a uma temperatura ligeiramente inferior a 1350°C começa a se formar a austenita (FCC), mantendo-se como a única fase presente até aproximadamente 760°C, quando se evidencia a precipitação do carboneto (M7C3) em quantidades baixas. Aqui ainda se mantém a austenita como a matriz até chegar aos 610°C, então começa a se formar a fase ferrita (BCC). Depois se pode observar que a quantidade de austenita diminui drasticamente à medida que a ferrita aumenta e a temperatura desce; quando se atinge aproximadamente 460°C se observa a precipitação do carboneto (M23C6) ao mesmo tempo em que desaparece o carboneto (M7C3).

Figura 29 – Diagrama de fração em massa do aço 22% manganês



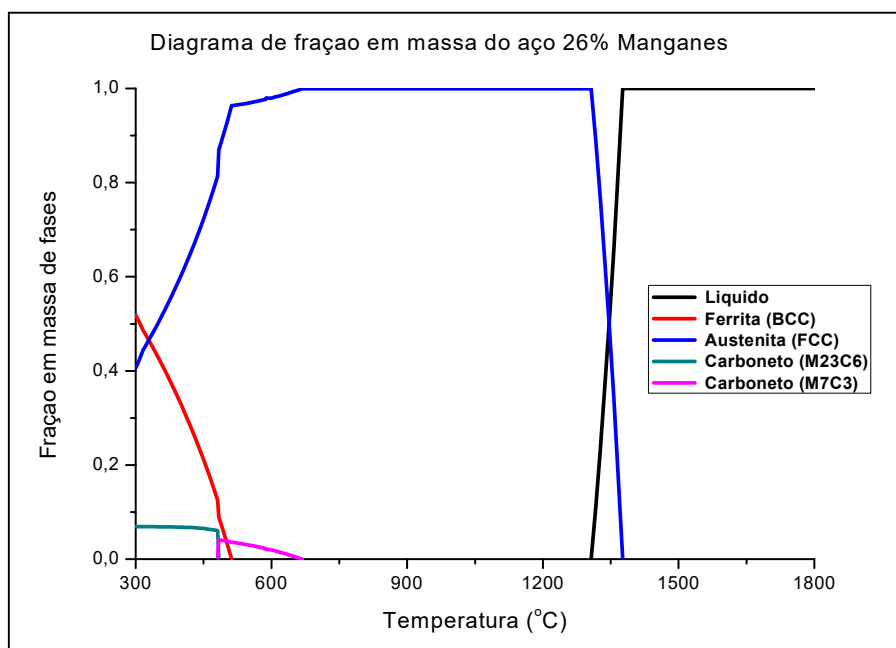
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se na figura 30 o diagrama de frações de massa do aço 26% manganês. Neste gráfico se aprecia que a uma temperatura ligeiramente inferior a 1350°C começa a se formar a austenita (FCC) mantendo-se como a única fase presente até aproximadamente 670°C, quando se evidencia a precipitação do carboneto (M7C3) em quantidades baixas. A austenita se mantém como a fase principal até chegar aos 510°C, onde começa a se formar a fase ferrita (BCC). Depois se pode observar que a quantidade de austenita diminui drasticamente na medida em que a ferrita aumenta e a temperatura desce. Quando se atinge

uma temperatura de 480°C se precipita o carboneto (M₂₃C₆), ao mesmo tempo em que desaparece o carboneto (M₇C₃).

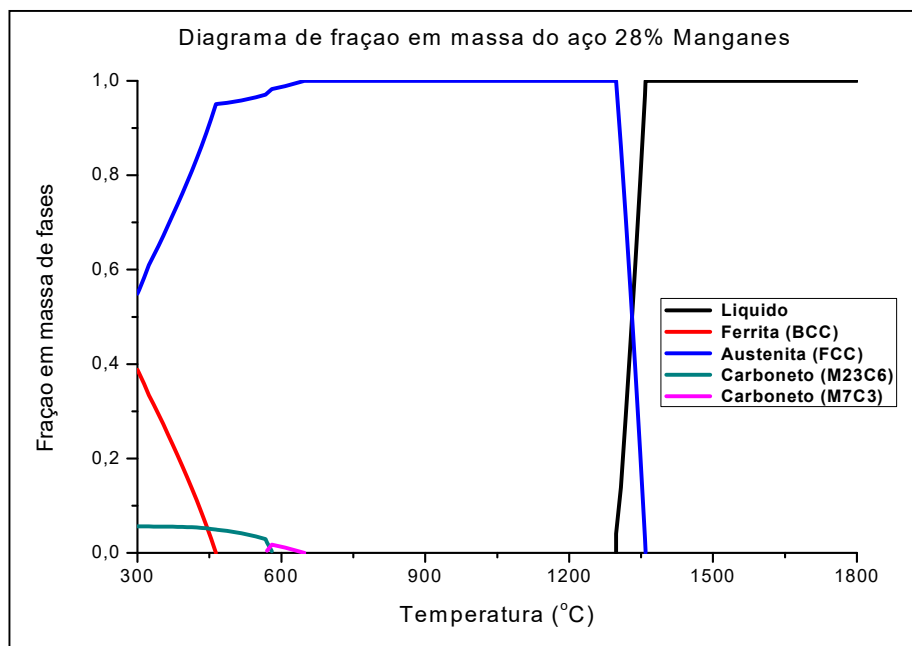
Na figura 31 observa-se o diagrama de frações de massa do aço 28% manganês. Aqui se pode apreciar que, a uma temperatura ligeiramente inferior a 1350°C, começa a se formar a austenita (FCC) mantendo-se como a única fase presente até aproximadamente 645°C, quando se precipita o carboneto (M₇C₃) em pequenas quantidades. Quando se atinge 580°C, se precipita o carboneto (M₂₃C₆) e desaparece o carboneto (M₇C₃). A fase ferrita (BCC) se forma à temperatura de 460°C e daí a quantidade de austenita diminui drasticamente na medida em que a ferrita aumenta e a temperatura desce.

Figura 30 – Diagrama de fração em massa do aço 26% manganês



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 31 – Diagrama de fração em massa do aço 28% manganês



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dos diagramas de fração em massa podemos inferir que, no caso do aço 9% níquel, a influência do níquel se vê na grande região de estabilidade da austenita em uma grande faixa de temperaturas – isso é muito importante na hora de escolher a temperatura na qual fazer tratamentos térmicos.

No caso dos aços alto manganês, a principal observação tem que ver sobre como o conteúdo de manganês e carbono influem na temperatura de transformação ferrita-austenita. Na medida em que foi aumentado o conteúdo de manganês e diminuído o conteúdo de carbono, a região de estabilidade da austenita nos diagramas era maior e a temperatura de transformação ferrita-austenita diminuiu.

5.1.3 Identificação das Fases

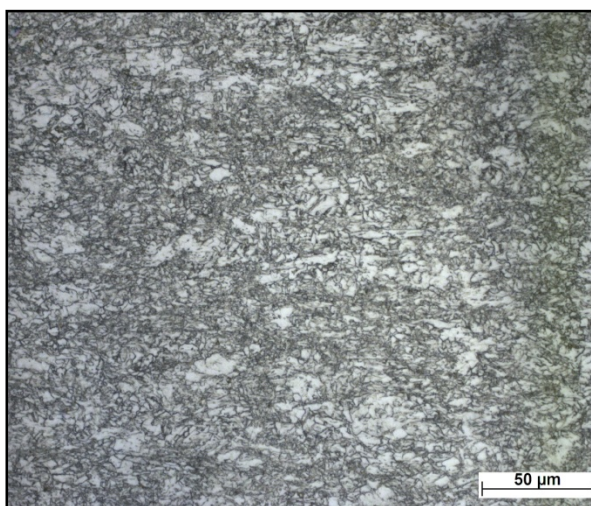
Após a análise dos diagramas de fração em massa de cada um dos aços estudados, determinou-se as temperaturas dos tratamentos térmicos: no caso do aço 9% níquel, foi realizado a uma temperatura de 850°C e, no caso dos aços alto manganês, foi escolhida a temperatura de 1150°C. Após os tratamentos térmicos realizados, como indicado no item 4.2.4 de *Materiais e métodos*, foram cortadas amostras de cada um dos aços para prepará-las para os ensaios de metalografia e EBSD, de acordo com os itens 4.2.5 e 4.2.6 de *Materiais e métodos*.

5.1.3.1 Microscopia Óptica

Após a preparação metalográfica com ataque químico já descrito em *Materiais e métodos*, podemos observar as microestruturas representadas nas micrografias das figuras 32 a 36.

Na figura 32 se observa a microestrutura martensítica do aço 9% níquel, que mostra martensita nas regiões mais escuras e austenita retida nas partes brancas. Por conta da quantidade de níquel, estes aços possuem boa temperabilidade, o que explica o grande conteúdo de martensita na microestrutura. Possuem também facilidade de formar austenita retida devido à diminuição da temperatura de transformação de ferrita-austenita (ZHAO *et al*, 2011). É importante mencionar que não se tem muita austenita, devido à têmpera.

Figura 32 – Micrografia do aço 9%Ni



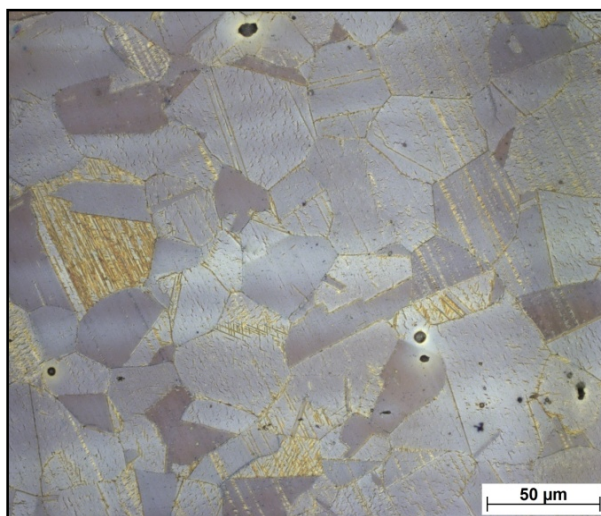
Fonte: Elaborada pelo autor.

Fazendo o comparativo com as fases apresentadas nos diagramas termodinâmicos obtidos com o uso do software Thermo-Calc[®], pode-se dizer que os diagramas mostram as possíveis fases em condições de equilíbrio, mas nem sempre obedecem estas condições, como neste caso – pode-se observar que a microestrutura encontrada possui austenita, mas também possui martensita, que é uma fase metaestável, ou seja, fica fora das condições de equilíbrio. Este tipo de microestrutura oferece a esta liga excelentes propriedades mecânicas.

Na figura 33 se pode observar a microestrutura austenítica do aço 20% Manganês, com grãos equiaxiais e com maclas no interior dos grãos. As maclas são

identificadas como subgrãos estreitos, com bordas retilíneas e paralelas, que dividem os grãos de austenita. Também é importante mencionar a presença de porosidade. Fazendo o comparativo das fases presentes na microestrutura com as fases obtidas nos diagramas termodinâmicos simulados no software Thermo-Calc[®], pode-se dizer que as fases coincidiram e que estes diagramas foram de grande utilidade para seleção da temperatura na qual foi realizado o tratamento térmico para obtenção de uma microestrutura com matriz austenítica.

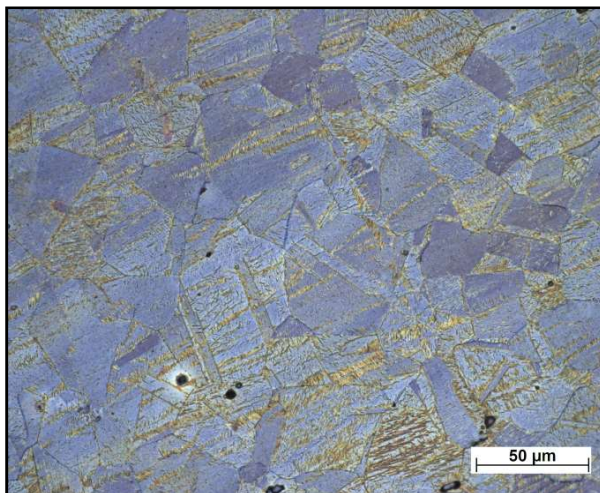
Figura 33 – Micrografia do aço 20%Mn



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 34 se observa a microestrutura austenítica do aço 22% manganês, com grãos equiaxiais e com maclas no interior dos grãos. Também é importante mencionar a presença de porosidade (do processo de polimento eletrolítico). Fazendo o comparativo das fases presentes na microestrutura com as obtidas nos diagramas termodinâmicos simulados no software Thermo-Calc[®], pode-se dizer que as fases coincidiram e que estes diagramas foram de grande utilidade para seleção da temperatura na qual foi realizado o tratamento térmico para obtenção de uma microestrutura com matriz austenítica.

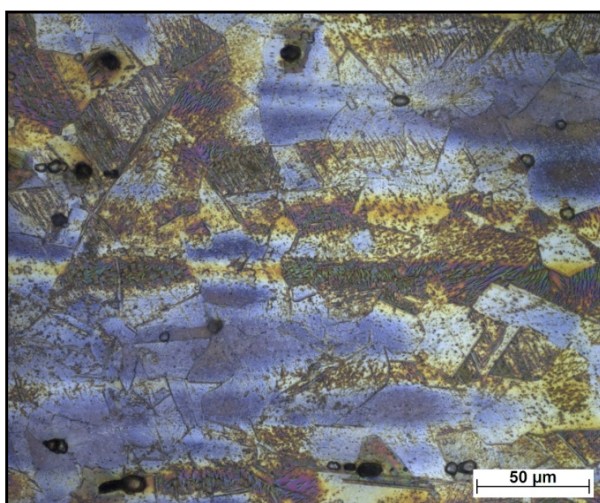
Figura 34 – Micrografia do aço 22% Mn



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 35 se observa a microestrutura austenítica do aço 26% manganês, com grãos equiaxiais e com maior quantidade de maclas no interior dos grãos ao comparar com os diagramas dos aços 20% e 22% manganês. Também foram encontradas porosidades nas ligas anteriores, possivelmente devido ao polimento eletrolítico. Realizando o comparativo entre as fases presentes na microestrutura com as fases obtidas nos diagramas termodinâmicos do software Thermo-Calc[®], pode-se dizer que as fases coincidiram e que estes diagramas foram de muita utilidade para a seleção da temperatura na qual foi feito o tratamento térmico com o objetivo de garantir uma microestrutura com matriz austenítica.

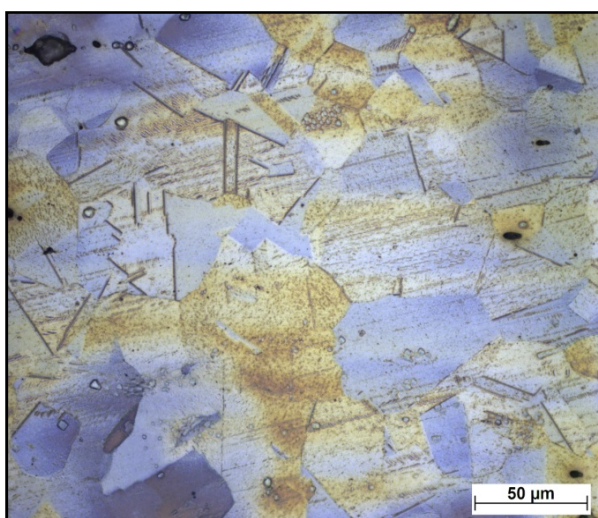
Figura 35 – Micrografia do aço 26%Mn



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 36 se observa a microestrutura austenítica do aço 28% manganês, com grãos equiaxiais e com maior quantidade de maclas no interior dos grãos comparada os aços 20%, 22% e 26% manganês. Realizando o comparativo entre as fases presentes na microestrutura com as fases obtidas nos diagramas termodinâmicos do software Thermo-Calc[®], pode-se dizer que as fases coincidiram e que estes diagramas foram de muita utilidade para a seleção da temperatura na qual foi feito o tratamento térmico com o objetivo de garantir uma microestrutura com matriz austenítica.

Figura 36 – Micrografia do aço 28% Mn



Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira geral se pode dizer que os tratamentos térmicos realizados com a ajuda da temperatura determinada com os diagramas de fração em massa foram adequados de acordo com o encontrado em trabalhos sobre estudos microestruturais destes aços.

