



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

**JOSHUA ALYSON FREITAS RIBEIRO**

**ESTUDO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS MARAGING 300 E 350 COM**  
**E SEM RECOBRIMENTO DE ÓXIDO TIPO ESPINÉLIO EM MEIO DE ÁCIDO**  
**FLUORÍDRICO**

**FORTALEZA**

**2021**

JOSHUA ALYSON FREITAS RIBEIRO

ESTUDO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS MARAGING 300 E 350 COM E  
SEM RECOBRIMENTO DE ÓXIDO TIPO ESPINÉLIO EM MEIO DE ÁCIDO  
FLUORÍDRICO

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 Ciências dos Materiais.

Área de concentração: Processos de Degradação e Transformação dos Materiais.

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

Coorientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2021

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)

---

R369e Ribeiro, Joshua Alyson Freitas.  
Estudo de Resistência à Corrosão de Aços Maraging 300 e 350 Com e Sem Recobrimento de Óxido Espinelio em Meio de Ácido Fluorídrico / Joshua Alyson Freitas Ribeiro. – 2021.  
62 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, , Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.  
Coorientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Maraging. 2. Espinelio. 3. Corrosão. 4. Óxido. I. Título.

CDD

---

JOSHUA ALYSON FREITAS RIBEIRO

ESTUDO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS MARAGING 300 E 350 COM E  
SEM RECOBRIMENTO DE ÓXIDO TIPO ESPINÉLIO EM MEIO DE ÁCIDO  
FLUORÍDRICO

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 Ciências dos Materiais.

Área de concentração: Processos de Degradação e Transformação dos Materiais.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

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<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Andréia de Souza Martins Cardoso  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

---

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todas as oportunidades e apoio que me proporcionaram.

À minha esposa, Mirella Maia, por ser um exemplo de dedicação e esforço e me inspirar e me ajudar a sempre alcançar os meus objetivos.

Aos Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva e Prof. Dr. Walney da Silva Araújo, pela orientação e paciência.

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade.

Aos amigos e colegas de mestrado Davi Marques e Carlos Queiroz, que acompanharam e ajudaram inúmeras vezes ao longo do mestrado.

Aos amigos Mauro Florez e Úrsula Cid, por sempre se mostrar disponível para ajudar quando necessário.

Aos integrantes do LPC e do LACAM da UFC, por sempre demonstrarem apoio e interesse e disponibilidade para ajudar na pesquisa.

À Central Analítica pela realização das análises de microscopia eletrônica.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de auxílio durante o desenvolvimento da pesquisa.

## RESUMO

Os aços maraging são materiais extremamente versáteis e amplamente utilizados devido à sua característica de elevada resistência mecânica. Estes aços possuem microestrutura martensítica e podem ser submetidos a tratamento térmico de envelhecimento para melhorar as suas propriedades mecânicas através da precipitação de compostos intermetálicos. Uma aplicação importante desse material é na fabricação de rotores das centrífugas utilizadas no enriquecimento isotópico de urânio, aplicação que pode expor o metal à erosão e a atmosfera rica em Fluor. É sabido que algumas atmosferas especiais induzem a formação de óxidos superficiais com microestrutura do tipo espinélio (estrutura de simetria cúbica ou tetragonal de corpo centrado com átomos intersticiais ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos), que melhoram a resistência à corrosão. Novos projetos estão sendo desenvolvidos para entender melhor este tipo de mecanismo de proteção contra corrosão nos aços maraging. A pesquisa teve como objetivo estudar os efeitos de tais óxidos no comportamento eletroquímico dos aços maraging 300 e 350 em comparação com o material sem recobrimento, com a ajuda de técnicas como o Potencial de Circuito Aberto (OCP), a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e a Polarização Linear. Além disso, a superfície do recobrimento foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura para análise da degradação causada durante o ensaio de Polarização Linear. Constatou-se que a presença dos óxidos espinélios de Fe, Ni e Co melhora significativamente a resistência à corrosão do material em solução contendo ácido fluorídrico. As quantidades de espinélio induzida nas superfícies dos materiais na presença de atmosferas de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e ar sintético foram diretamente proporcionais à resistência à corrosão conferida ao material.

Palavras-chave: Maraging, Espinélio, Corrosão, Óxido, impedância.

## **ABSTRACT**

Maraging steels are extremely versatile and widely used materials due to their high mechanical strength characteristics. These steels have a martensitic microstructure and can be subjected to aging heat treatment to improve their mechanical properties through the precipitation of ultrafine intermetallic compounds. An important application of this material is in the manufacture of rotors for ultracentrifuges used in the isotopic enrichment of uranium, an application that can expose the metal to erosion and a Fluor-rich atmosphere. It is known that some special atmospheres induce the formation of surface oxides with spinel-type microstructure (cubic or tetragonal symmetry structure with a centered body with interstitial atoms occupying the tetrahedral and octahedral sites), which improve corrosion resistance. New projects are being developed to better understand this type of corrosion protection mechanism in maraging steels. The research aimed to study the effects of such oxides on the electrochemical behavior of maraging 300 and 350 steels in comparison with the uncoated material, with the help of techniques such as Open Circuit Potential (OCP), Electrochemical Impedance Spectroscopy and Linear Polarization. In addition, the coating surface was observed by Scanning Electron Microscopy to analyze the degradation caused during the Linear Polarization test. It was found that the presence of spinel oxides of Fe, Ni and Co significantly improves the corrosion resistance of the material in a solution containing hydrofluoric acid. The amount of spinel present in the coatings was directly proportional to the corrosion resistance of the material.

**Key Words:** Maraging, Spinel, Corrosion, Oxide, EIS.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de uma centrífuga de alta rotação .....	20
Figura 2 – Resultados do ensaio de névoa salina nas amostras sem recobrimento (B), fosfatada (P), fluxo menor (LL) e fluxo maior (HL).....	21
Figura 3 – Curva de polarização anódica, pH 7 para amostra sem recobrimento (B), fosfatada (P), fluxo menor (LL) e fluxo maior (HL).....	22
Figura 4 – Curvas de polarização, pH 9 para metal sem recobrimento (B), fosfatado (P), fluxo menor (LL) e fluxo maior (HL).....	22
Figura 5 – Representação esquemática do processo de oxidação em atmosfera controlada. ....	23
Figura 6 – Difratoograma de Raios-X das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de CO <sub>2</sub> / vapor de H <sub>2</sub> O.....	24
Figura 7 – Difratoograma de Raios-X do óxido formado após tratamento térmico em atmosfera controlada de N <sub>2</sub> / vapor de H <sub>2</sub> O a 500 °C. ....	24
Figura 8 - Difratoograma de Raios-X das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de N <sub>2</sub> / vapor de H <sub>2</sub> O. ....	25
Figura 9 – <b>a)</b> Difratoograma de Raios-X das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de Ar sintético/ vapor de H <sub>2</sub> O. <b>b)</b> Difratoograma de Raios-X das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de O <sub>2</sub> / vapor de H <sub>2</sub> O.....	26
Figura 10 – Organização espacial do espinélio. ....	27
Figura 11 – a) Curvas de polarização para amostras solubilizadas. b) Curvas de polarização para amostras envelhecidas .....	28
Figura 12 – a) Curvas de polarização para o maraging 250 envelhecido b) Gráficos de Nyquist para o aço maraging 250 envelhecido. ....	29
Figura 13 – Curvas de polarização dos aços maraging 300 e 350 nas condições solubilizadas e envelhecidas.....	31



Figura 14 – curvas de impedância eletroquímica (Nyquist) dos aços maraging 300 e 350 nas condições solubilizadas e envelhecidas.....	31
Figura 15 – Curva de polarização e aplicação do método de extrapolação de Tafel. ....	33
Figura 16 – Representação de Nyquist de um processo corrosivo.....	33
Figura 17 – Fluxograma das atividades realizadas no presente trabalho. ....	34
Figura 2 – Diagrama de fases do aço maraging 300.....	35
Figura 19 - Diagrama de fases do aço maraging 350. ....	35
Figura 20 – Exemplo de amostra preparada para o ensaio eletroquímico.....	36
Figura 21 – Representação da célula eletrolítica utilizada. ....	37
Figura 22 – Curvas de OCP dos aços maraging: <b>a)</b> 350 envelhecido e solubilizado; <b>b)</b> 300 envelhecido e solubilizado.....	40
Figura 23 – Gráficos de Nyquist dos aços maraging: <b>a)</b> 350 envelhecido e solubilizado; <b>b)</b> 300 envelhecido e solubilizado.....	41
Figura 24 - Curvas de polarização dos aços maraging: <b>a)</b> 350 envelhecido e solubilizado; <b>b)</b> 300 envelhecido e solubilizado.....	42
Figura 25 - Curvas de OCP do aço maraging 350 com recobrimentos de óxidos.....	44
Figura 26 - Gráficos de Nyquist do aço maraging 350 com recobrimentos de óxidos. ....	45
Figura 27 - Curvas de polarização do aço maraging 350 com recobrimentos de óxidos. ....	46
Figura 28 - Curvas de OCP do aço maraging 300 com recobrimentos de óxidos.....	47
Figura 29 - Gráficos de Nyquist do aço maraging 300 com recobrimentos de óxidos. ....	48
Figura 30 - Curvas de polarização do aço maraging 300 com recobrimentos de óxidos. ....	48
Figura 3 – Line Scan EDS dos produtos de corrosão da amostra “OXI O <sub>2</sub> M350”.....	52
Figura 4 - Line Scan EDS dos produtos de corrosão da amostra “OXI O <sub>2</sub> M300”.....	53

Figura 5 – Micrografias 500x das amostras a) OXI N<sub>2</sub> M350; b) OXI CO<sub>2</sub> M350; c) OXI O<sub>2</sub> M350 e d) OXI AIR M350. .... 54

Figura 6 - Micrografias 500x das amostras a) OXI N<sub>2</sub> M300; b) OXI CO<sub>2</sub> M300; c) OXI O<sub>2</sub> M300 e d) OXI AIR M300. .... 55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes dos aços 18%Ni e suas composições .....	18
Tabela 2 – Propriedades Mecânicas dos aços 18%Ni .....	18
Tabela 3 – Quantificação dos componentes dos óxidos formados nas atmosferas de ar atm./ vapor de água e O <sub>2</sub> / vapor de água. ....	26
Tabela 6 - Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço maraging 350 com recobrimento de óxidos.....	47
Tabela 8 – Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço maraging 300 com recobrimento de óxidos.....	49
Tabela 9 – Comparativo das condições estudadas: maraging 350 e 300 sem óxido e com óxido.....	51

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>UFC</b>	Universidade Federal do Ceará
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<b>EDS</b>	Espectroscopia por Energia Dispersiva
<b>HRC</b>	Dureza Rockwell
<b>LACAM</b>	Laboratório de Caracterização de Materiais
<b>LPC</b>	Laboratório de Pesquisa em Corrosão

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Ni</b>	Elemento Níquel
<b>Co</b>	Elemento Cobalto
<b>Mo</b>	Elemento Molibdênio
<b>Ti</b>	Elemento Titânio
<b>N<sub>2</sub></b>	Gás Nitrogênio
<b>CO<sub>2</sub></b>	Gás Carbônico
<b>O<sub>2</sub></b>	Elemento Oxigênio
<b>Nb</b>	Elemento Nióbio
<b>Fe</b>	Elemento Ferro
<b>E<sub>e</sub></b>	Potencial de Corrosão
<b>η</b>	Taxa de Corrosão
<b>i<sub>corr</sub></b>	Corrente de Corrosão
<b>HCl</b>	Ácido Clorídrico
<b>NaCl</b>	Cloreto de Sódio
<b>Cl<sup>-</sup></b>	Íon Cloreto
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Ácido Sulfídrico
<b>U238</b>	Isótopo de Urânio de Massa Atômica 238 u
<b>U235</b>	Isótopo de Urânio de Massa Atômica 235 u
<b>HF</b>	Ácido Fluorídrico
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido Hematita
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Óxido Magnetita
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>MoO<sub>3</sub></b>	Trióxido de Molibdênio
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titânio
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Óxido Espinélio de Níquel-Ferro
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Óxido Espinélio de Cobalto-Ferro
<b>M50 ENV</b>	Amostra de maraging 350 na condição envelhecida
<b>M350 SOL</b>	Amostra de maraging 350 na condição solubilizada

<b>M300 ENV</b>	Amostra de maraging 300 na condição envelhecida
<b>M300 SOL</b>	Amostra de maraging 300 na condição solubilizada
<b>OXI N<sub>2</sub> M350</b>	Amostra de maraging 350 submetida a atmosfera de N <sub>2</sub> /vapor de H <sub>2</sub> O
<b>OXI CO<sub>2</sub> M350</b>	Amostra de maraging 350 submetida a atmosfera de CO <sub>2</sub> /vapor de H <sub>2</sub> O
<b>OXI O<sub>2</sub> M350</b>	Amostra de maraging 350 submetida a atmosfera de O <sub>2</sub> /vapor de H <sub>2</sub> O
<b>OXI AIR M350</b>	Amostra de maraging 350 submetida a atmosfera de ar/vapor de H <sub>2</sub> O
<b>OXI N<sub>2</sub> M300</b>	Amostra de maraging 300 submetida a atmosfera de N <sub>2</sub> /vapor de H <sub>2</sub> O
<b>OXI CO<sub>2</sub> M300</b>	Amostra de maraging 300 submetida a atmosfera de CO <sub>2</sub> /vapor de H <sub>2</sub> O
<b>OXI O<sub>2</sub> M300</b>	Amostra de maraging 300 submetida a atmosfera de O <sub>2</sub> /vapor de H <sub>2</sub> O
<b>OXI AIR M300</b>	Amostra de maraging 300 submetida a atmosfera de ar/vapor de H <sub>2</sub> O

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos Específicos .....	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
3.1. Os Aços Maraging .....	17
3.1.1. Aplicação em rotores de alta velocidade .....	19
3.2. Produção de filmes de óxidos nos aços maraging .....	20
3.3. Espinélio .....	27
3.4. Comportamento eletroquímico dos aços maraging .....	28
3.5. Ensaio Eletroquímico.....	31
3.2.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	31
3.2.2. Polarização Linear .....	32
3.2.3. Espectroscopia por Impedância Eletroquímica. ....	33
<b>4. MATERIAIS E METODOLOGIA.....</b>	<b>34</b>
4.1. Material.....	34
4.2. Tratamentos Térmicos nas amostras sem óxido .....	35
4.3. Preparação das amostras para os ensaios eletroquímicos .....	36
4.4. Análises Eletroquímicas .....	36
4.5. Observação da degradação do material .....	38
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
5.1. Influência do tratamento térmico de envelhecimento nos aços maraging 300 e 350.....	39
5.2. Comportamento eletroquímico dos recobrimentos de óxidos. ....	43
5.2.1. Maraging 350.....	44
5.2.2. Maraging 300.....	47
5.3. Influência do tratamento térmico em atmosferas controladas. ....	49

5.4. Observação dos produtos de corrosão. ....	51
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>7. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....</b>	<b>57</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A Universidade Federal do Ceará (UFC), por meio do Laboratório de Caracterização de Materiais tem pesquisado as propriedades dos aços maraging por meio de diversas dissertações e teses que investigam propriedades mecânicas, microestruturais e eletroquímicas desse material. Tais aços possuem, em sua composição, elementos de liga como Ni, Co, Mo e Ti e um teor muito baixo de carbono. A microestrutura é martensítica e quando associada com o tratamento térmico de envelhecimentos, se proporciona a precipitação de compostos intermetálicos, que podem elevar o limite de escoamento até 2 GPa [1].

A elevada resistência mecânica obtida por meio de diversos tipos de tratamentos de envelhecimento confere a esse tipo de material uma alta gama de aplicações. Recentemente, os aços maraging voltaram a ser produzidos no Brasil e uma das principais aplicações é na indústria nuclear, em componentes de ultra centrífugas empregadas no enriquecimento isotópico de urânio[2-5].

A literatura, por meio de alguns estudos, mostra que utilizando atmosferas controladas em condições especiais de temperatura e tempo de exposição, é possível a obtenção de óxidos superficiais com a característica microestrutural de espinélio. A influência de tais óxidos no comportamento eletroquímico dos aços maraging não costuma ser detalhada nas pesquisas que indicam a formação dos mesmos. Acredita-se que o motivo de tais omissões é o sigilo militar e industrial que envolve a aplicação do material[6-12]. Nos últimos anos, a literatura apresentou alguns métodos de obtenção e caracterização desses óxidos [10-12]. Além disso, também foi analisado o comportamento eletroquímico dos aços maraging 300 e 350 em solução contendo ácido fluorídrico, condição inerente a aplicação do material em ultra centrífugas de urânio [7].

A pesquisa buscou esclarecer, de maneira inédita, maiores informações a respeito do comportamento eletroquímico dos revestimentos formados nos aços maraging 300 e 350 formados após tratamentos térmicos de envelhecimento em atmosferas controladas, utilizando os óxidos produzidos pelo método de Florez (no prelo) [12]. Para tal, serão realizados ensaios de Potencial de Circuito Aberto, Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Além disso, serão realizados ensaios de caracterização do tipo microscopia/espectroscopia MEV/EDS para avaliação dos produtos de corrosão formados no processo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Analisar o comportamento eletroquímico em solução de ácido fluorídrico 0,01M dos aços maraging 300 e 350 tratados termicamente nas condições envelhecidos e solubilizados e de óxidos produzidos nos aços maraging 300 e 350 expostos a atmosferas especiais de corrosão em alta temperatura.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Avaliar a resistência à corrosão entre as amostras revestidas com os óxidos produzidos nos aços maraging 300 e maraging 350 por meio das técnicas de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização linear.
- Comparar o comportamento eletroquímico dos aços com e sem oxido e avaliar a influência destes recobrimentos na sua resistência à corrosão.
- Observar a superfície das amostras após o ensaio de polarização linear utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura para verificar a deterioração imposta pela solução eletrólito.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Os Aços Maraging

Caracterizados como ligas de ultra-alta resistência mecânica, os aços maraging são compostos por uma matriz martensítica de ferro-níquel, com baixos teores de carbono e com elementos substitucionais que auxiliam no endurecimento do material [1]. São conhecidos dessa forma devido à sua matriz martensítica, daí o “mar” e a precipitação por envelhecimento, do inglês “aging” [13].

