



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

DAVI DA COSTA CARNEIRO

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO PRODUZIDO EM AÇOS MARAGING COM Nb
DURANTE ENVELHECIMENTO EM ATMOSFERA CONTROLADA DE N₂

FORTALEZA

2025

DAVI DA COSTA CARNEIRO

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO PRODUZIDO EM AÇOS MARAGING COM Nb
DURANTE ENVELHECIMENTO EM ATMOSFERA CONTROLADA DE N₂

Trabalho final de curso apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Andrés Cerra Flórez.

FORTALEZA

2025

DAVI DA COSTA CARNEIRO

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO PRODUZIDO EM AÇOS MARAGING COM Nb
DURANTE ENVELHECIMENTO EM ATMOSFERA CONTROLADA DE N₂

Trabalho final de curso apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aprovado em: 09/12/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mauro Andrés Cerra Flórez (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Dr. Caio Victor Pereira Pascoal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, pela força concedida em cada etapa e por colocar em meu caminho pessoas e ensinamentos que tornaram esta trajetória possível.

Aos meus pais, Sílvia Maria da Costa Carneiro e José Gilvan Carneiro, por todos os ensinamentos — às vezes críticos, mas sempre valiosos e necessários —, por tanto amor — que nunca passou despercebido — e por sempre acreditarem na minha capacidade. Saibam que vocês conseguiram: criaram a melhor versão que eu poderia me tornar, e sou eternamente grato por isso.

À minha noiva, Sandyellen Cardoso Vieira, por ter estado ao meu lado em todos os momentos. Obrigado por suportar as longas horas de estudo, os prazos apertados e o estresse, sempre oferecendo amor, carinho e motivação. Sua paciência e apoio foram fundamentais para que eu não desistisse e alcançasse o meu melhor. Agradeço também pelo maior presente que poderia receber: nossa linda bebezinha.

À minha filha, Sophia, minha pequena ruiva maravilhosa, que se tornou a razão de tudo o que faço e de tudo o que ainda pretendo conquistar. Você me fez compreender que cada passo dado até aqui foi uma preparação para que eu pudesse construir um futuro melhor e mais bonito para você.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauro Andrés Cerra Flórez, pela paciência, orientação e por compartilhar seus conhecimentos com tanta generosidade. Desde o dia em que realizei a entrevista para ingressar em seu laboratório, percebi que estava diante de uma das pessoas abençoadas que Deus colocou em minha vida.

Aos amigos da faculdade, pelos trabalhos de última hora, pelos lanches intermináveis e pelas risadas que tornaram essa jornada mais leve e inesquecível. Em especial, aos colegas de laboratório, pela constante disponibilidade, gentileza e companheirismo ao longo de todo o processo.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

“Compreender como o calor, o tempo e o ambiente moldam os metais é compreender o próprio poder transformador da engenharia”
(Autor desconhecido).

RESUMO

Este trabalho aborda a produção e caracterização de um filme de óxido em aço maraging 300 com adição de Nióbio, obtidos através do tratamento térmico de envelhecimento em atmosfera controlada de nitrogênio (N_2). A formação de filmes de óxidos contendo, especialmente, espinélio de magnetita (Fe_3O_4) são eficazes para proteção superficial, retardando o avanço de processos corrosivos em ambientes agressivos.

O estudo investigou dois tipos de aço maraging 300 dopados com Nb: um com substituição total do Titânio pelo Nióbio (Nb) e outro com substituição parcial de Ti por Nb (Ti + Nb). As amostras foram solubilizadas a $840^\circ C$ e resfriadas mantendo-as dentro do forno desligado. Em seguida foram preparadas por lixamento progressivo e submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento a $500^\circ C$ por 3 (três) horas, em atmosfera controlada de N_2 , para promover a formação de uma camada de óxido superficial.

A caracterização dos filmes foi realizada utilizando diferentes técnicas como Difração de Raios X (DRX), Feixe de Íons Focados (FIB) com análise EDS e espectroscopia Raman. Os resultados revelaram a predominância de espinélio de magnetita, embora pequenas quantidades de outros óxidos, como wustita (FeO) e goethita [$FeO(OH)$], tenham sido encontradas, isto pode ser relativo à caracterização realizada por DRX que, apesar de ser realizada em ângulo rasante, acaba ultrapassando um pouco a superfície da amostra.

Concluiu-se que o método empregado é eficiente para formação de filme de óxido, predominantemente composto por espinélio de magnetita, apresentando aderência adequada para o manuseio e realização de ensaios não destrutivos. O objetivo foi atingido em ambas as amostras: aço Maraging 300 com o Nióbio substituindo totalmente o Titânio (Nb), e aço Maraging 300 com o Nióbio substituindo parcialmente o Titânio (Ti + Nb), formando espinélio de magnetita na maioria de suas superfícies.

Palavras-chave: Aço maraging; oxidação; espinélio; DRX; Raman.

ABSTRACT

This work addresses the production and characterization of an oxide film on maraging 300 steels with the addition of niobium, obtained through an aging heat treatment under a controlled nitrogen (N₂) atmosphere. The formation of oxide films containing, especially, magnetite spinel (Fe₃O₄) has proven to be effective for surface protection, delaying the progression of corrosive processes in aggressive environments.

The study investigated two types of maraging 300 steels doped with niobium: one with total substitution of titanium by niobium (Nb), and another with partial substitution of titanium by niobium (Ti + Nb). The samples were solution treated at 840 °C and cooled inside the furnace after shutdown. Subsequently, they were prepared by progressive grinding and subjected to an aging heat treatment at 500 °C for 3 (three) hours under a controlled N₂ atmosphere, in order to promote the formation of a surface oxide layer.

The characterization of the oxide films was carried out using different techniques, such as X-ray Diffraction (XRD), Focused Ion Beam (FIB) combined with EDS analysis, and Raman spectroscopy. The results revealed a predominance of magnetite spinel, although small amounts of other oxides, such as wüstite (FeO) and goethite [FeO(OH)], were also detected. This may be related to the XRD characterization which, despite being performed in grazing incidence mode, can still slightly penetrate beyond the sample surface.

It was concluded that the employed method is efficient for the formation of an oxide film predominantly composed of magnetite spinel, presenting adequate adhesion for handling and for the execution of non-destructive tests. The objective was achieved for both samples: maraging 300 steel with niobium totally replacing titanium (Nb), and maraging 300 steel with niobium partially replacing titanium (Ti + Nb), resulting in the formation of magnetite spinel over most of their surfaces.