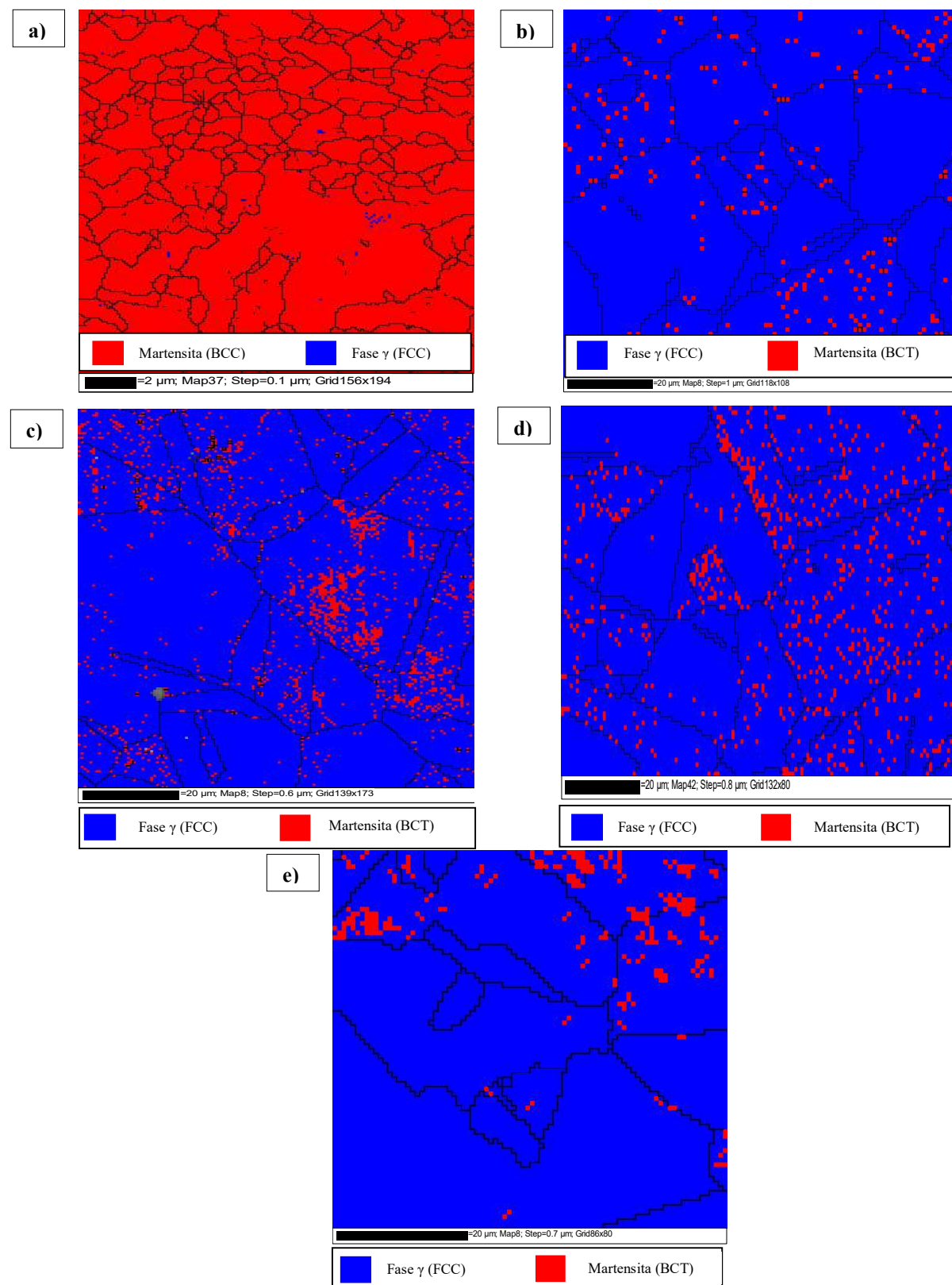
5.1.3.2 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

Após a preparação metalográfica das amostras dos aços alto manganês e do aço 9% níquel, como descrito em *Materiais e métodos*, os aços em estudo foram analisados por EBSD para confirmar as fases presentes. Os mapas de fases na figura 37 identificam as fases de cada um dos aços. Na parte “a” se observa o mapa do aço 9% níquel – aqui se confirma uma matriz martensita, com pequenas quantidades de austenita retida. A martensita formada neste tipo de aços tem microestrutura BCC; isso se deve ao conteúdo de carbono, quando este é baixo, a transformação da estrutura FCC (cúbica centrada nas caras) da austenita em BCC

(cúbica centrada no corpo) da martensita, os átomos de carbono ficam nos interstícios do cubo formado pelos átomos de Fe-Ni, formando uma solução sobressaturada de carbono conhecida como martensita (KINNEY *et al*, 2014).

As imagens “b”, “c”, “d” e “e”, que pertencem aos aços 20%, 22%, 26% e 28% manganês, respectivamente, confirmam a microestrutura destes aços. Tem-se uma matriz austenítica, com a presença de maclas e com pequenas quantidades de martensita. A matriz austenítica se deve principalmente ao conteúdo de manganês e de carbono nestes aços – estes elementos diminuem a temperatura de transformação da austenita em ferrita e assim é possível ter austenita FCC à temperatura ambiente com a ajuda de tratamentos térmicos. Como já foi mencionado anteriormente, nestes aços as maclas se formam depois de um tratamento térmico após uma deformação; também com a ajuda do conteúdo de manganês se interfere na acomodação das discordâncias, produzindo assim as maclas. Também é importante mencionar a formação de martensita mostrada nos aços alto Manganês, como se observa nos mapas do EBSD. Esta martensita se forma devido ao resfriamento rápido e também devido ao processo de lixamento das amostras. No caso da martensita do aço 9% níquel, ela tem uma microestrutura BCC devido ao baixo conteúdo de carbono junto com a quantidade de níquel, fazendo com que a rede cristalina fique cúbica centrada no corpo, com os átomos de carbono nos interstícios. A martensita dos aços alto manganês tem microestrutura BCT (tetragonal centrada no corpo) devido ao maior conteúdo de carbono, fazendo com que fique uma microestrutura tetragonal centrada no corpo, com os átomos de carbono nos interstícios, mas devido ao grande conteúdo e ao tamanho do átomo a rede fica sobressaturada, alargando um dos parâmetros da célula (PINEDA *et al*, 2009; PORTER *et al*, 2009).

Figura 37 – Identificação de fases por EBSD dos aços a) 9% Ni, b) 20% Mn, c) 22% Mn, d) 26% Mn e e) 28% Mn.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Propriedades Mecânicas

Nesta etapa foram realizados ensaios mecânicos de microdureza e dureza, com os quais foi avaliada influência da composição química e da microestrutura nas propriedades mecânicas destes aços.

5.2.1 Microdureza

Mediu-se a dureza de cada um dos aços após tratamento térmico de solubilização e a média das medidas de microdureza Vickers são apresentadas na tabela 5. Dos resultados se pode ver como a martensita no aço 9% níquel lhe confere alta dureza; também todas as medidas foram muito parecidas, o que indica que a martensita está distribuída em toda a microestrutura. Nos aços alto manganês, pelos valores medidos de microdureza se confirma a uniformidade da microestrutura austenítica em todos estes aços. É importante também observar que na medida em que o conteúdo de carbono aumentou, as medidas de microdureza foram maiores. Assim, as microdurezas diminuíram quando se aumentou o conteúdo de manganês e se diminuiu o conteúdo de carbono.

Tabela 5 – Valores de Microdureza Vickers nos aços alto manganês e no aço 9% níquel

| Microdurezas HV | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| 9% Ni | 20% Mn | 22% Mn | 26% Mn | 28% Mn |
| 346 | 240 | 231 | 222 | 164 |

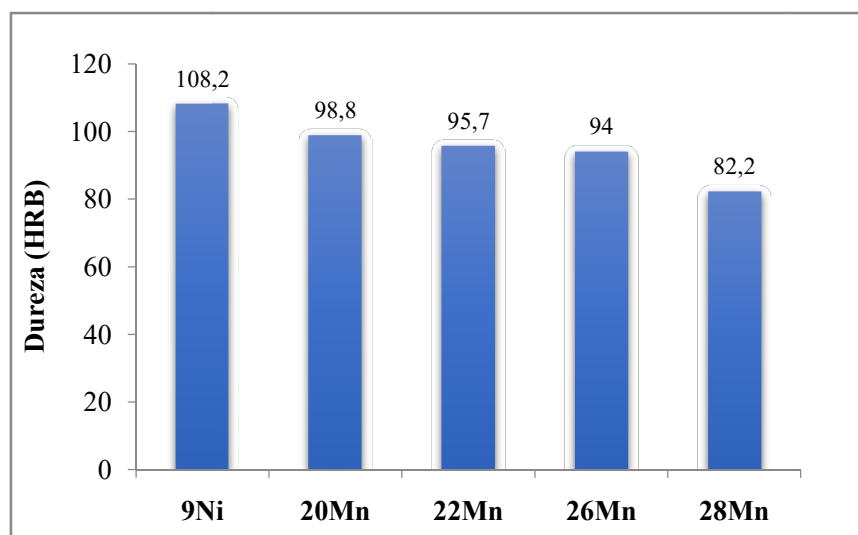
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.2 Dureza

Após o corte e preparação das amostras, como foi mencionado em *Materiais e métodos*, foi medido o valor de dureza Rockwell B, constatando uma dureza elevada, no valor de 108,2HRB para o aço 9% níquel, de 98,8HRB para o aço 20% manganês, de 95,7HRB para o aço 22% manganês, de 94HRB para o aço 26% manganês e de 82,2HRB

para o aço 28% manganês. Na figura 38 se apresentam os valores de dureza medidos nas ligas. A elevada dureza no aço 9% níquel se deve principalmente ao grande conteúdo de martensita na microestrutura do material; a saturação do carbono trazendo distorção na microestrutura aumenta a absorção de energia (PORTER *et al*, 2009). No caso dos aços de alto manganês, a característica dentro da sua microestrutura são as maclas – estas maclas constituem modificações dos planos de orientação cristalográficos. A formação de maclas neste tipo de aço melhora suas propriedades mecânicas devido ao mecanismo de endurecimento por maclagem (HAMADA *et al*, 2010).

Figura 38 – Representação dos valores de dureza medidos nas ligas



Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira geral, as maclas dificultam o deslizamento das discordâncias no material, atuando como uma barreira muito forte para o movimento destas. Estes aços também apresentam, em menor grau que os aços 9% níquel, endurecimento por deformação, isto é, a transformação da austenita em martensita como resposta à deformação (GRÄSSEL *et al*, 2000). Os limites das maclas interferem no processo de deslizamento, aumentando a resistência do material. O processo de endurecimento por maclado se deve à energia de falha de empilhamento, quando esta se situa em valores entre 12 e 25 mJ/m^2 , faixa onde é estável para que materiais com microestrutura FCC formem maclas. Com valores inferiores a estes a tendência é de formarem martensita e com valores superiores a estes se tem o deslizamento de discordâncias (BLECK *et al*, 2007). A junção destes dois fenômenos faz destes aços

promissoras matérias-primas para fabricação de peças automotivas, de componentes que possam ser submetidos a impacto, e também na fabricação de recipientes que trabalhem a altas pressões, como os usados para armazenar gás natural liquefeito. Os resultados das medidas de dureza mostram também que nos aços alto manganês a dureza aumentou na medida em que aumenta o conteúdo de carbono nos aços; assim, o aço com teor de 20% manganês apresentou os valores mais altos e a dureza diminuiu à medida que o conteúdo de manganês aumentou nestes aços.

5.3 Resistência a Corrosão

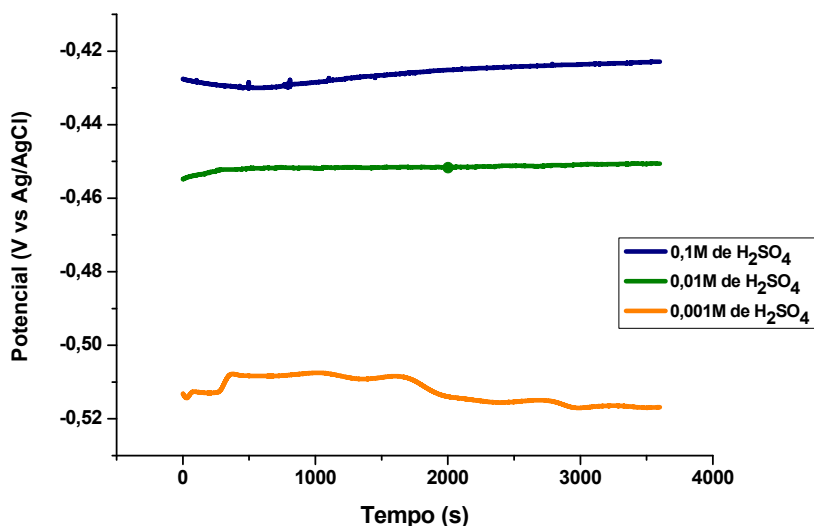
5.3.1 Concentração das soluções

Para a determinação da concentração da solução, foi utilizado o aço 9% níquel devido a ser a liga mais utilizada atualmente para as aplicações criogênicas e por ser referência em comparação às ligas de aço alto manganês. Utilizando a preparação das amostras e dos equipamentos mencionados em *Materiais e métodos*, foram obtidas curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Polarização Linear Anódica para determinar a concentração das soluções.

5.3.1.1 Solução de H_2SO_4

Na literatura relacionada à corrosão em aços com composições relativamente parecidas é utilizada uma solução 0,1M de H_2SO_4 ; assim, foi utilizada esta concentração para iniciar os testes. Após a realização dos ensaios de OCP e polarização linear anódica na concentração 0,1M de H_2SO_4 , não foram obtidas as curvas esperadas; assim, foram realizados os testes em uma solução com concentração de 0,01M de H_2SO_4 , obtendo ainda resultados parecidos com a concentração anterior, então foi utilizada uma solução com concentração 0,001M de H_2SO_4 , onde foram obtidas as curvas esperadas, similares às encontradas na literatura, onde é possível estudar o comportamento do aço na solução. Na Figura 39 se podem observar as curvas de OCP das amostras do aço 9% níquel nas diferentes concentrações da solução.

Figura 39 – Curvas de OCP do aço 9% níquel em soluções com diferentes concentrações de H₂SO₄



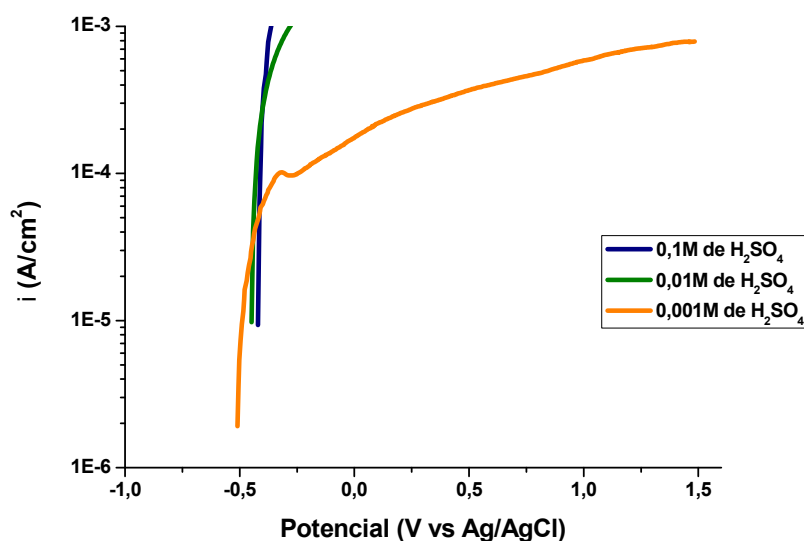
Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando o comportamento da liga de aço 9% níquel nas curvas de OCP em várias concentrações de solução de H₂SO₄, evidenciou-se que, à medida que a concentração da solução foi reduzida, o potencial de OCP ficou mais negativo. Isso pode ser explicado devido ao fato que, durante as medidas de OCP, houve a formação de bolhas de gás na superfície exposta da amostra como produto da redução de hidrogênio. Estas bolhas ficaram na superfície da amostra, diminuindo a área exposta ao eletrólito, fato que não aconteceu na concentração mais diluída. Este tipo de fenômeno é comumente atribuído à presença de áreas anódicas e catódicas na superfície da amostra, onde se tem as reações de dissolução da amostra junto com a evolução da reação catódica, que, devido à alta concentração de íons H⁺ na solução, possibilita a formação de Hidrogênio H₂ (CALDERON *et al*, 2006).

Analisando o comportamento da liga de aço 9% Níquel no ensaio de polarização linear anódica em várias concentrações de H₂SO₄, como aparece na Figura 40, pode-se dizer que nos ensaios realizados em soluções com maiores concentrações, foram obtidas curvas que impossibilitam a realização de estudos que analisem a resistência à corrosão. Nessas

concentrações mais elevadas o comportamento de dissolução do material foi muito forte, sendo que as amostras ficaram muito danificadas após os ensaios. Na menor concentração se obteve uma curva onde é possível realizar a análise da resistência à corrosão do aço.