Foram desenvolvidos pela *International Nickel Company* (Inco), no final dos anos 50. As pesquisas iniciais resultaram nas primeiras graduações dos maraging, que ficaram conhecidos como aços 25% Ni e 20% Ni. Entretanto, além do níquel, as ligas possuíam 0,3% Al, 1,4% Ti e 0,4% Nb. Ambas as ligas possuíam bons resultados de resistência e tenacidade na faixa de dureza de 53 a 56 HRC, após tratamento térmico de endurecimento nas temperaturas de 425°C a 510°C. Porém, as ligas foram descartadas, pois apresentaram baixa tenacidade em altos níveis de dureza [1]. Alguns anos depois, Decker et al. [14] estudaram os efeitos do cobalto e do molibdênio no endurecimento da martensita Fe-Ni. O efeito simultâneo apresentado pela combinação dos dois elementos acontece devido a presença de cobalto diminuir a solubilidade de molibdênio na matriz martensítica, favorecendo o endurecimento por precipitação durante o envelhecimento. Além disso, percebeu-se uma melhora no endurecimento após a adição de titânio [15,16].

Ainda na década de 60, Floreen [17] estudou o efeito do tratamento térmico de envelhecimento em Ligas Ternárias que continham ferro, níquel e um outro elemento. Os elementos utilizados na pesquisa foram: alumínio, berílio, nióbio, manganês, molibdênio, silício, tântalo, titânio e tungstênio. Após pesquisar o comportamento das ligas Fe-Ni com cada um dos elementos citados (sempre mantendo a proporção em porcentagem atômica), chegou-se à conclusão que o titânio tinha maior efeito no endurecimento. Após os estudos mencionados, Floreen [18] e Speich [19] analisaram os efeitos do mesmo tipo de tratamento térmico em ligas quaternárias que possuíam Fe, 18% de Ni e 8% de Co e mais um outro elemento, que poderia ser: alumínio, berílio, manganês, molibdênio, nióbio, silício ou titânio. Com exceção do molibdênio, todos os elementos causaram endurecimento por solução sólida, porém, o molibdênio teve um aumento significativo na dureza e maior tenacidade [17,18].

Após anos de pesquisas, surgiram os aços maraging comerciais, que tinham como base o sistema quaternário Fe-18Ni-Co-Mo. As principais características dessas ligas são: resistência e tenacidade mais consistentes após o endurecimento e a facilidade no tratamento térmico. Essas ligas são apresentadas nas classes 200, 250, 300 e 350, sendo esses números referência aos diferentes limites de resistência das ligas (em Ksi), obtidos pelos diferentes teores dos elementos de liga[19].

As Tabelas 1 e 2 seguir mostram algumas propriedades dos aços maraging Fe-18Ni-Co-Mo, nas classes 200, 250, 300 e 350.

Tabela 1 – Classes dos aços 18%Ni e suas composições

Elemento	18 Ni 200	18 Ni 250	18 Ni 300	18 Ni 350
Ni	17,0 - 19,0	17,0 - 19,0	17,0 - 19,0	17,5 - 18,5
Co	8,0 - 9,0	7,5 - 8,5	8,5 - 9,5	12,0 - 12,5
Mo	3,0 - 3,5	4,6 - 5,2	4,6 - 5,2	3,8 - 4,6
Ti	0,15 - 0,25	0,3 - 0,5	0,5 - 0,8	1,4 - 1,7
Al	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,10 - 0,15
C max	0,03	0,03	0,03	0,03

Adaptado de: [20]

Tabela 2 – Propriedades Mecânicas dos aços 18%Ni

Propriedade	Condição	18 Ni 200	18 Ni 250	18 Ni 300	18 Ni 350
Tensão de Escoamento (MPa)	Solubilizada	800	800	790	830
	Solubilizada e Envelhecida	1310 - 1550	1650 - 1830	1790 - 2070	2390
Limite de Resistência (Mpa)	Solubilizada	1000	1010	1010	1150
	Solubilizada e Envelhecida	1340 - 1590	1690 - 1860	1830 - 2100	2460
Alongamento (%)	Solubilizada	17,0	19,0	17,0	18,0
	Solubilizada e Envelhecida	6,0 - 12,0	6,0 - 10,0	5,0 - 10,0	8,0
Redução em Área (%)	Solubilizada	79,0	72,0	76,0	70,0
	Solubilizada e Envelhecida	35,0 - 67,0	35,0 - 60,0	30,0 - 50,0	36,0

Adaptado de: [20]

### 3.1.1. Aplicação em rotores de alta velocidade

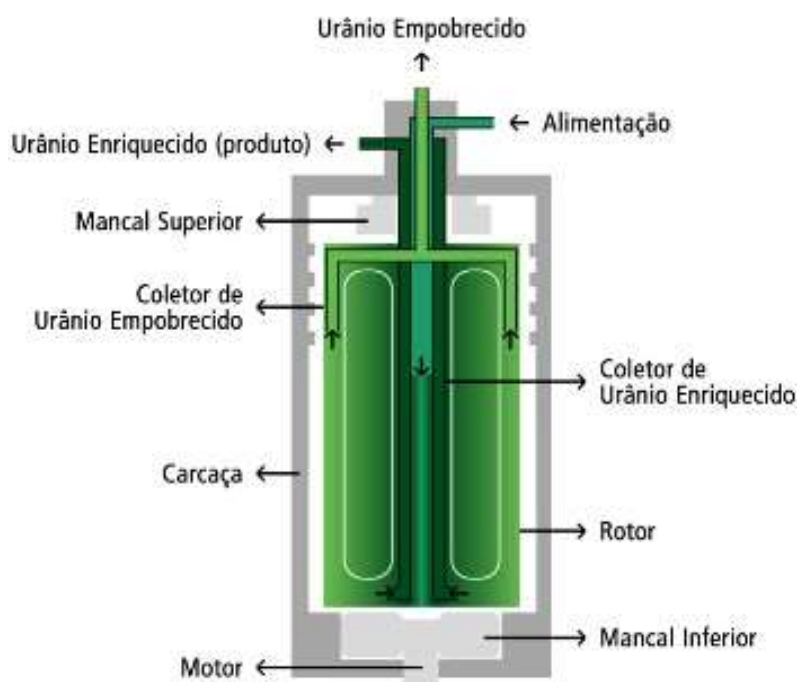
O aço maraging é aplicado em diversas áreas, tais como aeronáutica, aeroespacial, militar e nuclear, isso devido às suas propriedades mecânicas, magnéticas e soldabilidade. Na indústria nuclear, o aço maraging é utilizado em alguns componentes de centrífugas para enriquecimento isotópico de urânio. Hibbs *et al* [2] afirma que a Marinha Brasileira desenvolveu quatro projetos de centrífugas usando rotores fabricados de aço maraging ou fibra de carbono[3].

Em busca de independência energética, a partir dos anos de 1980, foram construídas as usinas nucleares localizadas em Angra dos Reis, que utilizam o urânio enriquecido para produção de energia elétrica. O Brasil adequou as técnicas para o enriquecimento de urânio utilizando centrífugas que trabalham em uma frequência de rotação de até 150.000 rotações por minuto e possui um diferencial: os equipamentos giram pela atuação de um campo magnético, evitando, assim, desgaste mecânico dos componentes [4].

O enriquecimento de urânio é um passo primordial para a produção de energia elétrica em usinas nucleares. O Urânio é encontrado na natureza por meio de três isótopos: U238 (99%), U235 (0,7%) e U234 (bal.). Após purificado, o minério é submetido ao processo de formação de hexafluoreto de urânio, que precisa ser tratado para o aumento do teor de U235 (isótopo utilizado para produção de energia). O processo de enriquecimento mais utilizado é o de centrifugação em altas rotações para separar os diferentes isótopos pela diferença de peso atômico. A concentração ideal de U235 é de aproximadamente 3% [5].

Durante o processo de centrifugação, existe a possibilidade de entrada de umidade, podendo ter a reação entre água e hexafluoreto de urânio, esta interação entre as moléculas pode culminar na formação de pequenas quantidades de ácido fluorídrico (HF). Por este motivo, alguns trabalhos buscam fornecer ao aço maraging uma proteção externa composta por óxidos superficiais. A obtenção desses compostos se dá por meio da exposição da peça em atmosferas controladas durante o tratamento térmico de envelhecimento [7]. Acredita-se que existam muitos estudos nessa área, porém, poucas são as publicações a respeito, devido ao sigilo que essa aplicação dos aços maraging demanda. A Figura 1 mostra uma representação esquemática de uma centrífuga de alta rotação.

Figura 1 – Representação do equipamento utilizado no enriquecimento isotópico de urânio.



Fonte: [7]

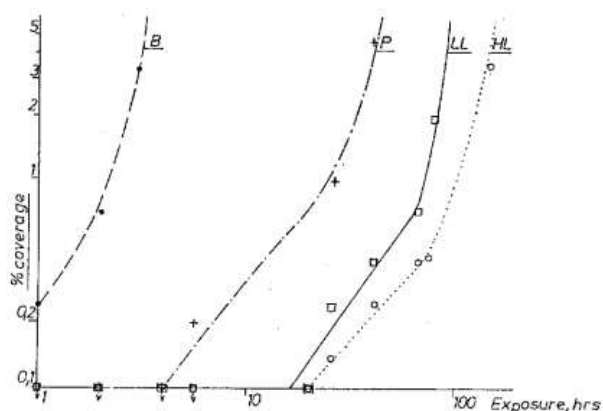
### 3.2. Produção de filmes de óxidos nos aços maraging

Klein *et al* [6] analisaram o processo de formação e crescimento dos óxidos superficiais nos aços Fe-18Ni-8.5Co e Fe-29Ni-17Co após o tratamento térmico de envelhecimento em atmosferas controladas contendo ar e vapor superaquecido de água. O tratamento foi feito a 485°C por 3 horas e em ambos os tipos de amostra, foram obtidos filmes de óxido de 2 a 3 µm de espessura e composto por duas camadas. Os resultados mostram que a camada interna do filme possuía maior concentração de níquel e cobalto e na camada externa, foi encontrado maior concentração de oxigênio e ferro. Os ensaios de difração de raios X indicaram que a camada externa era composta principalmente por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foi concluído que o crescimento da camada de óxido ocorre por meio da migração catiônica do ferro.

Os poucos estudos publicados que fazem menção à resistência à influência de óxidos superficiais formados no aço maraging nas propriedades eletroquímicas, após tratamento térmico em atmosferas controladas foram feitos na década de 1990 por Rezek *et al* [8]. O tratamento térmico foi realizado por 3 horas em amostras de aço maraging 250 em atmosfera

de vapor superaquecido. O material passou por quatro condições diferentes de exposição: “HL” (fluxo maior de vapor), “LL” (fluxo menor de vapor), “B” (sem formação de óxido) e “P” tratado superficialmente com fosfato de manganês. Nas amostras submetidas à condição “HL”, se formaram duas camadas, sendo a interna composta por hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a externa de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Já nas amostras que passaram pelo processo “LL”, foram formadas três camadas: a mais interna era composta por hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); a intermediária composta por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), representou a maior parte da espessura e a última camada composta por hematita com baixa espessura e aspecto poroso. Além disso, foram realizados ensaios de névoa salina nas amostras, como mostra a Figura 2.

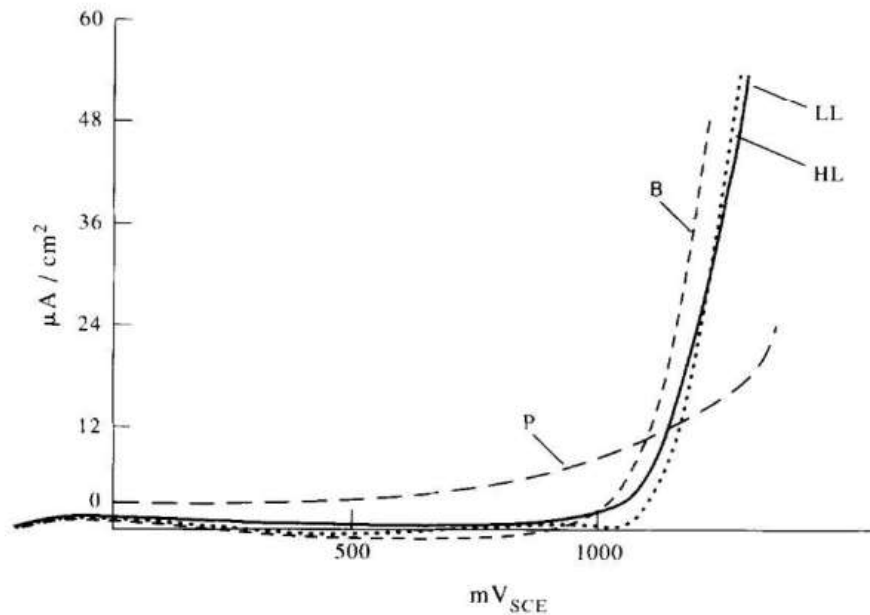
Figura 2 – Resultados do ensaio de névoa salina nas amostras sem recobrimento (B), fosfatada (P), fluxo menor (LL) e fluxo maior (HL)



Fonte: [8]

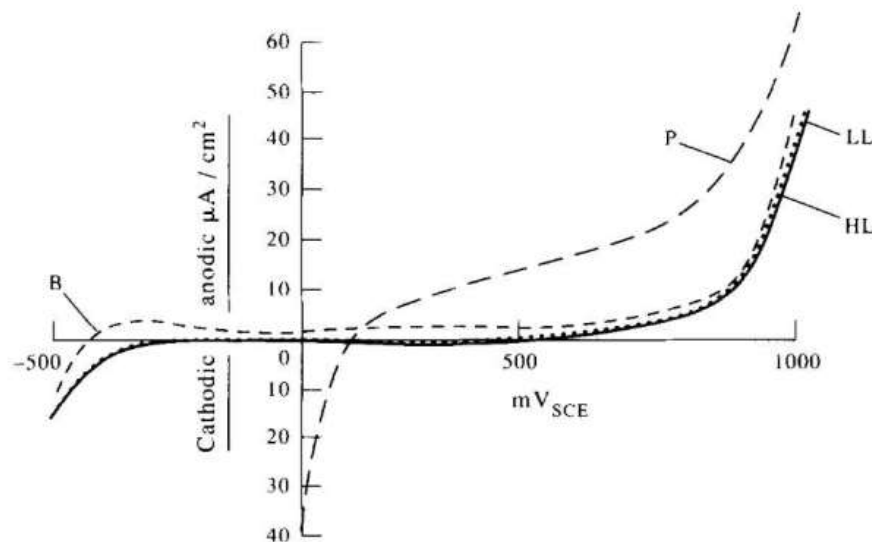
Rezek *et al* [9] também realizaram alguns ensaios eletroquímicos nas amostras que foram citadas anteriormente. Foram realizados ensaios de polarização em soluções de NaCl nas concentrações de 0,01%, 0,1%, 1% e 3%. Os resultados obtidos mostram que a formação do óxido superficial melhorou a resistência à corrosão. As Figuras 3 e 4 mostram alguns desses resultados.

Figura 3 – Curva de polarização anódica, pH 7 para amostra sem recobrimento (B), fosfatada (P), fluxo menor (LL) e fluxo maior (HL).



Fonte: [9]

Figura 4 – Curvas de polarização, pH 9 para metal sem recobrimento (B), fosfatado (P), fluxo menor (LL) e fluxo maior (HL).



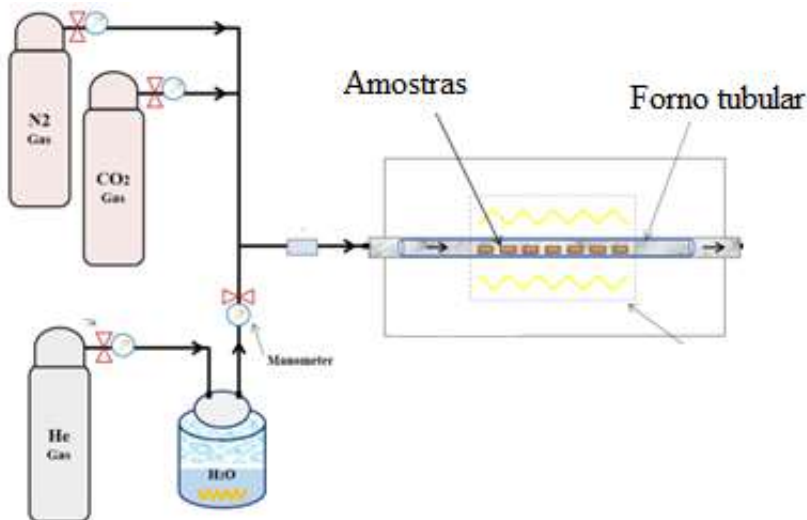
Fonte: [9]

Florez *et al* [10] estudaram o processo de oxidação nos aços maraging 300 e 350 após tratamento térmico em atmosfera controlada de CO<sub>2</sub>/ Vapor de H<sub>2</sub>O. No procedimento utilizado, o material foi exposto a uma atmosfera de CO<sub>2</sub> por 30 minutos, a uma temperatura de 300°C. Após isso, foi adicionado o fluxo de vapor de H<sub>2</sub>O e a temperatura foi aumentada para 490°C por 15 minutos. Em seguida, o fluxo de CO<sub>2</sub> foi interrompido e foi ligado o fluxo



de He e mantido, junto com o vapor de água por 3 horas. O resfriamento foi realizado na presença de gás  $N_2$ . A Figura 5 mostra a representação esquemática do processo.

Figura 5 – Representação esquemática do processo de oxidação em atmosfera controlada.



