



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

*Trabalho de Conclusão de Curso*

# **ESTUDO DE CORROSÃO DO AÇO MARAGING**

Acadêmico: João Gabriel Dareli Bellato

Orientador: Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

Maringá, 28 de janeiro de 2025

Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

*Trabalho de Conclusão de Curso*

# ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO MARAGING

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de Física  
da Universidade Estadual de Maringá, sob  
orientação do Prof. Dr. Flávio Francisco  
Ivashita, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Bacharel em Física.

Acadêmico: João Gabriel Dareli Bellato

Orientador: Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

Maringá, 28 de janeiro de 2025

João Gabriel Dareli Bellato

# ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO MARAGING

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de Física  
da Universidade Estadual de Maringá,  
sob orientação do Prof. Dr. Flávio  
Francisco Ivashita, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
Bacharel em Física.

Aprovado em 16/01/2025

## **Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

---

Prof. Dr. Reginaldo Barco

---

Prof. Dr. Marlon Ivan Valério Cuadros

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita por me mostrar os passos de como desenvolver e criar esse trabalho, aos professores do departamento por me ensinarem o pensamento de físico e me iluminar aos diversos caminhos profissionais que a área dispõe, as instituições que financiaram os meus estudos com bolsas, a instituição da Universidade Estadual de Maringá por proporcionar essa possibilidade de estudo e a minha família, mãe, pai e irmãos, que torciam pelo meu sucesso e se preocupavam em meu lugar. Agradeço do fundo de meu ser a todos e todas que estiveram ao meu lado durante essa incrível jornada.

# Conteúdo

<b>Agradecimentos</b>	<b>i</b>
<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>4</b>
2.1 Aços Maraging . . . . .	4
2.2 Corrosão . . . . .	5
2.2.1 Conceitos Básicos . . . . .	5
2.2.2 Tipos de Corrosão . . . . .	7
2.3 Métodos de Análise . . . . .	11
<b>3 Revisão dos Resultados</b>	<b>18</b>
<b>4 Conclusão</b>	<b>23</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>25</b>

# Resumo

Os aços maraging são ligas de aços de ultra-alta resistência mecânica, utilizados em indústrias de grande importância nacional e internacional. Por suas aplicações nessas indústrias, o contato com meios agressivos é inevitável. Para avaliar o comportamento desses materiais em tais condições, diversos estudos fazem uso de técnicas eletroquímicas, como a de potencial de circuito aberto (OCP), polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que fornecem informações detalhadas sobre o sistema corrosivo. Em conjunto a essas técnicas é também utilizado métodos complementares, como a difração de raios-X, permitindo uma análise mais aprofundada dos aspectos estruturais do aço. Com as informações obtidas pela aplicação desses diversos métodos, foi possível concluir que o tratamento térmico que é utilizado no aço maraging, conhecido como envelhecimento, apresenta degradações na resistência à corrosão do material, mas, em contrapartida, obtém uma melhora na resistência mecânica. Fazendo com que a escolha desse tratamento dependa diretamente da finalidade de uso do aço.

**Palavras-chave:** corrosão, aço maraging.

# Abstract

Maraging steels are an alloys of ultra-high mechanical strength used in innumerous sector's of national and international industrial importancy. Because of their applications in these industries, contact with aggressive medium is inevitable. In order to assess the behaviour of these materials in such conditions, various studies that make's use of electrochemical techniques, such as open circuit potential (OCP), linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIE), which provide detailed information on the corrosive system. Complementary methods such as X-ray diffraction are also used in conjunction with these techniques, allowing for a more in-depth analysis of the structural aspects of the alloys. With the information obtained from the application of these various techniques, it was possible to conclude that the heat treatment used on maraging steel, known as ageing, shows degradations in the material's corrosion resistance, but in return, an improvement in mechanical strength. This means that the choice of using that heat treatment depends directly on the purpose for which the steel is going to be used.

**Keyword:** corrosion, maraging steel.

# Capítulo 1

## Introdução

No mundo moderno, a presença de materiais metálicos é facilmente observada, desde o uso em talheres e utensílios domésticos, equipamentos e estruturas industriais até sua representação em sistemas monetários [1]. A presença desses materiais em nossas vidas se dá pelas características que possuem: alguns apresentam alta aptidão para a transferência de cargas elétricas, outros alta resistência a deformações mecânicas, e outros ainda, reações específicas para aplicações em diversas linhas de produção industrial.

Como os materiais metálicos representam grande parte da matéria reconhecida na tabela periódica, seu contato com uma vasta seleção de ambientes é muito comum. Mesmo com essa ampla gama de materiais com diversas qualidades físicas e químicas, esses materiais são suscetíveis a reagir de maneira espontânea e destrutiva com ambientes agressivos [1, 2].

Em sua grande maioria, os meios que tendem a reagir com os metais podem ser classificados em dois grupos: meios molhados, por possuírem um alto volume de água em sua composição, e meios secos, também reconhecidos como meios atmosféricos, compostos por finas camadas de água condensada na superfície dos metais [1]. As reações que ocorrem nesses tipos de meios possuem características eletroquímicas, descritas pela transferência de corrente elétrica através de partículas carregadas (íons, elétrons ou ambos) formadas nas superfícies dos materiais metálicos ao interagir com o meio. Esses processos causam, simultaneamente, a decomposição

do material original e a formação e deposição de produtos estáveis (óxidos, sulfuretos, hidróxidos, etc.) [1–3].

Os produtos resultantes dessas reações de corrosão possuem diversas características que os diferenciam do material original, desde aparência física até propriedades físicas. Um grande diferencial desses produtos de reação é a capacidade de formar um efeito protetor, o que, por sua vez, causa um retardo nas futuras reações de corrosão que o material possa sofrer [1].

Como os produtos podem ser observados em grande parte dos metais e ligas reconhecidas, algumas espécies têm uma presença mais marcante que outras. Entre elas, temos [1]:

- **A corrosão do cobre (Cu) e algumas de suas ligas:** Cujo produto da reação é um material esverdeado e de maior fragilidade, que tem a habilidade de retardar futuras decomposições;
- **A corrosão do zinco (Zn):** Observada em sua forma pura ou como componente protetor de outras ligas metálicas, apresenta um produto de coloração esbranquiçada e de aspecto esfarelado;
- **A corrosão do ferro (Fe) e suas ligas:** Conhecida como ferrugem, apresenta aparência avermelhada e/ou tons escuros de marrom. Igualmente aos outros produtos, este também possui maior fragilidade que o material original.