Figura 40 – Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% níquel em soluções com diferentes concentrações de H_2SO_4

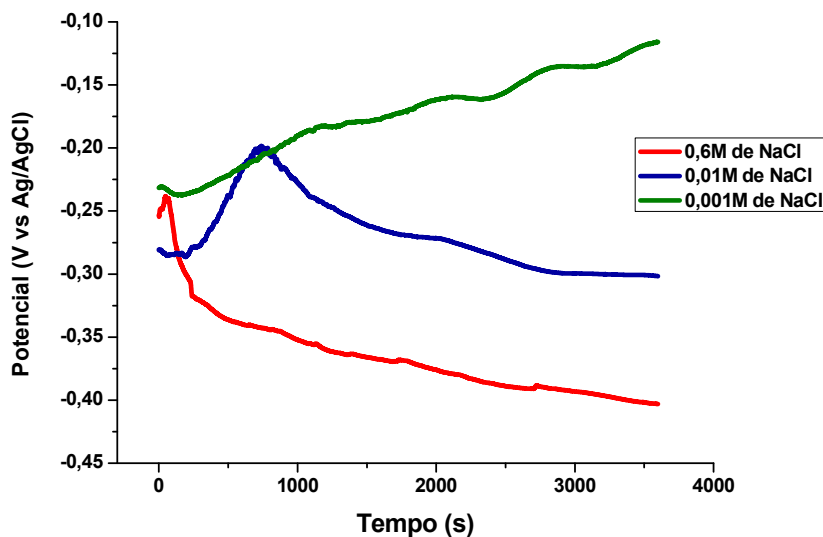


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.1.2 Solução de NaCl

Na literatura relacionada à corrosão em aços com composições relativamente parecidas é utilizada uma solução 0,6M de NaCl; assim, foi utilizada esta concentração para iniciar os testes. Após a realização dos ensaios de OCP e polarização linear anódica na concentração 0,6M de NaCl, não foram obtidas as curvas esperadas; assim, foram realizados os testes em uma solução com concentração de 0,01M de NaCl, obtendo ainda resultados parecidos com a concentração anterior; então foi utilizada uma solução com concentração 0,001M de NaCl, onde foram obtidas as curvas esperadas, similares às encontradas na literatura, onde é possível estudar o comportamento do aço na solução. Na figura 41 se podem observar as curvas de OCP das amostras do aço 9% níquel nas diferentes concentrações da solução.

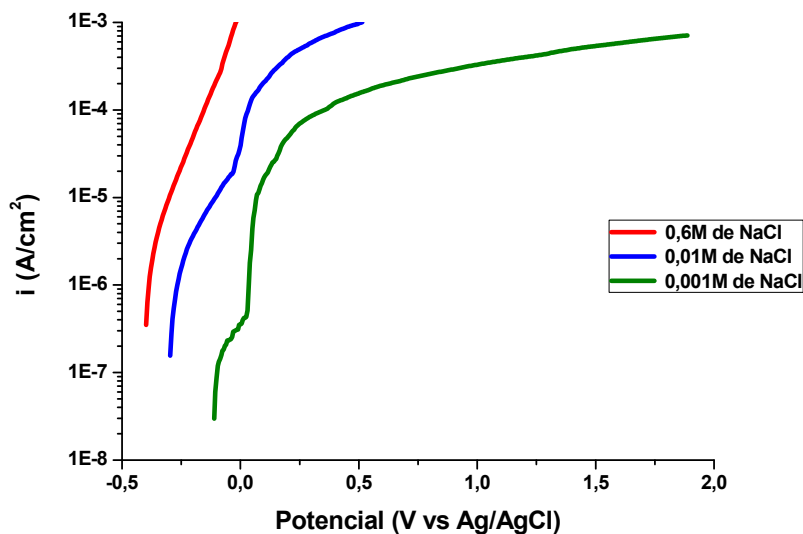
Figura 41 – Curvas de OCP do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando o comportamento da liga de aço 9% níquel nas curvas de OCP em várias concentrações de solução de NaCl, evidenciou-se que à medida que a concentração da solução foi reduzida, o potencial de OCP ficou menos negativo, que é o resultado esperado. Analisando o comportamento do aço 9% níquel no ensaio de polarização linear anódica em várias concentrações de NaCl, como aparece na figura 42, pode-se dizer que nos ensaios realizados em soluções com maiores concentrações foram obtidas curvas que impossibilitam a realização de estudos que analisem a resistência a corrosão. Nessas concentrações mais elevadas, o comportamento de dissolução do material foi muito forte, sendo que as amostras ficaram muito danificadas após os ensaios. Na menor concentração se obteve uma curva onde é possível analisar a resistência à corrosão do aço.

Figura 42 – Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl



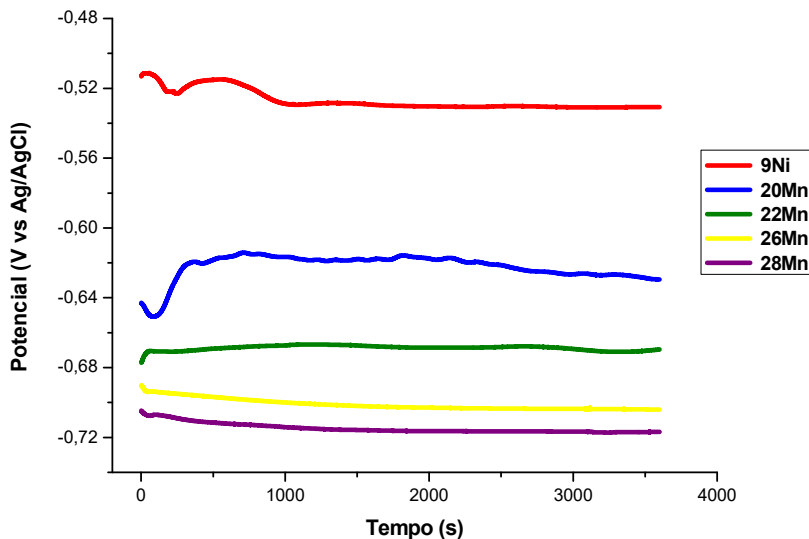
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.2 Ensaios de Corrosão em solução 0,001M de H_2SO_4

Após a determinação da concentração da solução foram feitos os ensaios de potencial do circuito aberto (OCP), polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica, também foi medido o pH das soluções antes e depois dos ensaios e foi medida a condutividade da solução. Nas figuras de número 43 a 45, mostra-se as curvas de OCP, polarização linear e impedância dos aços estudados em solução 0,001M de H_2SO_4 .

Na figura 43 se observam as curvas de OCP em solução 0,001M de H_2SO_4 dos aços alto manganês e do aço 9% níquel; aqui se pode evidenciar o comportamento mais nobre do aço 9% níquel comparado com os aços alto manganês, bem como que entre os aços alto manganês se pode ver que o comportamento foi melhor nos aços com menor conteúdo de manganês. Na figura 44 se observa as curvas de Polarização Linear em solução 0,001M de H_2SO_4 dos aços alto manganês e do aço 9% Níquel; daqui se pode dizer primeiro que nenhuma das ligas apresentou comportamento passivante, o que é um indicativo da baixa resistência à corrosão destes aços neste meio, tal como foi mencionado por Hamada (2006).

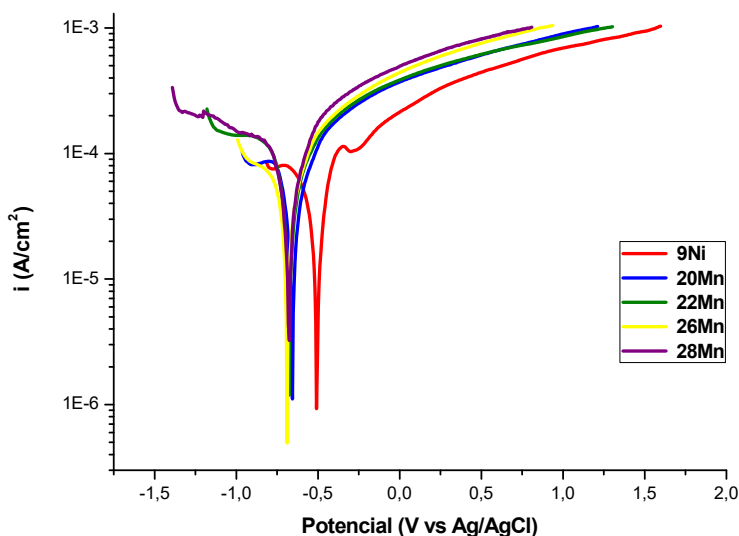
Figura 43 – Curvas de OCP do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

Também é importante mencionar que o aço 9% níquel apresentou um melhor comportamento do que os aços alto manganês – a curva que corresponde ao aço 9% níquel apresenta uma pequena curva quando atingiu 0,1mA, o que pode ser explicado com a formação de uma pequena camada de produtos de corrosão que não é muito estável e que desaparece à medida que se aumenta o potencial e corrente aplicados. Dos aços alto manganês se pode ver que, com o aumento do conteúdo de manganês nos aços, a resistência à corrosão diminui. Isso foi confirmado com a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}), onde o aço 9% níquel mostrou um valor que evidencia uma melhor resistência à corrosão do que os outros aços, como se pode observar na tabela 6.

Figura 44 – Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de H_2SO_4



Fonte: Elaborada pelo autor..

Tabela 6 – Potenciais de corrosão do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de H_2SO_4

| Potenciais de Corrosão E_{corr} (V) | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 9Ni | 20Mn | 22Mn | 26Mn | 28Mn |
| -0,505 | -0,655 | -0,675 | -0,691 | -0,711 |

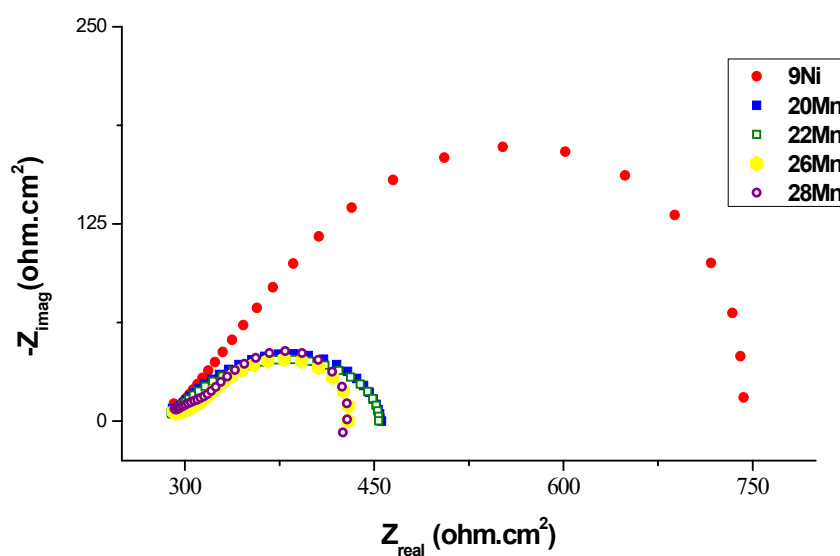
Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando foram revisadas as curvas de impedância, foi observado que todos os aços apresentaram um arco capacitivo, isto é, o comportamento típico de um processo de transferência de carga na interface metal-eletrólito. Esse processo representa os fenômenos associados à dupla camada elétrica formada na interfase do metal com o eletrólito, dando como resultado a reação de corrosão do tipo $Me(s) \rightarrow Me^{n+}(aq) + ne^-$ (BRETT *et al*, 1993). Como pode ser observado no diagrama de Nyquist, que mostra as curvas de impedância do aço 9% níquel e dos aços com alto manganês, figura 45, evidencia-se que o aço 9% níquel apresentou um arco maior do que os aços alto manganês. Isso mostra que têm mais resistência à transferência de carga; também é importante ver como o padrão se repete ao analisar a resistência dos aços alto manganês: à medida que se aumenta o teor de manganês a

resistência diminui, confirmando o que foi observado no ensaio de OCP e de Polarização Linear. Com a ajuda do software NOVA[®]v1.11, disponível no laboratório de pesquisa em corrosão, foi estimado o valor da resistência de cada um dos aços na solução 0,001M de H₂SO₄, tendo presente o valor onde começa o arco como o valor da resistência da solução e fazendo a extrapolação do arco até o ponto onde cortaria o eixo Z_{real} como o valor da resistência do aço. Com isso se obteve os valores de resistência de cada um dos aços, assim como a resistência da solução, valores estes mostrados na tabela 7.

Após a obtenção dos valores de resistência por impedância, foi necessário confirmar o valor da resistência da solução. Assim, foi medida a condutividade do eletrólito como foi descrito em *Materiais e métodos*; logo depois o valor obtido na medida foi multiplicado pela constante de calibração do condutivímetro e, utilizando a equação que relaciona o inverso da condutância com a resistência, foi possível determinar a resistência do eletrólito e confirmar os valores encontrados no ensaio de impedância.

Figura 45 – Diagrama de Nyquist com as Curvas de Impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 – Valores de resistência dos ensaios de impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de H₂SO₄

| Resultados de Impedância | | | |
|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Liga | Rs (Ω*cm²) | Rp (Ω*cm²) | RS +Rp (Ω*cm²) |
| 9Ni | 292 | 442 | 734 |
| 20Mn | 293 | 166 | 459 |
| 22Mn | 292 | 153 | 446 |
| 26Mn | 293 | 136 | 428 |
| 28Mn | 291 | 127 | 418 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na tabela 8, tem-se os valores da condutividade (ρ), condutância (C), resistência da solução medida (R) e a resistência da solução obtida no ensaio de impedância (R_s). Utilizando a constante de calibração de condutivímetro K de 1 cm e a área média das amostras como 0,25 cm², foram obtidos os valores de condutância e resistência da solução medida – comparando as duas resistências se tem que a efetivamente à resistência da solução obtida no ensaio de impedância corresponde à realidade.

Tabela 8 – Parâmetros para obtenção da resistência da solução 0,001M de H₂SO₄

| Parâmetros de obtenção de resistência da solução | | | |
|---|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ρ(μS.cm⁻¹) | C(S) | R (Ω*cm²) | Rs(Ω*cm²) |
| 856 | 8,56X10 ⁻⁴ | 292,95 | 292,2 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.2.1 Análise dos diagramas de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix são uma ferramenta muito útil para entender o comportamento dos elementos em soluções aquosas. Para a análise dos diagramas de Pourbaix foram escolhidos os principais elementos destes aços, também foi medido o pH da solução antes e depois dos ensaios. Na tabela 9 é mostrada a média dos pH da solução 0,001M de H₂SO₄ antes e depois dos ensaios.

Tabela 9 – Medidas de pH da solução 0,001M de H_2SO_4 antes e depois do ensaio de polarização