Keywords: Maraging steels; oxidation; spinel; XRD; Raman.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MICROGRAFIA DO AÇO MARAGING	16
FIGURA 2 - MICROGRAFIA DO AÇO MARAGING 300 RECOZIDO A 840°C.....	18
FIGURA 3 - (A) CONTORNOS DE GRÃO DO AÇO MARAGING 300 ENVELHECIDO A 480°C (B) MICROESTRUTURA MARTENSÍTICA DO AÇO MARAGING 300 ENVELHECIDO A 480°C	19
FIGURA 4 - ESTRUTURA CRISTALINA DO ESPINÉLIO MAGNETITA	23
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DAS DIMENSÕES DAS AMOSTRAS	29
FIGURA 6 - AMOSTRAS DE AÇO MARAGING 300 APÓS LIXAMENTO: (A) (NB) E (B) (TI + NB).....	31
FIGURA 7 - FORNO TÚNEL EDG	31
FIGURA 8 - TUBO E ACOPLAMENTO LATERAL DO FORNO TÚNEL EDG	32
FIGURA 9 - EQUIPAMENTO DE BANHO ULTRATERMOSTATIZADO.....	32
FIGURA 10 - AMOSTRAS APÓS O PROCESSO DE ENVELHECIMENTO (A) MARAGING (TI + NB) E (B) MARAGING (NB).....	33
FIGURA 11 - ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DA CAMADA DE ÓXIDO EM (A) AÇO MARAGING 300 (NB) E (B) AÇO MARAGING 300 (TI + NB).....	36
FIGURA 12 - MICROGRAFIAS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DA CAMADA DE ÓXIDO FORMADA NA LIGA MARAGING 300 COM NÍOBIO, MICROGRAFIA DE SEÇÃO TRANSVERSAL DE FEIXE DE ÍONS FOCADO (FIB) DA CAMADA DE ÓXIDO, À DIREITA, ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO, À ESQUERDA, E ANÁLISE DE MAPAS DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) ABAIXO, (A) MARAGING 300 (NB) (B) MARAGING 300 (TI + NB).....	38
FIGURA 13 - ESPECTROS RAMAN DA CAMADA DE ÓXIDO EM (A) AÇO MARAGING 300 (NB) E (B) AÇO MARAGING 300 (TI + NB).	40

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - TAXAS UTILIZADAS PARA O PROCESSO DE OXIDAÇÃO.....	33
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA COMUM EM AÇOS MARAGING.....	20
TABELA 2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AÇOS MARAGING ENVELHECIDOS	20
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE AÇO MARAGING 300 COM NIÓBIO.	30
TABELA 4 - QUANTIFICAÇÃO DAS FASES ENCONTRADAS.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raio X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FIB	Feixe de Íons Focados
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
COD	Crystallography Open Database
ICDD	International Centre for Diffraction Data
PDF-2	Power Diffraction File
LACAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1 Aço Maraging.....	16
2.2 Atuação dos Elementos na Liga.....	17
2.3 Tratamentos Térmicos.....	18
2.4 Propriedades do Material.....	19
2.5 Corrosão e Filmes de Óxidos.....	21
2.6 Espinélios.....	22
2.7 Estudos Relacionados.....	24
3 OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo Geral.....	28
3.2 Objetivos Específicos.....	28
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 Materiais.....	29
4.2 Preparação das Amostras para o Processo de Oxidação.....	30
4.2.1 Lixamento.....	30
4.3 Processo de Envelhecimento.....	31
4.4 Caracterização de Óxidos.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Difração de Raios X (DRX).....	36
5.2 Micrografia por Feixe de Íons Focados (FIB).....	37
5.3 Espectroscopia Raman.....	39
6 CONCLUSÃO.....	41
REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

Controlar a oxidação de materiais metálicos, representa um dos problemas mais críticos para a indústria e sociedade em geral, uma vez que comprometem a durabilidade, estética, segurança e desempenho. No caso dos aços maraging, apesar de sua elevada resistência mecânica e tenacidade, a resistência à corrosão não é o seu principal atributo. Dessa forma, quando expostos a ambientes agressivos, como meios salinos ou atmosferas úmidas, sofrem degradação superficial, o que limita sua aplicação direta, sem medidas de proteção adicionais.

Os aços maraging apresentam uma ótima combinação de elevada resistência mecânica com boa tenacidade, características que os tornam estratégicos em aplicações de alta exigência tecnológica. Estes materiais possuem microestrutura martensítica obtida, principalmente, pela adição de níquel associada a baixos teores de carbono. Além disso, são enriquecidos com elementos de liga, como molibdênio, titânio, alumínio etc., que contribuem para o aumento significativo das propriedades mecânicas. A resistência final é alcançada por meio do tratamento térmico de envelhecimento (MAGNÉE et al., 1974).

Existem diferentes tipos de aço maraging, os de grau 300, objeto deste estudo, são amplamente utilizados em ambientes severos, como em componentes de centrífugas de enriquecimento de urânio, em usinas nucleares (Fonseca et al., 2020). Neste processo, os aços maraging 300 enfrentam desafios relacionados à corrosão, especialmente quando há contato com compostos, como o hexafluoreto de urânio (UF_6), que pode formar ácido fluorídrico (HF) na presença de umidade, causando degradação severa dos materiais (Chichester, 2023). Por este motivo, é fundamental a formação de camadas protetoras na superfície dos aços maraging, para o prolongamento de sua vida útil em condições tão agressivas.

Bellato, 2025, realizou um trabalho em que reuniu vários estudos acerca dos diferentes aspectos da reação de corrosão nos aços maraging, em que foi possível concluir que os aços maraging submetidos a processos de envelhecimento térmico apresentam uma redução na resistência à corrosão. Estes estudos demonstram, ainda, que os aços maraging apresentam corrosão de tipo localizada em soluções aquosas e corrosão uniforme quando expostos a condições atmosféricas. De forma geral, estes aços apresentam uma resistência a corrosão superior, quando comparado com ligas de aço mais comuns disponíveis no mercado (Bellato, 2025).

Uma estratégia eficaz, para aumentar a resistência à corrosão destes materiais, é a oxidação controlada, onde camadas superficiais são produzidas de tal maneira que impeça a

progressão, da corrosão, pelo filme de óxido em direção ao metal base. Existem várias etapas neste processo de formação do filme de óxido, alguns autores mencionam um primeiro contato entre o gás e a superfície do metal, seguido pela adsorção do gás, continuando as reações químicas que formam pequenos núcleos do óxido e, depois disto, um crescimento lateral contínuo que cubra o metal base. Assim que forma um filme uniforme, há a difusão através dele, para o crescimento acontecer. Esta difusão ocorre através do gradiente de concentração, devido à variação da composição nas interfaces do óxido, assim como ocorre pelo gradiente de potencial elétrico, relacionado à diferença de carga nas mesmas interfaces. O movimento dos reagentes, através do óxido, ocorre quando os ânions vão da camada externa para o metal base, e o cátion metálico se difunde para o gás externo (GENTIL, 2012; JONES, 1996; STEHLE et al., 2011).