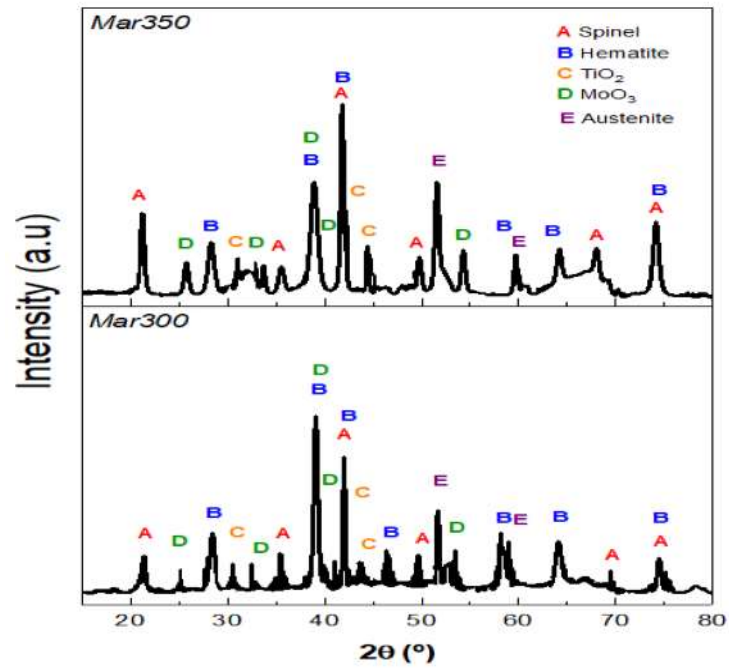
Adaptado de: [10]

As camadas de óxido obtidas por Florez *et al* [10] foram caracterizadas como não homogêneas, com pequenos defeitos espalhados pela superfície. A composição dos óxidos formados no maraging 300 foi de 69,3% de óxido do tipo espinélio, 23,8% de hematita, 5,9% de  $MoO_3$  e 1% de  $TiO_2$ . Já o óxido formado no maraging 350 apresentou 65% de espinélio, 23% de hematita, 10% de  $MoO_3$  e 2% de  $TiO_2$ . A Figura 6 mostra os resultados obtidos através do ensaio de difração de Raios-X dos óxidos citados.

A produção de óxidos nos aços maraging também foi observada no trabalho de Florez *et al* [11]. Neste caso, as amostras de aço maraging 300 foram submetidas ao tratamento térmico na presença de  $N_2$  e vapor de água. Os óxidos obtidos apresentaram composição formada por espinélios de ferro, níquel e cobalto  $(Fe, Ni, Co)_3O_4$  e hematita, como mostra o difratograma da Figura 7.

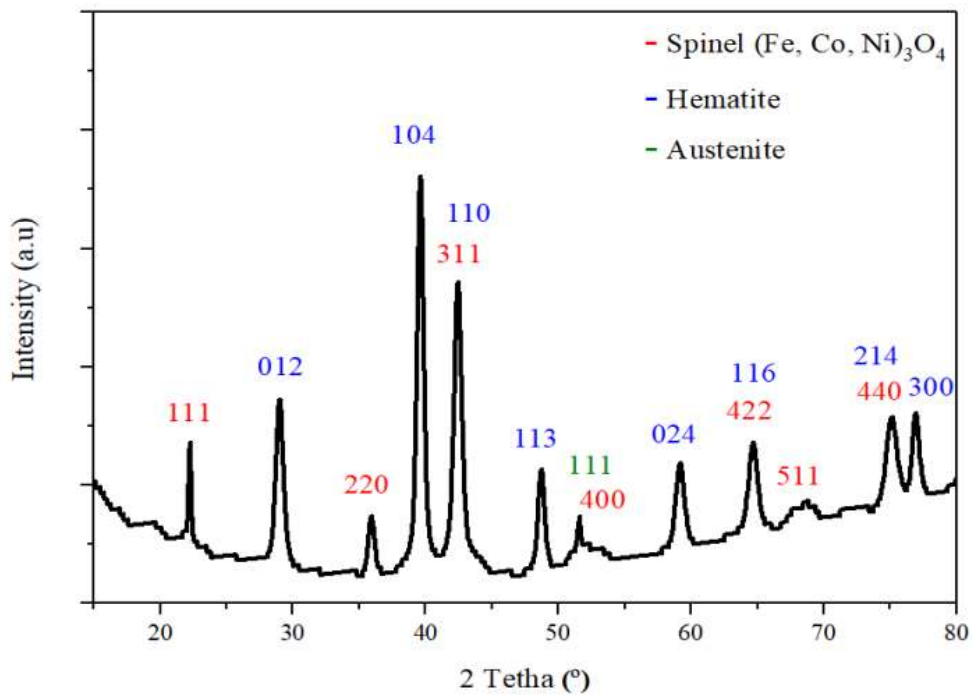
Testes de Raspagem para avaliar a aderência dos óxidos foram realizadas em ambos os estudos [10,11]. Os resultados apontam bons resultados para o óxido produzido em atmosfera de  $N_2$  e vapor de água no maraging 300 que apresentou resistência de 99 mN [11]. Já para os óxidos produzidos em atmosfera de  $CO_2$  e vapor de água [10], o resultado foi de 35 mN para o filme produzido no maraging 350 e de apenas 2 mN para o maraging 300.

Figura 6 – Difratoograma de Raios-X (Radiação de Co - K  $\alpha$ ) das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de CO<sub>2</sub>/ vapor de H<sub>2</sub>O.



Fonte: [10]

Figura 7 – Difratoograma de Raios-X (Radiação de Co - K  $\alpha$ ) do óxido formado após tratamento térmico em atmosfera controlada de N<sub>2</sub>/ vapor de H<sub>2</sub>O a 500 °C.



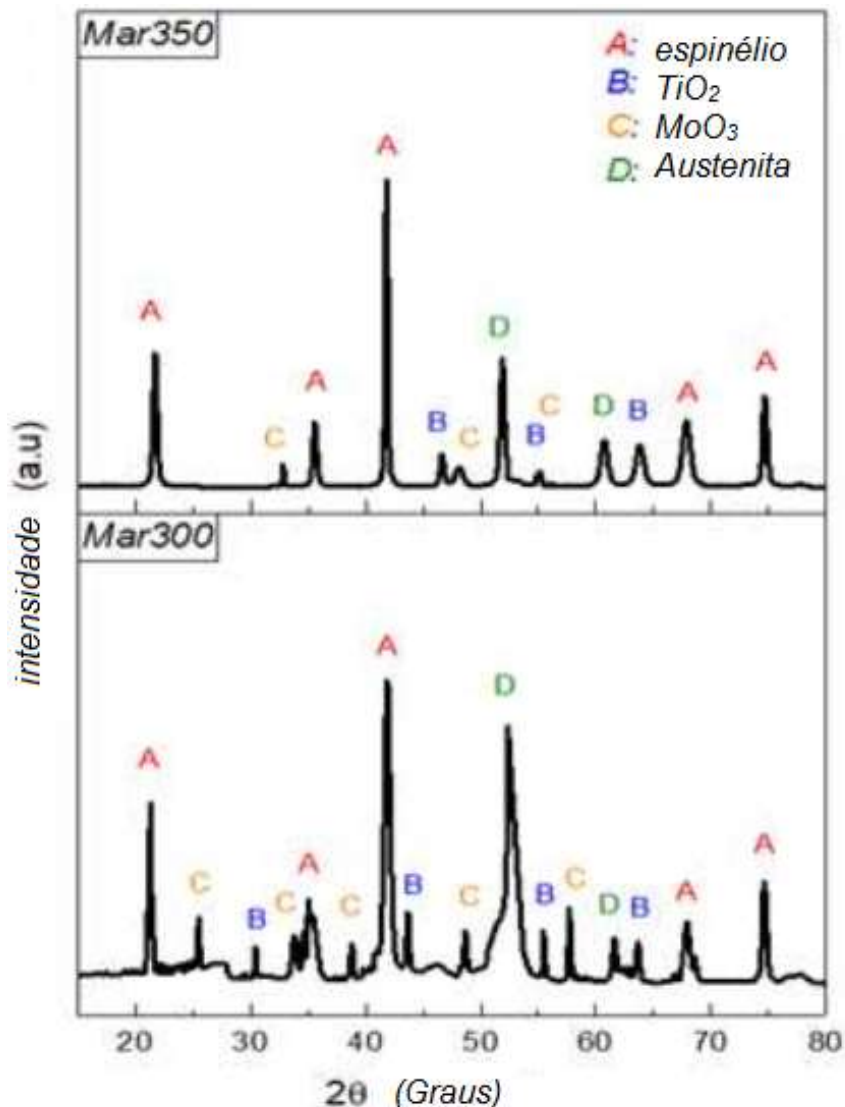
Fonte: [11]

Florez (no prelo) [12] estudou a formação de óxido nos aços maraging 300 e 350 em outras circunstâncias, utilizando a metodologia similar ao que estudaram Florez *et al* [10],

apresentada previamente. Neste caso, as atmosferas utilizadas foram de  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar sintético na etapa inicial, substituindo o  $CO_2$ .

O óxido produzido utilizando  $N_2$ , obteve resultado de cerca de 86% de óxido espinélio, 8% de  $MoO_3$  e 6% de  $TiO_2$  para o aço maraging 300. O óxido produzido no maraging 350 apresentou 87% de espinélio, 5%  $MoO_3$  e 8% de  $TiO_2$ . A Figura 8 mostra o difratograma dos óxidos. Os picos observados de óxido espinélio podem ser  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  e  $CoFe_2O_4$  já que esses possuem parâmetros de rede muito próximos.

Figura 8 - Difratograma de Raios-X (Radiação de Co -  $K\alpha$ ) das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de  $N_2$ / vapor de  $H_2O$ .

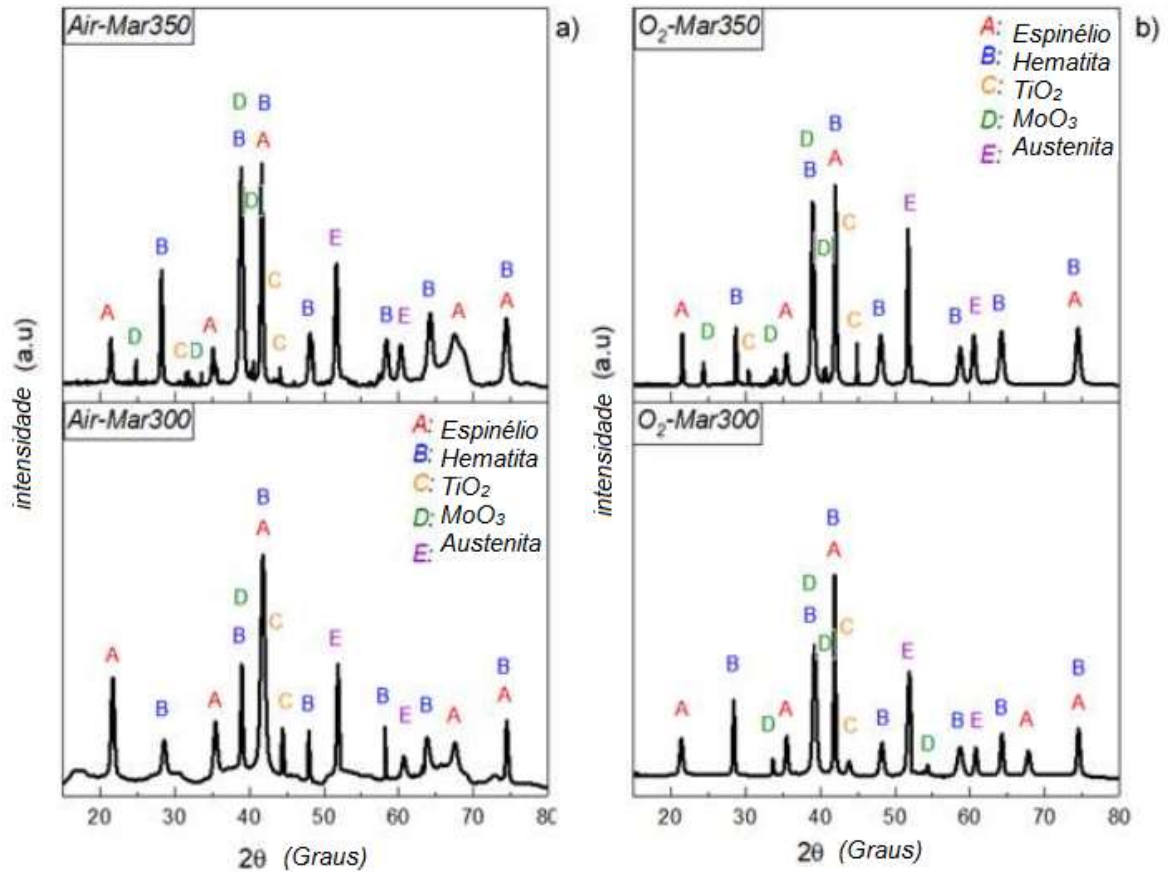


Adaptado de: [12] (no prelo)

Os resultados apresentados por Florez (no prelo) [12] para os óxidos obtidos na metodologia que utiliza ar sintético e  $O_2$ , duas atmosferas ricas em oxigênio, apresentaram

altos teores de hematita, como mostram os difratogramas apresentados na Figura 9. A Tabela 3 apresenta a quantificação das fases presentes em vol. %.

Figura 9 – a) Difratograma de Raios-X (Radiação de Co -  $K\alpha$ ) das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de Ar sintético/ vapor de  $H_2O$ . b) Difratograma de Raios-X das camadas de óxidos produzidas nos aços maraging 350 e maraging 300 em atmosfera de  $O_2$ / vapor de  $H_2O$



Adaptado de: [12] (no prelo)

Tabela 3 – Quantificação dos componentes dos óxidos formados nas atmosferas de ar atm./ vapor de água e  $O_2$ / vapor de água.

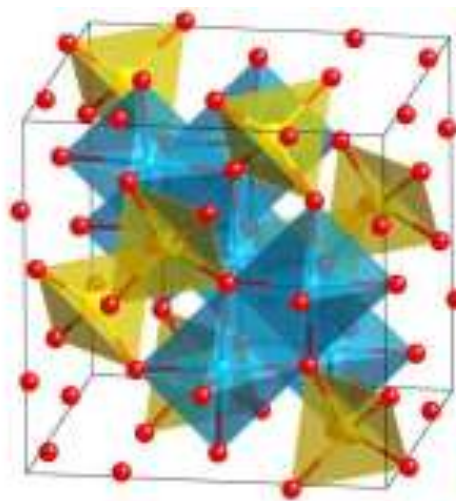
Atmosfera	Aço	Vol. % Espinélíio	Vol. % Hematita	Vol. % $MoO_3$	Vol. % $TiO_2$
Ar atm./ vapor de água	M300	45	47	5	3
	M350	44	42	9	5
$O_2$ / vapor de água	M300	43	51	5	1
	M350	42	45	9	4

Adaptado de: [12] (no prelo)

### 3.3. Espinélio

Os espinélios são óxidos complexos com empacotamento denso. A estrutura é cúbica de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado e agrupa unidades do tipo  $AB_2X_4$ , sendo A o cátion metálico com valência 2, B é um cátion metálico com valência 3 e X é o ânion de oxigênio de carga 2. Pelo esquema apresentado pela Figura 10, percebemos que os íons de A (esferas azuis) ocupam os sítios tetraédricos e os íons de B (esferas amarelas) estão nos sítios octaédricos, enquanto o oxigênio (esferas vermelhas) ocupam os vértices [21].

Figura 10 – Organização espacial do espinélio.



Fonte: [22]

Existem espinélios, conhecidos como ferritas, que são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, provenientes da combinação de hematita ( $Fe_2O_3$ ) com outros óxidos metálicos. Possuem ótima estabilidade química, propriedades ópticas e magnéticas, além da boa resistência à corrosão. Um exemplo desses espinélios são os de níquel ( $NiFe_2O_4$ ), largamente utilizado pela indústria. Este material possui boas características magnéticas, devido aos momentos magnéticos não compensados dos íons de  $Ni^{2+}$ , localizados nos sítios octaédricos. Existem também os espinélios de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), que possuem elevada dureza, estabilidade química e resistem bem à magnetização e desmagnetização [23].

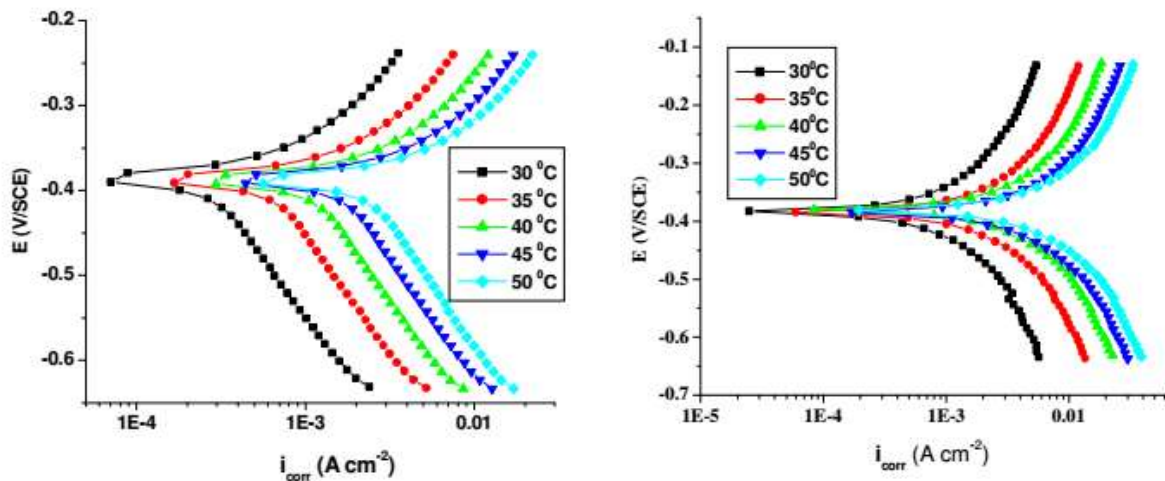
A magnetita  $Fe_3O_4$  se trata do espinélio de ferro mais conhecido, e sua composição real é da forma  $FeO.Fe_2O_3$ . Nela, os íons  $O^{2-}$  formam uma estrutura cúbica de face centrada, os cátions  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos e os sítios octaédricos são ocupados por íons

$\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em igual proporção. A hematita é utilizada em aplicações biotecnológicas, magnéticas, elétricas, entre outras [24].