Entre esses exemplos de produtos de corrosão, será dado um foco maior nas ligas de ferro, ou, como são conhecidas popularmente, o aço. Esses materiais podem ser diferenciados de diversas maneiras, sendo comum o uso de suas composições, propriedades mecânicas e/ou características de fabricação. Entre as ligas, temos os aços carbono, que representam 90% de todos os aços produzidos mundialmente. De acordo com a literatura, essa classificação de aço possui uma composição majoritária de ferro e carbono (C), podendo variar na concentração de carbono (entre 0,008% e 2,11%). Os aços também podem conter outros elementos em suas composições, conhecidos como elementos de liga, que possibilitam a adição ou melhora de diversas propriedades, entre elas a resistência à corrosão [1, 4, 5].

Pelos teores de elementos de liga que o aço pode apresentar, é possível

realizar a seguinte classificação [4, 5]:

- **Aços de baixa liga:** Possuem teores menores que 5%;
- **Aços de média liga (ou apenas média):** Possuem teores entre 5% e 10%;
- **Aços de alta liga:** Possuem teores superiores a 10%.

Neste trabalho, serão estudados os efeitos da corrosão nos aços maraging, um tipo de aço desenvolvido para usos em tecnologias de ponta, reconhecido por sua ultra-alta resistência mecânica e pertencente à família dos aços de alta liga. Pelas características físicas, esses aços possuem aplicações em diversas indústrias de alta tecnologia, como esportiva, aeronáutica, aeroespacial, nuclear e militar [5–7].

Devido a essa ampla variedade de aplicações industriais, os aços maraging frequentemente entram em contato com meios extremamente agressivos, possibilitando a degradação dessas ligas e comprometendo a integridade do material, o que pode causar perdas econômicas para as indústrias e/ou riscos à segurança dos trabalhadores nesses setores [1, 2].

Com isso, o objetivo deste trabalho é fornecer uma revisão de artigos e pesquisas sobre o processos de corrosão dos aços maraging.

## Capítulo 2

# Fundamentação Teórica

### 2.1 Aços Maraging

Os aços maraging estudados neste trabalho tiveram seu desenvolvimento inicial durante a década de 1950 no ramo da aeronáutica militar. Isso ocorreu devido à necessidade de obter um aço capaz de suportar condições extremas durante o uso. O pesquisador C.G. Bieber, afiliado ao instituto *International Nickel Company* (INCI), foi responsável pela produção das primeiras variantes dos aços maraging. O objetivo foi alcançado através de estudos em ligas de aços inoxidáveis de baixo teor de carbono contendo níquel (Ni) em sua fabricação.

Essa liga passou a ser conhecida como *Maraging*, um acrônimo das palavras em inglês *martensite* e *aging*, que significam, respectivamente, martensita e envelhecimento, ou seja, martensita envelhecida. A nomenclatura reflete o processo de tratamento térmico ao qual o material é submetido, que inclui o tratamento de solubilização seguido do envelhecimento, com o objetivo de obter a microestrutura desejada durante sua produção [3, 6, 8]

Por ser um aço de alta liga, o aço maraging possui baixo teor de carbono em sua composição, inferior a 0,03%, sendo este considerado uma impureza. Também apresenta a presença de diversos elementos de liga, como níquel (Ni), cobalto (Co), molibdênio (Mo), titânio (Ti), e, em alguns casos, alumínio (Al) e cromo (Cr). Em especial, o teor de níquel é mais prevalente do que os demais elementos de liga,

podendo variar entre 10% e 30%, sendo comuns as concentrações de 13% na série 400 e de 18% nas séries 200, 250, 300 e 350 [4, 5].

Tabela 2.1: Composição química dos aços Maraging (% em massa) das classes 200, 250, 300, 350 e 400. [4, 5]

Classe	Fe (Bal.)	Ni	Co	Mo	Al	Ti
200	Bal.	17–19	8–9	3–3,5	0,05–0,15	0,15–0,25
250	Bal.	17–19	7–8,5	4,6–5,2	0,05–0,15	0,5–0,8
300	Bal.	18–19	8,5–9,5	4,6–5,2	0,05–0,15	0,5–0,8
350	Bal.	17,5–18,5	12–12,5	3,8–4,9	0,10–0,15	1,4–1,7
400	Bal.	12,9–13,2	15,0	10–10,4	-	0,2–0,4

Devido à presença de numerosos elementos de liga em sua composição, o desenvolvimento dos aços maraging é, conseqüentemente, influenciado pelos preços desses elementos. A maioria desses componentes possui valores muito elevados em comparação aos materiais utilizados na produção do aço-carbono, o que dificulta a possibilidade de realizar estudos contínuos sobre a liga.

Um exemplo marcante dessa dinâmica foi o desenvolvimento de uma família de aços maraging sem a presença de cobalto, motivado pelo aumento expressivo do preço desse elemento durante a década de 1970 [8].

## 2.2 Corrosão

### 2.2.1 Conceitos Básicos

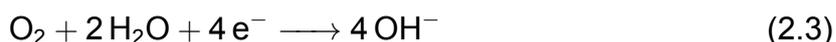
O processo de corrosão é um fenômeno caracterizado pela deterioração espontânea de materiais, de caráter eletroquímico, especialmente quando o ambiente é composto por soluções aquosas. Os processos eletroquímicos que definem grande parte das reações de corrosão podem ser representados por um par de reações: as anódicas (oxidação) e as catódicas (redução) [2]. Embora ambas dependam uma da outra para que ocorra uma reação eletroquímica, nem sempre são encontradas juntas na natureza, sendo possível observá-las separadamente.