Em alguns trabalhos foram realizados tratamentos térmicos em uma atmosfera controlada de nitrogênio (N_2), vapor superaquecido, CO_2 , ou mistura dessas, e foi possível sintetizar óxidos que poderiam atuar como barreiras protetoras contra a corrosão. Entre esses óxidos, a magnetita (Fe_3O_4), que possui uma estrutura de espinélio, se destaca por sua robustez e capacidade de formar camadas densas e aderentes que protegem a superfície do metal contra agentes corrosivos. A obtenção dessas camadas protetoras depende de uma série de fatores, como a composição química do aço, a temperatura de tratamento e as condições da atmosfera utilizada (Cerra Florez et al, 2021).

Apesar de todas as pesquisas, voltadas a propriedades mecânicas e resistência à corrosão nos aços maraging, não foram encontrados estudos no que diz respeito à filmes de óxidos, formados nestes aços com Nióbio quando expostos a atmosferas especiais. Desse modo, este trabalho visa produzir e caracterizar os óxidos formados em dois tipos de aços maraging 300 dopados por Nióbio, durante tratamento térmico de envelhecimento em atmosfera controlada de nitrogênio (N_2). A pesquisa se concentra na análise da formação de óxidos do tipo espinélio, com ênfase na magnetita, e busca entender como diferentes fatores, como a substituição, parcial e total, de Titânio por Nióbio e as condições de tratamento térmico, influenciam a morfologia, composição química, estrutura cristalográfica e rugosidade da camada de óxido. Para isso, serão utilizadas técnicas avançadas de caracterização, como difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e Feixe de Íons Focados (FIB).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aço Maraging

Os aços maraging são endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos, durante um tratamento de envelhecimento, em uma matriz martensítica de baixo carbono. Neste tratamento de envelhecimento, não há formação de austenita, só a precipitação de fases intermetálicas, acelerada pela influência da alta densidade de discordâncias na difusividade dos elementos substitucionais (SILVA, 1988; MEI, 1988).

Figura 1 - Micrografia do aço maraging



Fonte: A. J. Abdalla

Seu nome se deve a junção “martensite + age hardening”, que formam “maraging”. Eles são projetados para atingir limites de escoamento na faixa de 1000 a 2500 MPa. Do ponto de vista de aplicação, sua característica mais importante é atingir elevada propriedade de resistência, com tenacidade a fratura notável (SILVA, 1988; MEI, 1988).

O homem já utilizava materiais a base de Fe-Ni antes mesmo da descoberta do Níquel. Há evidências arqueológicas que identificam o sistema Fe-Ni em meteoritos, caídos no planeta, que eram utilizados por nossos ancestrais. Os aços maraging foram propostos com teores de 25% de Ni, inicialmente por volta de 1959. Posteriormente, por volta de 1962, outros pesquisadores publicaram artigos com os aços maraging com teor de 18% Ni, utilizado na série 300. Este teor de Ni permite uma estrutura totalmente austenítica em temperaturas superiores a 750°C, inibindo a transformação de ferrita durante o resfriamento. Nestes aços o teor de carbono é muito baixo, portanto, durante o resfriamento ocorre a transformação

austenita > martensita, sendo esta, uma martensita dúctil de elevada densidade de discordâncias, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Esta microestrutura pode ser observada na Figura 1.

Dividimos estes aços em duas categorias, com base no elemento de reforço primário, que são o cobalto: categoria C que se refere ao cobalto em concentrações de 7% a 12% na composição; e o titânio: categoria T. Ambos os tipos são classificados nos graus 200, 250, 300 e 350, em relação ao seu nível de resistência (Fonseca, 2020; JCO Lopes, 2007; FLOREEN, 1968).

2.2 Atuação dos Elementos na Liga

A composição química desses aços, normalmente, é de 17 - 19% de Níquel (Ni), abaixo de 0,03% de Carbono (C), 7 - 12% de Cobalto (Co), 3 - 5% de Molibdênio (Mo), 0,2 - 1,6% de Titânio (Ti) e, aproximadamente, 0,1% de alumínio (Al). Os elementos de liga conferem melhores propriedades a estes aços (Magnée et al, 1974; Costa e Silva; Mei, 2021).

O Níquel é fundamental para a formação da microestrutura martensítica, que pode apresentar uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC) (Hall; Slunder, 1968; Magnée et al., 1974). O Cobalto é responsável por aumentar a temperatura de transformação da martensita; em concentrações de 6 a 9%, eleva o limite de resistência à tração e diminui a soldabilidade do molibdênio na martensita, permitindo a precipitação de compostos intermetálicos durante o processo de envelhecimento (Nickel development institute, 1976; Petty, 1970).

O Molibdênio atua como principal formador de compostos intermetálicos, como o Ni_3Mo , que são responsáveis pelo endurecimento durante o envelhecimento. O Molibdênio também diminui a necessidade de um maior teor de Titânio, por sua precipitação acelerada, pela presença do Cobalto (Hall; Slunder, 1968; Petty, 1970; Magnée et al., 1974; JCO Lopes, 2007). Já o Titânio, contribui para o aumento do limite de resistência, embora também possa ocasionar a precipitação de carbonetos, o que reduz a resistência do aço (Petty, 1970; Rack; Kalish, 1971). Por fim, o Alumínio promove o aumento do limite de resistência, endurecendo a martensita, além de baratear o preço em alguns aços, por substituir parcialmente o titânio (Decker, 1979; Rack; Kalish, 1971; JCO Lopes, 2007).

O Nióbio atua no refinamento de grão, pois a precipitação de carbonetos e carbonitretos de Nb inibem o crescimento de grãos durante a solidificação ou deformação a quente. Por estes motivos, os aços contendo Nb, normalmente, apresentam maiores valores de

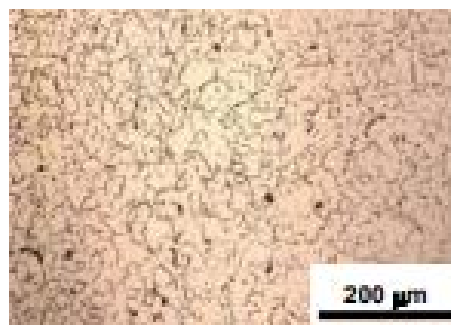
resistência mecânica e limite de escoamento. Seus carbonetos são muito duros, o que aumenta a dureza global do aço e sua resistência a abrasão, quando distribuídos de forma adequada. Além disso, alguns estudos relatam aumentos na tenacidade, ao adicionar pequenas quantidades de Nb (Benedito, A.V.; Benedetty Torres, C.A.; Silva, R.M.d.C.; Krahl, P.A.; Cardoso, D.C.T.; Silva, F.d.A.; Martins, C.H., 2024).