### 3.4. Comportamento eletroquímico dos aços maraging

Estudos sobre o comportamento eletroquímico dos aços maraging não são comumente divulgados, porém existem na literatura alguns estudos. Poormina *et al* [25] estudaram a influência de parâmetros como concentração das soluções de ácido fosfórico, tratamentos térmicos (solubilização e envelhecimento) e temperatura na resistência à corrosão do aço maraging 250. A pesquisa concluiu que o aumento desses parâmetros diminui a resistência à corrosão. Além disso, foi notado que o aumento da concentração da solução de ácido fosfórico resultou em uma maior taxa de corrosão, porém o potencial se desloca para valores mais nobres, indicando que o processo anódico é mais afetado que o catódico. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a taxa da reação catódica, resultado da diminuição do sobrepotencial de evolução de hidrogênio. E por último, foi notado que o material submetido apenas ao tratamento de solubilização tem melhor resistência à corrosão que o material submetido ao envelhecimento. A Figura 11 mostra algumas das curvas de polarização obtidas.

Figura 11 – a) Curvas de polarização para amostras solubilizadas. b) Curvas de polarização para amostras envelhecidas

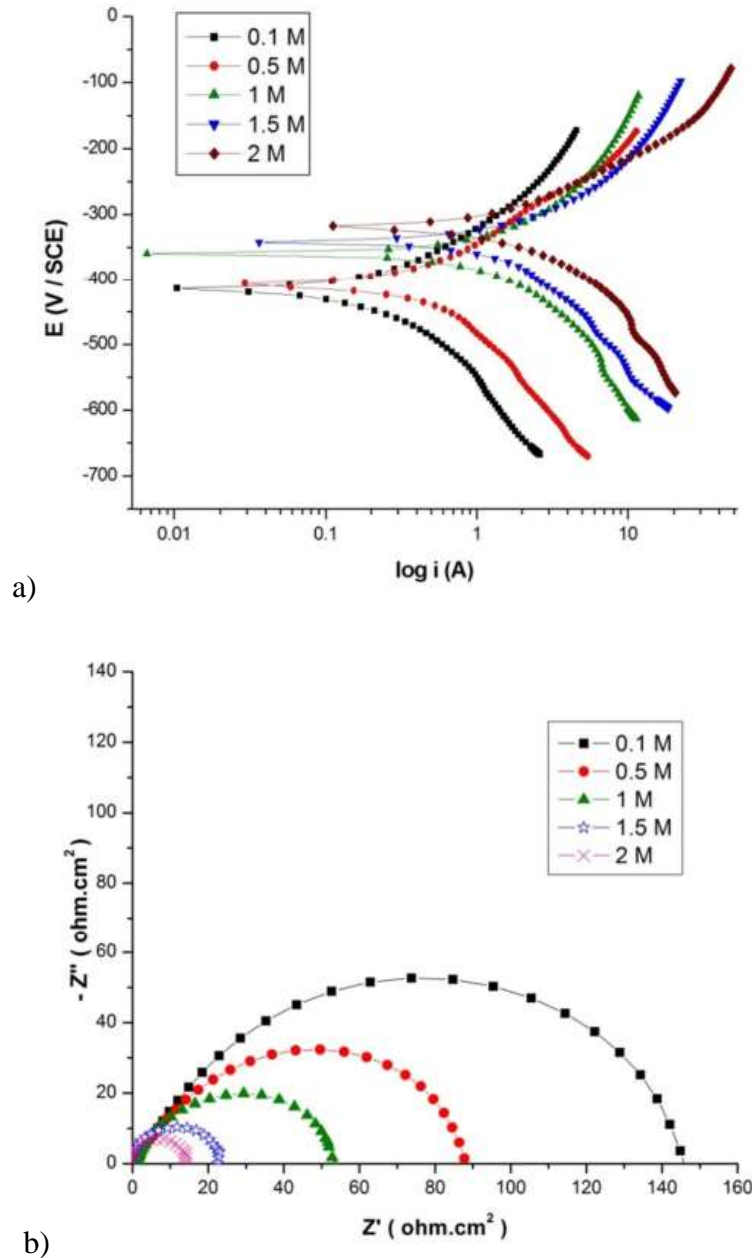


Fonte: [25]

Sanatkumar *et al* [26], submeteram o aço maraging 250 envelhecido a diferentes concentrações de HCl e perceberam que ao aumentar a concentração do ácido, a resistência à corrosão diminui, porém, o potencial de corrosão se desloca para valores maiores, indicando que o processo anódico é o mais afetado. Além da concentração de ácido, também foi estudado o efeito de diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60°C) e concluiu-se que quanto

mais altas, maiores seriam as taxas de corrosão e os potenciais se deslocam para valores menos nobres. A Figura 12 mostra alguns dos resultados obtidos.

Figura 12 – a) Curvas de polarização para o maraging 250 envelhecido b) Gráficos de Nyquist para o aço maraging 250 envelhecido.



Fonte: [26]

El-Mahdy *et al* [27], estudaram o comportamento eletroquímico do aço maraging 200 em solução de NaCl. No estudo, foram variadas as concentrações de NaCl e chegou-se à conclusão que as melhores resistências à corrosão aconteciam nas soluções mais diluídas. Foi percebido que, em concentrações mais baixas, existe a formação de uma camada passiva, porém, é facilmente quebrada pelos íons  $\text{Cl}^-$  presentes na solução e o processo é controlado

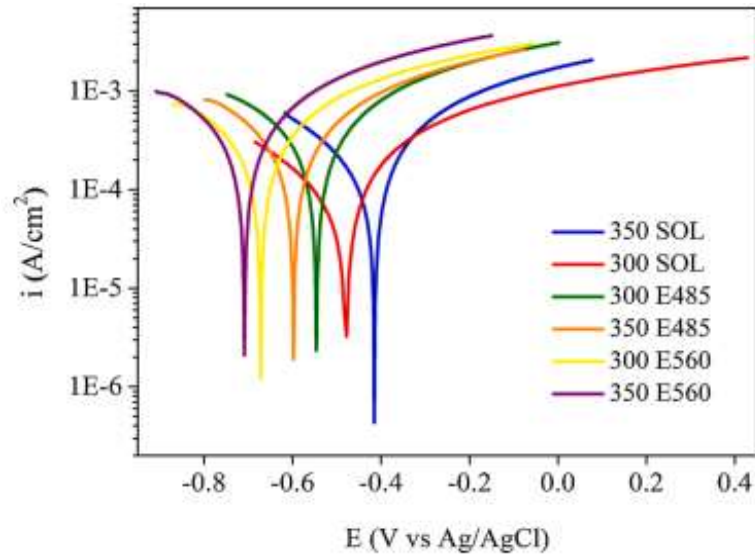
por difusão. Já para as concentrações mais altas, o efeito da difusão não é mais percebido e o processo é, então, controlado pela transferência de carga, culminando em uma maior dissolução do aço. Além disso, assim como nos outros estudos citados anteriormente, comparou-se o comportamento eletroquímico do material apenas solubilizado e envelhecido e foi concluído que a concentração de elementos de liga por meio de precipitados e os maiores tamanhos de grão gerados pelo envelhecimento não permitem que a camada passiva seja formada adequadamente, prejudicando, assim, a resistência à corrosão.

Avelino Júnior *et al* [28], analisaram a resistência à corrosão do aço maraging 300 em solução de NaCl, contendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Foram comparados os comportamentos do aço somente solubilizado e envelhecido e os resultados apontaram uma menor resistência à corrosão no material que passou pelo processo de envelhecimento. Um fator importante para esse resultado foi a heterogeneidade adquirida após este tratamento térmico, fazendo com que a camada passiva não fosse uniforme.

Florez *et al* [7] pesquisaram a influência do tratamento térmico de envelhecimento e solubilização no aços maraging 300 e 350 nas propriedades eletroquímicas, utilizando solução de HF (ácido fluorídrico) na concentração de 0,01M. Foi constatado que o tratamento térmico de envelhecimento tem efeito negativo nas propriedades eletroquímicas dos materiais estudados. Também é citada a influência positiva da maior quantidade de elementos de liga na resistência à corrosão na condição solubilizada do maraging 350, porém, na condição envelhecida o efeito é contrário devido a maior formação de precipitados em relação ao maraging 300. As Figuras 13 e 14 mostram os gráficos de polarização e impedância que comprovam o comportamento mais nobre das ligas solubilizadas.

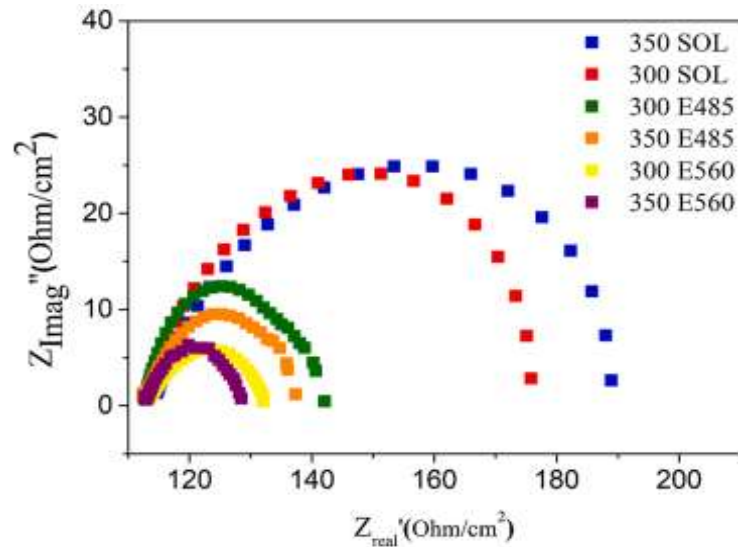


Figura 13 – Curvas de polarização dos aços maraging 300 e 350 nas condições solubilizadas e envelhecidas.



Fonte: [7]

Figura 14 – curvas de impedância eletroquímica (Nyquist) dos aços maraging 300 e 350 nas condições solubilizadas e envelhecidas.



Fonte: [7]

### 3.5. Ensaio Eletroquímicos

#### 3.2.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O Potencial de Circuito Aberto, conhecido comumente como OCP devido a abreviação do inglês (*Open Circuit Potential*), consiste no potencial proveniente de um sistema de eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo) em solução aquosa, sendo o contra eletrodo posicionado em curto em relação ao eletrodo de

referência. Sendo assim, o potencial medido o do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência [29-32].

Quando o material a ser estudado entra em contato com o eletrólito, os valores de potencial variam até alcançar o potencial de corrosão. Esse potencial varia de acordo com a interação química entre dupla camada elétrica e o eletrólito. Quando o material tende à formação de uma camada passiva e protetora, os valores de potencial aumentam até atingir o potencial de corrosão. Já no caso de uma superfície mais reativa, sem proteção adicional da camada passiva, os valores tendem a decrescer e indicam que o material tem maior tendência à degradação [29-32].

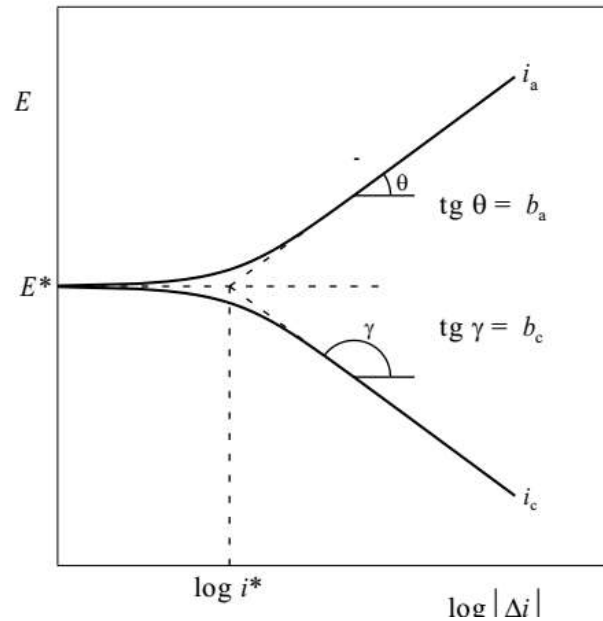
### 3.2.2. Polarização Linear

As interações na interface entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho são características para cada material e solução e acontecem em condições específicas de potencial e corrente. A polarização acontece quando o sistema se desloca do potencial de corrosão ( $E_e$ ). Quando o potencial atinge valores menores que o  $E_e$ , trata-se do ramo catódico, já para valores maiores trata-se do ramo anódico. As informações são processadas em um gráfico chamado curva de polarização, onde comumente apresenta-se os valores de potencial em escala decimal e os valores de corrente em escala logarítmica, conforme apresentado na Figura 15 [32-34]. Tal formato de plotagem das curvas de polarização são provenientes da equação de Tafel (Equação 1), que leva em consideração valores logarítmicos de corrente [34]:

$$\eta = b * \log (i/i_{corr}) \quad (1)$$

É notória a relação linear entre o sobrepotencial ( $\eta$ ) e o logaritmo da corrente. Além disso, se aplicada uma extrapolação em que o sobrepotencial tende a zero, podemos chegar ao valor da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). A partir disso, o método de extrapolação de Tafel é comumente utilizado na literatura para definição da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ).

Figura 15 – Curva de polarização e aplicação do método de extrapolação de Tafel.

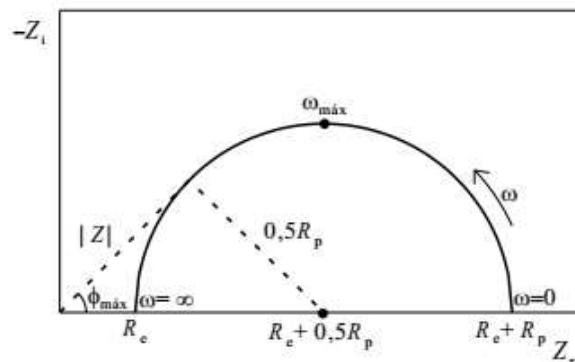


Fonte: [34]

### 3.2.3. Espectroscopia por Impedância Eletroquímica.

O experimento de Espectroscopia por Impedância Eletroquímica funciona por meio de aplicação de um potencial variando em frequências específicas. As variações são entorno de um potencial fixado e pré-estabelecido. As frequências de variação de potencial costumam ir de 1 MHz até 1 mHz. A variação de potencial é muito baixa e pouco interfere na interação da interface eletrodo/eletrólito [32,34-36]. Uma das formas de representação dos resultados obtidos é pelo diagrama de Nyquist, onde os valores são apontados como  $-Z_i$  (valores imaginários) contra  $Z_r$  (valores reais), e são representados por um semicírculo de raio  $0,5R_p$  onde  $R_p$  é a resistência à polarização [34,35]. A Figura 16 mostra um exemplo da representação de Nyquist.

Figura 16 – Representação de Nyquist de um processo corrosivo.



Fonte: [34]

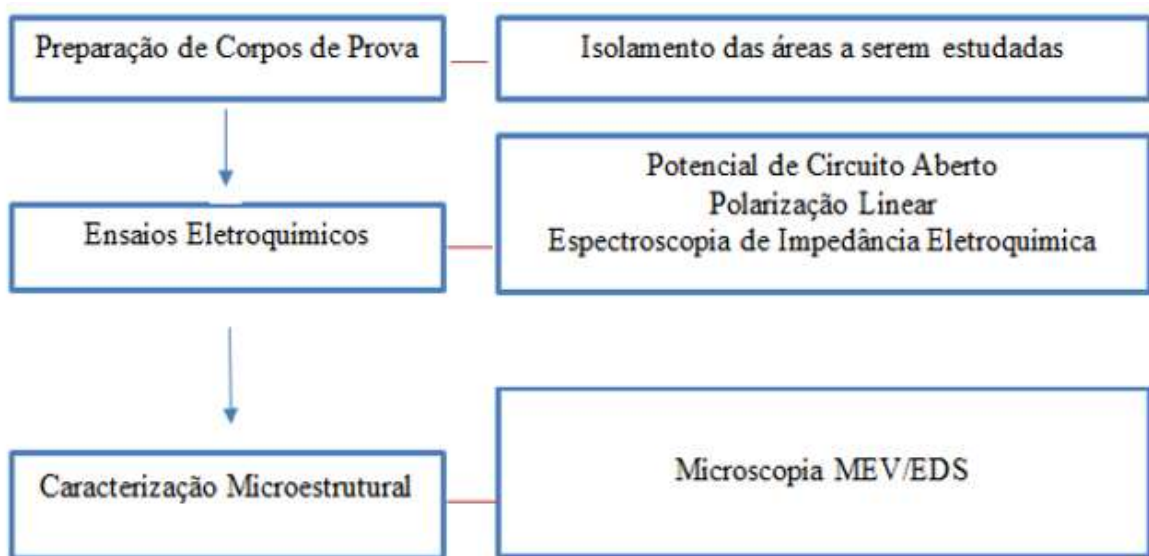
#### 4. MATERIAIS E METODOLOGIA

A pesquisa foi dividida em três etapas:

- Preparação das amostras para os ensaios eletroquímicos;
- Realização dos ensaios eletroquímicos para avaliação da resistência à corrosão das peças revestidas com óxido superficial;
- Caracterização da superfície após os ensaios citados anteriormente.

Como mostra a Figura 17.

Figura 17 – Fluxograma das atividades realizadas no presente trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor

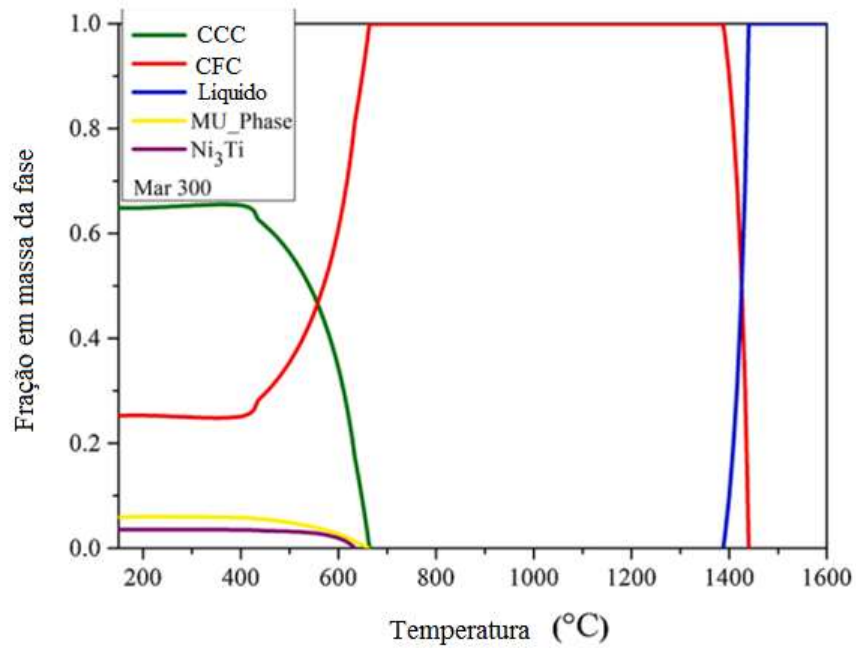
##### 4.1. Material

O material utilizado na pesquisa se trata de amostras de aço maraging 300 e 350, que passaram por um processo de tratamento térmico na temperatura de envelhecimento em atmosferas controladas contendo: (CO<sub>2</sub>, ar sintético, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>)/vapor de H<sub>2</sub>O, conforme as metodologias apresentadas por Florez *et al* [10] e Florez (no prelo) [12]. Além disso, foram utilizadas amostras de mesmas dimensões dos aços maraging 300 e 350 nas condições solubilizada e envelhecida, que não possuíam recobrimento de óxido.