Essas reações possuem características próprias que permitem diferenciá-las quando presentes em um único sistema eletroquímico. Para a reação anódica

(oxidação), ocorre a perda de massa do material original devido ao processo de oxidação e à liberação de partículas carregadas, especificamente elétrons. Essa reação pode ser representada pela seguinte fórmula química:



Já a reação catódica (redução), realiza a absorção das partículas carregadas livres durante a oxidação, causando um ganho de massa no material. Essa por sua parte pode ser representada pelas seguintes fórmulas químicas:



A reação catódica possui uma dependência ao meio muito maior que a anódica, permitindo diversos sistemas. Entre eles, temos: a equação 2.2, que representa a redução do oxigênio, uma reação comum no contexto da corrosão. Ela ocorre na presença de oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) em uma solução, geralmente aquosa, onde o oxigênio é transformado em água durante a reação catódica; a equação 2.3, que descreve uma reação similar à 2.2, mas em uma solução de caráter alcalino [1]; a equação 2.4, menos frequente nos estudos de corrosão, mas relevante, descreve a redução de íons metálicos. Nessa reação, íons metálicos dissolvidos na solução (neste caso, íons de ferro) são depositados na superfície do outro eletrodo presente na reação [1]; por fim, a equação 2.5 descreve a redução do hidrogênio, uma reação que ocorre em soluções ácidas. Nesse caso, íons de hidrogênio ( $\text{H}^{+}$ ) livres na solução absorvem elétrons, formando gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) [2].

Adicionalmente, é importante observar que essas reações estão concentradas na interface metal e solução [1]. Onde o comportamento eletroquímico dessa interface pode ser descrito por diferentes regiões no diagrama de polarização: a região de

ativação, onde o metal sofre corrosão ativamente; a região de passividade, em que uma camada protetora formada pelos próprios produtos da corrosão reduzem a taxa de corrosão; e a região de imunidade, onde o metal está protegido contra a corrosão devido à estabilidade dessa camada. Essas regiões são influenciadas por fatores como o pH da solução e o potencial do metal, determinando a tendência da reação [1, 2].

Essas reações anódicas e catódicas são comumente utilizadas para descrever o que é conhecido como célula eletroquímica, observada principalmente em pilhas e baterias. Nessas células, há um fluxo de elétrons entre as reações, equilibrado pela migração de íons na solução [1, 2].

No contexto da corrosão, a célula eletroquímica pode estar presente em apenas um material metálico. Um ótimo exemplo que demonstra isso é o experimento da *Gota Salina* de U.R. Evans [2], no qual a superfície do material é dividida em regiões anódicas e catódicas, e a solução promove o desenvolvimento dessas regiões tanto espacialmente na superfície do material quanto temporalmente.

## 2.2.2 Tipos de Corrosão

A corrosão, sendo um processo que transforma e deteriora um material em diversos aspectos incluindo a aparência física, exige formas rápidas e eficazes de identificação para manter a integridade do material em níveis seguros. No entanto, devido à sua dependência de vários fatores, como o ambiente a que os materiais estão expostos e as propriedades químicas e físicas dos próprios materiais, essa identificação pode ser complexa quando baseada apenas em um desses aspectos.

Ainda assim, pela natureza dos processos corrosivos, a aparência final deixada no material por esses processos costuma ser bastante distinta, permitindo uma identificação relativamente fácil e rápida. Entre os principais tipos de corrosão, destacam-se: a corrosão uniforme, galvânica, por pites, em frestas, intergranular e as sob tensão.

Esses tipos de corrosão apresentam características próprias e estão diretamente relacionados às condições do ambiente e à composição do material [1, 9].

## **Corrosão Uniforme**

A corrosão uniforme é a forma mais comum entre os tipos de corrosão. Esse tipo de ataque ao material é descrito por processos químicos e eletroquímicos que reagem de maneira homogênea na região afetada pelo meio, causando uma diminuição gradual de sua espessura até a falha do material.

Devido à sua simplicidade, a corrosão uniforme apresenta uma menor urgência em comparação a outros tipos, pois o ataque pode ser previsto e analisado de forma precisa por meio de testes simples. A prevenção ou redução do ataque uniforme em um material pode ser realizada por meio de alguns métodos, como:

- Uso de materiais resistentes à solução;
- Aplicação de revestimentos protetores;
- Implementação de sistemas de proteção catódica.

Esses métodos podem ser utilizados separadamente ou em conjunto, dependendo das necessidades específicas.

Contrariando sua nomenclatura, a corrosão uniforme pode apresentar características de um ataque localizado. Isso ocorre devido ao movimento caótico das reações eletroquímicas localizadas que acontecem na superfície do material. Ao final desse processo, observa-se uma aparência de ataque uniforme [1, 9].

## **Corrosão Galvânica**

A corrosão galvânica é um tipo de ataque que depende da existência de dois materiais metálicos distintos submetidos a um meio corrosivo e condutor [9]. Esse ataque ocorre quando ambos os metais estão em contato físico ou conectados em um circuito elétrico.

Ao entrarem em contato com o meio, ambos os materiais sofrem corrosão. No entanto, devido às diferenças nas propriedades físicas e químicas de cada material, o processo de corrosão é alterado. O material com maior resistência à corrosão apresenta uma reação reduzida em comparação com sua reação isolada. Em contrapartida, o material com menor resistência sofre um ataque corrosivo mais severo

do que em sua reação isolada [1, 9].

Esse tipo de corrosão ocorre, principalmente, devido ao desenvolvimento de um potencial elétrico entre os materiais. Isso acontece em função das características distintas de cada material. Devido à vasta quantidade de combinações possíveis entre materiais metálicos, torna-se uma tarefa complexa prever quais materiais irão reagir de forma agressiva. Para facilitar essa identificação, estudos avaliaram os potenciais elétricos de diversos materiais em soluções aquosas semelhantes à água do mar, resultando na criação da Série Galvânica [1].