2.3 Tratamentos Térmicos

Na maioria dos casos, essas ligas são recozidas à 800°C por cerca de 1 hora, apesar de que esta temperatura e tempo podem variar de acordo com a liga (Floreen, 1968). Após o recozimento e resfriamento, em temperatura ambiente, qualquer austenita residual é completamente transformada em martensita, obtendo, agora, uma estrutura cristalina completamente uniforme que independe da taxa de resfriamento, levando em conta o teor de Níquel presente e a porcentagem baixíssima de carbono (Floreen, 1968). Isto também implica que o tamanho da seção é um fator que nada altera a transformação martensítica (Hall; Slunder, 1968).

A Figura 2, demonstra como fica a microestrutura do aço maraging 300, após solubilização a 840°C por 1 hora, deixando resfriar dentro do forno desligado.

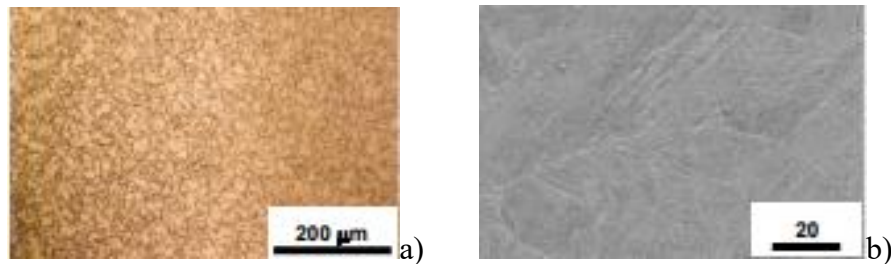
Figura 2 - Micrografia do aço maraging 300 recozido a 840°C



Fonte: Mauro A. C. Flórez

Os aços maraging possuem faixas bem definidas de temperatura para início e fim da transformação martensítica, e que estão bem acima da temperatura ambiente (Costa e Silva; Mei, 2021; Fonseca et al, 2020; Reis AG, 2016). Por exemplo, em uma liga Fe-20%Ni, tirando como base o diagrama metaestável de transformação ferro/níquel, a transformação austenita-martensita ocorre, no resfriamento, em uma faixa de 200-300°C, e a temperatura para a reversão martensita-austenita desta liga é de cerca de 595°C (Costa e Silva; Mei, 2021).

Figura 3 - (a) Contornos de grão do aço maraging 300 envelhecido a 480°C (b) Microestrutura martensítica do aço maraging 300 envelhecido a 480°C



Fonte: Mauro A. C. Flórez

A Figura 3a mostra os contornos de grão do aço maraging 300 solubilizado a 840°C por 1 (uma) hora e envelhecido a 480°C por 3 (três) horas, enquanto a microestrutura martensítica é mostrada na Figura 3b (Cerra Florez et al, 2021).

Reis, A.G 2016, realizou um trabalho com aço maraging 300, em que usou uma técnica de dilatometria para estudar as variações dimensionais que ocorrem nas mudanças de temperatura. Em resumo, a uma taxa de 10°C por minuto, conseguiu constatar que a transformação martensita-austenita se iniciou por volta de 623°C, quando houve uma grande contração, e foi concluída por volta de 800°C, quando a expansão se tornou linear novamente. No resfriamento, identificou-se o início da transformação austenita-martensita por volta de 194°C, com uma expansão significativa, e que foi concluída por volta de 62°C, o que garante, para o aço maraging 300, uma estrutura completamente martensítica em temperatura ambiente. A martensita obtida pode ser facilmente usinada. Sua dureza final só é obtida após o tratamento térmico de envelhecimento, que ocorre por cerca de 3 horas em uma temperatura de aproximadamente 485°C (Floreen, 1968; Fonseca et al, 2020; Reis A.G, 2016). Os precipitados intermetálicos que surgem, como Ni₃X (X = Ti, MO) e Fe₂Mo (Hall; Slunder, 1968; Reis A.G, 2016), e proporcionam o endurecimento final, são de ordem nanométrica, e desse modo, as mudanças dimensionais são muito pequenas, a ponto de que qualquer peça possa ser usinada no estado solubilizado e ao final realizar o envelhecimento (Floreen, 1968; Fonseca et al, 2020).

2.4 Propriedades do Material

Os aços maraging martensíticos com 18% de Níquel, são amplamente utilizados em diversas indústrias devido às suas propriedades excepcionais, essenciais para aplicações

em setores como aeroespacial, naval, ferramental, estrutural, militar e nuclear. Embora associados a um alto custo, sua combinação de alta resistência mecânica e durabilidade, torna-os indispensáveis em cenários de alta demanda tecnológica (Fonseca et al., 2020).

Tabela 1 - Composição química comum em aços maraging

Composição Química (Wt. %)

Designação	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cmáx
18 Ni 200	Bal.	17 - 19	8.0 - 9.0	3.0 - 3.5	0.15 - 0.25	0.05 - 0.15	0.03
18 Ni 250	Bal.	17 - 19	7.0 - 8.5	4.6 - 5.2	0.3 - 0.5	0.05 - 0.15	0.03
18 Ni 300	Bal.	18 - 19	8.5 - 9.5	4.6 - 5.2	0.5 - 0.8	0.05 - 0.15	0.03
18 Ni 350	Bal.	17 - 18	12 - 13	3.5 - 4.0	1.6 - 2.0	0.1 - 0.2	0.01

Fonte: (Hall; Slunder, 1968; Nickel development institute, 1976)

Os aços maraging apresentam propriedades notáveis para aplicações em processos que exigem durabilidade e elevada performance mecânica, propriedades especificadas na Tabela 2; entretanto, estas ligas ainda enfrentam limitações relacionadas à corrosão. Com o intuito de superar este desafio, têm sido desenvolvidas pesquisas voltadas à formação de camadas de óxidos protetores na superfície desses materiais, por meio da utilização de atmosferas controladas em combinação com altas temperaturas. Embora a quantidade de trabalhos nesta linha de investigação ainda seja restrita, observa-se um crescimento expressivo no interesse acadêmico e no número de publicações nos últimos anos, porém ainda não se tem conhecimento de estudos nesta linha, que levem em conta adições de Nióbio nessas ligas de aço maraging, elemento com alta visibilidade atualmente, por conta de suas ótimas propriedades.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de aços maraging envelhecidos

Propriedades mecânicas dos aços maraging (18% Ni)

Propriedades	Grade 200	Grade 250	Grade 300	Grade 350
Limite de escoamento (MPa)	1410	1720	1960	2380
Resistência à tração (MPa)	1450	1750	2070	2450
Alongamento (%)	13	13	11	9
Redução de área (%)	65	63	55	45

Fonte: (Hall; Slunder, 1968; Máximo, 2014).