## 4.2. Tratamentos Térmicos nas amostras sem óxido

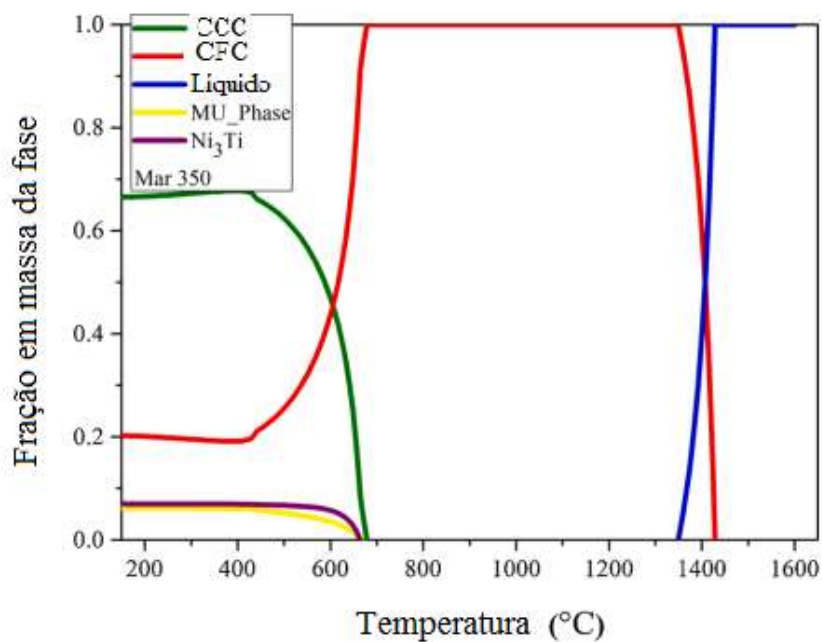
Foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos entre as amostras de aço maraging 300 e 350. O tratamento de solubilização foi realizado a 840 °C por 1 hora, visto que nesta temperatura, a única fase presente nos materiais é a austenita [7], como mostram os diagramas de fases presentes em fração em massa nas Figuras 18 e 19.

Figura 2 – Diagrama de fases do aço maraging 300.



Adaptado de: [7]

Figura 19 - Diagrama de fases do aço maraging 350.



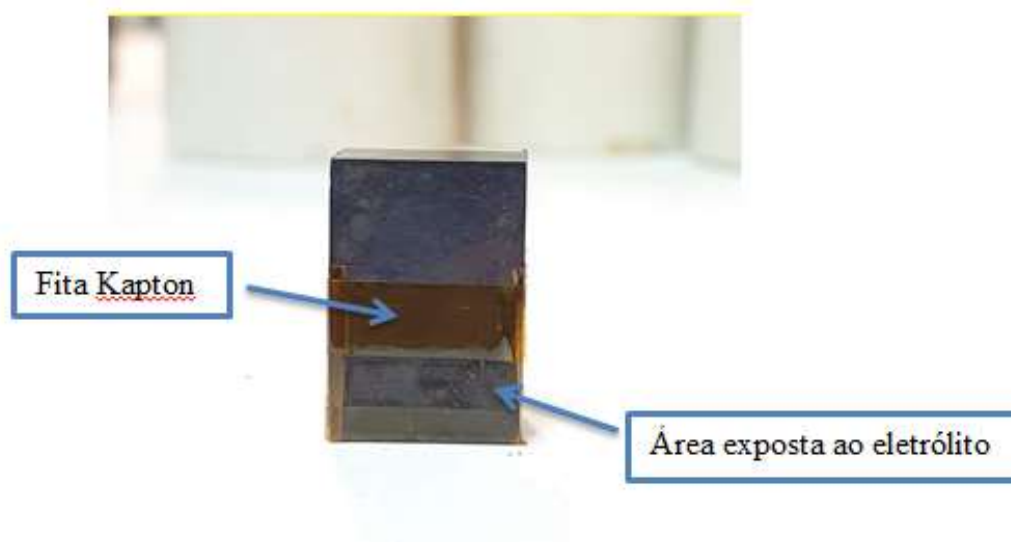
Adaptado de: [7]

O tratamento de envelhecimento foi realizado a 480°C por 3 horas, de acordo com os procedimentos encontrados na literatura [14-20].

### 4.3. Preparação das amostras para os ensaios eletroquímicos

As amostras tratavam-se de paralelepípedos com dimensões de aproximadamente 20 mm x 30 mm x 10 mm e foram preparadas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará para a realização dos ensaios eletroquímicos. As amostras sem revestimento de óxido foram submetidas ao processo de lixamento em lixa d'água com granulometrias de: 220, 400, 600 e 1200 para a obtenção de uma rugosidade superficial que se aproxima dos óxidos obtidos por Florez (no prelo) [12]. A preparação contou com a definição da área a ser estudada, de aproximadamente 0,25 cm<sup>2</sup>, sendo feito o isolamento das demais áreas com fita de poliamida (fita Kapton), como mostra a Figura 20.

Figura 20 – Exemplo de amostra preparada para o ensaio eletroquímico.



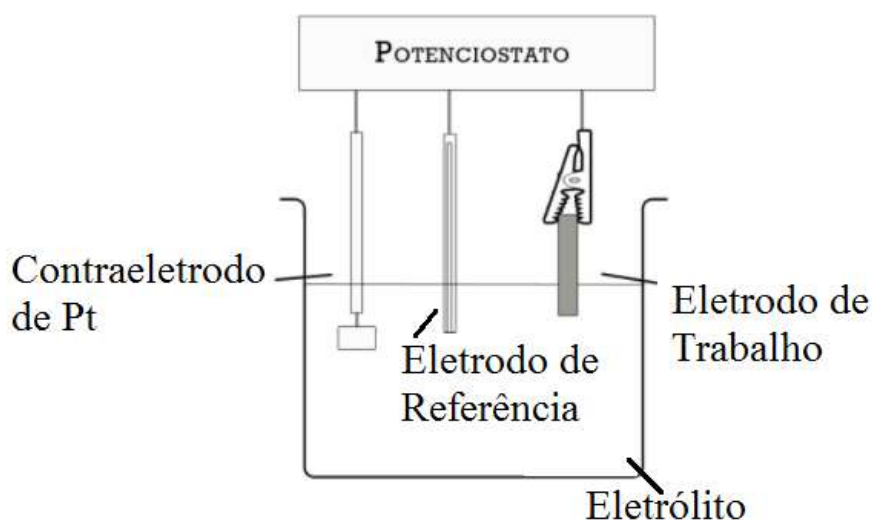
Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.4. Análises Eletroquímicas

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado o potenciostato/galvanostato PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie), do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da Universidade Federal do Ceará (UFC), em conjunto com o software Nova 2.1. Os ensaios foram realizados utilizando-se de uma célula eletroquímica comum de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Hastelloy C276) como

mostra a Figura 21. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata para comprovar a reprodutibilidade dos resultados.

Figura 21 – Representação da célula eletrolítica utilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.4.1. Potencial de Circuito Aberto

O potencial de Circuito aberto foi medido com o tempo de 3600 segundos, tempo suficiente para estabilização do potencial em todos os ensaios, em solução de ácido fluorídrico (HF) a uma concentração de 0,01M. Todos os resultados de potencial obtidos pela metodologia aplicada foram adaptados para o eletrodo de referência Ag/ AgCl saturado de KCl. Após medida a diferença de potencial entre o eletrodo citado com relação ao utilizado no experimento (Hastelloy C276), os valores obtidos pelo potenciostato foram subtraídos de 0,247V.

#### 4.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os principais parâmetros utilizados na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram obtidos de acordo com o estudo de Florez *et al* [7] que utilizaram a mesma solução de ácido fluorídrico 0,01M com os seguintes parâmetros:

- Ensaio realizado após os 3600 segundos de OCP;
- Tensão variando com relação ao Potencial de Circuito Aberto;
- Tensão sinusoidal de 10 mV;
- Frequência de 50 kHz – 0,01Hz;
- Taxa de leitura de 10 pontos por década.

#### **4.4.3. Polarização Linear**

Nas curvas de polarização linear, também foram utilizados os parâmetros descritos por Florez *et al.* [7]. Plotadas entre -200 até +600 mV a partir do Potencial de Circuito Aberto (OCP) medido anteriormente, com a taxa de varredura de 1 mV/s. Os potenciais obtidos também foram adicionados de -0,247V, diferença de potencial entre o potencial de Ag/ AgCl saturado de KCl e o potencial do Hastelloy C276 utilizado na célula eletroquímica como eletrodo de referência. Alteração que foi utilizada para padronização dos resultados mostrados nas curvas de polarização com a literatura [7,26-28].

#### **4.5. Observação da degradação do material**

Após os ensaios eletroquímicos, as superfícies das amostras foram observadas por meio da Microscopia Eletrônica por varredura (MEV) e por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), para observar a degradação superficial dos óxidos imposta pela solução eletrólito. Os testes foram realizados na Universidade Federal do Ceará pela Central Analítica. O equipamento utilizado foi o Quanta 450 FEG – FEI.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Influência do tratamento térmico de envelhecimento nos aços maraging 300 e 350.

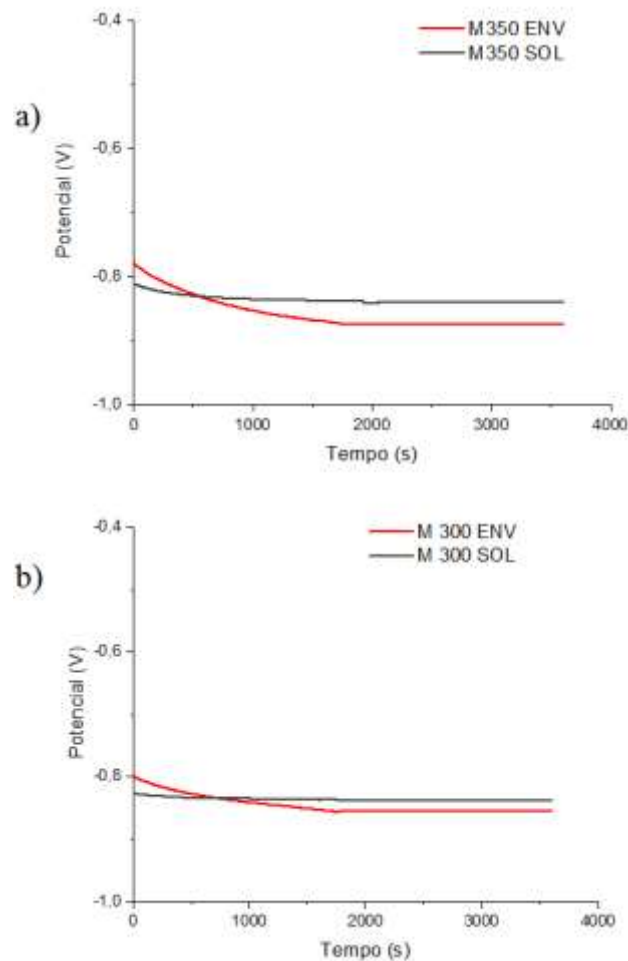
As amostras de maraging 300 e 350 que foram submetidas às duas situações de tratamento térmico (solubilização e envelhecimento), passaram pelo processo de análise das propriedades eletroquímicas. Os resultados dos experimentos de OCP, Espectroscopia por Impedância Eletroquímica e Polarização linear estão apresentados nas Figuras 22 a 24.

As curvas de OCP foram obtidas com o tempo de ensaio de 3600 segundos, sendo atribuído como o potencial de equilíbrio o último valor registrado pelo potenciostato. O tempo utilizado foi suficiente para que tal potencial tenha sido atingido. Antes de atingir o equilíbrio, os potenciais tiveram uma tendência a diminuir o valor ao longo do experimento, indício de que não há formação de camada passiva [29-32].

As curvas de Nyquist obtidas pelo experimento de Espectroscopia por Impedância Eletroquímica resultaram em arcos capacitivos únicos e com formato ligeiramente achatados, indicando que a superfície possui superfície de composição heterogênea, ou seja, a dupla camada elétrica formada na interface metal/ solução não se comporta como um capacitor ideal [35]. O formato do arco também indica que a corrosão do material foi controlada pela transferência de carga [32-35]. A variação de potencial tomou como base o valor obtido no experimento de OCP.

Os gráficos de polarização linear mostram, na região anódica que em nenhum momento houve redução da densidade de corrente, indicando que não houve a passivação do material, ou seja, o processo de dissolução dos aços foi contínuo [32-34]. O método utilizado para calcular os valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  foi a extrapolação de Tafel.

Figura 22 – Curvas de OCP dos aços maraging: **a)** 350 envelhecido e solubilizado; **b)** 300 envelhecido e solubilizado.

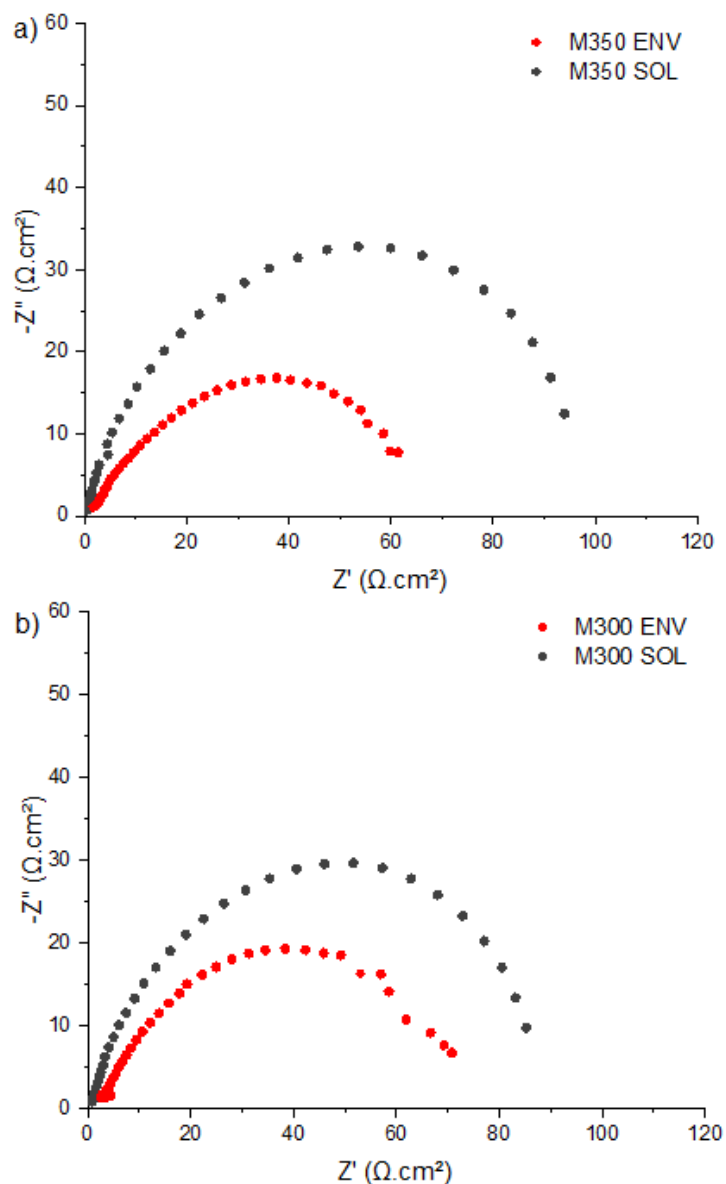


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como podemos observar a Figura 23 e a Tabela 4 apresentam os potenciais de circuito aberto dos quatro tipos de materiais utilizados: M 300 ENV e M 350 ENV (envelhecidos) e M 300 SOL e M 350 SOL (solubilizados). Para esse experimento, o aço maraging 350 na condição solubilizada obteve pequena vantagem sobre os outros materiais. Além disso, percebe-se que os potenciais obtidos para o material no estado solubilizado são mais nobres que os obtidos para o material envelhecido, indicando que o envelhecimento pode causar uma diminuição na resistência à corrosão das ligas maraging 300 e 350. O motivo desse decréscimo está ligado à formação de precipitados  $Ni_3Ti$  e  $Ni_3Mo$ , que são formados a partir de  $440\text{ }^\circ\text{C}$  [7, 25-28]. Também é possível observar que o envelhecimento teve impacto maior na liga maraging 350, que possui maior concentração de elementos de liga e consequentemente possui maior quantidade desses precipitados, formando regiões que potencializam a corrosão da liga [7,25-28]. Porém, o OCP é uma das avaliações de

propriedades eletroquímicas mais simples, que apenas informa um indicador termodinâmico das reações de oxidação [29-32].

Figura 23 – Gráficos de Nyquist dos aços maraging: **a)** 350 envelhecido e solubilizado; **b)** 300 envelhecido e solubilizado.