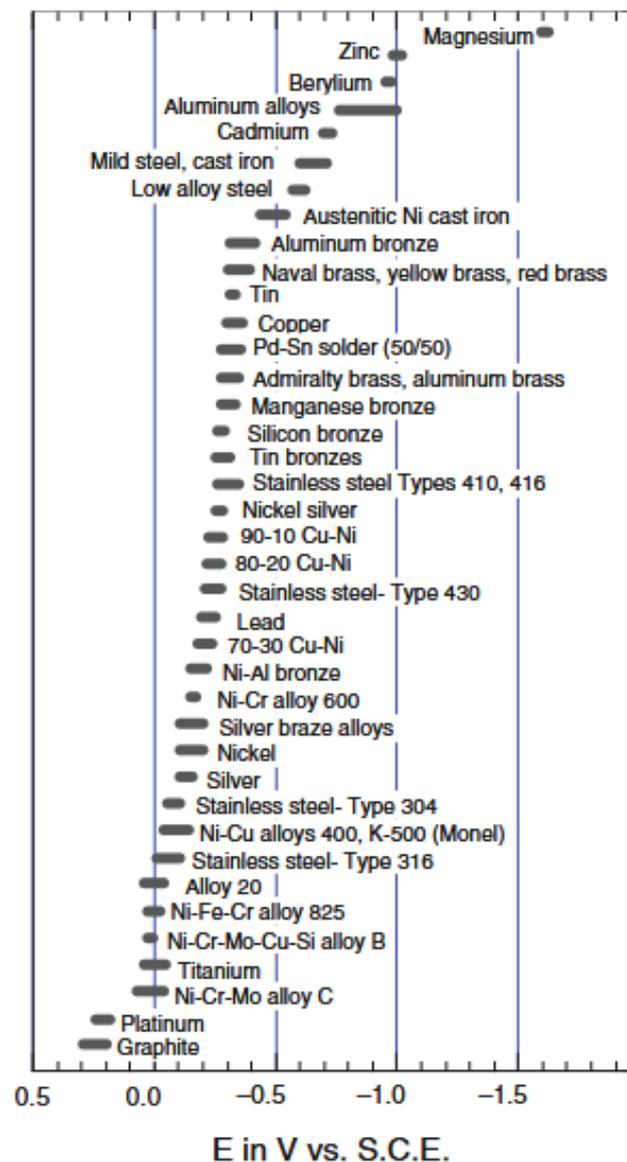


Figura 2.1: Série galvânica em água marinha de diversos metais e ligas [1].

A Série Galvânica, representada na figura 2.1, é baseada nos potenciais

elétricos de cada material em relação ao eletrodo saturado de calomelano (SCE). Essa série permite identificar, de forma simples, os materiais que podem apresentar corrosão galvânica em sistemas agressivos. Os materiais são classificados em duas categorias principais:

- **Materiais Nobres:** Possuem potencial elétrico positivo e atuam como cátodo durante a corrosão galvânica;
- **Materiais Ativos:** Possuem potencial elétrico negativo e atuam como ânodo.

É importante ressaltar que a deterioração do cátodo ocorre de forma gradual a partir de seu ponto de contato com o ânodo. A Série Galvânica é uma ferramenta útil para prever possíveis combinações de materiais que resultarão em corrosão galvânica [1].

### **Corrosão por Pites**

A corrosão por pites é uma forma de ataque extremamente localizada que resulta na decomposição do material em forma de pequenos buracos. Esses buracos podem apresentar variações significativas em suas dimensões. Geralmente, o diâmetro é igual ou menor que a profundidade do buraco, que pode ser encontrado isolado ou em pequenos agrupamentos na superfície do material [9].

Diferentemente de outros tipos de corrosão, a corrosão por pites possui a capacidade de criar condições que estimulam e mantêm a atividade contínua da reação. Esse tipo de corrosão é mais comum em ambientes que contêm cloreto ou íons de cloro.

A formação dos pites é um processo lento, podendo levar meses ou até anos para se manifestar. No entanto, uma vez iniciado, o processo continua a uma taxa constante [9].

### **Corrosão em Frestas**

A **Corrosão em Frestas** também é um ataque igualmente limitado em sua área de ação, possuindo uma dependência da presença de outros materiais formarem frestas com o material alvo da reação, essas frestas, por suas partes, podem aparecer

de diversas maneiras, como em articulações mecânicas, depósitos de materiais não metálicos em sua superfície e os espaços formados entre o material e parafusos e rebites [1, 9].

Essa reação vem a acontecer, em grande parte, pela concentração de oxigênio dentro da fresta, que conforme a reação vai acontecendo a concentração de oxigênio diminui e torna o sistema dentro da fresta a possuir um potencial mais negativo por consequência esse sistema acaba atuando como ânodo na reação total da corrosão [1].

## 2.3 Métodos de Análise

Por ser descrita por diversos aspectos, a corrosão apresenta múltiplos métodos para obtenção de dados do sistema, possibilitando ampliar o conhecimento desses processos. Por apresentar características eletroquímicas, uma das principais propriedades desse tipo de reação é a presença de corrente elétrica durante o processo. Com esses aspectos eletrodinâmicos presentes ao longo do processo, é possível obter diversas informações do sistema para um melhor entendimento da corrosão no material desejado.

Ao longo dos anos, foi possível desenvolver diversos métodos, entre eles: *Potencial de Circuito Aberto*, *Espectrometria de Impedância Eletroquímica* e *Polarização Linear*. Esses métodos fornecem informações importantes sobre as características do processo de corrosão. No entanto, falham ao tentar identificar os produtos formados durante a reação. Nesse aspecto, algumas técnicas específicas são utilizadas, com destaque para a *Difração de Raios-X*, que é normalmente empregada antes e depois do processo de corrosão.

### **Potencial de Circuito Aberto (OCP - Open Circuit Potential)**

O Potencial de Circuito Aberto, também conhecido como Potencial de Corrosão, é uma das técnicas mais simples para obtenção de informações sobre o sistema em estudos experimentais. Esse potencial é observado nos processos anódicos e catódicos que ocorrem nas interfaces eletroquímicas. As informações

obtidas podem fornecer dados sobre a eficiência de técnicas protetivas contra a corrosão, bem como investigações sobre os diversos processos que o material sofre durante os ataques relacionados à reação de corrosão [2].

Para realizar a medição experimental do potencial, utiliza-se a medida direta na interface metal/solução do material a ser estudado. Nesse caso, o material é denominado eletrodo de trabalho (*ET*), e utiliza-se um eletrodo de referência (*ER*), que frequentemente é um eletrodo *Saturado de Calomelano*. Essa medição de potencial permite a criação de uma curva de potencial versus tempo. Durante a degradação do material, observa-se uma variação no potencial medido. Caso o potencial permaneça constante ou apresente variações mínimas, isso indica uma taxa de corrosão lenta no sistema. Por outro lado, grandes variações no potencial sugerem que o processo de corrosão está em andamento. Além disso, a inclinação da curva pode revelar a presença ou ausência de filmes protetores na superfície do *ET* [1,2].