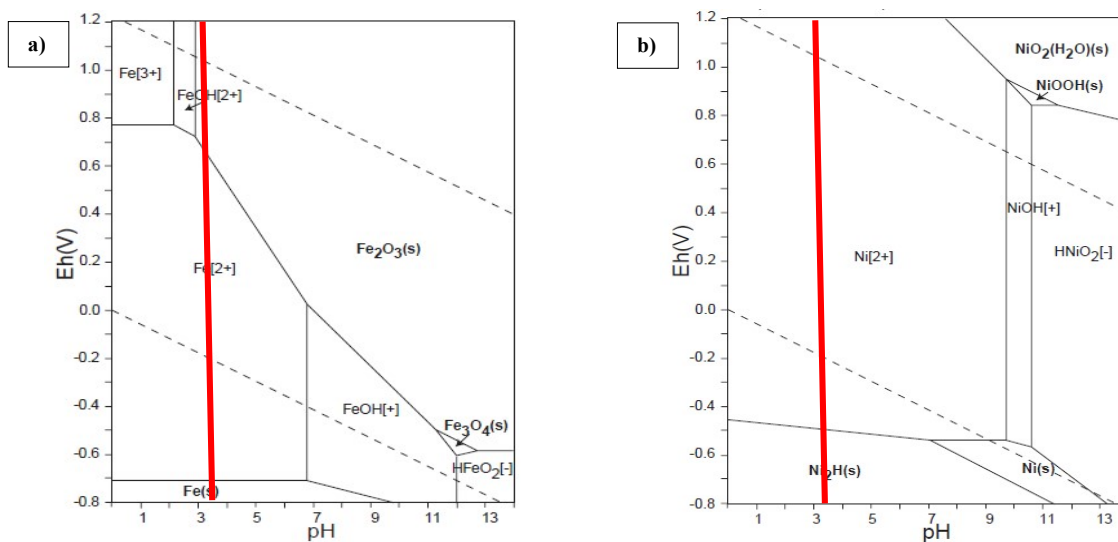
pH da solução 0,001M de H_2SO_4

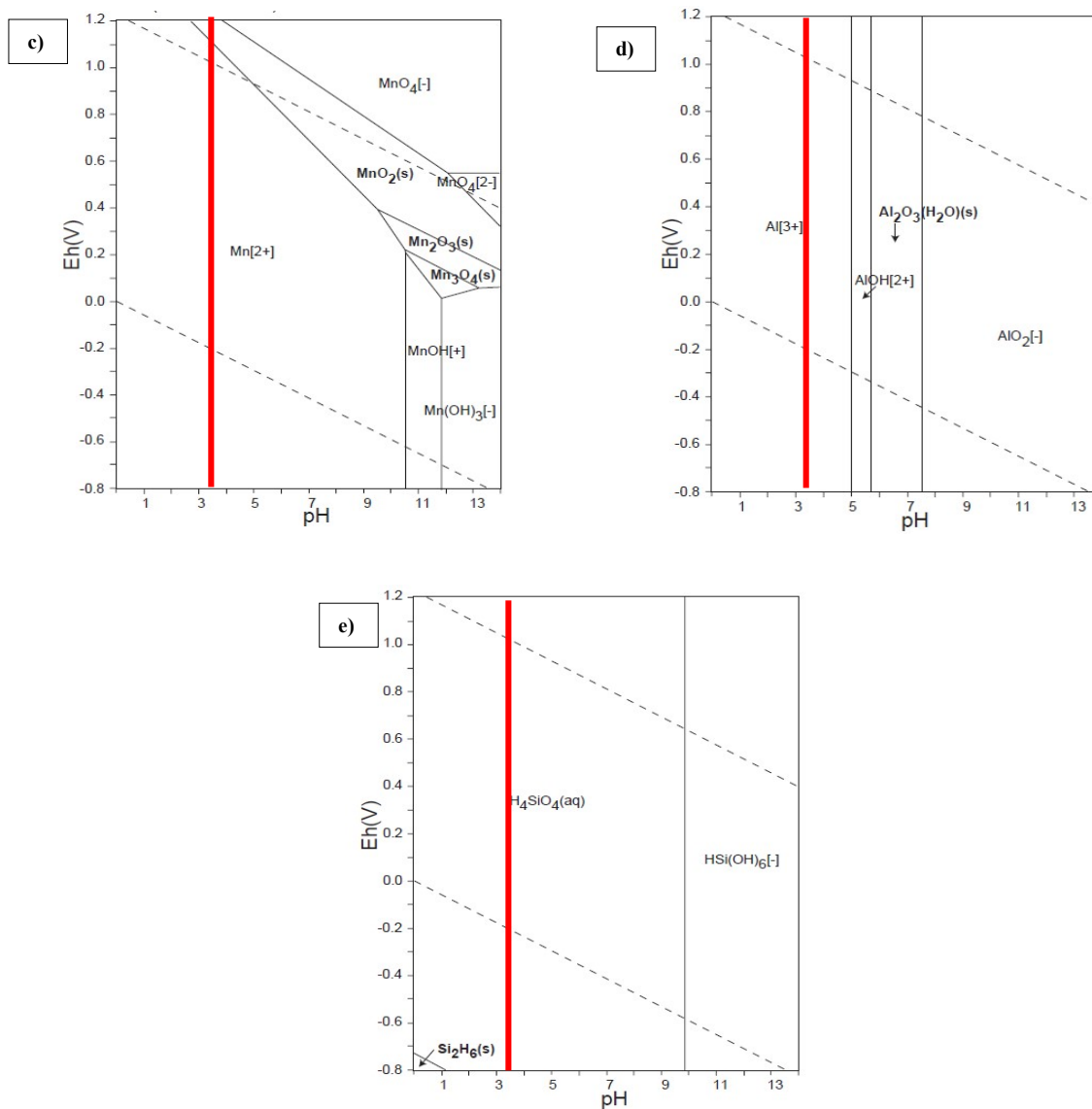
| Antes do ensaio | Depois do ensaio |
|-----------------|------------------|
| 3,57 | 3,7 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tomando como referência o pH de 3,6 para solução 0,001M de H_2SO_4 , foi possível analisar os diagramas de Pourbaix dos elementos Fe e Ni para o aço 9% níquel e Fe, Mn, Si e Al para os aços alto manganês. Na figura 46 “a”, “b”, “c”, “d” e “e” se pode observar os diagramas de Pourbaix dos elementos Fe, Ni, Mn, Al e Si respectivamente, com uma linha que fixa o pH da solução e utilizando os potenciais a partir do potencial de corrosão.

Figura 46 – Diagramas de Pourbaix dos elementos: a) Fe, b) Ni, c) Mn, d) Al e e) Si.





Fonte: Takeno (2005).

Como mostrado nas figuras, mantendo fixo o pH da solução se pode observar o comportamento dos elementos na medida em que aumenta o potencial. Aqui, por exemplo, observa-se que no caso do aço 9% níquel, que tem como elementos principais o ferro e o níquel, apresenta-se um potencial no qual estes elementos mudam de uma fase estável para íon; quando se aumenta os potenciais acima deste valor, os elementos tendem a reagir com os íons da solução, formando produtos de corrosão. No caso dos aços alto manganês, deve-se analisar, além do ferro, os elementos manganês, alumínio e silício. No diagrama destes elementos se pode observar que o Si tem a tendência de formar SiO_2 , iniciando em potenciais mais negativos do que o potencial de corrosão. Também se observa que os elementos Mn e Al têm a tendência de sair do metal como íons desde potenciais inferiores ao potencial de

corrosão – isso indica que estes elementos têm maior tendência de formar íons do que contribuir para formar uma camada passivante (KANNAN *et al*, 2008).

A baixa resistência à corrosão tanto do aço 9% níquel como dos aços alto manganês pode ser explicada, então, pela afinidade dos elementos que compõem estes aços em reagir com os íons da solução, bem como pela morfologia trincada dos produtos de corrosão formados na superfície da amostra, o que permite que os íons da solução cheguem no substrato do metal. É bem importante mencionar que o menor desempenho dos aços alto manganês em relação ao aço 9% níquel se deve principalmente ao elemento manganês, pela maior tendência de reagir com a solução em comparação com os outros elementos. Também foi evidenciado que à medida que aumenta o conteúdo deste elemento, diminui a resistência à corrosão, como foi citado por Kannan *et al* (2008), Lasek *et al* (2012) e por Zhang *et al* (1999).

5.3.3 *Produtos de corrosão em solução de H₂SO₄*

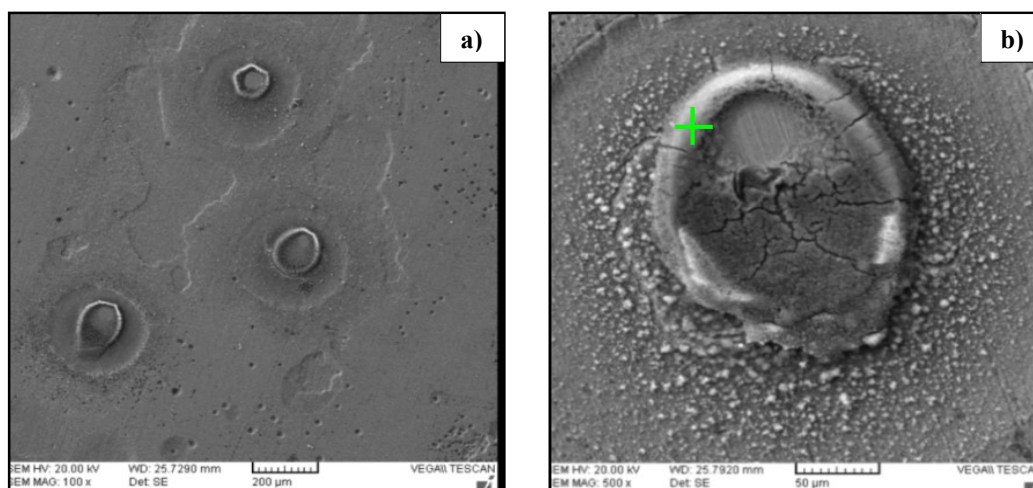
A varredura durante os ensaios de polarização linear foi encerrada quando a corrente atingiu 1mA, a fim de garantir a integridade da amostra e a possibilidade de caracterização de sua superfície através das técnicas de MEV e EDS, para a obtenção de imagens e composição dos produtos de corrosão. Os ensaios de MEV e EDS foram feitos conforme descrito na seção de *Materiais e métodos*.

5.3.3.1 *Análise por MEV e EDS*

Na parte “a” da figura 47 se observa a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da amostra do aço 9% níquel após os ensaios de polarização linear. Na imagem é possível observar a superfície da amostra ainda com marcas do lixamento, grande presença de pites em diversas regiões, marcas onde houve dissolução e a formação de estruturas com formas irregulares em diversas áreas da superfície da amostra. Na parte “b” se tem uma imagem obtida com aumento de 500X por MEV, onde se observou com mais detalhes a forma do produto de corrosão encontrado na superfície do aço 9% níquel depois do ensaio de polarização. Nesta se pode observar a presença de trincas em diferentes direções, o que indica que esse produto possui alta porosidade e por isso não isola completamente a superfície da amostra.

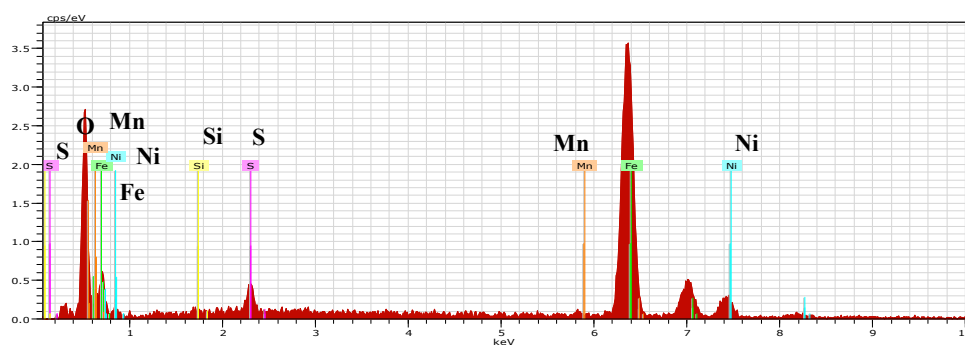
Na figura 48 se tem o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 9% de níquel, onde foi observada sua composição através dos picos dos elementos Fe, Ni, Si, Mn e S. A tabela 10 mostra a quantificação das medidas feitas na análise por EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Como se pode observar, os maiores picos correspondem aos elementos ferro, oxigênio, enxofre e níquel, o que indica a presença de óxidos e sulfetos destes elementos. Também se observam pequenos picos de manganês e silício, os quais estão em pequenas quantidades na composição química deste material.

Figura 47 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução aquosa 0,001M de H_2SO_4



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de H_2SO_4



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de H₂SO₄

| Espectro de Aquisição do Aço 9% Níquel: | | | | | | |
|---|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 10,12 | 10,10 | 29,00 | 3,8 |
| Si | 14 | K - series | 0,76 | 0,84 | 1,62 | 0,1 |
| S | 16 | K - series | 3,08 | 3,42 | 5,79 | 0,2 |
| Mn | 25 | K - series | 1,1 | 1,23 | 1,21 | 0,2 |
| Fe | 26 | K - series | 76,2 | 74,59 | 53,3 | 2,2 |
| Ni | 28 | K - series | 8,83 | 9,82 | 9,08 | 0,4 |
| Total | | | 100,09 | 100,00 | 100,00 | |

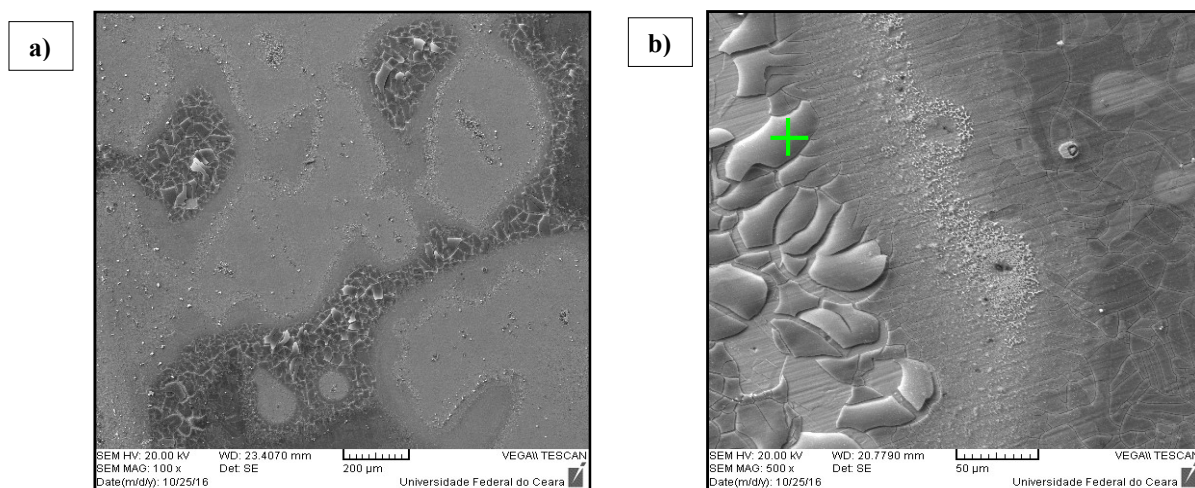
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 49, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por MEV da amostra do aço 20% manganês, com aumento de 100X, após os ensaios de polarização linear. Na imagem se pode observar a formação de uma camada de produtos de corrosão com trincas que cobrem toda a superfície da amostra e, em grandes áreas, a formação de lâminas de produtos de corrosão com diferentes tamanhos. Na parte “b” é apresentada uma imagem obtida com aumento de 500X por MEV do aço 20% Mn, após os ensaios de polarização em solução 0,001M de H₂SO₄, onde se pode observar na parte direita a camada com muitas trincas que se formou sobre a superfície da amostra e também que as lâminas da parte esquerda são parte da camada formada que é facilmente removida. O anterior indica que a resistência oferecida pela camada formada não é boa, devido à facilidade que os íons do eletrólito têm de chegar ao substrato metálico através das trincas.

Na figura 50 é apresentado o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 20% manganês, onde se pode observar a composição destes produtos de corrosão através dos picos dos elementos Fe, Mn, Al, Si, Cr, O e S. A tabela 11 mostra a quantificação das medidas feitas na análise EDS dos elementos mencionados anteriormente. Como se pode ver, os maiores picos são dos elementos oxigênio, ferro, alumínio, manganês e silício; isso indica que a composição destes produtos de corrosão é de principalmente óxidos destes elementos. É importante ver a quantidade de alumínio nestas lâminas formadas sobre a superfície da amostra, o que pode ter ajudado, além do menor conteúdo de manganês, a que este aço tenha melhor resistência à corrosão. Também se tem pequenos picos de enxofre, o

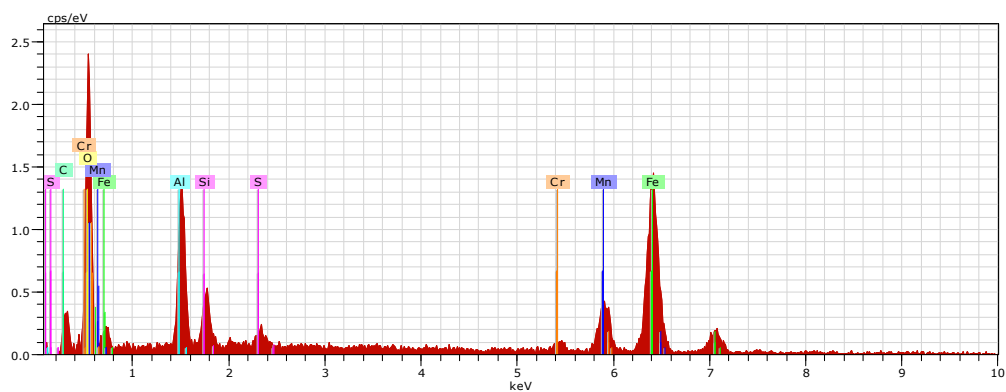
que se deve à formação de sulfetos com os elementos do aço, além do cromo, que corresponde à composição do aço.

Figura 49 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução aquosa 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 – Resultado do EDS feito a os produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

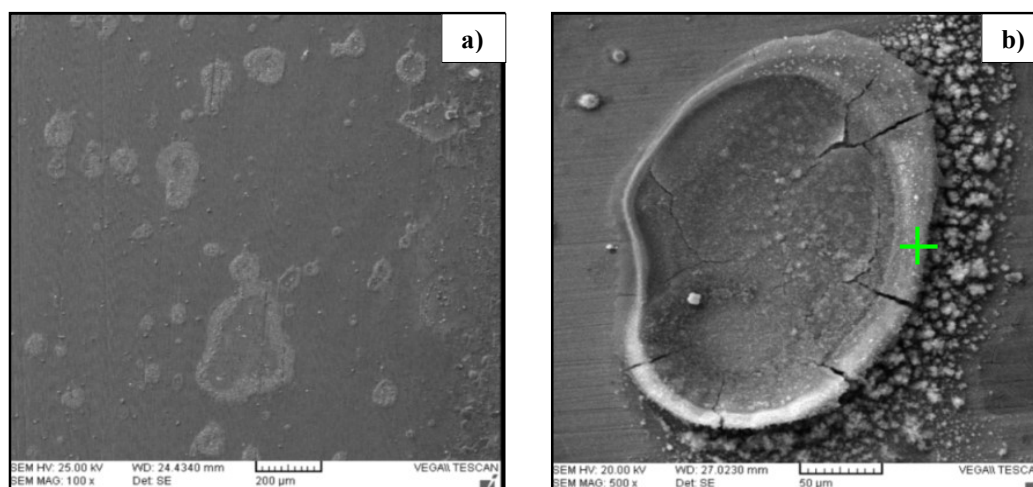
Tabela 11 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de H₂SO₄

| Espectro de Aquisição do aço 20% Manganês: | | | | | | |
|--|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 25,13 | 23,04 | 47,30 | 6,4 |
| Al | 13 | K - series | 10,73 | 11,24 | 12,30 | 0,6 |
| Si | 14 | K - series | 2,91 | 3,07 | 3,25 | 0,2 |
| S | 16 | K - series | 1,10 | 1,16 | 1,07 | 0,1 |
| Cr | 24 | K - series | 1,58 | 1,66 | 0,95 | 0,2 |
| Mn | 25 | K - series | 11,51 | 11,77 | 7,29 | 0,6 |
| Fe | 26 | K - series | 47,74 | 48,06 | 27,84 | 1,8 |
| Total | | | 100,70 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 51, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por MEV da amostra do aço 22% manganês, com aumento de 100X, após os ensaios de polarização. Na imagem se pode observar a formação de uma camada de produtos de corrosão com trincas que cobrem toda a superfície da amostra, bem como a formação de nódulos de produtos de corrosão, em certos locais isolados, com diferentes tamanhos. Na parte “b” é apresentada uma imagem obtida com aumento de 500X do aço 22% Mn por MEV após os ensaios de polarização, onde se observa na parte direita a camada com muitas trincas que se formou sobre a superfície da amostra, bem como que as laminas da parte esquerda são parte da camada formada que é facilmente removida – isso indica que a resistência que a camada oferece não é alta devido à possibilidade que os íons presentes na solução têm de chegar ao substrato metálico através das trincas.