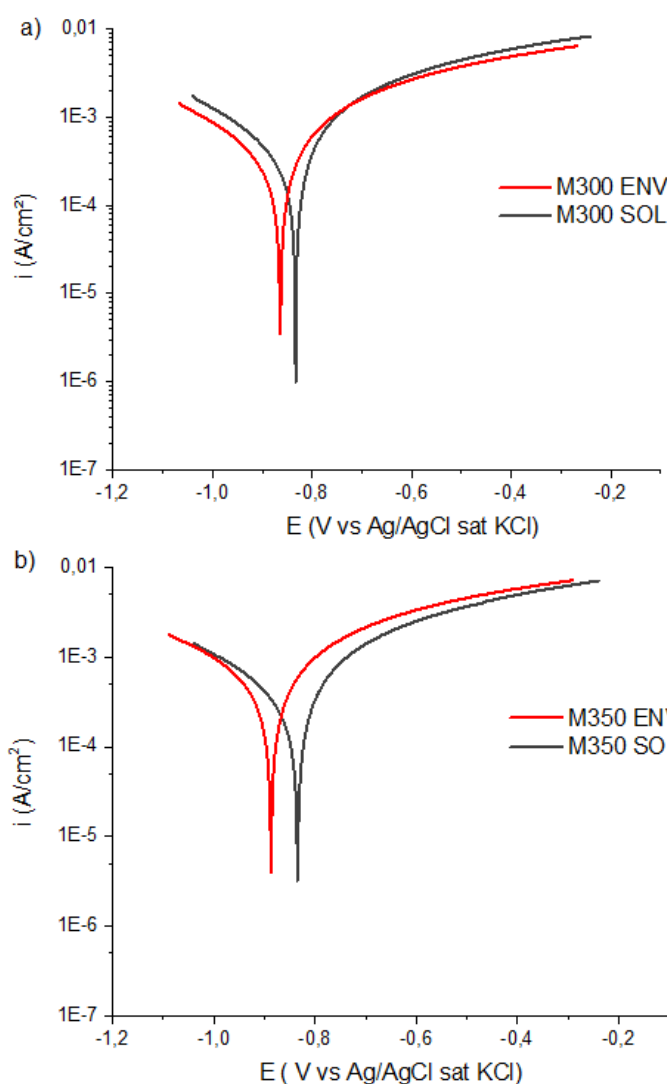


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de impedância confirmam os resultados obtidos pelo OCP, como mostrado na Figura 24 e na Tabela 4. Os resultados de resistência à polarização ( $R_p$ ) apresentados foram obtidos a partir da extrapolação dos valores do arco para o eixo de impedância real. Os valores obtidos podem ser interpretados como inversamente proporcionais às taxas de corrosão [36-39]. Portanto, observa-se o melhor comportamento das ligas na condição solubilizadas, com vantagem para o maraging 350. Para a condição

envelhecida, o maraging 300 se mostrou ligeiramente mais resistente. A maior quantidade de elementos de liga como titânio e cobalto, elementos associados com a melhora na resistência a corrosão dos aços [35], implica em um arco capacitivo mais acentuado, com maior valor de  $R_p$  observado no maraging 350. Porém, a presença em maior quantidade do titânio tende a aumentar a concentração de precipitados intermetálicos [7,24-26], formando pequenos pares galvânicos no material, o que acaba conferindo ao maraging 350 os menores valores de  $R_p$ .

Figura 24 - Curvas de polarização dos aços maraging: a) 350 envelhecido e solubilizado; b) 300 envelhecido e solubilizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com as curvas de polarização, observadas na Figura 25 é possível encontrar os valores de densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), disponíveis na Tabela 4. Como observado, todos os resultados dos experimentos convergem para os fatos discutidos anteriormente, em que os aços na condição solubilizada possuem melhores

propriedades eletroquímicas que o material que passou pelo tratamento térmico de envelhecimento. A taxa de corrosão é diretamente proporcional ao  $i_{\text{corr}}$ , com isso, é possível associar os resultados obtidos com os de impedância eletroquímica. Ou seja, quanto maior o  $i_{\text{corr}}$ , menor deve ser a resistência à polarização  $R_p$ . Pela Tabela 4 podemos identificar que esse padrão ocorreu. Além disso, os valores de  $E_{\text{corr}}$  podem ser associados aos valores obtidos pelas curvas de OCP, e ambos os resultados seguiram o mesmo padrão.

Tabela 4 – Resultados eletroquímicos das amostras de aço maraging 350 e 300 sem recobrimento.

Amostra	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	OCP (V)	$E_{\text{corr}}$ (V)	$I_{\text{corr}} \times 10^{-4}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
M350 SOL	$(96,5 \pm 5,64)$	$(-0,837 \pm 0,017)$	$(-0,851 \pm 0,006)$	$(0,99 \pm 0,116)$
M350 ENV	$(63,1 \pm 6,72)$	$(-0,875 \pm 0,009)$	$(-0,866 \pm 0,015)$	$(1,25 \pm 0,211)$
M300 SOL	$(85,9 \pm 4,18)$	$(-0,842 \pm 0,012)$	$(-0,838 \pm 0,019)$	$(1,81 \pm 0,136)$
M300 ENV	$(72,3 \pm 5,31)$	$(-0,855 \pm 0,008)$	$(-0,88 \pm 0,045)$	$(1,86 \pm 0,289)$

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2. Comportamento eletroquímico dos recobrimentos de óxidos.

Para os experimentos realizados nas amostras recobertas por óxidos, o tempo de 3600 segundos foi suficiente para alcançar o equilíbrio. Neste caso, o potencial estabilizou em tempos maiores, em relação ao material sem óxido. O padrão observado foi o mesmo de diminuição de potencial até atingir o equilíbrio, dando indícios de que embora o material tenha revestimento superficial, não foi formada camada passiva.

As curvas de Nyquist, assim como no material sem óxido apresentaram um padrão levemente achatado, indicando que no caso do material recoberto também haviam heterogeneidades, como já discutido por Florez (no prelo) [12]. Porém, também apresentam um padrão de arco que indica que a corrosão foi controlada por transferência de carga.

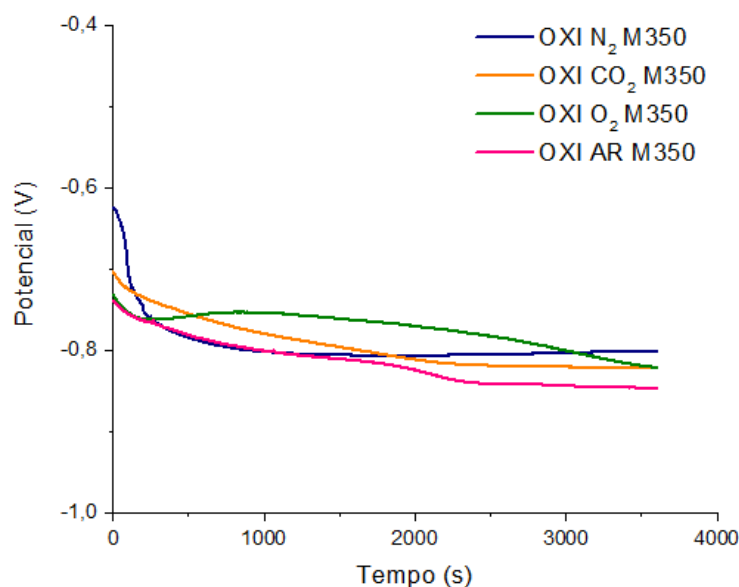
As curvas de polarização não apresentam regiões com diminuição da densidade de corrente, reforçando o que foi discutido anteriormente pelos padrões obtidos nas curvas de OCP que não houve passivação do material. Os valores de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão também foram obtidos pelo método de Tafel.

### 5.2.1. Maraging 350.

As análises de comportamento eletroquímico das amostras de aço maraging 350 submetidas à formação de recobrimento de óxido em diferentes atmosferas controladas de ( $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar sintético e  $O_2$ )/ vapor de água estão presentes nas Figuras 25 a 27 e Tabela 6.

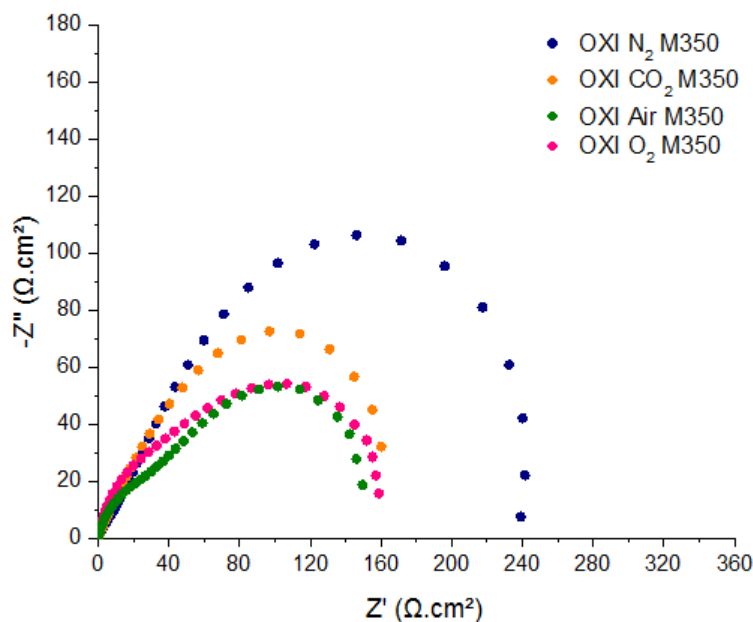
Os resultados de OCP, que indica apenas um fator termodinâmico das reações de oxidação, mostram que a condição que apresentou potencial mais nobre foi a amostra cuja superfície passou pelo tratamento com atmosfera de  $N_2$ / vapor. A condição com potencial menos nobre apresentado foi da amostra que passou pela atmosfera de ar sintético/ vapor de água.

Figura 25 - Curvas de OCP do aço maraging 350 com recobrimentos de óxidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Gráficos de Nyquist do aço maraging 350 com recobrimentos de óxidos.



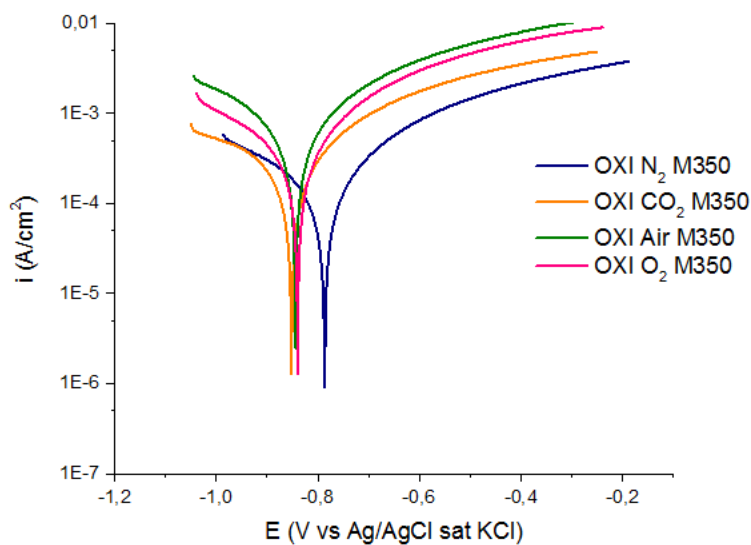
Fonte: Elaborado pelo autor

Os gráficos de Nyquist presentes na Figura 27 mostram que os arcos capacitivos seguem a tendência mostrada pelo OCP, onde a melhor condição, ou seja, com maior  $R_p$ , é a do material submetido pelo tratamento em atmosfera de  $N_2$ / vapor de água. Como foi discutido anteriormente, o valor de  $R_p$  pode ser relacionado com a taxa de corrosão. Este padrão observado pelos gráficos de Nyquist estão associados com a composição dos óxidos obtidos pela metodologia de Florez (no prelo) [12], que caracterizou a composição dos óxidos e mostrou que o procedimento que resultou no recobrimento que apresentou melhor resistência a corrosão (OXI  $N_2$  M350) tem maior porcentagem de óxido espinélio, e quanto mais oxigênio disponível na etapa inicial do processo de oxidação, maior a quantidade de hematita, óxido que não oferece proteção ao aço e conseqüentemente, menor a quantidade de espinélio no recobrimento, como mostram as Tabelas 5 e 6. Com isso, confirma-se que o espinélio tem influência direta no padrão de proteção contra a corrosão do material, concordando com a literatura [12,21-24].

As curvas de polarização apontam exatamente o mesmo padrão obtido pelos gráficos de Nyquist, como observado na Figura 28. A amostra “OXI  $N_2$  M350” apresenta o menor valor de densidade de corrente de corrosão e potencial mais nobre, enquanto a amostra “OXI Air M350” apresentou a maior densidade de corrente de corrosão. Portanto, a porcentagem de óxido espinélio na concentração do recobrimento obtido pelo tratamento térmico de

envelhecimento em atmosfera controlada mostrou-se como fator fundamental para a melhora nas propriedades eletroquímicas do material na presença de ácido fluorídrico. Além disso, a presença de hematita mostrou uma piora considerável na resistência a corrosão do material. Já que o “OXI N<sub>2</sub> M350”, que não possui este componente em sua constituição apresentou valores consideravelmente melhores de  $i_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{corr}}$ .

Figura 27 - Curvas de polarização do aço maraging 350 com recobrimentos de óxidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Porcentagem de óxido espinélio no recobrimento das amostras.

Amostra	Quantidade de óxido espinélio (%)
OXI N <sub>2</sub> M350	87
OXI CO <sub>2</sub> M350	65
OXI Air M350	44
OXI O <sub>2</sub> M350	42

Fonte: Adaptado de Florez [12].



Tabela 6 - Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço maraging 350 com recobrimento de óxidos

Amostra	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	OCP (V)	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> x 10 <sup>-4</sup> (A/cm <sup>2</sup> )
OXI N <sub>2</sub> M350	(239,1 ± 8,35)	(-0,801 ± 0,012)	(-0,796 ± 0,009)	(0,285 ± 0,154)
OXI CO <sub>2</sub> M350	(168,7 ± 7,46)	(-0,821 ± 0,006)	(-0,835 ± 0,016)	(0,772 ± 0,128)
OXI Air M350	(148,4 ± 5,29)	(-0,846 ± 0,008)	(-0,840 ± 0,005)	(1,08 ± 0,283)
OXI O <sub>2</sub> M350	(155,3 ± 7,02)	(-0,827 ± 0,021)	(-0,844 ± 0,028)	(0,984 ± 0,225)

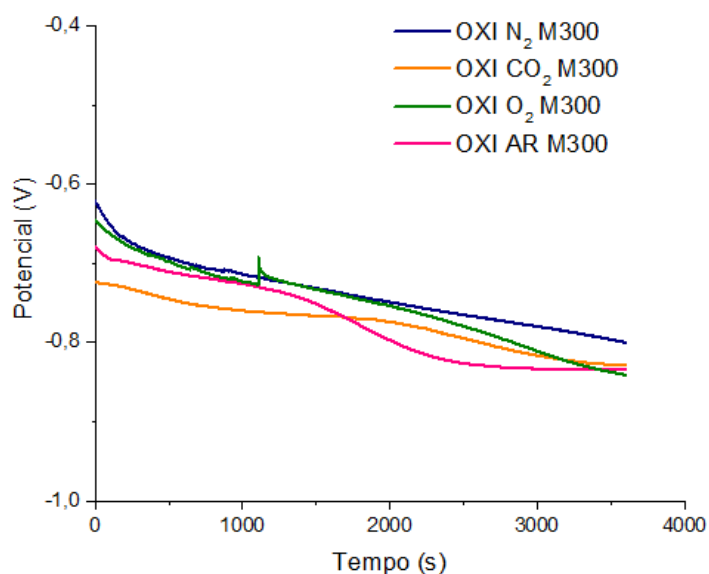
Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.2.2. Maraging 300.

As análises do aço maraging 300 que passou pelo tratamento térmico em atmosferas controladas de (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar sintético e O<sub>2</sub>)/ vapor de água estão presentes nas Figuras 28, 29 e 30 e Tabela 8.

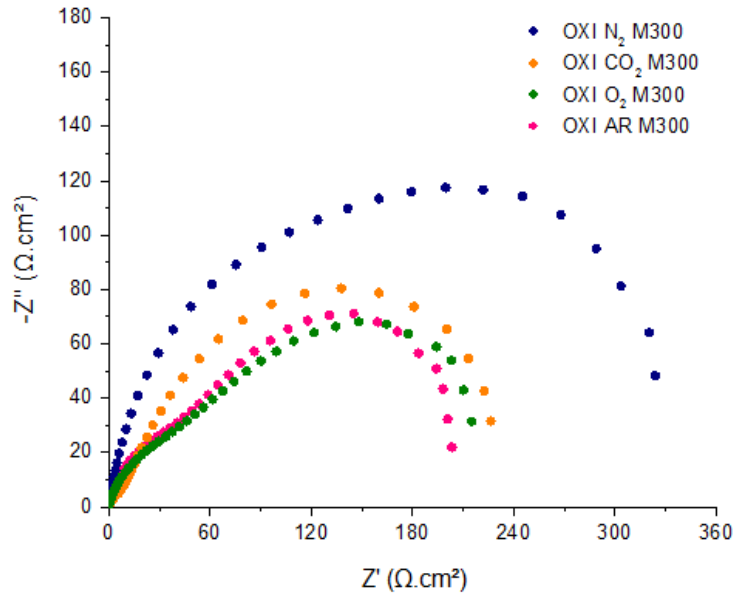
Os resultados de OCP mostram que a “OXI N<sub>2</sub> M300” foi a melhor condição, já que apresenta o potencial mais nobre que as outras condições, assim como ocorre no aço maraging 350. Os valores obtidos para as outras 3 amostras foram muito próximos uns dos outros. Também é possível perceber que para os recobrimentos no maraging 300 a estabilização do OCP é mais tardia.

Figura 28 - Curvas de OCP do aço maraging 300 com recobrimentos de óxidos.