Essa medição pode ser realizada de diversas formas, mas a mais reconhecida utiliza um voltímetro de alta impedância, capaz de impedir o fluxo de corrente do eletrodo de referência durante o tempo da medição [2]. Na Figura 2.2, é esquematizada a montagem da técnica.

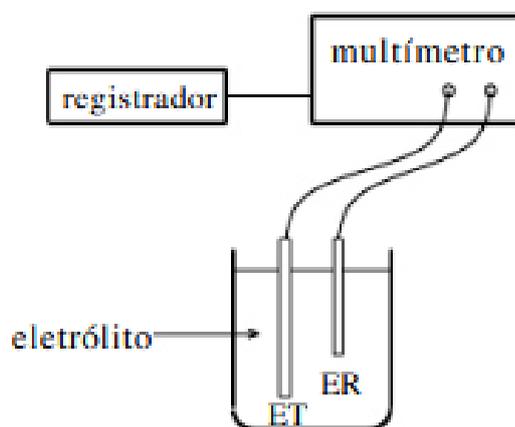


Figura 2.2: Esquema representativo do experimento para a medida do OCP [2].

A Figura 2.3 apresenta um gráfico obtido pela técnica, evidenciando a reação de corrosão acompanhada pela formação de filmes protetores.

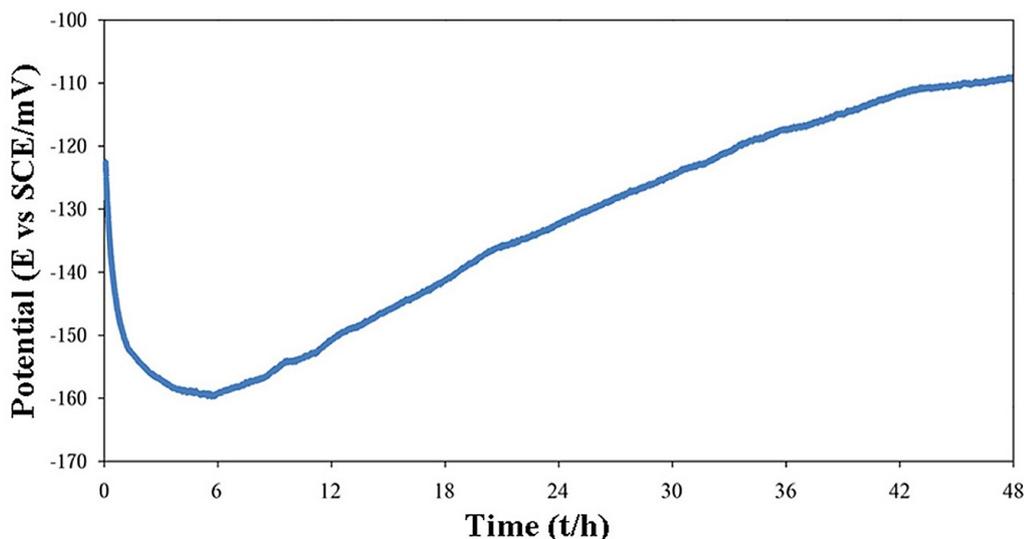


Figura 2.3: Gráfico representativo do experimento de OCP [10].

Este método, devido à sua facilidade de uso, é amplamente utilizado em diversos estudos. No entanto, essa simplicidade também permite a ocorrência de algumas interferências na curva de potencial em função do tempo. Essas interferências, por sua vez, podem ser resolvidas com o uso de outras técnicas que possibilitam uma análise mais aprofundada sobre o comportamento do material durante e após o processo da reação [2].

### Polarização Linear

O método de Polarização Linear é amplamente reconhecido por sua alta precisão e por não causar destruição das amostras durante a determinação da taxa de corrosão. Diferentemente de outras técnicas que frequentemente provocam alterações significativas na superfície do material, este método baseia-se na análise de pequenas variações de corrente em torno do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

Essa característica torna o método altamente sensível e adequado para estudos em que é essencial preservar as propriedades físicas e químicas da superfície do material, como em dispositivos médicos ou equipamentos de alta precisão. Por operar com correntes muito pequenas, a técnica minimiza a dissolução do metal, evitando danos significativos à superfície e permitindo que os dados coletados representem os processos eletroquímicos com maior confiança. A taxa de corrosão ( $i_{corr}$ ) pode ser calculada pela seguinte equação:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.303 R_p \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right)} \quad (2.6)$$

A equação de *Stern-Geary* 2.6 é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão, este método requer o conhecimento dos declives de *Tafel* das retas de polarização anódica e catódica, sendo representados pela seguinte expressão  $b_a = \text{tg}(\theta)$  e  $b_c = \text{tg}(\gamma)$ . Além disso, é necessário determinar a *resistência à polarização* ( $R_p$ ), que é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico 2.4 [1, 2], em conjunto reconhecer que a constante 2,303, presente na equação 2.6, realiza a conversão entre os logaritmos decimais ( $\log_{10}$ ) e naturais ( $\ln$ ), garantindo consistência entre os dados experimentais e os cálculos teóricos.

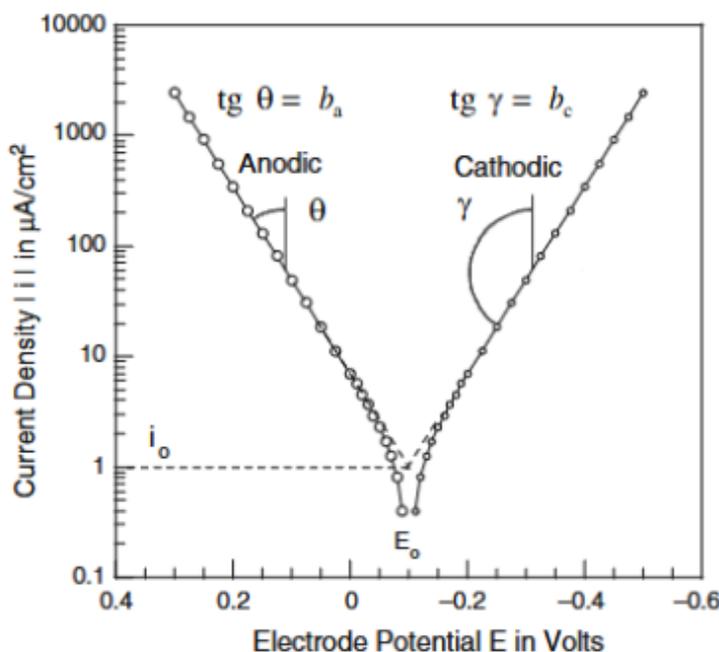


Figura 2.4: Representação do diagrama de Polarização Linear [1, 2], levemente alterado pelo autor.