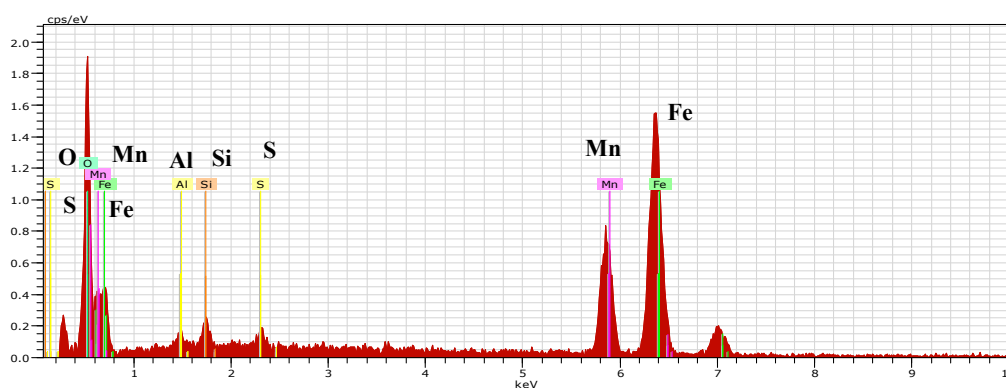
Figura 51 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução aquosa 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 52 é apresentado o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 22% manganês, onde se pode observar a composição destes produtos de corrosão através dos picos dos elementos Fe, Mn, Al, Si, Cr, O e S. A tabela 12 mostra a quantificação das medidas feitas na análise EDS dos elementos mencionados anteriormente. Como se observa, tem-se os maiores picos dos elementos oxigênio, ferro e manganês. Isso indica a formação principalmente de óxidos nos produtos de corrosão. Também se tem picos menores de elementos silício, enxofre e alumínio. Pode-se entender, então, que o aumento do teor de manganês, a diminuição do silício e alumínio foram determinantes na diminuição da resistência à corrosão deste aço em comparação com o aço 20% manganês.

Figura 52 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H₂SO₄

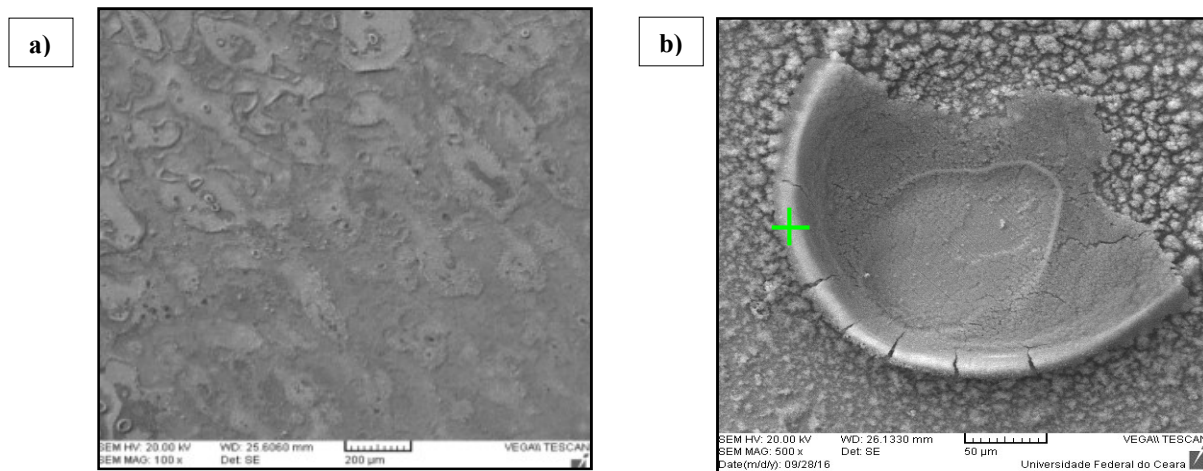
| Espectro de Aquisição do Aço 22% Manganês: | | | | | | |
|--|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 26,09 | 26,44 | 50,22 | 4,7 |
| Al | 13 | K - series | 1,14 | 1,16 | 1,45 | 0,1 |
| Si | 14 | K - series | 5,03 | 5,05 | 6,37 | 0,2 |
| S | 16 | K - series | 1,03 | 1,04 | 1,02 | 0,1 |
| Mn | 25 | K - series | 12,32 | 12,64 | 13,19 | 0,7 |
| Fe | 26 | K - series | 55,49 | 53,67 | 27,75 | 1,6 |
| Total | | | 101,01 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 53, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura a 100X da amostra do aço 26% manganês, após os ensaios de polarização linear. Na imagem é possível observar a superfície da amostra onde se pode ver a formação de uma camada em toda a superfície e a formação de estruturas ou nódulos de formas irregulares em diversos pontos da superfície da amostra. Na parte “b” é apresentada uma imagem com aumento de 500X, obtida no MEV, após os ensaios de polarização, onde se pode observar mais claramente uma camada trincada sobre a superfície da amostra. As trincas indicam uma baixa proteção dessa camada contra a corrosão, portanto os íons da solução têm a possibilidade de chegar ao substrato do metal. Isso acontece da mesma forma nos aços 20% e 22% de manganês.

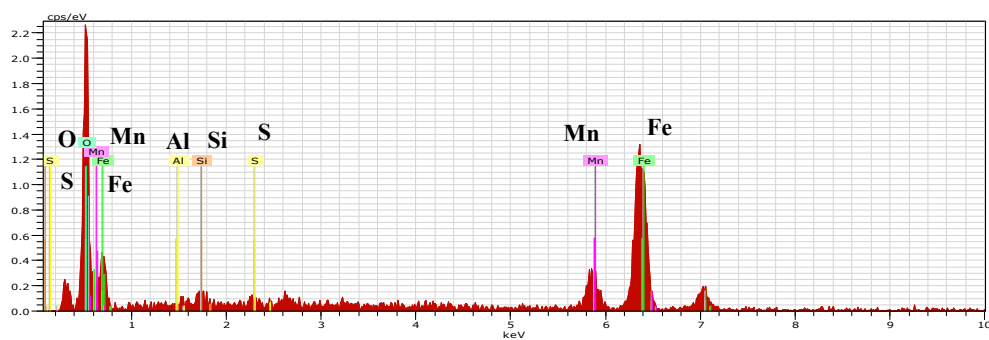
Na figura 54 é apresentado o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 26% manganês, onde se pode observar a composição dos produtos de corrosão através dos picos dos elementos Fe, Mn, Al, Si, O e S. A tabela 13 mostra a quantificação das medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Como se pode observar, os maiores picos foram dos elementos Oxigênio, Ferro e Manganês, o que é indicativo da formação de principalmente óxidos destes elementos nos produtos de corrosão. Também se tem pequenos picos dos elementos Enxofre, Alumínio e Silício. Daqui se pode entender como a diminuição do conteúdo de alumínio e silício, e o aumento do manganês, influenciaram na menor resistência a corrosão deste aço em comparação com os aços 20% e 22% manganês.

Figura 53 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução aquosa 0,001M de H_2SO_4



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução 0,001M de H_2SO_4



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H₂SO₄

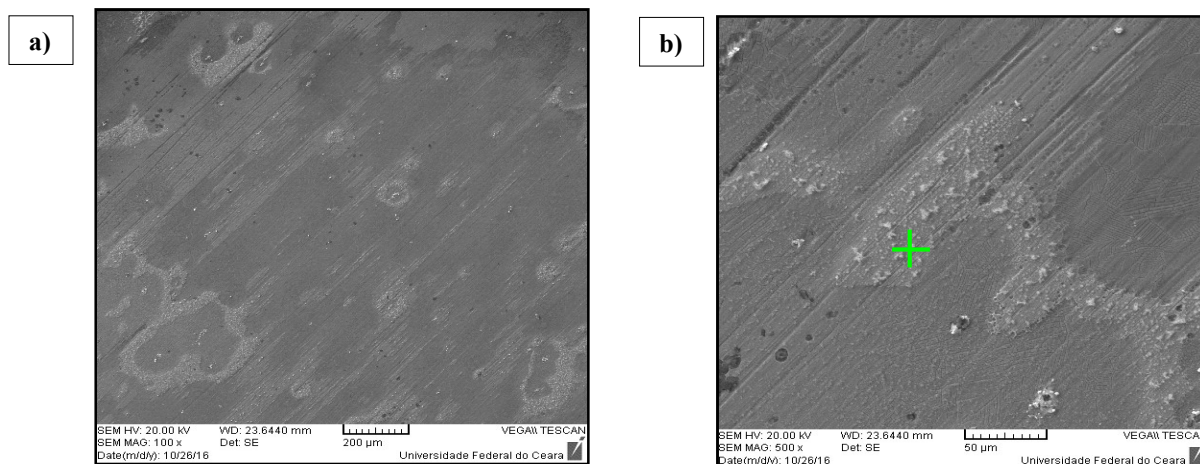
| Espectro de Aquisição do aço 26% Manganês: | | | | | | |
|--|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 29,30 | 28,70 | 57,96 | 6,1 |
| Al | 13 | K - series | 0,66 | 0,64 | 0,74 | 0,1 |
| Si | 14 | K - series | 1,00 | 0,98 | 1,07 | 0,1 |
| S | 16 | K - series | 1,00 | 0,99 | 0,95 | 0,1 |
| Mn | 25 | K - series | 13,60 | 13,40 | 8,83 | 0,6 |
| Fe | 26 | K - series | 56,32 | 55,28 | 30,46 | 1,9 |
| Total | | | 101,87 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 55, na parte “a” se pode observar uma imagem com aumento de 100X, obtida no MEV da amostra do aço 28% manganês, após os ensaios de polarização. Na imagem é possível observar a superfície da amostra onde se pode ver ainda as marcas de lixamento, a formação de uma camada em toda a superfície e também formação de estruturas ou nódulos de formas irregulares em diversos pontos. Na parte “b” é apresentada uma imagem obtida a 500X por MEV, após os ensaios de polarização, onde se pode observar mais claramente uma camada trincada sobre a superfície da amostra, isso acontece da mesma forma que nos aços 20%, 22% e 26% de manganês.

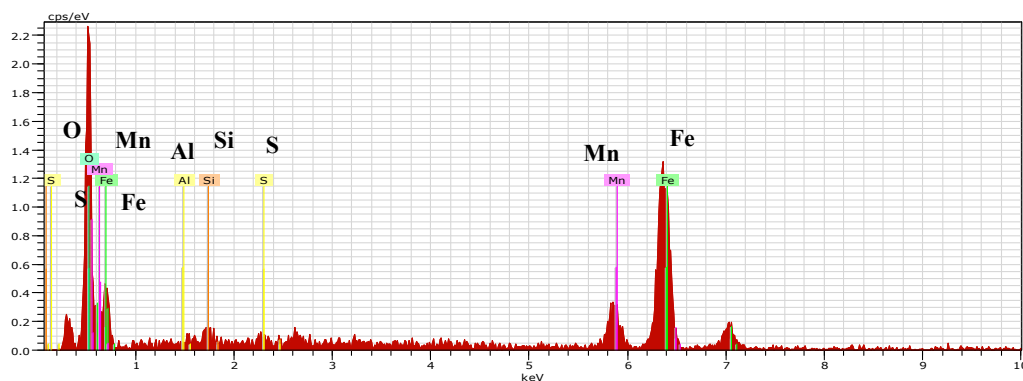
Na figura 56 é apresentado o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 28% Manganês, onde se pode observar a composição dos produtos de corrosão através dos picos dos elementos Fe, Mn, Al, Si, O e S. A tabela 14 mostra a quantificação das medidas feitas na análise por EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Com os resultados do EDS se pode ver que os maiores picos dos elementos correspondem ao oxigênio, ferro e manganês, o que indica que os produtos de corrosão estão compostos principalmente de óxidos destes elementos, o que é confirmado com a composição química que tem principalmente estes elementos. Também se tem pequenos picos dos elementos alumínio, silício e enxofre. Este aço teve menor resistência à corrosão que os outros aços alto manganês. Isso pode ser explicado principalmente pelo maior conteúdo de manganês e a diminuição de alumínio e silício neste aço.

Figura 55 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução aquosa 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 56. Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução 0,001M de H₂SO₄



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 14 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de H₂SO₄

| Espectro de Aquisição 28 Manganês: | | | | | | |
|------------------------------------|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 33,25 | 36,46 | 55,61 | 6,3 |
| Al | 13 | K - series | 0,86 | 0,85 | 1,19 | 0,1 |
| Si | 14 | K - series | 1,00 | 0,99 | 1,32 | 0,1 |
| S | 16 | K - series | 1,94 | 1,91 | 2,24 | 0,2 |
| Mn | 25 | K - series | 19,69 | 18,78 | 14,2 | 0,9 |
| Fe | 26 | K - series | 45,26 | 41,01 | 25,24 | 1,0 |
| Total | | | 101,00 | 100,00 | 100,00 | |

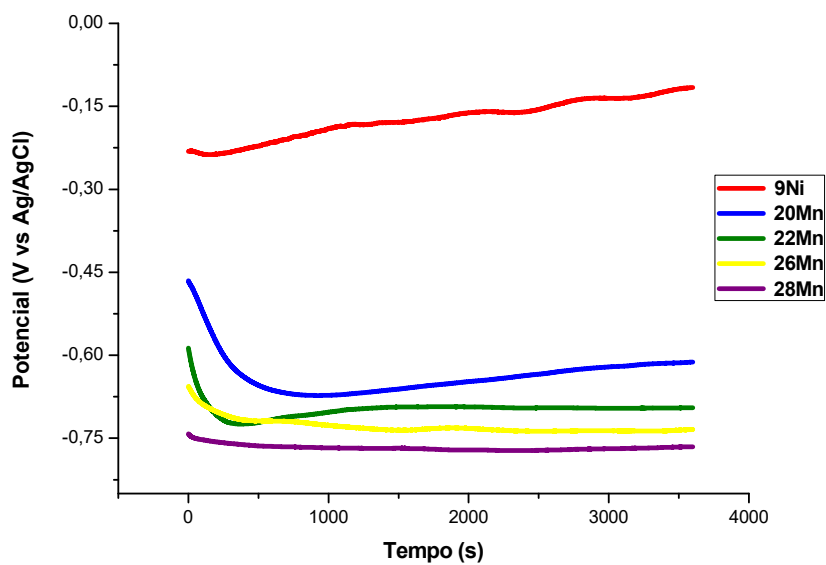
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.4 Ensaios eletroquímicos em solução de NaCl

Após a determinação da concentração da solução, foram feitos os ensaios de potencial do circuito aberto (OCP), polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Também foi medido o pH das soluções antes e depois dos ensaios e foi medida a condutividade da solução. Os ensaios mencionados anteriormente foram feitos de acordo com o mencionado nos itens de *Materiais e métodos*. Nas figuras 57 a 59 se mostram as curvas de OCP, polarização linear e impedância dos aços estudados em solução 0,001M de NaCl.

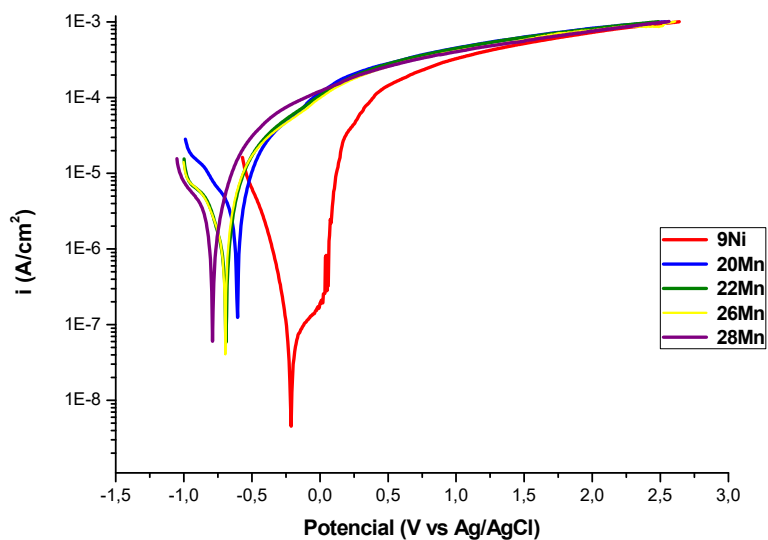
Na figura 57 se observa as curvas de OCP em solução 0,001M de NaCl – nelas se vê que o aço 9% níquel teve um comportamento mais nobre comparado com os aços alto manganês e que entre os aços alto manganês o comportamento foi melhor nos aços com menor conteúdo de manganês. A figura 58 mostra as curvas de polarização linear em solução 0,001M de NaCl dos aços alto manganês e do aço 9% níquel e se tem que, da mesma forma que em solução de ácido sulfúrico, estes aços não apresentam comportamento passivante. Isso é um indicativo da baixa resistência à corrosão destes aços neste meio, tal como foi mencionado por Hamada (2006). Também se observa que o aço 9% níquel apresentou um melhor comportamento do que os aços alto manganês, e que na curva que corresponde ao aço 9% níquel se evidencia uma pequena pseudo curva quando atingiu um potencial de -0.2V. Isso se deve à formação de uma camada protetora que desaparece com o aumento do potencial e corrente. Dos aços alto manganês se pode ver que, com o aumento do teor de manganês, a resistência à corrosão diminui. Isso foi confirmado com o potencial de corrosão (E_{corr}) onde o aço 9% níquel mostrou um valor mais positivo, o que evidencia melhor resistência à corrosão em comparação com os aços alto Manganês neste meio. Os valores medidos estão na tabela 15.