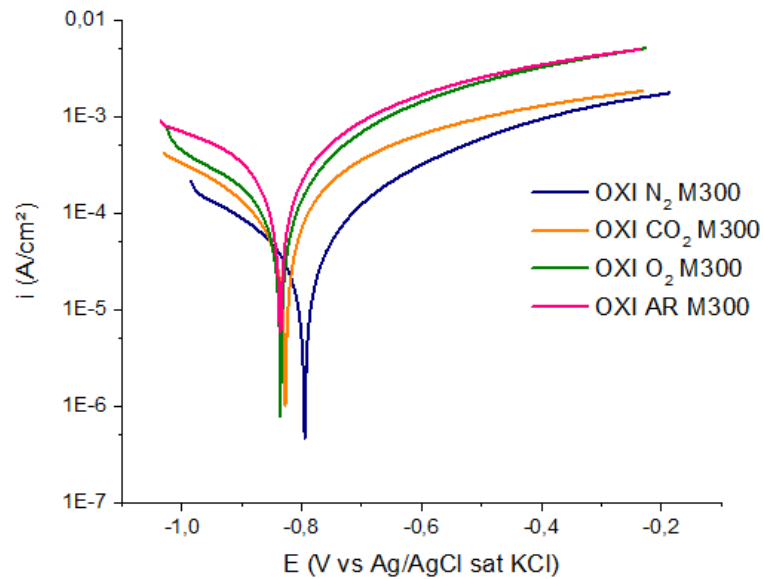
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Gráficos de Nyquist do aço maraging 300 com recobrimentos de óxidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Curvas de polarização do aço maraging 300 com recobrimentos de óxidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de impedância e polarização são convergentes. Pelos gráficos de Nyquist e curvas de polarização, o material “OXI N<sub>2</sub> M300” apresentou resultados que reforçam que uma alta quantidade de óxido espinelio fornece ao material uma melhora na resistência a corrosão, como pode-se observar pela Tabela 7. A resistência à polarização (R<sub>p</sub>) desse material se sobressaiu entre as quatro condições estudadas (maraging 300 submetido às

atmosferas N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e ar sintético) assim como o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão. Os óxidos que apresentaram hematita nas suas composições: “OXI CO<sub>2</sub> M300”, “OXI Air M300” e “OXI O<sub>2</sub> M300” apresentaram ligeira melhora na resistência à corrosão do metal de base, pois apresentam valores de Rp maiores e menores densidades de corrente de corrosão.

Tabela 7 - Porcentagem de óxido espinélio no recobrimento das amostras de maraging 300.

Amostra	Quantidade de óxido espinélio (%)
OXI N <sub>2</sub> M300	86
OXI CO <sub>2</sub> M300	69,3
OXI Air M300	45
OXI O <sub>2</sub> M300	43

Fonte: Adaptado de Florez [12].

Tabela 8 – Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço maraging 300 com recobrimento de óxidos

Amostra	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	OCP (V)	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> x 10 <sup>-4</sup> (A/cm <sup>2</sup> )
OXI N <sub>2</sub> M300	(357,9 ± 9,95)	(-0,801 ± 0,005)	(-0,795 ± 0,003)	(0,159 ± 0,091)
OXI CO <sub>2</sub> M300	(238,6 ± 6,45)	(-0,830 ± 0,011)	(-0,831 ± 0,018)	(0,452 ± 0,544)
OXI Air M300	(215,9 ± 8,13)	(-0,834 ± 0,002)	(-0,836 ± 0,005)	(0,907 ± 0,283)
OXI O <sub>2</sub> M300	(223,5 ± 5,38)	(-0,840 ± 0,018)	(-0,838 ± 0,022)	(0,825 ± 0,127)

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3. Influência do tratamento térmico em atmosferas controladas.

O tratamento de envelhecimento é fundamental para que o aço maraging atinja as propriedades mecânicas em que geralmente é utilizado e como citado anteriormente, esse procedimento reduz algumas situações podem oferecer proteção extra para a liga por meio do recobrimento de óxidos consideravelmente a resistência à corrosão da liga [7]. O tratamento térmico em atmosferas controladas consegue conferir ao metal de base as propriedades necessárias e, como visto, em.

Para o maraging 350, os valores de resistência à polarização das amostras recobertas por óxido foram todos superiores aos valores obtidos para a amostra que passou apenas pelo tratamento térmico de envelhecimento. Sendo a melhor condição representada pelo maraging 350 que passou pelo procedimento com atmosfera de N<sub>2</sub>/ vapor de água, que atingiu o R<sub>p</sub> com valor de 239,1 Ω.cm<sup>2</sup> e o menor valor sendo representado pela que passou pela atmosfera de ar sintético/ vapor de água, com R<sub>p</sub> de 148,4 Ω.cm<sup>2</sup>. Enquanto o valor de R<sub>p</sub> da amostra “M350 ENV” foi de 63,1 Ω.cm<sup>2</sup>. Os valores de densidade de corrente de corrosão seguiram exatamente a mesma tendência da resistência à polarização. Na comparação entre as amostras envelhecidas pelo procedimento de Florez (no prelo) [12] e envelhecidas pelo método convencional, os materiais submetidos as atmosferas de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e ar sintético/ vapor de água apresentaram valores mais baixos de i<sub>corr</sub>. A condição com o menor valor de densidade de corrente de corrosão foi a “OXI Air M350” com 1,08.10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>, enquanto a amostra sem recobrimento apresentou um valor de 1,25.10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>.

Para o maraging 300, também é possível verificar que os valores de resistência à polarização do material recoberto por óxidos são superiores ao valor encontrado para o material sem óxido. A melhor condição neste caso também foi da amostra que passou pelo tratamento térmico em atmosfera controlada de N<sub>2</sub>/ vapor, que teve um R<sub>p</sub> de 357,9 Ω.cm<sup>2</sup>. O pior comportamento observado entre as amostras recobertas por óxido apresentou um valor de R<sub>p</sub> de 223,5 Ω.cm<sup>2</sup>, enquanto o maraging 300 sem óxido obteve o valor de 72,3 Ω.cm<sup>2</sup>. Para a densidade de corrente de corrosão, observa-se o mesmo padrão de resistência à corrosão, onde o i<sub>corr</sub> de menor valor é o da amostra “OXI Air M300” com 9,07.10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>, enquanto o material sem óxido obteve um valor de 1,86.10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>. A Tabela 7 mostra o comparativo de todas as condições analisadas.

Tabela 9 – Comparativo das condições estudadas: maraging 350 e 300 sem óxido e com óxido.

Amostra	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	OCP (V)	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> x 10 <sup>-4</sup> (A/cm <sup>2</sup> )
M350 SOL	(96,5 ± 5,64)	(-0,837 ± 0,017)	(-0,851 ± 0,006)	(0,99 ± 0,116)
M350 ENV	(63,1 ± 6,72)	(-0,875 ± 0,009)	(-0,866 ± 0,015)	(1,25 ± 0,211)
M300 SOL	(85,9 ± 4,18)	(-0,842 ± 0,012)	(-0,838 ± 0,019)	(1,81 ± 0,136)
M300 ENV	(72,3 ± 5,31)	(-0,855 ± 0,008)	(-0,88 ± 0,045)	(1,86 ± 0,289)
OXI N <sub>2</sub> M350	(239,1 ± 8,35)	(-0,801 ± 0,012)	(-0,796 ± 0,009)	(0,285 ± 0,154)
OXI CO <sub>2</sub> M350	(168,7 ± 7,46)	(-0,821 ± 0,006)	(-0,835 ± 0,016)	(0,772 ± 0,128)
OXI Air M350	(148,4 ± 5,29)	(-0,846 ± 0,008)	(-0,840 ± 0,005)	(1,08 ± 0, 283)
OXI O <sub>2</sub> M350	(155,3 ± 7,02)	(-0,827 ± 0,021)	(-0,844 ± 0,028)	(0,984 ± 0,225)
OXI N <sub>2</sub> M300	(357,9 ± 9,95)	(-0,801 ± 0,005)	(-0,795 ± 0,003)	(0,159 ± 0,091)
OXI CO <sub>2</sub> M300	(238,6 ± 6,45)	(-0,830 ± 0,011)	(-0,831 ± 0,018)	(0,452 ± 0,544)
OXI Air M300	(215,9 ± 8,13)	(-0,834 ± 0,002)	(-0,836 ± 0,005)	(0,907 ± 0,283)
OXI O <sub>2</sub> M300	(223,5 ± 5,38)	(-0,840 ± 0,018)	(-0,838 ± 0,022)	(0,825 ± 0,127)

Fonte: Elaborado pelo autor

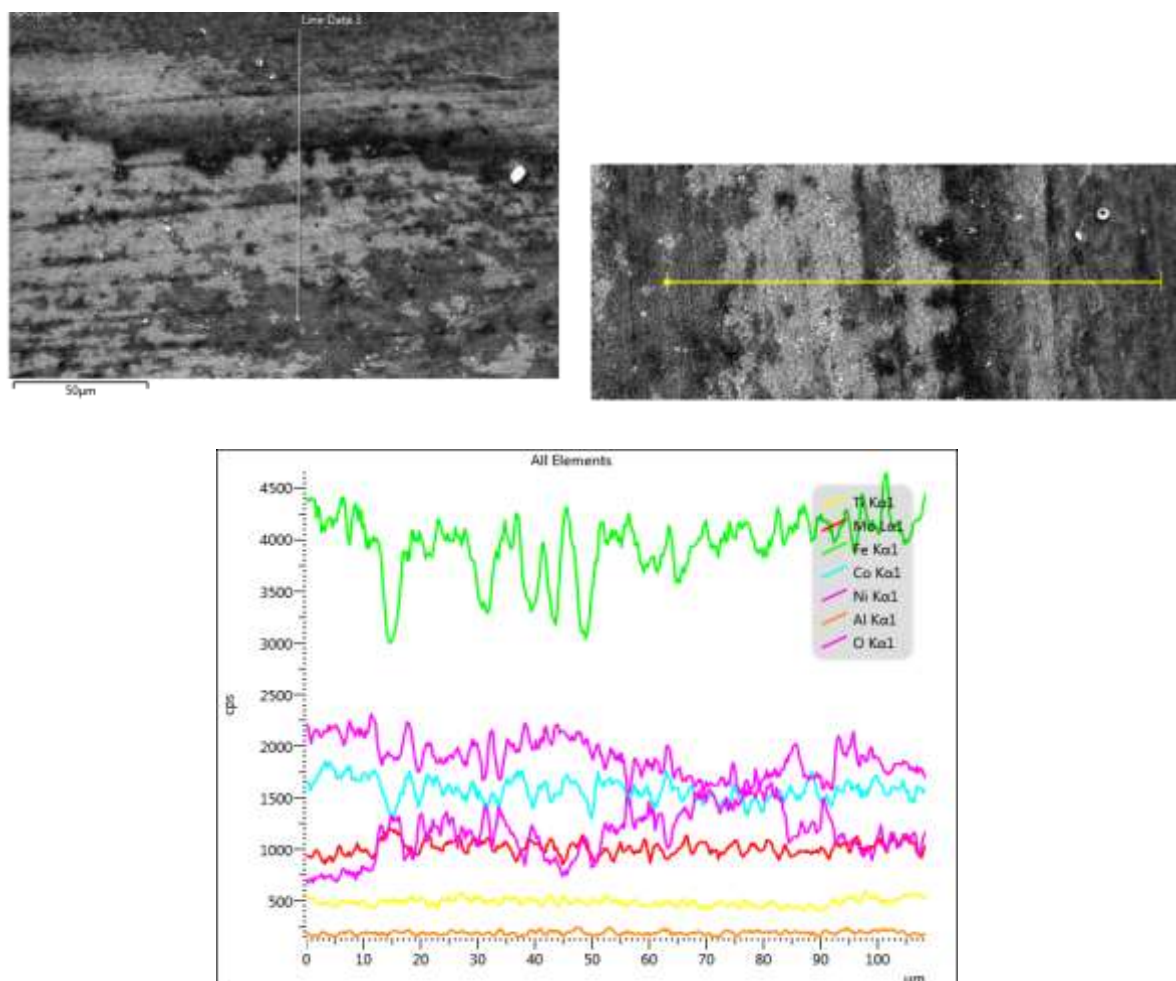
#### 5.4. Observação dos produtos de corrosão.

As análises microestruturais das superfícies após o ensaio destrutivo de Polarização Linear mostram que em todos os casos houve degradação da superfície por meio de pites e trincas indícios de dissolução do material. Os mecanismos de degradação são provenientes da diferença de composição entre os óxidos quem compõem o revestimento, assim como pela reação de hidrogênio e a alta capacidade de dissolução desses compostos pelo ácido fluorídrico, presente no eletrólito. Como sugerem alguns autores da literatura [7,36-39]. As análises das micrografias apresentadas levam em consideração os resultados obtidos por Florez (no prelo) [31] que realizou a caracterização microestrutural dos óxidos antes dos experimentos de Polarização Linear.

A literatura sugere que o fluoreto presente no eletrólito possui maior suscetibilidade à reação com os metais presentes na superfície do que o oxigênio [7,36, 37]. Nos estudos de Dai *et al* [36], os produtos de corrosão apresentaram alta quantidade de fluoretos, pois a solução utilizada era de 40% em massa de HF. Nos resultados obtidos por Florez *et al* [7] que realizaram os estudos com uma solução de 0,01M de HF, no aço maraging sem recobrimento de óxido, a presença do flúor é mais discreta.

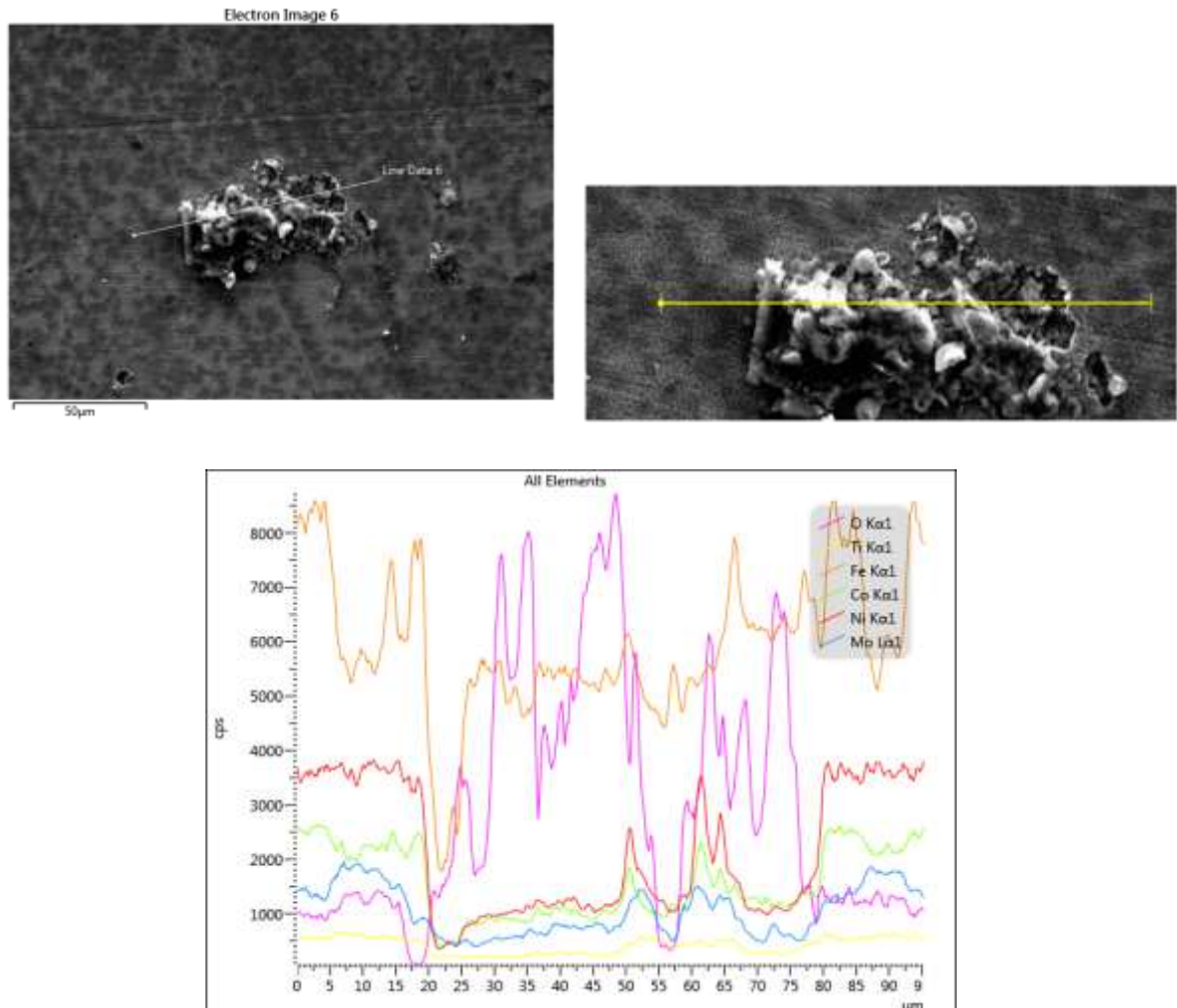
Ou seja, para o presente trabalho, a solução de 0,01M de HF possui uma baixa disponibilidade de íons fluoreto e além disso, há a presença de oxigênio em grande quantidade no eletrólito e no substrato que já se encontra no estado oxidado devido ao processo corrosivo da etapa de formação do revestimento. Por isso, os resultados dos ensaios de EDS realizados não foram capazes de detectar os fluoretos presentes nos produtos de corrosão. As Figuras 32 e 33 apresentam alguns produtos de corrosão observados na superfície do recobrimento de óxidos de algumas amostras.

Figura 3 – *Line Scan* EDS dos produtos de corrosão da amostra “OXI O<sub>2</sub> M350”.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4 - *Line Scan* EDS dos produtos de corrosão da amostra “OXI O<sub>2</sub> M300”.