### **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica que apresenta um certo grau de complexidade em comparação com a técnica anteriormente comentada. Esse método permite estudar o comportamento geral de diversas

interfaces eletroquímicas presentes, possibilitando a análise de diferentes velocidades de reações de corrosão.

O objetivo da técnica é medir a impedância que uma corrente alternada aplica ao sistema a ser estudado. A montagem experimental, descrita na Figura 2.5, mostra que a aplicação da corrente alternada no eletrodo de trabalho é feita por meio de um potenciostato, que gera uma corrente de frequência fixa, enquanto a obtenção dos dados é realizada por um detector de resposta em frequência [2].

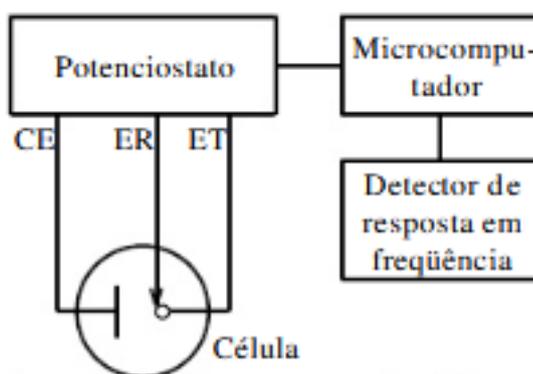


Figura 2.5: Esquema representativo do experimento para a medida *EIE*[2].

O sistema experimental no qual a técnica é aplicada apresenta características que podem ser representadas por um circuito elétrico equivalente, como ilustrado na Figura 2.6. Isso permite obter a equação 2.7, que informa a impedância do circuito mostrado [2].

$$\left[ Z_r - \left( R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left( \frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.7)$$

Os resultados obtidos por meio da técnica de impedância são geralmente apresentados em formato de gráficos. Esses gráficos podem ser representados por parâmetros como frequência de excitação ( $f$ ), *ângulo de fase* ( $\varphi$ ), *magnitude da impedância* ( $|Z|$ ) e os valores *reais* ( $Z_r$ ) e *imaginários* ( $Z_i$ ) *da impedância*. Entre os diversos tipos de representações gráficas, destacam-se o *diagrama de Nyquist*, o *diagrama de Bode pela magnitude da impedância* e o *diagrama de Bode pelo ângulo de fase* [2, 3].

Entre as representações gráficas citadas, o *diagrama de Nyquist* é

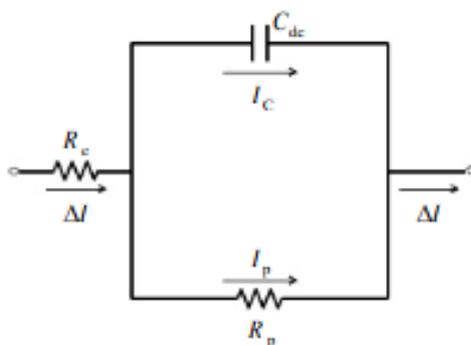


Figura 2.6: Circuito elétrico equivalente aos sistemas eletroquímicos [2].

amplamente utilizado. Esse diagrama é construído a partir dos valores obtidos da impedância imaginária ( $Z_i$ ) e real ( $Z_r$ ) para cada frequência aplicada. Após a construção do *diagrama de Nyquist*, é possível deduzir que o diâmetro do semicírculo formado é equivalente à *resistência de polarização* ( $R_p$ ). Assim, quanto maior o diâmetro, maior a *resistência de polarização*, o que resulta em uma redução da taxa de corrosão do sistema [2, 3].

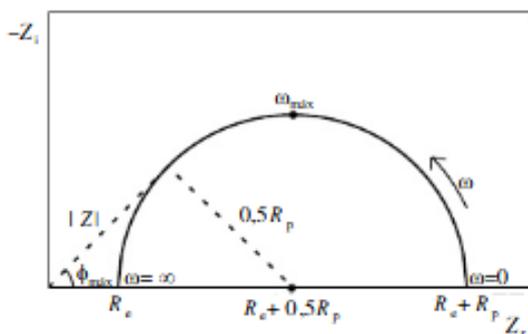


Figura 2.7: Representação do diagrama de Nyquist [2].

### Difração de Raios - X

A técnica de Difração de Raios-X é realizada por meio de uma onda eletromagnética de comprimento definido que incide sobre o material estudado. O material reflete essa onda, permitindo obter informações como as distâncias interplanares dos átomos nas estruturas cristalinas presentes na matéria.

Esse fenômeno de difração de raios-X é representado matematicamente pela *Lei de Bragg*, descrita pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.8)$$

Na equação da *Lei de Bragg* 2.8, as variáveis são definidas como:  $n$  sendo um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  são as distâncias interplanares,  $\theta$  é o ângulo de difração.

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva, permitindo a realização de múltiplas medições sobre o mesmo experimento para uma análise mais confiável.

## Capítulo 3

# Revisão dos Resultados

Como mencionado ao longo deste trabalho, a corrosão dos aços maraging ainda não possui o mesmo nível de conhecimento disponível, em comparação à outras ligas mais comuns. Nos poucos estudos que empregaram técnicas eletroquímicas para a caracterização da corrosão dos aços maraging, foram utilizados os aços de grau 250 [11–13], 300 [8, 14–17], 350 [7, 14] e 400, além de suas composições modificadas [15]. Entre os dados que serão apresentados, obtidos através da revisão da pesquisa [14], todas as amostras passaram por dois tratamentos térmicos e foram submetidas a testes eletroquímicos em meio eletrolítico aquoso com adição de *HF*.

O uso da técnica de difração de raios-X é amplamente aplicado na análise das características estruturais dos aços maraging, confirmando a presença da microestrutura de martensita antes e após a corrosão [3, 8, 14, 15]. Além disso, essa técnica permite identificar as fases formadas durante o processo corrosivo [7, 11, 17].