2.5 Corrosão e Filmes de Óxidos

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo e, se não fosse pelo uso de mecanismos de proteção, poderia haver destruição completa dos materiais metálicos, pois os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal e seguem princípios bem estabelecidos. O fato de a corrosão ser, geralmente, uma reação de superfície, pode nos sugerir a possibilidade de ela ser controlada pelas propriedades do produto superficial da corrosão (Gentil, 2012; Jones, 1996).

Considerando a oxidação-redução como todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, os processos de corrosão podem ser considerados como reações de oxidação de metais, ou seja, o metal atua como um redutor, cedendo elétrons que são recebidos pelo agente oxidante, existente no meio corrosivo. Portanto, a corrosão é uma forma de destruir o metal, progredindo por sua superfície. Praticamente todos os metais e suas ligas são suscetíveis a corrosão, quando em contato com agente oxidante específico, e são facilitadas pelo fato de serem exotérmicas, e, portanto, são termodinamicamente possíveis em altas temperaturas. Onde a diminuição da energia livre é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a taxa de oxidação é consideravelmente maior. (Gentil, 2012; Jones, 1996).

Alguns metais podem apresentar diferentes estados de oxidação, como ferro, cobre, cobalto e manganês, formando filmes compostos por camadas de óxidos com diferentes composições. O ferro aquecido a 700°C , na presença de oxigênio sob pressão de uma atmosfera, é coberto por um filme de oxidação constituído por três óxidos, em que o mais espesso é a Wustita (FeO), sendo a hematita (Fe_2O_3) muito mais fina que o FeO e a magnetita (Fe_3O_4) (Gentil, 2012; Jones, 1996). Ao aquecer a uma temperatura abaixo de 570°C , a camada de FeO pode estar ausente, formando uma camada dupla de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Em temperaturas mais baixas (aproximadamente 400°C), principalmente Fe_3O_4 é encontrado, com muito pouco Fe_2O_3 . É possível notar, então, que a composição e constituição dos óxidos podem ser controlados pela temperatura e pressão parcial de oxigênio. A formação de óxidos de ferro, como a magnetita e a hematita, em altas temperaturas, pode, de fato, ser benéfica para o aço, desde que ocorra de maneira controlada (Gentil, 2012; Jones, 1996).

Em contato com a atmosfera oxidante, forma-se uma película de óxido sobre a superfície, e as características desta é que vão ditar se a corrosão continua ou não. Em um primeiro contato, forma-se, por adsorção, um filme de oxigênio sobre a superfície do metal, em seguida ocorre adsorção de oxigênio molecular sobre a face externa do primeiro filme, e por último, ocorre a formação da película de óxido. A formação dessa película homogênea, só

ocorre normalmente em temperaturas elevadas, mas pode ocorrer em temperatura ambiente. O crescimento dessa película ocorrerá pelo processo de difusão através dela, envolvendo o transporte de íons e elétrons. Desse modo, para que a corrosão continue aumentando o tamanho da película, irá depender das conduções iônicas e eletrônicas. Muitos fatores são envolvidos neste processo de difusão, e sua ocorrência se deve por gradiente de concentração, gerado pela variação de composição nas interfaces do óxido, e pelo gradiente de potencial elétrico, relacionado ao diferencial de carga nessas interfaces (Gentil, 2012; Jones, 1996).

Para que a película formada seja efetivamente protetora e eficaz, contra a progressão da corrosão, ela deve apresentar várias características essenciais. Entre elas, a necessidade de um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do metal base, o que ajuda a evitar a descamação. Além disso, filmes mais finos tendem a ser mais aderentes, característica que também depende da natureza da superfície do metal e da similaridade estrutural entre o metal base e o óxido. A eficiência da película está relacionada, ainda, a uma baixa condutividade elétrica e a um baixo coeficiente de difusão de íons, o que reduz as conduções que contribuem para o espessamento da película. De forma geral, quanto mais próximas forem as características entre o metal base e o óxido, maior será a proteção conferida pela película. (Gentil, 2012; Jones, 1996).

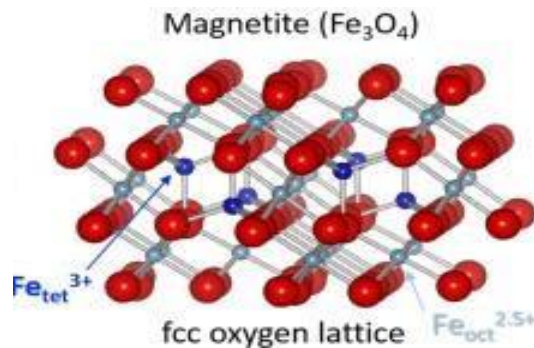
Pinder et al (2010) também discutem que, em ligas simples de ferro, a adição de elementos como Cr, Mo e V, que têm baixa mobilidade na estrutura de óxido de ferro (magnetita), resulta na formação de camadas de óxidos, mais complexas e resistentes. Esses elementos formam fases internas ricas em óxido de espinélio, como FeCr_2O_4 , dentro de uma matriz de wustita (FeO), que crescem a partir da superfície do metal, enquanto a camada externa é composta por magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). A oxidação em camadas múltiplas é governada pela difusão dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} através da camada de magnetita, e a difusão de oxigênio ocorre por meio de poros e microfissuras na camada interna. A mobilidade reduzida de elementos de liga como Cr, no óxido de ferro, contribui para uma maior resistência ao descascamento e à oxidação.

2.6 Espinélios

Os espinélios são um grande grupo de compostos com a fórmula geral AB_2X_4 , em que A e B representam cátions bivalentes e trivalentes na estrutura. Os ânions, X, geralmente são O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} ou Te^{2-} . Os cátions do sítio A podem ser o íon alcalino Li^+ , os íons alcalinos terrosos Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} , os íons de metais de transição 3d mais pesados Mn,

Fe, Co, Ni, Cu e Zn, bem como Ge, Cd e Hg. Um dos primeiros minerais deste tipo estudados, foi o MgAl_2O_4 , ao qual foi associado ao nome de espinélio. Além da variante normal da estrutura do espinélio AB_2X_4 , pode existir o que foi denominado espinélio inverso, B(AB)X_4 . Normalmente apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC). Devido as suas notáveis características, comuns de materiais cerâmicos com excelentes propriedades elétricas e magnéticas, diversos estudos são realizados tendo como base esses materiais. (Tsurkan, Vladimir et al 2021; Da Silva, 2016).