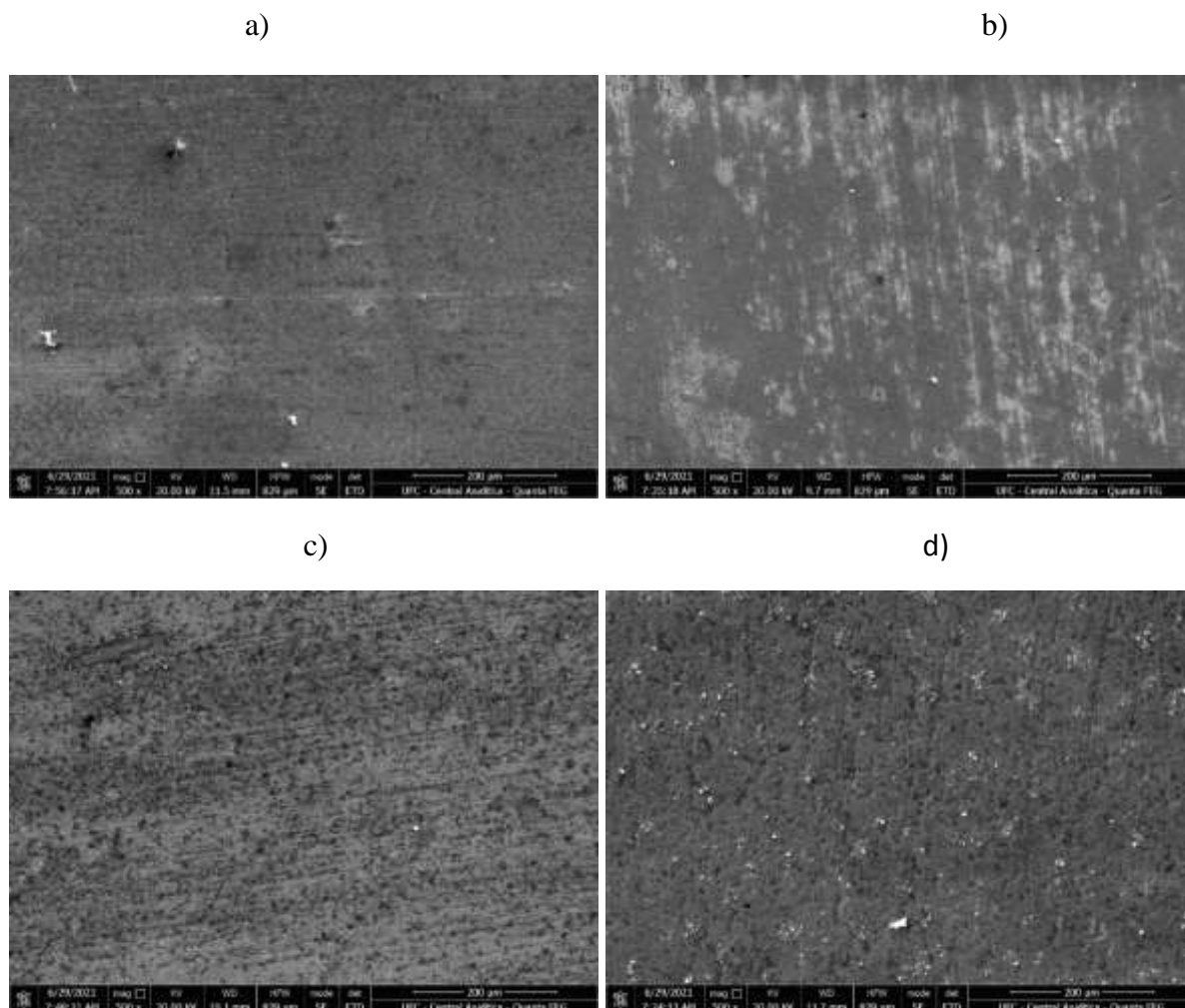


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as amostras de maraging 350 com recobrimento de óxidos, a degradação do material seguiu a mesma tendência dos resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas. A Figura 34 mostra que houve maior degradação na amostra “OXI AIR M350” e o melhor comportamento obtido pela “OXI N<sub>2</sub> M350”.

Percebe-se, pelas micrografias que as amostras que passaram pelas atmosferas de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/ vapor de água antes da polarização em ácido fluorídrico possuem poucos pites e alguns produtos de corrosão esféricos. Já as amostras submetidas ao processo em atmosferas de O<sub>2</sub> e ar sintético/ vapor de água possuem maior concentração de pites e de produtos de corrosão.

Figura 5 – Micrografias 500x das amostras a) OXI N<sub>2</sub> M350; b) OXI CO<sub>2</sub> M350; c) OXI O<sub>2</sub> M350 e d) OXI AIR M350.



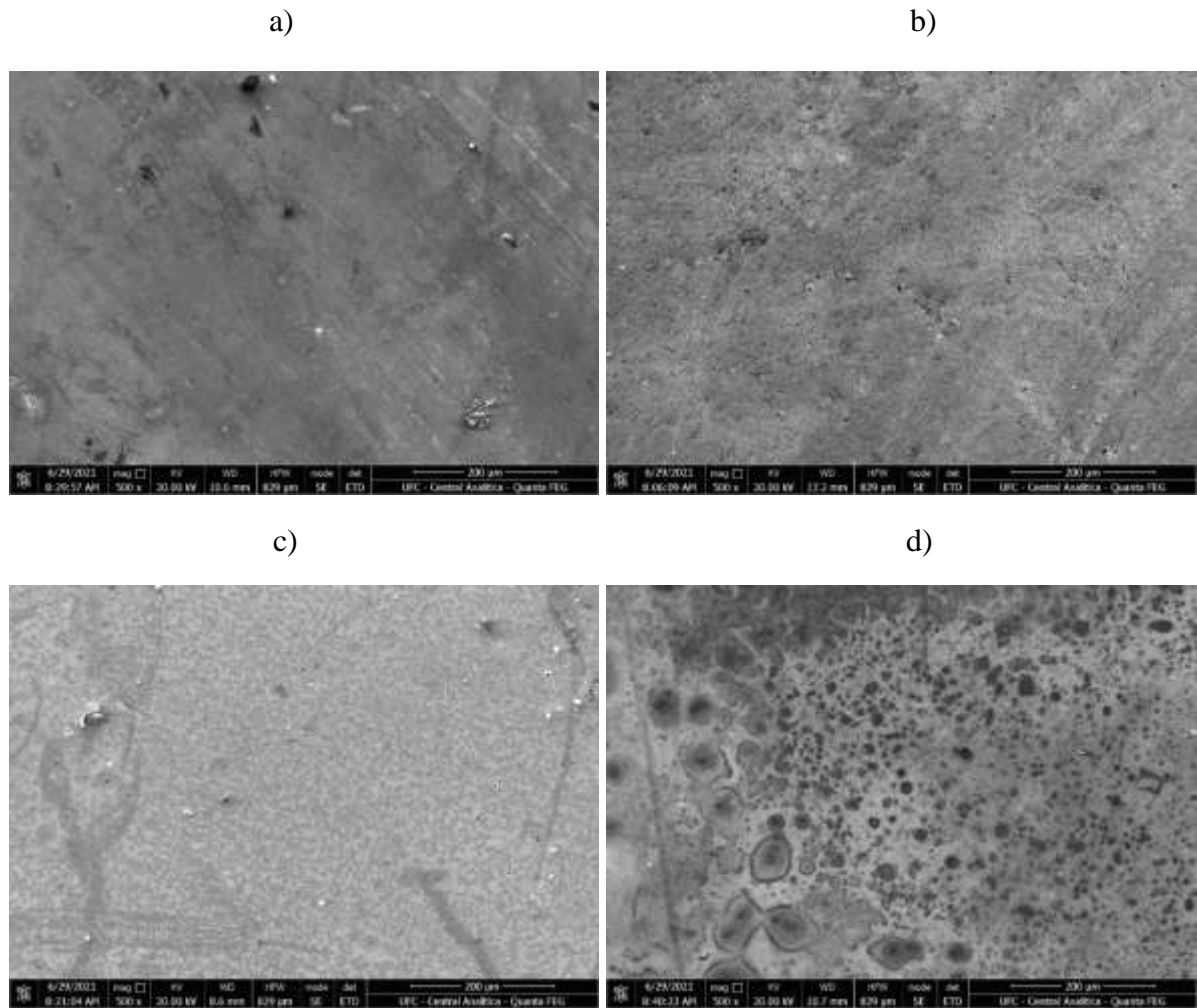
Fonte: Elaborado pelo autor

O comportamento observado pelas micrografias do maraging 300 com recobrimento de óxidos foi semelhante ao resultado obtido para o maraging 350 e também seguiu a mesma tendência de melhor e pior condição. Sendo a condição oxidada em atmosfera de N<sub>2</sub>/ vapor de água a que apresentou a menor degradação da superfície. Já a condição oxidada em atmosfera de ar sintético/ vapor de água apresentou o maior grau de degradação. A Figura 35 apresenta os resultados obtidos.

Embora as superfícies que passaram pelo processo de recobrimento nas atmosferas com N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/ vapor de água possuam alguns pontos de pites, as amostras submetidas ao processo em O<sub>2</sub> e ar sintético/ vapor de água demonstraram uma maior degradação do óxido superficial.



Figura 6 - Micrografias 500x das amostras a) OXI N<sub>2</sub> M300; b) OXI CO<sub>2</sub> M300; c) OXI O<sub>2</sub> M300 e d) OXI AIR M300.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pelo procedimento experimental, pode-se afirmar as seguintes conclusões:

- Como descrito pela literatura e confirmado pelos procedimentos experimentais realizados no trabalho, o tratamento térmico de envelhecimento, por meio da formação de compostos intermetálicos, interfere negativamente no comportamento, baixando em 16% a resistência à polarização dos aços maraging 300 e 34,6% dos aços maraging 350 em solução de ácido fluorídrico 0,01M em comparação com os aços na condição solubilizada.
- A produção do recobrimento de óxidos no material melhora a aplicabilidade do mesmo em atmosferas que podem apresentar a presença de fluoretos, pois, como aponta a literatura, o tratamento de envelhecimento é fundamental para melhorar as propriedades mecânicas dos aços maraging 300 e 350 e os óxidos superficiais conferem ao material uma melhor resistência à corrosão, como confirmado pelos procedimentos experimentais realizados.
- O comportamento eletroquímico do material recoberto com óxido foi superior, em todas as condições, ao material envelhecido e sem recobrimento.
- Tanto para o maraging 300 quanto para o maraging 350, as condições que apresentaram melhor comportamento eletroquímico dentre todas as condições analisadas foram as amostras submetidas ao procedimento de formação de óxido em atmosfera controlada de N<sub>2</sub>/ vapor de água. Todos os experimentos realizados convergiram para este resultado, pois o material citado apresenta maior resistência à polarização, menor corrente de corrosão e menores valores de OCP.
- A quantidade de óxido espinelio na superfície é inversamente proporcional aos valores de corrente de corrosão, confirmando que a presença do mesmo confere ao material uma melhor resistência à corrosão na presença de ácido fluorídrico.

## 7. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] ASM *Metal Handbook. Heat treatment*. v. 4, 1991.
- [2] HIBBS, M.; ‘**GERMANS SAY BRAZIL DEVELOPING TWO PRODUCTION REACTORS,**’ 27 July 1989, *Nucleonics Week* Vol. 30, No. 30 p.4 (via Factiva).
- [3] GILLARD, N.; *Foreign assistance in Brazil’s nuclear programme Proliferation Case Study Series*, Project Alpha Centre for Science and Security Studies, 2016.
- [4] CAMARA LEGISLATIVA BRASILEIRA. **Entenda como funciona a energia nuclear**. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/agencia/noticias/62053.html>. Acesso em: 30 mar. 2019.
- [5] Whitley, S. (1979). *The uranium ultracentrifuge*. *Physics in Technology*, 10(1), 26–33.
- [6] KLEIN, I.; YANIV, A.; SHARON, J. *The Oxidation Mechanism of Fe-Ni-Co Alloys*. *Oxidation of Metals*, v. 16, n. 1-2, 1981.
- [7] FLOREZ, M.A.C.; PEREIRA, U.C.; CARDOSO, J.L.; OLIVEIRA, F.J.S.; ARAÚJO, W.S.; RIBAS, G.F.; ABREU, H.F.G.; SILVA, M.J.G. *Microstructural characterization of grade 300 and grade 350 maraging steels and electrochemical study in hydrofluoric solution*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021.
- [8] REZEK, J.; KLEIN, I.; YAHALOM, J. *Structure and corrosion resistance of oxides grown on maraging steel in steam at elevated temperatures*. *Applied Surface Science*, v. 108, p. 159-165, 1997.
- [9] REZEK, J.; KLEIN, I.; YAHALOM, J. *Electrochemical properties of protective coatings on maraging steel*. *Corrosion Science*, v. 39, No. 2, p. 285-397, 1997.
- [10] Florez, M.A.C.; Fargas Ribas, G.; Rovira, J.J.R.; Vilarrasa-Garcia, E.; Rodríguez-Castellon, E.; Sousa, A.B.F.; Cardoso, J.L.; Gomes da Silva, M.J. *Characterization Study of an Oxide Film Layer Produced under CO<sub>2</sub>/Steam Atmospheres on Two Different Maraging Steel Grades*. *Metals*. 2021.

- [11] Florez, M.A.C.; Ribas, G.F.; Cardoso, J.L.; Mateo García, A.M.; Roa Rovira, J.J.; Bastos-Neto, M.; de Abreu, H.F.G.; da Silva, M.J.G. ***Oxidation Behavior of Maraging 300 Alloy Exposed to Nitrogen/Water Vapor Atmosphere at 500 °C.*** *Metals* 2021.
- [12] FLOREZ, Mauro Andres Cerra. ***Synthesis and characterization of oxides produced by high temperature corrosion on grade 300 and 350 maraging steels.*** 2021. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará – UFC, *Universitat Politècnica de Catalunya – UPC*, Barcelona, 2021.
- [13] MAGNÉE A.; DRAPIER J. M., DUMONT J.; COUTSOURADIS D.; HABRAKEN L. ***Cobalt Containing High-Strength Steels.*** Bruxelas: *Centre D'information du Cobalt*, 1974.
- [14] DECKER, R. F.; FLOREEN, S. ***Maraging steels: recent developments and applications.*** *Metals & Materials Society*, p. 1-38, 1988.
- [15] DECKER, R. F.; EASH, J. T.; GOLDMAN, A. J. ***18% nickel maraging steel.*** *Source book on maraging steels*, ASM, p. 1-19, 1979.
- [16] ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M., ***Maraging Steels.*** *Metals Handbook*, 10. ed., *Metals Park*, v.1, p. 793-800, 1990
- [17] FLOREEN, S. ***Hardening behavior of alloys based on iron -18% nickel.*** *ASM Transactions Quartely*, v. 57, p. 38-47, 1964.
- [18] FLOREEN, S.; SPEICH, G. R. ***Some observations on the strength and toughness of maraging steels.*** *Source book on maraging steels*, ASM, p. 326-338, 1979.
- [19] PARDAL, J. M. ***Propriedades mecânicas e magnéticas do aço Maraging classe 300 em diversas condições de tratamento térmico.*** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2004.
- [20] SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. ***Heat treatment of maraging steels.*** *Metals Handbook*, ASM, v.4, 10 ed. p.219 - 228,1990.
- [21] DA SILVA, Felipe. ***Síntese e caracterização de óxidos ternários de Ni-Co-Mn com estrutura espinélio.*** Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2016.

- [22] Crystal Maker Software Ltd. *Structure Type 060: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (H11, spinel)*. Disponível em: [http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.html](http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html). Acesso em: abr. 2019.
- [23] VITOR, P.; TOPOLSKI, D.; LIMA, A.; BRAGANÇA, S.; BERGMANN, C. **Preparação e caracterização de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestruturado através de síntese por combustão em solução**. *Cerâmica*, v. 62, p. 230-236, 2016.
- [24] DINIZ, V.; DANTAS, B.; FIGUEIREDO, A.; CORNEJO, D.; COSTA, A. **Avaliação microestrutural e magnética de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizada pelo método de reação de combustão**. *Cerâmica*, v. 61, p. 298-302, 2015.
- [25] POORNIMA, T.; NAYAK, J.; SHETTY, A. N. *Corrosion of aged and annealed 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid medium*. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, n. 1, p. 56-71, 2010.
- [26] SANATKUMAR, B. S.; NAYAK, J.; SHETTY, A. N. *Corrosion behavior of 18% Ni M250 grade maraging Steel under weld aged condition in hydrochloric acid medium*. *Chemical Sciences Journal*, v. 199, n. 12, p. 1610-1625, 2011.
- [27] EL-MAHDY, G. A.; HEGAZY, M. M.; HEAKAL, F. E. T; MAHMOUD, H. E.; FATHY, A. M.; SAYED, F. M. *Electrochemical Behavior of Maraging Steel in Chloride Containing Environment*. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, n. 2, p. 2816-2825, 2013.
- [28] AVELINO, A.; ARAUJO, W.; DIAS, D.; DOS SANTOS, L.; CORREIA, A.; LIMA-NETO, P. *Corrosion investigation of the 18Ni 300 grade maraging steel in aqueous chloride medium containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>*. *Electrochimica Acta*, n. 286, p. 339-349, 2018.
- [29] BARD A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, Inc., v. 2, 2000.
- [30] PILLA, L. **Físico-química II: equilíbrio entre fases, soluções líquidas e eletroquímica**. 2. ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2010.
- [31] TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. **Eletroquímica - Princípios Aplicações**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2005.
- [32] LIMA, D. S. **Estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos utilizados em rolos de lingotamento contínuo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2020.

- [33] STANSBURY, E. E. *Potentiostatic etching*. METALS Handbook 9. ed. Metals Park : ASM, 1985. v. 9: *Metallography and microstructures* p.143-7.
- [34] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2013.
- [35] HIROMOTO, S. *Corrosion of metallic biomaterials*. In: *Metals for Biomedical Devices*. Elsevier, 2019. p. 131–152.
- [36] Dai, H.; Shi, S.; Guo, C.; Chen, X. *Pits formation and stress corrosion cracking behavior of Q345R in hydrofluoric acid*. *Corros Sci*. 2020, 166, 108443.
- [37] Pawel, S.J. *Corrosion of High-Alloy Materials in Aqueous Hydrofluoric Acid Environments*. *Corrosion* 1994, 50 (12), 963- 971.
- [38] Zhang, C.; Li, Y.; Hou, Y.; Tang, N.; Ohmura, K.; Koizumi, Y.; Chiba, A. *Corrosion resistance of Cu- and Fe-modified Ni–30Co–16Cr–15Mo alloy in aqueous hydrofluoric acid*. *Corros Sci*. 2014, 89, 81-92.
- [39] Bellanger, G.; Romeau, J.J. *Effect of slightly acid pH with or without chloride in radioactive water on the corrosion of maraging steel*. *J Nucl Mater*. 1996, 228, 24-37.