Nos experimentos eletroquímicos da pesquisa [14], foi utilizada uma configuração de sistema de três eletrodos, conforme ilustrado na Figura 2.5. O meio eletrolítico empregado apresentava características ácidas ou alcalinas. Em algumas pesquisas, foram realizadas adições de elementos à composição das soluções [8, 17] ou variações na temperatura do meio [11, 12].

A figura 3.1 apresenta o gráfico das medidas do *Potencial de Circuito Aberto (OCP)* obtidas para as amostras de aço Maraging 300 e 350, sendo esses os *ET* em função do *ER prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)*, antes e depois do

procedimento de envelhecimento [14]. É possível notar que os valores de  $E_{corr}$  permanecem aproximadamente constantes para todas as amostras durante todo o teste. Observa-se, no entanto, que as amostras apenas solubilizadas apresentam valores de  $E_{corr}$  levemente mais positivos em comparação às amostras envelhecidas.

De acordo com a literatura consultada [1, 2], as curvas que demonstram aumento nos valores de  $E_{corr}$  estão associadas à formação de filmes protetores na superfície do material, enquanto os decréscimos desses valores indicam a dissolução desses filmes ou a ausência de formação da camada protetora.

Os valores mais negativos de  $E_{corr}$  observados nas amostras envelhecidas, em relação às amostras solubilizadas, resultam da formação de precipitados dos componentes presentes no aço. Esses precipitados afetam a estabilidade dos produtos de corrosão, o que culmina em potenciais mais negativos.

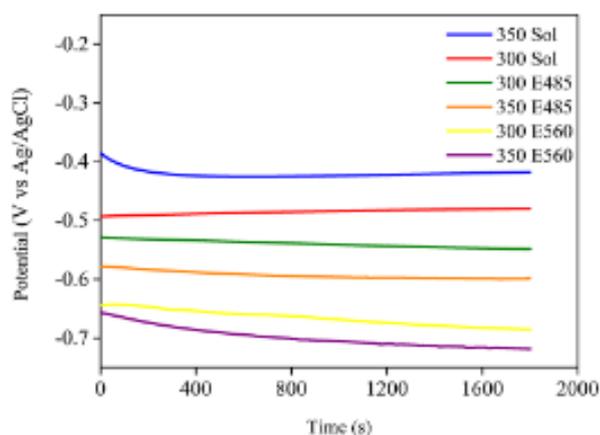


Figura 3.1: Gráfico de *OCP* [14].

Com base nos dados analisados, conclui-se que o processo de envelhecimento reduz o potencial de corrosão do aço, tornando-o mais negativo em comparação às amostras não envelhecidas. Esse comportamento indica que o material envelhecido adquire características mais reativas, tornando-se, assim, mais suscetível ao processo de oxidação [3, 8, 14, 17].

Na Figura 3.2, é apresentado o gráfico de *polarização linear* das mesmas amostras de aço Maraging utilizadas na construção do gráfico anterior (Figura 3.1). Ao analisarmos o gráfico, e utilizando o valor do potencial de corrosão  $E_{corr}$  (obtido previamente no experimento *OCP*), e os *declives de Tafel* ( $b_a$  e  $b_c$ ) de cada curva, é

possível calcular os valores da *densidade de corrente de corrosão* ( $i_{corr}$ ) aplicando a equação de *Stern-Geary* 2.6. Os valores dos *declives de Tafel* e *densidade de corrente de corrosão*, durante o uso da técnica de polarização linear, foram obtidos com o auxílio de um software.

Os valores obtidos de  $i_{corr}$ , organizados na tabela 3.1, demonstram que as amostras envelhecidas possuem uma taxa de corrosão levemente maior em comparação com as amostras que não passaram pelo tratamento de envelhecimento. Isso indica que as amostras envelhecidas tendem a apresentar reações mais agressivas do que as amostras submetidas apenas ao tratamento de solubilização.

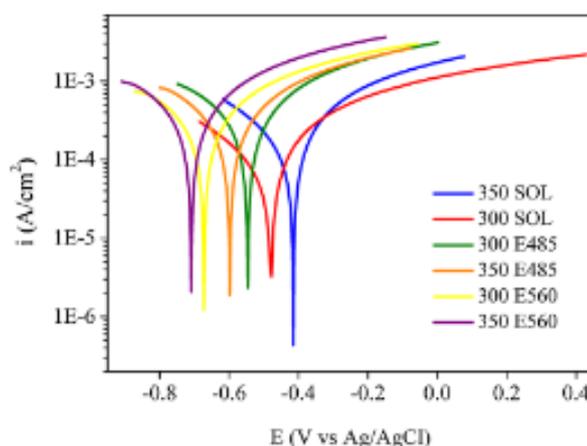


Figura 3.2: Gráfico de *Polarização linear* [14].

Com base nessas análises, o autor conclui que os resultados das amostras envelhecidas estão em concordância com os dados obtidos no experimento anterior de *OCP*. Esse comportamento sugere que as amostras envelhecidas possuem um grau de fragilidade superior em relação às amostras apenas solubilizadas [3, 8, 14, 15, 17].

Tabela 3.1: Dados experimentais de  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$ . [14]

Sample	$E_{corr}$ (V vs Ag/AgCl)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
350 Sol	-0.42	$1.57 \times 10^{-4}$
300 Sol	-0.48	$1.28 \times 10^{-4}$
300 E480	-0.54	$1.97 \times 10^{-4}$
350 E480	-0.60	$1.70 \times 10^{-4}$
300 E560	-0.68	$1.70 \times 10^{-4}$
350 E560	-0.71	$2.30 \times 10^{-4}$

A figura 3.3 apresenta o *Nyquist* obtido pela técnica de *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)* [14]. O estudo do diagrama utiliza o tamanho dos semicírculos como parâmetro, já que este é diretamente proporcional à resistência que o material oferece à reação de corrosão. Observa-se que os gráficos das amostras envelhecidas apresentam semicírculos menores em comparação com as amostras não envelhecidas, indicando menor resistência à corrosão. Novamente, essa conclusão é consistente com os resultados discutidos nas técnicas anteriores [3, 8, 11–15, 17–19].