Figura 57 – Curvas de OCP do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 58 – Curvas de Polarização Linear do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

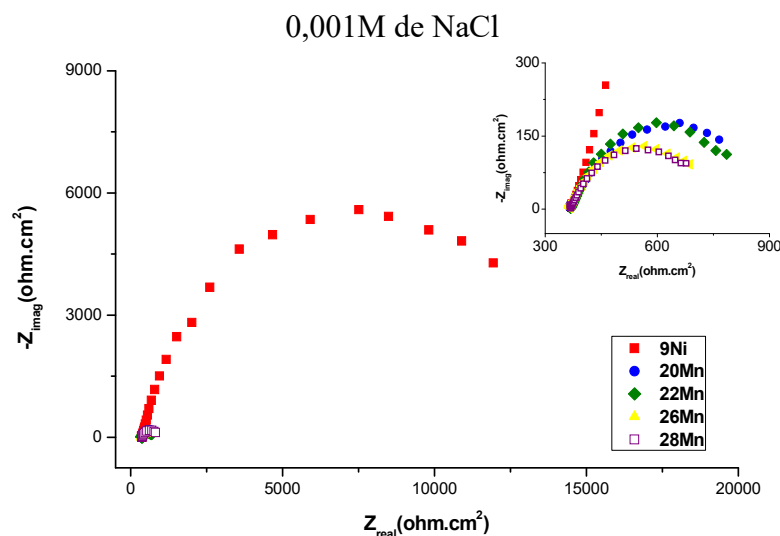
Tabela 15 – Potenciais de corrosão do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de NaCl

| Potenciais de Corrosão E_{corr} (V) | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|
| 9Ni | 20Mn | 22Mn | 26Mn | 28Mn |
| -0,213 | -0,691 | -0,694 | -0,705 | -0,783 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 59 se observa o diagrama de Nyquist com as curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de NaCl. Aqui se observa que o aço 9% Níquel apresentou um arco capacitivo maior do que os arcos dos aços alto manganês, evidenciando uma maior resistência à transferência de carga e, por isso, maior resistência à corrosão. Também é importante ver que nos aços alto manganês, à medida que aumenta o teor de manganês, a curva de impedância é menor e, com isso, o aço tem menor resistência à corrosão. Este padrão foi observado também no ensaio de OCP e de Polarização Linear. Com a ajuda do software NOVA[®] v1.11, disponível no laboratório de pesquisa em corrosão, foi estimado o valor da resistência de cada um destes aços na solução 0,001M de NaCl, tendo em conta o valor onde começa o arco como o valor da resistência da solução e fazendo a extrapolação do arco até o ponto onde cortaria o eixo Z_{real} como o valor da resistência do aço. Com isso se obtiveram os valores de resistência de cada um dos aços, assim como a resistência da solução. Estes valores são mostrados na tabela 16.

Figura 59 – Diagrama de Nyquist com as curvas de Impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução aquosa



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16 – Valores de resistência dos ensaios de impedância do aço 9% níquel e dos aços alto manganês em solução 0,001M de NaCl

| Resultados de Impedância | | | |
|---------------------------------|---|---|---|
| Liga | Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | RS +Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| 9Ni | 372 | 15614 | 15986 |
| 20Mn | 366 | 576 | 942 |
| 22Mn | 364 | 552 | 916 |
| 26Mn | 364 | 462 | 826 |
| 28Mn | 365 | 417 | 782 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após os ensaios de impedância onde foram obtidos os valores de resistência dos aços e da solução, foi necessário confirmar o valor da resistência da solução. Assim, mediu-se a condutividade do eletrólito como descrito em *Materiais e métodos* e, logo depois, foi multiplicado o valor obtido na medida pela constante de calibração do condutivímetro para obter a condutância da solução; então, utilizando a equação que relaciona o inverso da condutância como a resistência, foi possível determinar a resistência do eletrólito. Na tabela 17 se tem os valores da condutividade (ρ), condutância (C), resistência da solução medida (R) e a resistência da solução obtida no ensaio de impedância (R_s). Utilizando a constante de

calibração de condutivímetro K de 1 cm e a área média das amostras como 0,25 cm², foram obtidos os valores de condutância e resistência da solução; comparando as duas resistências se tem que a resistência da solução obtida no ensaio de impedância é similar.

Tabela 17 – Parâmetros para obtenção da resistência da solução 0,001M de NaCl

| Parâmetros de obtenção de resistência da solução | | | |
|---|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\rho(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ | C(S) | R ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) | Rs($\Omega\cdot\text{cm}^2$) |
| 675,5 | $6,755 \times 10^{-4}$ | 370,09 | 366,2 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.4.1 *Análise dos diagramas de Pourbaix*

Para a análise dos diagramas de Pourbaix foram escolhidos os principais elementos destes aços. Tal como feito na análise em solução de ácido sulfúrico, também foi medido o pH da solução antes e depois dos ensaios – na tabela 22 se mostra a média dos pH da solução 0,001M de NaCl antes e depois dos ensaios.

Tabela 18 – Medidas de pH da solução 0,001M de NaCl antes e depois do ensaio de polarização

pH da solução 0,001M de NaCl

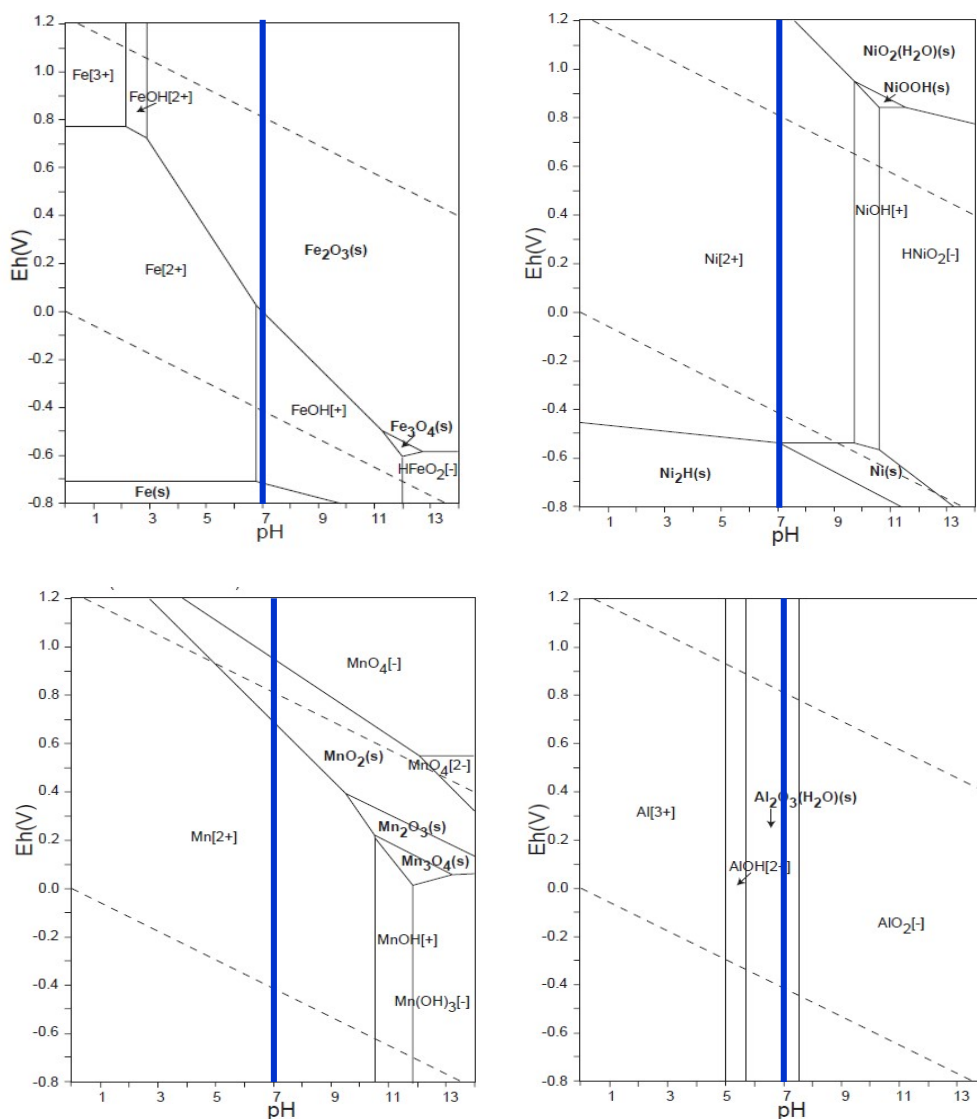
| Antes do ensaio | Depois do ensaio |
|------------------------|-------------------------|
| 6,83 | 7,33 |

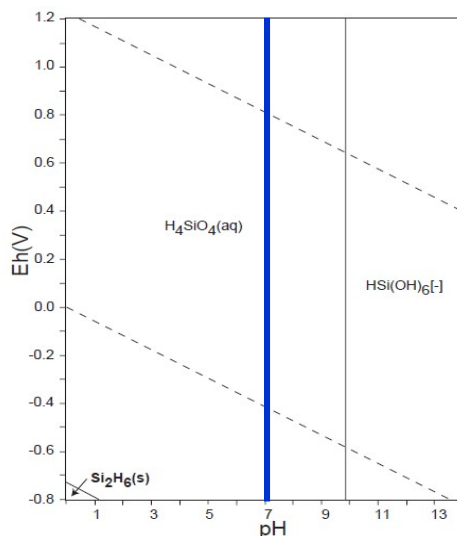
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tomando como referência o pH=7 para solução 0,001M de NaCl, foi possível revisar e analisar os diagramas de Pourbaix dos elementos Fe e Ni para o aço 9% níquel, e Fe, Mn, Si e Al para os aços alto manganês. Na figura 60 se pode observar os diagramas de Pourbaix dos elementos Fe, Ni, Mn, Al e Si, respectivamente, com uma linha que fixa o pH da solução e utilizando os potenciais a partir do potencial de corrosão. Como se observa nas figuras, mantendo fixo o pH da solução, pode-se observar o comportamento dos elementos à

medida que se aumenta o potencial. Aqui, por exemplo, pode-se ver que no caso dos elementos níquel, manganês e silício, não há mudança em comparação com o analisado para o pH=3,6. Assim, os elementos Mn e Ni têm a tendência de passar a solução como íons e o silício tem a tendência de formar SiO_2 hidratado. Os diagramas dos elementos ferro e alumínio apresentam um comportamento diferente em comparação com o pH ácido. Assim, o Ferro passa por uma região onde é estável como FeOH e, logo com o aumento do potencial, passa a formar óxido de ferro Fe_2O_3 . No caso do alumínio, ele tem a tendência de formar óxido Al_2O_3 neste pH independentemente do aumento do potencial. Com a análise realizada, pode-se dizer, então, que a melhoria na resistência à corrosão se deve ao ferro e níquel no caso do aço 9% níquel. No caso dos aços alto manganês se deve ao ferro e ao alumínio.

Figura 60 – Diagramas de Pourbaix dos elementos: a) Fe, b) Ni, c) Mn, d) Al e e) Si





Fonte: Takeno (2005).

5.3.5 Produtos de corrosão em solução de NaCl

A varredura durante os ensaios de polarização linear foi encerrada quando a corrente atingiu 1mA, a fim de garantir a integridade da amostra e a possibilidade de caracterização de sua superfície através das técnicas de MEV e EDS, para a obtenção de imagens e composição dos produtos de corrosão. Os ensaios de MEV e EDS foram feitos conforme descrito na seção de *Materiais e métodos*.

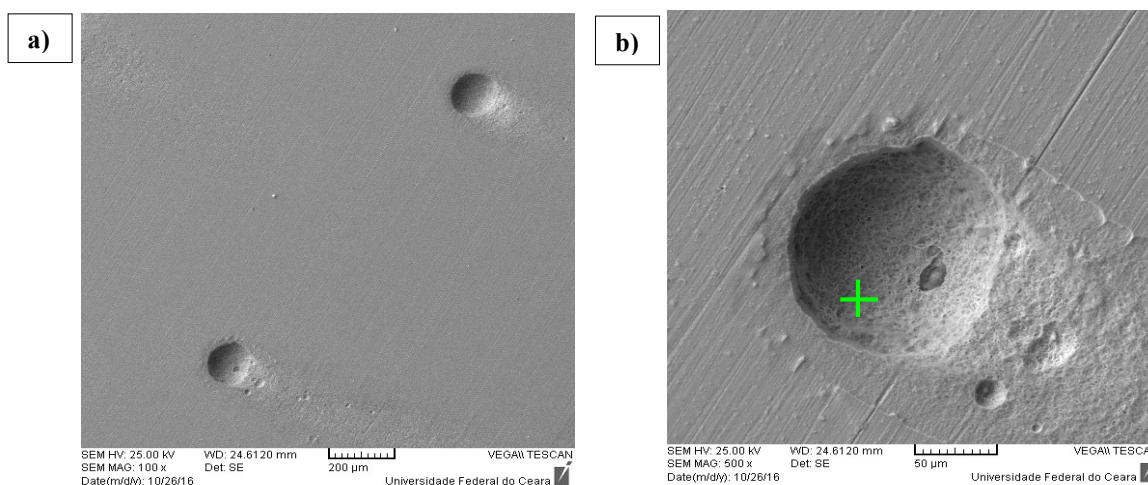
5.3.5.1 Análise por MEV e EDS

Na figura 61, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da amostra do aço 9% níquel, após os ensaios de polarização linear. É possível observar a superfície da amostra ainda com marcas do lixamento, a presença de grandes pites e sem formação de produtos de corrosão na superfície da amostra. Na parte “b” se tem uma imagem obtida com aumento de 500X por MEV, onde se observou com mais detalhes os pites encontrados na superfície do aço 9% níquel depois do ensaio de polarização, onde se pode ver a presença de pequenos buracos dentro do pite, que ajudam em seu crescimento.

Na figura 62 se observa o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 9% níquel, onde foi observada sua composição através dos picos dos elementos Fe e Ni. A tabela 19 mostra a quantificação das medidas feitas na análise EDS dos

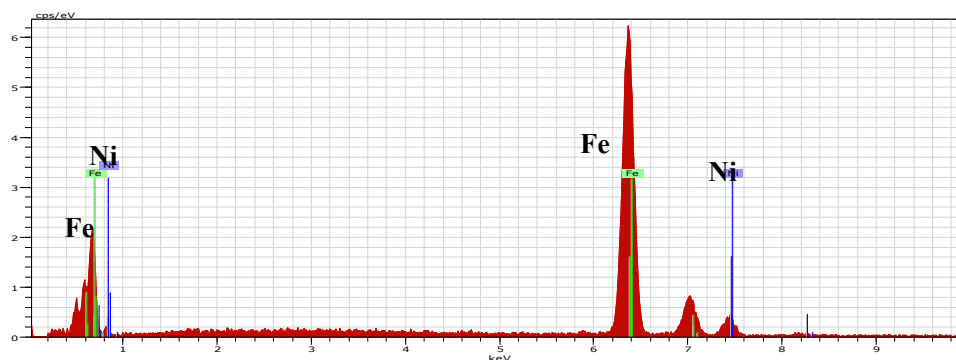
produtos de corrosão mencionados anteriormente. Revisando os resultados dos EDS, feitos tanto na superfície como nos pitting, encontrou-se picos de ferro e níquel – estes são os elementos principais que compõem o aço e os valores semelhantes à composição química obtida. Não foram encontrados outros elementos que possam indicar a presença de produtos de corrosão nas medidas feitas com EDS sobre a superfície da amostra.