Figura 4 - Estrutura cristalina do espinélio magnetita



Fonte: Parkinson (2016)

A magnetita possui uma estrutura de espinélio inverso, onde os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico denso de face centrada (CFC), os íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos, e uma mistura 50:50 de Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupa os sítios octaédricos. Quando a magnetita é oxidada, os íons Fe^{2+} na estrutura são convertidos em Fe^{3+} . Para compensar essa oxidação, aparecem vacâncias de cátions (VFe) nos sítios octaédricos, mantendo, a estrutura cristalina, robusta e estável. São usadas em diversas aplicações, como em ferro-fluidos, bio separação, tratamento de hipertermia, ressonância magnética, recobrimentos, catálise, dispositivos magnéticos, dentre outros. Na figura 4, podemos observar uma representação dessa estrutura, onde as esferas em vermelho representam os íons de oxigênio, as azuis os cátions Fe^{3+} , e em cinza uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} (Diniz et al, 2015; Parkinson, 2016).

Existem diversos tipos de espinélios, outros bastante conhecidos são as ferritas, que possuem propriedades ferromagnéticas. Essas ferritas são compostos cerâmicos, muitas vezes formados pela combinação de hematita (Fe_2O_3) com outros óxidos metálicos. São amplamente utilizados devido à sua excelente estabilidade química e suas propriedades ópticas, magnéticas e elétricas, além de oferecerem alta resistência à corrosão. Essas características fazem das ferritas materiais versáteis em uma variedade de aplicações

tecnológicas, como componentes eletrônicos e magnéticos. O espinélio de ferrita de níquel dopado com cobalto ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) é um espinélio inverso e um material magnético promissor devido às suas propriedades elétricas e magnéticas, como alta resistividade elétrica e baixa coercividade. A adição de cobalto aumenta o momento magnético, o que amplia suas aplicações em dispositivos como circuitos de radiofrequência, núcleos de transformadores e filtros (Rodrigues et al, 2015). Com o objetivo de formar camadas protetivas de óxidos, como é proporcionado, normalmente, pelos espinélios, é que o processo de oxidação em ligas de Fe-Ni-Co, tem sido extensivamente estudado ao longo das décadas, fornecendo uma base sólida para o desenvolvimento de camadas protetoras em aços maraging. (Rodrigues et al, 2015).

2.7 Estudos Relacionados

Objetivando a formação de camadas protetivas de óxidos, como é proporcionado normalmente pelos espinélios, tem sido estudado extensivamente, ao longo das décadas, o processo de oxidação em ligas Fe-Ni-Co, fornecendo uma base sólida para o desenvolvimento de camadas protetoras em aços maraging. Klein, Yaniv e Sharon (1981) exploraram o mecanismo de crescimento da película de óxido em ligas de Fe-Ni-Co durante a oxidação térmica em ambientes de ar, vapor e dióxido de carbono a 485°C. O mecanismo proposto foi apoiado por dados da literatura e resultados experimentais obtidos através da espectroscopia de elétrons Auger, análise SEM-XES e difração de raios-X. Os autores propuseram que a oxidação térmica dessas ligas procede, principalmente, através da migração de cátions de ferro, em vez de hidróxidos intermediários de ferro, como $\text{Fe}(\text{OH})_2$. O estudo comparativo do perfil e da estrutura das películas de óxido produzidas nas ligas Fe-18%Ni-8.5%Co e Fe-29%Ni-17%Co, tratadas termicamente, revelou que ambas as ligas, independentemente do ambiente oxidante, exibem uma camada de óxido dupla, enriquecida internamente com Níquel e Cobalto, enquanto a camada externa é empobrecida desses elementos.

Em um estudo subsequente, Klein, Yaniv e Sharon (1983) analisaram, principalmente, o perfil de composição e o papel do Titânio e Molibdênio na formação do filme de óxido, durante o tratamento de envelhecimento do aço maraging 250. O experimento foi conduzido a 485 °C por 3 horas em uma atmosfera de vapor superaquecido. Foram utilizadas amostras de Titânio e molibdênio puros, com cerca de

99,99% de pureza e aço maraging 250, que continha aproximadamente 5% de Molibdênio e 0,4% de Titânio. Os resultados obtidos revelaram que, nos metais puros, formou-se uma camada uniforme de óxido. No entanto, no aço maraging, foi identificada uma película composta por várias camadas. A camada mais externa consistia em Fe_3O_4 puro, sem presença de elementos de liga. As camadas subsequentes continham quantidades de Molibdênio e Titânio, sem Cobalto ou Níquel, com o aumento da concentração de Molibdênio à medida que se aproximava da interface óxido-metal. Nestas camadas, formaram-se óxidos como o $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 , Mo_2O_5 e MoO_2 , além de Molibdênio puro nas camadas mais internas. O Titânio, por sua vez, apareceu mais na base, formando uma fina camada de TiO_2 . Por esse perfil de concentração, os autores concluíram que o processo de oxidação ocorre principalmente pelo movimento de cátions de ferro em direção à interface óxido-gás.

Seguindo essa linha de estudo, Rezek, Klein e Yahalom (1997) obtiveram conclusões semelhantes e complementares, ao analisar a microestrutura dos óxidos formados em aço maraging 250 expostos a vapor em altas temperaturas, variando o fluxo de vapor. Este estudo detalhou que os óxidos formados no aço maraging 250, em ambiente de vapor, apresentavam uma estrutura em camadas distintas, dependendo das condições de fluxo. Sob alto fluxo, foram identificadas duas camadas: a mais interna, contendo Fe, Ni e Co, com o Fe apenas levemente oxidado, e rica em Ni e Co; enquanto a camada externa era composta predominantemente por magnetita, com uma pequena quantidade de hematita. Já em baixo fluxo, três camadas foram observadas, com as duas internas semelhantes às formadas em alto fluxo, e uma camada externa mais porosa, contendo principalmente hematita. As análises por espectroscopia indicaram que a camada mais interna, em ambos os tipos de óxidos, possuía uma natureza austenítica, sugerindo uma acumulação de Ni e Co. Na condição de alto fluxo, obteve-se uma camada mais compacta de magnetita. A partir dos dados, foi possível concluir que, sob alto fluxo, a camada de óxido pode ser constituída predominantemente por espinélio.