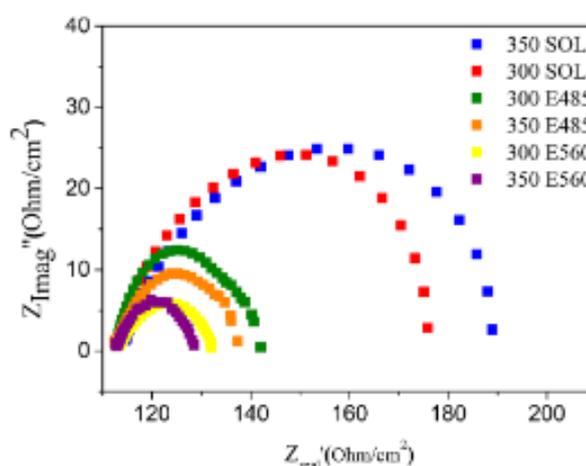


Figura 3.3: Diagrama de *Nyquist* [14].

Esses resultados reforçam que, embora o processo de envelhecimento proporcione melhorias significativas nas propriedades mecânicas do aço maraging, ele compromete a resistência do material em meios agressivos.

Além disso, os estudos abordaram outros fatores que influenciam o comportamento do aço maraging durante as reações de corrosão. Segundo as pesquisas [18, 19], o pH e os produtos de reação presentes na solução ou na superfície do material desempenham um papel importante na passivação do aço. Outros estudos [11, 12] indicaram que a taxa de corrosão está diretamente relacionada à temperatura da solução e à concentração de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) no meio. Já a modificação da composição do aço, como o aumento na concentração de molibdênio (Mo), mostrou comportamentos mais favoráveis à resistência à corrosão em comparação com os aços comercialmente disponíveis [15].

Embora muitas pesquisas não classifiquem diretamente os tipos de ataque corrosivo no aço maraging, estudos [3, 8] apontam que a corrosão atmosférica tende a ser uniforme, enquanto em soluções aquosas, o material é mais suscetível à corrosão localizada, especialmente à corrosão por pites.

## Capítulo 4

### Conclusão

Com base nas pesquisas referenciadas, foi possível reunir diversos estudos que abordam diferentes aspectos da reação de corrosão no aço maraging. Esses estudos permitiram concluir que os aços maraging submetidos ao processo de envelhecimento térmico apresentam uma redução na resistência à corrosão. No entanto, esse mesmo tratamento térmico proporciona uma melhora significativa na resistência mecânica, tornando a escolha pelo envelhecimento dependente da aplicação específica do material.

Adicionalmente, os estudos demonstraram que os aços maraging apresentam corrosão de tipo localizado em soluções aquosas e corrosão uniforme quando expostos a condições atmosféricas. De forma geral, o aço maraging apresenta uma resistência à corrosão superior em comparação às ligas de aço mais comuns disponíveis no mercado. Contudo, essa superioridade vem acompanhada de um custo elevado, o que deve ser considerado na sua aplicação.

# Bibliografia

- 1 MCCAFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science. 1st. ed. [S.l.]: Springer New York, NY, 2010.
- 2 WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1st. ed. [S.l.]: EDUSP, 2003.
- 3 TORRES, Y. M. A. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), INFLUÊNCIA DA AUSTENITA REVERTIDA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO MARAGING 350 EM MEIO AQUOSO DE 3,5% NaCl. Fortaleza, Brasil: [s.n.], 2021.
- 4 ALVES, T. J. B. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO MARAGING-400 ENVELHECIDO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2018.
- 5 NUNES, G. C. de S. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO MARAGING-350 TRATADO TERMICAMENTE SOB DIFERENTES CONDIÇÕES. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2015.
- 6 LOPES, J. C. O. Os aços maraging. Ciência e Tecnologia dos Materiais, v. 19, 2007. Accessed: 06 - 12 - 2023. Disponível em: <<https://scielo.pt/pdf/ctm/v19n1-2/19n1-2a08.pdf>>.
- 7 FLOREZ, M. A. C. Synthesis and characterization of oxides produced by high temperature corrosion on grade 300 and 350 maraging steels. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal do Ceará and Universitat Politècnica de Catalunya, Fortaleza, Brasil and Barcelona, Espanha, 2021.
- 8 JUNIOR, A. F. A. ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO MARAGING GRAU 300 EM MEIO DE CLORETO CONTENDO CO<sub>2</sub> E CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 2017.
- 9 FONTANA, M. G. Corrosion Engineering. 3rd. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Book Company, 1986.
- 10 SALAHINEJAD, E. et al. In vitro electrochemical corrosion and cell viability studies on nickel-free stainless steel orthopedic implants. PloS one, Public Library of Science San Francisco, USA, v. 8, n. 4, 2013.
- 11 KUMAR, P.; SHETTY, A. N. Electrochemical investigation on the corrosion of 18%ni m250 grade maraging steel under welded condition in sulfuric acid medium. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, v. 49, 2013.

- 12 POORNIMA, T.; JAGANNATHA, N.; SHETTY, A. N. Studies on corrosion of annealed and aged 18 ni 250 grade maraging steel in sulphuric acid medium. Portugaliae Electrochimica Acta, v. 28, 2010.
- 13 POORNIMA, T.; JAGANNATHA, N.; SHETTY, A. N. Effect of 4-(n,n-diethylamino)benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution. Corrosion Science, v. 53, 2011.
- 14 Cerra Florez, M. A. et al. Microstructural characterization of grade 300 and grade 350 maraging steels and electrochemical study in hydrofluoric solution. Journal of Fluorine Chemistry, v. 243, 2021.
- 15 CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. et al. Effect of mo content on microstructure and corrosion behavior in hcl of ultra-high strength maraging steels. Journal of Materials Research and Technology, v. 30, 2024.
- 16 SANTOS, L. et al. Hydrogen embrittlement of ultra high strength 300 grade maraging steel. Corrosion Science, v. 101, 2015.
- 17 AVELINO, A. F. et al. 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, v. 286, 2018.
- 18 BELLANGER, G.; RAMEAU, J. Effect of slightly acid ph with or without chloride in radioactive water on the corrosion of maraging steel. Journal of Nuclear Materials, v. 228, 1996.
- 19 BELLANGER, G. Effect of carbonate in slightly alkaline medium on the corrosion of maraging steel. Journal of Nuclear Materials, v. 217, 1994.