Figura 61 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução aquosa 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 62 – Resultado do EDS feito a os produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 19 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de NaCl

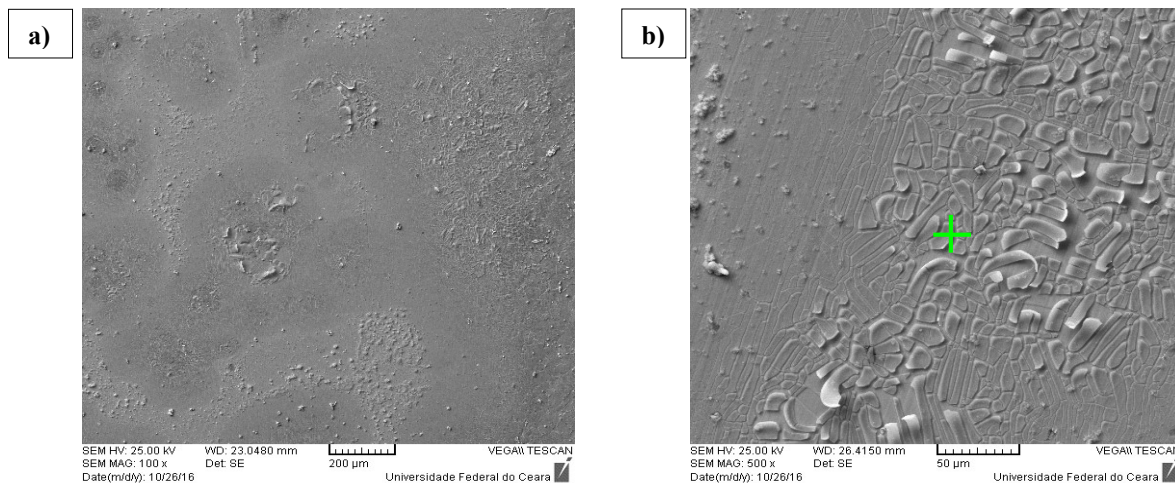
| Espectro de Aquisição 9 Níquel: | | | | | | |
|---------------------------------|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| Fe | 26 | K - series | 90,73 | 91,6 | 91,97 | 2,4 |
| Ni | 28 | K - series | 8,32 | 8,40 | 8,03 | 0,3 |
| Total | | | 99,05 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 63, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da amostra do aço 20% manganês após os ensaios de polarização linear. É possível observar uma camada de produtos de corrosão em toda a superfície da amostra. Na parte “b” se tem uma imagem obtida com aumento de 500X por MEV, onde é possível identificar a camada trincada de produtos de corrosão que é facilmente removida da superfície. Estes produtos de corrosão passam diretamente ao eletrólito – isso foi observado pela cor amarela da solução, tal como foi descrito por (OPIELA *et al*, 2009).

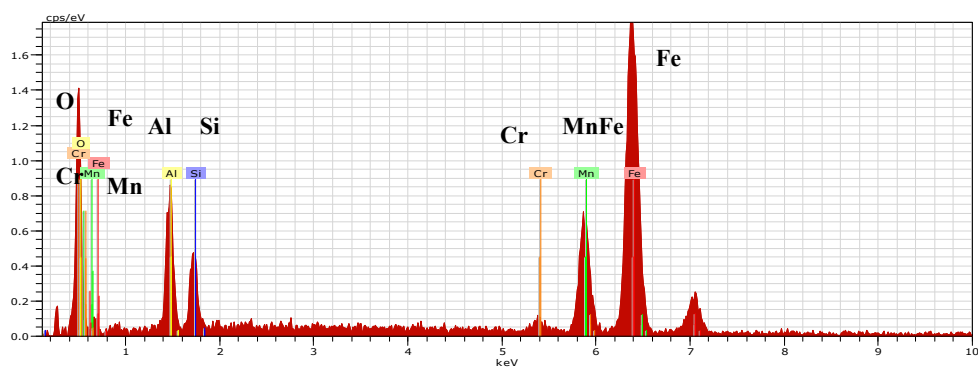
Na figura 64 se observa o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 20% manganês. Foi observada a composição através dos picos dos elementos Fe, Mn, Al, Si, Cr e O. A tabela 20 mostra a quantificação dos elementos das medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Analisando os resultados do EDS feitos nos produtos de corrosão, descobriu-se que a camada encontrada tem ferro, manganês, alumínio e oxigênio, o que indica que se têm principalmente óxidos destes elementos. Também se encontraram pequenos picos dos elementos cromo e silício, que também estão formando óxidos na superfície da amostra. É importante mencionar que se esperava que com o teor de alumínio se tivesse uma melhoria na resistência à corrosão do aço, mas, como já foi mencionado anteriormente, a influência do alto teor de manganês é muito forte – ele tem a tendência de passar para a solução como íon, deixando espaços na matriz que são aproveitados pelo eletrólito para corroer o aço (REZA *et al*, 2011).

Figura 63 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 64. Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 20 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 20% manganês em solução 0,001M de NaCl

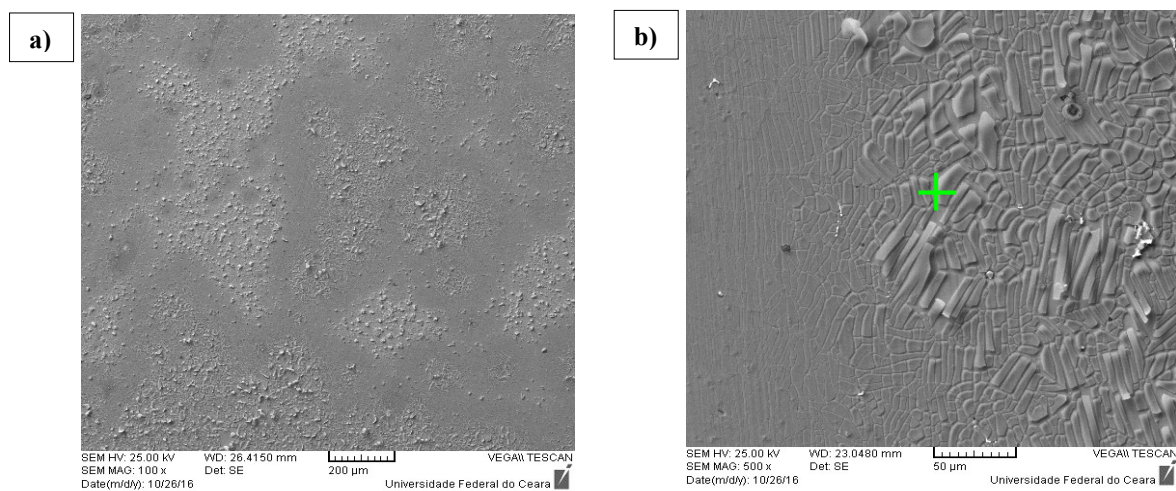
| Espectro de Aquisição 20 Manganês: | | | | | | |
|------------------------------------|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 17,22 | 17,04 | 37,80 | 4,6 |
| Al | 13 | K - series | 10,21 | 10,10 | 13,29 | 0,6 |
| Si | 14 | K - series | 3,87 | 3,83 | 4,84 | 0,3 |
| Cr | 24 | K - series | 1,23 | 1,21 | 0,83 | 0,2 |
| Mn | 25 | K - series | 14,82 | 14,66 | 9,47 | 0,7 |
| Fe | 26 | K - series | 53,72 | 53,16 | 33,78 | 1,6 |
| Total | | | 101,05 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 65, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da amostra do aço 22% manganês após os ensaios de polarização linear. É possível observar a camada de produtos de corrosão sobre toda a superfície da amostra. Na parte “b” se tem uma imagem obtida com aumento de 500X por MEV onde se observa com mais detalhes as trincas da camada formada na superfície da amostra e como ela é facilmente removida, ficando assim o metal exposto à solução eletrólito; isso acontece da mesma forma no aço 20% manganês.

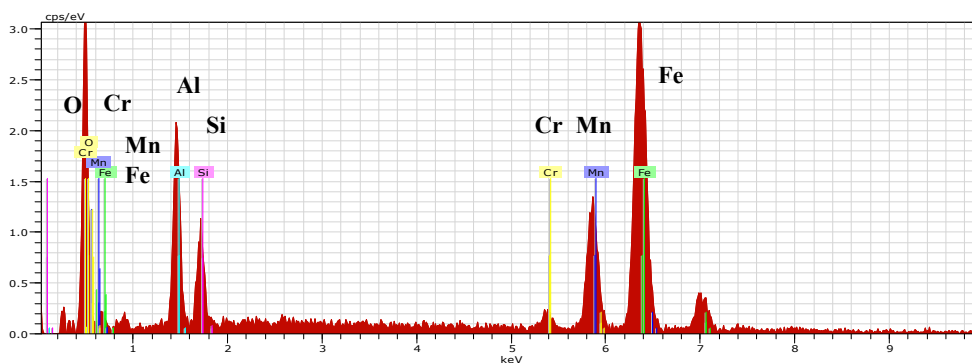
Na figura 66 se mostra o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 22% manganês, onde foi observada sua composição através dos picos dos elementos Fe, Mn, Al, Si, Cr, e O. A tabela 21 mostra a quantificação dos elementos das medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Analisando os resultados de EDS se pode ver que os produtos de corrosão estão compostos principalmente pelos elementos ferro, alumínio, manganês e oxigênio; isso indica que se tem principalmente óxidos destes elementos. Também foram obtidos pequenos picos dos elementos cromo e silício, que estão formando óxidos na superfície da amostra. Comparando os resultados com os do aço 20% manganês, pode-se ver uma diminuição nos picos de alumínio e silício e o aumento do pico de manganês; isso pode influir na resistência à corrosão apresentada por este aço ao se comparar com o 20% manganês.

Figura 65. Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 66 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 21 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 22% manganês em solução 0,001M de NaCl

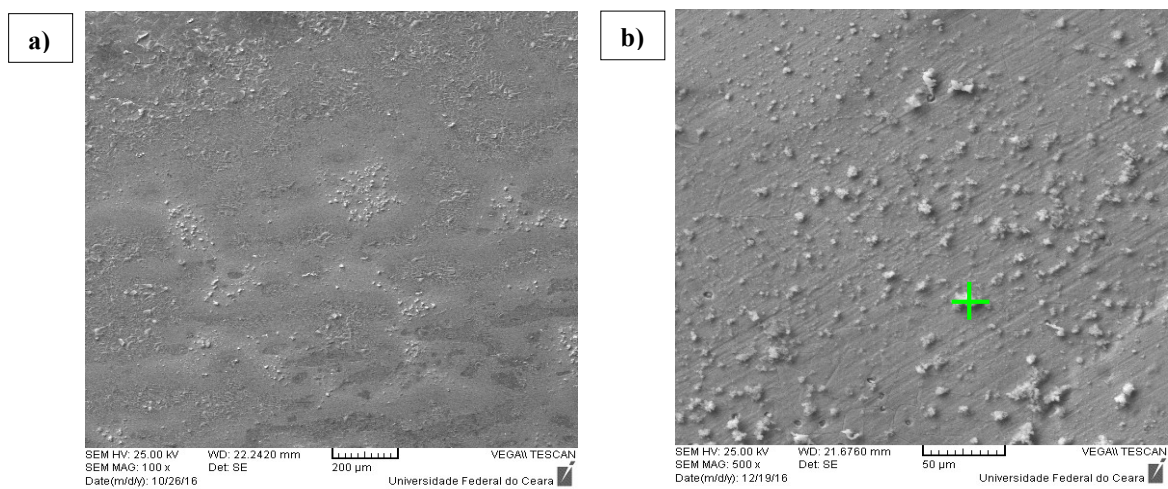
| Espectro de Aquisição 22 Manganês: | | | | | | |
|------------------------------------|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 18,98 | 19,61 | 41,63 | 4,7 |
| Al | 13 | K - series | 9,81 | 9,82 | 10,03 | 0,7 |
| Si | 14 | K - series | 3,05 | 3,19 | 4,08 | 0,2 |
| Cr | 24 | K - series | 1,01 | 1,06 | 0,75 | 0,2 |
| Mn | 25 | K - series | 16,41 | 16,92 | 10,25 | 0,6 |
| Fe | 26 | K - series | 51,74 | 49,40 | 33,26 | 1,3 |
| Total | | | 101,00 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 67, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da amostra do aço 26% manganês, após os ensaios de polarização linear. É possível observar a formação de produtos de corrosão na superfície da amostra. Na parte “b” se tem uma imagem obtida com aumento de 500X por MEV, onde se observa com mais detalhes as formas dos produtos de corrosão e também as marcas do lixamento na superfície da amostra. Comparando com os aços 20% e 22% manganês, nestes aços não se vê a formação de camada sobre a superfície e os produtos de corrosão passam diretamente ao eletrólito; isso foi constatado pela coloração laranja da solução após o ensaio de polarização.

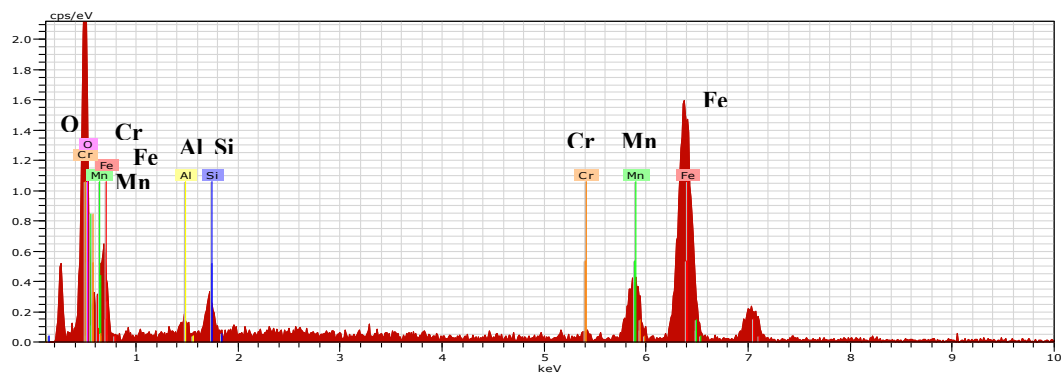
Na figura 68 se mostra o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 26% manganês. Ali se observa sua composição através dos picos dos elementos Fe, Mn, Al, Si, Cr e O. A tabela 22 mostra a quantificação dos elementos nas medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Analisando os resultados de EDS feitos na superfície da amostra após os ensaios de polarização, pode-se ver que os produtos de corrosão estão compostos principalmente pelos elementos ferro, manganês, oxigênio e silício. Isso indica que os produtos de corrosão estão formando óxidos destes elementos. Também foram obtidos pequenos picos dos elementos cromo e alumínio, que também estariam formando óxidos na superfície da amostra. Aqui se pode ver como a diminuição do alumínio e silício e o aumento do manganês na composição do material afetaram a resistência à corrosão em comparação aos aços 20% e 22% manganês.

Figura 67 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 68 – Resultado do EDS feito a os produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 22 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 26% manganês em solução 0,001M de NaCl

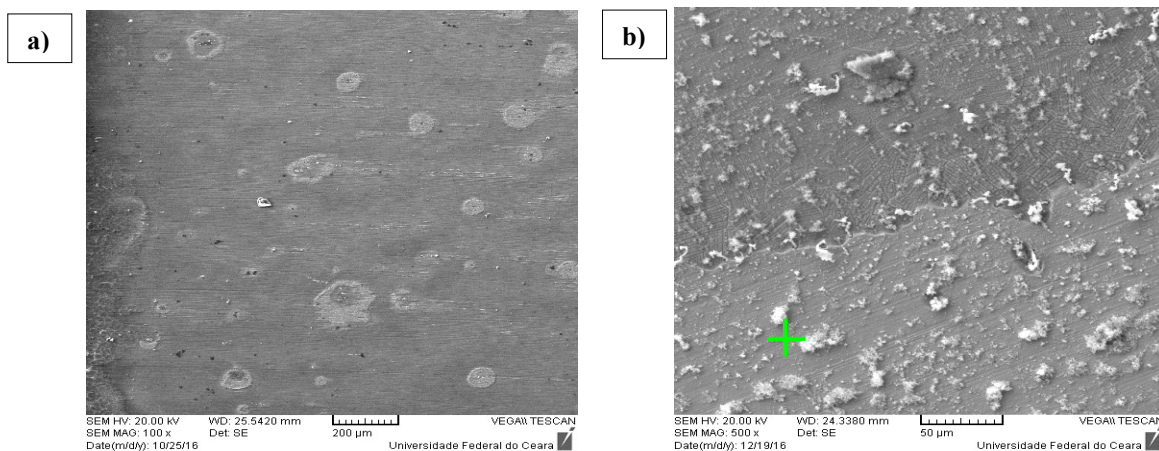
| Espectro de Aquisição 26 Manganês: | | | | | | |
|------------------------------------|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 25,38 | 25,55 | 54,34 | 7,9 |
| Al | 13 | K - series | 1,95 | 2,12 | 2,52 | 0,2 |
| Si | 14 | K - series | 2,49 | 2,7 | 3,09 | 0,2 |
| Cr | 16 | K - series | 0,78 | 0,85 | 0,52 | 0,1 |
| Mn | 25 | K - series | 18,21 | 19,09 | 7,48 | 0,6 |
| Fe | 26 | K - series | 51,30 | 50,69 | 32,04 | 1,6 |
| Total | | | 100,11 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 69, na parte “a” se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da amostra do aço 28% manganês, após os ensaios de polarização linear. É possível observar a camada de produtos de corrosão em toda a superfície da amostra da mesma forma que no aço 26% manganês. Na parte “b” se tem uma imagem obtida com aumento de 500X por MEV, onde se observou com mais detalhes os produtos de corrosão na superfície do aço 28% manganês depois do ensaio de polarização. É importante mencionar que nesta imagem é possível observar como os produtos de corrosão saem da superfície deixando buracos por onde o eletrólito entra até o metal. Os produtos de corrosão passam ao eletrólito da mesma forma que no aço 26% manganês, deixando a solução com uma cor vermelha. Revisando na bibliografia se menciona o termo *Green Rust* para definir estes produtos que saem da superfície do aço em soluções que contêm cloretos.