Luo e Shenz (2008) estudaram o comportamento de oxidação da liga Kovar (Fe-29%Ni-17%Co) em altas temperaturas, observando a formação de dois óxidos principais: FeO, e Fe_3O_4 . O Fe_3O_4 se destacou como o mais eficiente na proteção da superfície, enquanto o FeO apresentou menor eficácia devido à sua estrutura menos compacta. Foram testadas três atmosferas: uma com N_2 -2,31% H_2O -0,95% H_2 a 500°C; outra com N_2 -2,31% H_2O -0,5% H_2 a 1000°C; e uma terceira apenas com N_2 -2,31% H_2O , à

1000°C. Na primeira, formou-se uma camada compacta de Fe_3O_4 , com excelente aderência. Na segunda, o FeO predominou, mas sua estrutura em escamas indicou menor compactação. Na terceira atmosfera, foram observadas camadas de FeO e Fe_3O_4 , além de óxidos intergranulares ao longo dos contornos de grão, comprometendo a integridade a longo prazo. Nas atmosferas com hidrogênio, a oxidação interna foi mínima, enquanto a ausência de H_2 resultou em oxidação intergranular, indicando menor eficiência protetiva.

Florez et al. (2021) investigaram a indução e caracterização de camadas de óxidos na liga maraging 300, exposta a diferentes atmosferas durante o tratamento térmico. No experimento, as amostras foram submetidas a um processo de polimento com lixa sic #2000 até atingir um acabamento espelhado, e em seguida, colocadas em um forno dentro de um tubo de quartzo. O aquecimento foi realizado até 500°C, com fluxo contínuo de gás nitrogênio (N_2) por 1 hora. Ao atingir a temperatura desejada, o fluxo de N_2 foi interrompido e a temperatura foi mantida constante por mais 3 horas, utilizando uma atmosfera combinada de vapor de água e N_2 . O resfriamento das amostras foi realizado dentro do forno, novamente com fluxo de N_2 , para evitar a entrada de oxigênio, que poderia oxidar excessivamente os espécimes. Os resultados mostraram que, apesar da presença de elementos normalmente resistentes à oxidação, como Titânio e Molibdênio, não se formou uma camada de óxido protetora desses elementos. Esse fenômeno foi atribuído à precipitação destes elementos durante o processo de envelhecimento e à rápida difusão do ferro através da camada de óxido. Observou-se a formação de uma camada homogênea de óxido composta principalmente por hematita (Fe_2O_3) e espinélio, com espessura média de 467 ± 33 nm. No entanto, a camada apresentou algumas imperfeições, como buracos, e sua composição química variou ao longo da espessura, desde a superfície interna até a externa do óxido. Isso confirmou a formação de diferentes compostos, resultantes tanto da oxidação quanto da difusão de elementos como Ferro (Fe), Titânio (Ti), Molibdênio (Mo) e Cobalto (Co). Na interface entre a camada de óxido e o substrato metálico, formou-se uma camada de ligação austenítica rica em Níquel, resultado da segregação dos elementos de liga para a interface, conferindo características de estabilidade à camada. A análise por espectroscopia Raman, confirmou a presença de espinélios de Níquel e Cobalto, além de hematita. Foi observado que a difusão dos íons Co e Ni através da magnetita, inicialmente formada, levou à transformação dessa em espinélios mais complexos, como CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . Além disso, os testes de aderência, realizados por meio de testes de arranhões, indicaram uma excelente adesão da camada de óxido ao substrato metálico. Esses resultados sugeriram que a camada de óxido formada possuía grande

potencial para aplicações em condições agressivas, especialmente em ambientes tribológicos, onde há altas exigências em termos de resistência ao desgaste e à oxidação.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi a síntese e a caracterização de uma camada de óxido produzida durante o tratamento térmico de envelhecimento a 500°C, em atmosfera controlada de nitrogênio (N₂), em aço maraging 300 com Nióbio.

3.2 Objetivos Específicos

Identificar fases e analisar fases e disposição de elementos químicos pela caracterização das camadas de óxidos formadas.

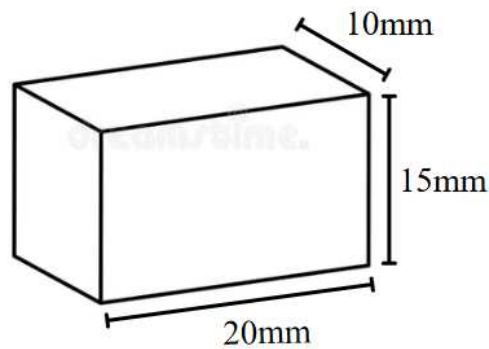
Medir espessura e identificar homogeneidade dos filmes de óxidos produzidos em aço maraging 300 dopados com Nióbio.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Foram disponibilizadas, pelo laboratório de ensaios em materiais (LEM), pequenas amostras de aço maraging 300 com Nióbio. Nove amostras do aço maraging 300 com substituição, total, de Titânio por Nióbio, identificadas como (Nb), e nove amostras do aço maraging 300 com substituição, parcial, de Titânio por Nióbio, identificadas como (Ti + Nb). As amostras foram cortadas em tamanhos de aproximadamente 15mm X 20mm X 10mm, representadas na Figura 5.

Figura 5 - Representação das dimensões das amostras



Fonte: Autor

A composição química, das amostras de aço maraging 300 (Nb) e (Ti + Nb), já era conhecida, como segue na Tabela 3, abaixo:

Tabela 3 - Composição química das amostras de aço maraging 300 com Nióbio.

Composição Química (Wt. %)		
Designação	Maraging (Ti + Nb)	Maraging (Nb)
Fe	Balanceado	Balanceado
C	0,004	0,004
S	0,01	0,02
Mn	0,01	0,01
P	< 0,005	< 0,005
Si	0,0022	0,0013
Co	9,57	9,35
Cr	< 0,01	< 0,01
Mo	5,13	5,07
Ni	18,6	18,68
Ti	0,39	0,01
Nb	0,64	1,4
Al	0,082	0,069
N	0,0017	0,0015

Fonte: Villares Metals. (*Expressos em ppm).