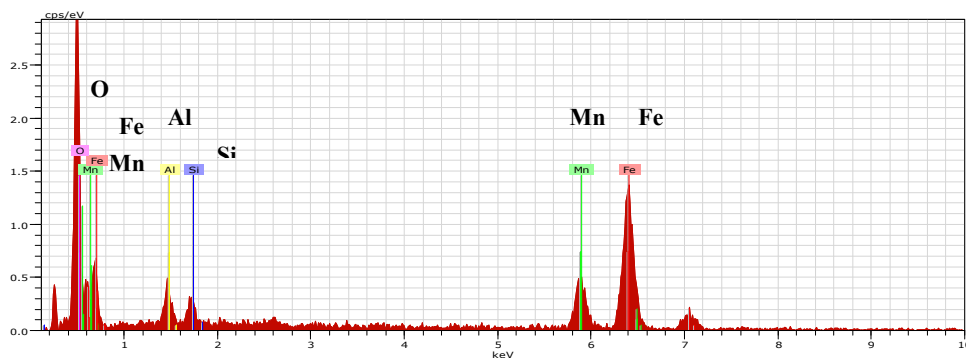
Na figura 70 se mostra o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 28% de manganês, onde foi observada sua composição através dos picos dos elementos Fe, Mn, Si, Al e O. A tabela 23 mostra a quantificação dos elementos das medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Analisando os resultados de EDS, pode-se ver que os produtos de corrosão estão compostos principalmente dos elementos oxigênio, ferro, manganês, silício e alumínio, formando óxidos destes elementos. É importante ver como o aumento do conteúdo de Manganês e a diminuição do alumínio e silício influenciam na formação dos produtos de corrosão em comparação aos aços 20%, 22% e 26% manganês.

Figura 69 – Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 70 – Resultado do EDS feito aos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução 0,001M de NaCl



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 23 – Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 28% manganês em solução 0,001M de NaCl

| Espectro de Aquisição 28 Manganês: | | | | | | |
|------------------------------------|----|------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| El | AN | Series | Unn. (%p) | C Norm. (%p) | C Atom. (at.%p) | C Erro (%) |
| O | 8 | K - series | 30,95 | 30,90 | 59,07 | 5,7 |
| Al | 13 | K - series | 1,03 | 1,81 | 2,08 | 0,2 |
| Si | 14 | K - series | 2,04 | 1,93 | 1,99 | 0,2 |
| Mn | 25 | K - series | 20,15 | 20,31 | 9,53 | 0,7 |
| Fe | 26 | K - series | 47,73 | 45,05 | 27,33 | 1,6 |
| Total | | | 102,10 | 100,00 | 100,00 | |

Fonte: Elaborada pelo autor.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente estudo sobre a comparação da resistência a corrosão entre aços alto manganês e o aço 9% níquel, foi obtida a microestrutura e analisada a sua influência na dureza destes materiais. Também foi estudado o comportamento destes aços nos ensaios de potencial do circuito aberto, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica e, por último foi feita a análise dos produtos de corrosão. Assim foi possível concluir que:

- Os tratamentos térmicos feitos com base nos diagramas termodinâmicos realizados no software Thermo-Calc[®] deram como resultado a microestrutura desejada. No caso do aço 9% níquel foi obtida uma estrutura martensítica e, no caso dos aços alto manganês, uma matriz austenítica. Os diagramas foram muito importantes para prever as possíveis fases presentes nos aços alto manganês; no caso do aço 9% níquel se indicava uma microestrutura austenítica; isso não coincidiu com o encontrado devido ao aço apresentar uma transformação martensítica que não é possível ser mostrada pelo software;
- À medida que se aumenta o teor de manganês no aço, diminui-se a temperatura de transformação de austenita em ferrita, de acordo com os diagramas termodinâmicos;
- O aço 9% níquel teve maiores valores de dureza e microdureza que os aços alto manganês devido principalmente à influência da microestrutura martensítica. Entre os aços alto manganês os valores de dureza e microdureza aumentaram conforme aumentou o teor de carbono nestes aços;
- A análise comparativa dos resultados dos ensaios de corrosão dos aços estudados em soluções aquosas de 0,001M de H₂SO₄ e de 0,001M de NaCl mostrou que, ainda que apresentando corrosão por pites e dissolução do material, o aço 9% níquel possui uma resistência à corrosão melhor do que os aços alto manganês;
- Os aços alto manganês apresentaram um desempenho inferior ao do aço 9% níquel, pela maior quantidade de elementos na sua composição que têm afinidade de sair da matriz metálica e passar como íons na solução, além de formar óxidos e sulfetos não protetores na superfície da amostra, quando estão em soluções aquosas;

- Dentre os aços alto manganês, o que tem menor teor de manganês foi o que apresentou maior resistência a corrosão devido ao teor de silício e alumínio, que ajudam a formação de óxidos, mas é importante mencionar que o efeito da dissolução do manganês é superior à proteção que estes elementos trazem;
- As camadas formadas na superfície dos aços alto manganês não oferecem proteção, devido à presença de trincas e alta porosidade, o que permite que os íons dos eletrólitos utilizados cheguem até a superfície do metal, acelerando o processo de dissolução do aço;
- Foi observado entre os aços alto manganês que o aumento do teor de alumínio e silício, além da diminuição do teor de manganês, ajuda a melhorar a resistência à corrosão.

SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os mesmos ensaios realizados no presente estudo em temperatura mais próxima à de operação criogênica; com isso será possível ver se há alguma deferência com os valores encontrados entre os aços altos manganês e o aço 9% níquel;
- Realizar ensaios tais como tração, Charpy, entre outros, com os quais se possa estudar o comportamento mecânicos destes aços e comparar com o aço 9% níquel;
- Realizar o ensaio de perda de massa entre outros ensaios, a fim de obter a velocidade de corrosão, bem como comparar as propriedades entre os aços alto manganês e o aço 9% níquel;
- Realizar outros ensaios como XPS, Espectroscopia Ramman, entre outros, para conhecer quais compostos formam os elementos encontrados nas medidas de EDS aos produtos de corrosão.

O conteúdo relacionado a *ensaios de OCP e Polarização Linear Anódica* de 3 dos aços estudados em solução H_2SO_4 do presente trabalho foi apresentado no XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE, realizado em Natal (RN) no período de 17 a 21/04 de 2017.

REFERÊNCIAS

ABNT. **Materiais Metálicos- Ensaio de dureza Vickers** – Parte 1: Método de ensaio, NBRNM188-(05/1999). Rio de Janeiro, 2008.

APERADOR, W.; BAUTISTA, J. H.; BETANCURT, J. D. Evaluation of Erosion-corrosion Resistance in Fe-Mn-Al Austenitic Steels. **Materials Research**. São Carlos - Colômbia, v. 16, n. 2, 2013.

ASME VIII, Div. 1. **Rules for Construction of Pressure Vessels. Boiler and Pressure Vessel Code**. Nova York – EUA: NA International Code, 2010.

ASTM Standard E18. **Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials**. Pensilvânia – EUA: ASTM International, 2016.

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

ASTM Standard G1. **Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens**. Pensilvânia – EUA: ASTM International, 1999.

ASTM Standard G193. **Terminology and Acronyms Relating to Corrosion**. Pensilvânia – EUA: ASTM International, 2013.

ASTM Standard G5. **Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**. Pensilvânia – EUA: ASTM International, 2014.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: principles and applications**. 2. ed. Nova York: Wiley New York, 2001.

BLECK, W. *et al.* **Hot Workability of as-Cast High Manganese-High Carbon Steels**. Institute of Ferrous Metallurgy, RWTH Aachen University, Institute of Metal Forming. Aachen – Alemanha, 2007.

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

BOUAZIZ, O. *et al.* **High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships**, Current Opinion in Solid State and Materials Science. Cedex – França: Elsevier, 2011.

CALDERON, J. A. ROSSA, O. M. ESTEVES, O. B. Análisis de la Evolución del Potencial de Circuito Abierto del Cobalto en Medio Levemente Alcalino. **Revista Facultad de Ingeniería**, Universidad de Antioquia, Medellín – Colômbia, n.38, p. 20-30, set. 2006.

CALPHAD. **Iron-Manganese (Fe-Mn) Phase Diagram**. Disponível em: <http://www.calphad.com/iron-manganese.html>. Acesso em abr. 2017.

CHOI, J. K. *et al.* High Manganese Austenitic Steel for Cryogenic Applications. In: International Offshore and Polar Engineering Conference by the International Society of

Offshore and Polar Engineers (ISOPE), 22., 2012, Rhodes - Grecia, **Anais...Rhodes: ISOPE**, 2012. p. 17–22.

CERRA, Mauro. **Plan de Inspección y Mantenimiento de los Sistemas de Tubería de las Unidades de Proceso del Departamento de Parafinas y Fenol de la Gerencia Refinería Barrancabermeja**. 2012. Monografía – Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga - Colombia, 2012.

CORBIN, D.; WILLSON, E. New technology for real-time corrosion detection. In: Tri-service corrosion conference, Denver, CO - EUA, **Anais...**, 2007.

CORTÉS, A.; GUERRERO, M.; MARTINEZ, D. Evaluacion de la Resistencia a la Corrosion de Aleaciones para Oleoductos. **Revista Ingenierias de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León – UANL**, São Nicolas – México, vol. VIII, n. 26, 2005.

DE LAS CUEVAS, F. *et al.* Propiedades mecánicas a tracción y mecanismos de endurecimiento de un acero TWIP a altas velocidades de deformación: relación de Hall-Petch. **Revista de Metalurgia**, São Sebastião – Espanha, n.31, p. 50, out-dez. 2014.

DE SÁ, Jonas da Silva. **Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni**. 2015. Monografia – Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

DOS SANTOS, R. G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. São Paulo: Editora Unicamp, 2006.

GRÄSSEL, O. *et al.* Phase Transformations and Mechanical Properties of Fe-Mn-Si-Al TRIP-Steels. **Supplement au Journal de Physique III**, Düsseldorf – Alemanha, n. 5, p. 383, nov. 1997.

GRÄSSEL, O. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties – application. **International Journal of Plasticity**, Düsseldorf – Alemanha, n. 16, p. 1391-1409, nov. 2000.

HAMADA, Atef. **Manufacturing, Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of High-Mn Twip Steels**. 2006. Dissertação – Faculty of Technology of the University of Oulu, Oulu – Finlândia, 2006.

HAMADA, A. *et al.* Fatigue Behavior of Four High-Mn Twinning Induced Plasticity Effect Steels. **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, Ohio – EUA, vol. 41A, p. 1102, maio 2010.

HIGUERA, O. F.; TRISTANCHO, J. L.; FLOREZ, L. C. Fundamentos Teóricos de los Aceros Austeníticos Al Manganese. **Scientia et Technica**, Pereira – Colômbia, ano XIII, n. 34, maio 2007.

INFOSOLDA. In: Ensaio Mecânico: Dureza. **Livros SENAI**. 1997. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/biblioteca-digital/livros-senai/ensaios-nao-destrutivos-e-mecanicos/212-ensaio-mecanico-dureza.html>. Acessado em out. 2016.

KANNAN, B.; RAMAN, R. K.; KHODDAM, S. Comparative Studies on the Corrosion Properties of a Fe–Mn–Al–Si Steel and an Interstitial-Free Steel. **Corrosion Science**, Melbourne – Austrália, n.50, p. 2879–2884, 2008.

KELLY, R. G. *et al.* **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. Nova York: CRC Press, 2002.

KIM, K. J.; SCHWARTZ, L. H. On the Effects of Intercritical Tempering on the Impact Energy of Fe-9Ni-0.1C. **Materials Science and Engineering Department and Materials Research Center**, Illinois - EUA, n. 33, p. 5-10, 1978.

KINNEY, C. C. *et al.* The microstructure of lath martensite in quenched 9Ni steel. **Department of Materials Science and Engineering**, Califórnia - EUA, n. 69, p. 372–385, 2014.

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 776-783, 2011.

LASEK, S.; MAZANCOVÁ, E. Influence of Thermal Treatment on Structure and Corrosion Properties of High Manganese Triplex Steels. **Metalurgija**, Ostrava – República Tcheca, n. 52, p. 441-444, 2012.

LIU, Y. *et al.* Electrochemical polarization study on crude oil pipeline corrosion by the produced water with high salinity. **Engineering Failure Analysis**, Chengdu – China, n. 60, p. 07–315, 2015.

MARTINEZ, Daniel. **Influencia de las variables Hidrodinamicas Presion, Temperatura y Velocidad del Fluido en el Proceso de Corrosion del Acero al Carbono AISI 1020 en Presencia de CO₂-Agua-NaCl**. 2008. Monografia – Escuela de Ingenieria Quimica de la Universidad Industrial de Santander – UIS, Bucaramanga – Colombia, 2008.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará – UFC. Disponível em: http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf. Acesso em out. 2016.

OLIVEIRA, A.; CLAIN, A. Estudo Comparativo da Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado com a Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Centelha para Análise Quantitativa de Aço. **Revista Teccen**, Maricá – Brasil, v. 3, n. 1, 2010.

OPIELA, M.; GRAJCAR, A.; KRUKIEWICZ, W. Corrosion behaviour of Fe-Mn-Si-Al austenitic steel in chloride solution. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, Gliwice – Polônia, n. 33/2, p. 159-165, 2009.

PENSE, A.W.; STOUT, R.D., Fracture Toughness and Related Characteristics of the Cryogenic Nickel Steels. **WRC Bulletin**, Ohio – EUA, n. 165, p. 1, 1974.

PINEDA, R M.; CABRERA, J M. **Conformabilidad En Caliente De Aceros Twip**. 2009. Monografia – Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Barcelona – Espanha, 2009.

PRINCETON. In: Basics of eletrochemical impedance spectroscopy: application note. In: AC-12008. Disponível em http://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/app_note_ac-1.pdf. Acesso em abr. 2016.

PORTER, D.; EASTERLING, K.; SHERIF, M. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. Flórida -EUA: CRC Press, 2009.

REIS, Francisco. **Avaliação das Propriedades Mecânicas e de Resistência a Corrosão em Ligas Modelo de Aço Inoxidável 25Cr 6Mo 5Ni com e sem Adição se Boro**. 2015. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

REY, Alberto. **Estudio de la Corrosion Electroquimica en los Bronces de Alumínio com Niquel (NAB)**. 2014. Dissertação – Programa de Master em Nuevos Materiales de la Universidad del Pais Vasco, Santander – Espanha, 2014.

REZA, G. *et al.* Study Corrosion of High-Mn Steels with Mo in 3.5% NaCl Solution. In: International Conference on Advanced Materials Engineering IPCSIT, 2011, Singapura, **Anais...** Singapura: IACSIT Press, 2011, v.15.

RODRIGUEZ, Francisco. **Tecnicas Electroquimicas de Corriente Directa para la Medicion de la Velocidad de Corrosión**. 2010. Monografia – Departamento de Ingenieria Metalurgica de la Universidad Nacional Autonoma de México – UNAM, Cidade do México - México, 2010.

ROHDE, Regis Almir. Metalografia: Preparação de Amostras, uma Abordagem Pratica, Versão-3.0. **LEMM Laboratório de Ensaios Mecânicos e Materiais da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões**. Disponível em: <http://www.urisan.tche.br/~lemm/metalografia.pdf>. Acesso em out. 2016.

SEO, H. S. *et al.* Electrochemical Corrosion Property of High Mn Steel in Sweet Environment. In: Proceedings of the International Ocean and Polar Engineering Conference, 24., 2014, Busan – Coreia, **Anais...** Busan: IOPEC, 2014, p. 15-20.

SCHUMANN, V. H. Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen. **Neue Hütte**, Schmalkalden – Alemanha, v. 17, p. 605-609, 1972.

TAKENO, N. Atlas of Eh-pH Diagrams, Intercomparison of Thermodynamic Databases. **Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments**, Japão, n. 419, 2005.

THERMO-CALC. **Thermo-Calc Software**. Disponível em: <http://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>. Acesso em out. 2016.

TOUSSANT, P.; PILLOT, S.; CHAUVY, C. **Challenges, properties, and features of 9% nickel steel plates for lng storage and transport: towards ultra-large designs.** Disponível em:

http://www.ivt.ntnu.no/ept/fag/tep4215/innhold/LNG%20Conferences/2007/fscommand/PO_20_Toussaint_s.pdf. Acesso em set. 2016.

UMANTSEV, A. Thermal effects of phase transformations: a review. **Natural Sciences Faculty Working Papers**, Carolina do Norte – EUA, n.11, p. 201-244, 2012.

ZHANG, Y. S. *et al.* Effects of the Anodic Passivation on the Constitution, Stability and Resistance to Corrosion of Passive Film formed on an Fe-24Mn-4Al-5Cr Alloy. **Applied Surface Science**, Dalian – China, n. 222, p. 89–101, 2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YUAN, X. *et al.* Influence of Annealing Temperature on Mechanical Properties and Microstructures of a High Manganese Austenitic Steel. **Journal of Materials Processing Technology**, Shenyang – China, n. 217, p. 278–285, 2015.

ZHANG, Y S.; ZHU, X M. Electrochemical Polarization and Passive Film Analysis of Austenitic Fe-Mn-Al Steels in Aqueous Solutions. **Corrosion Science**, Dalian – China, n. 41, p. 1817-1833, 1999.

ZHANG, Y. S. *et al.* Effects of the Anodic Passivation on the Constitution, Stability and Resistance to Corrosion of Passive Film formed on an Fe-24Mn-4Al-5Cr Alloy. **Applied Surface Science**, Dalian – China, n. 222, p. 89–101, 2004.

ZHAO, X. *et al.* Effect of the Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Steel Containing Ni of 9%. **Journal of Iron and Steel Research**, International, n.18, p. 47-51, 2011.