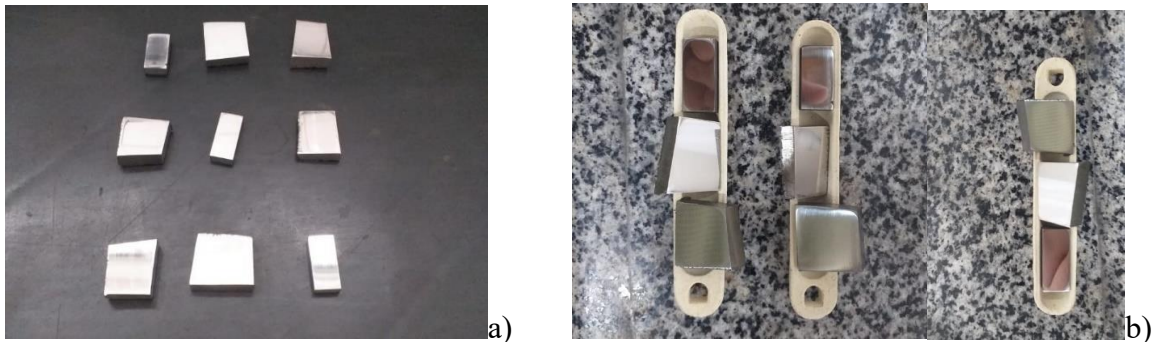
As amostras foram solubilizadas a 840°C por 1 hora. O tratamento térmico foi realizado em um forno tipo mufla, e, ao término do processo, as amostras permaneceram no interior do forno desligado até o resfriamento completo.

4.2 Preparação das Amostras para o Processo de Oxidação

4.2.1 Lixamento

As amostras foram preparadas através de lixamento com granulometrias progressivas, iniciando com lixa de 80 mesh e seguindo com 120, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. As amostras foram lixadas até uma granulometria maior (deixando, portanto, a superfície a menos rugosa possível), pois quanto menos rugosidade na superfície final, melhor será a aderência do filme de óxido, para o aço maraging 300 (Barbosa, 2024).

Figura 6 - Amostras de aço maraging 300 após lixamento: (a) (Nb) e (b) (Ti + Nb).



Fonte: Autor

4.3 Processo de Envelhecimento

Na segunda etapa, foi realizado o tratamento térmico de envelhecimento em atmosfera controlada de N_2 , visando conferir ao aço suas propriedades finais e promover a síntese de óxidos, com o objetivo de formar a maior quantidade possível de espinélio magnetita (Fe_3O_4).

Nesta etapa, foi utilizado um forno tipo túnel EDG série FT-HV, disponibilizado pelo laboratório de materiais avançados. Este forno possui dois módulos distintos, sendo o módulo superior constituído pela câmara de aquecimento, e o inferior constituído pelo controlador microprocessado, onde ambos são interligados por fiações de 2 metros, que permitem a utilização da câmara em sentido horizontal ou vertical.

Figura 7 - Forno túnel EDG

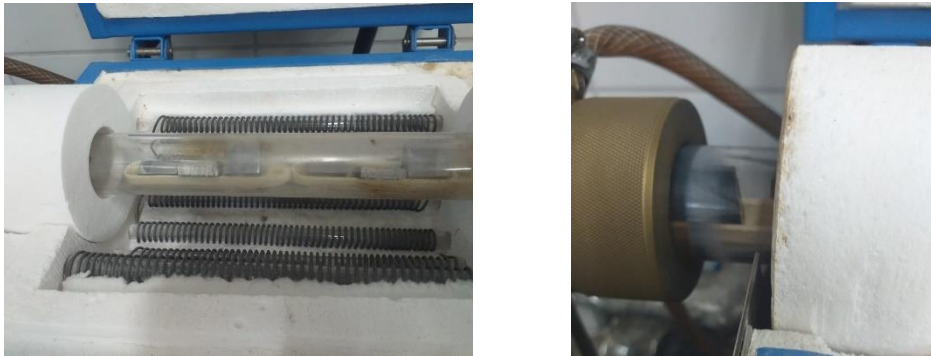


Fonte: Autor

A construção do forno conta com resistências de aquecimento em fio de liga Fe, Cr e Al. Estas ficam sobrepostas sobre um tubo de quartzo, o qual será introduzido contendo as amostras. O tubo é acoplado pelas laterais por um aparato de cobre, o qual é desenroscado

para o carregamento e ajuste das amostras. O gás N_2 foi introduzido através de mangueiras que conectam um cilindro de gás ao forno, sendo o fluxo controlado e acompanhado periodicamente com o auxílio de um detector eletrônico de vazamentos, Agilent Crosslab CS, onde a mangueira era acoplada no mesmo para esta análise.

Figura 8 - Tubo e acoplamento lateral do forno túnel EDG.



Fonte: Autor

O forno foi adaptado com um equipamento de banho ultratermostatizado da marca Solab, conectando-os através de mangueiras, que ficam acopladas nas extremidades do tudo do forno. Este equipamento possui bomba de água com circulação, controle de temperatura com microprocessador digital, sendo possível aquecimento ou resfriamento. Para o experimento em questão, teve a finalidade de equilibrar a temperatura do tubo de quartzo, para que ele não se rompa com um grande gradiente de temperatura.

Figura 9 - Equipamento de banho ultratermostatizado

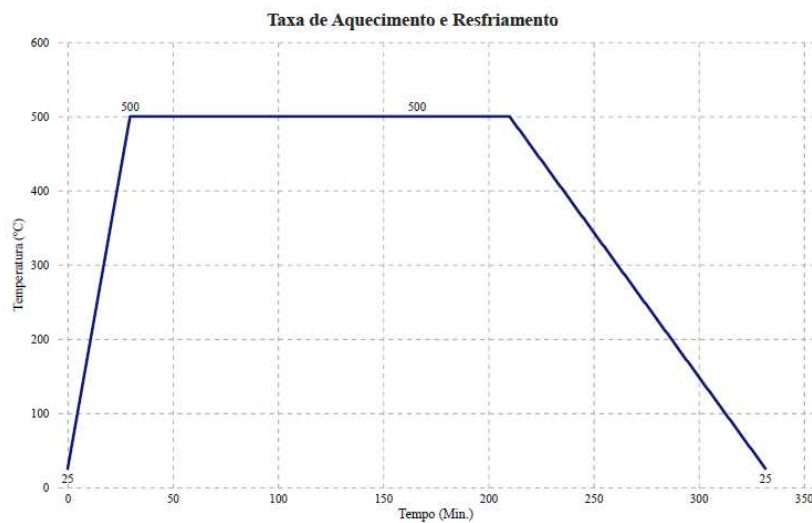


Fonte: Autor

O forno foi programado, através do seu módulo inferior, para que a temperatura aumentasse a uma taxa de $16^{\circ}C/Min$ a partir da temperatura inicial, em torno de $28^{\circ}C$, até chegar nos $500^{\circ}C$, levando em torno de meia hora. O gás N_2 foi acionado desde o início do

processo, com uma vazão constante medida em aproximadamente 780 ml/min. Quando a temperatura atingiu os 500°C, permaneceu-se nesse patamar por cerca de 3 horas, sendo a vazão do gás medida a cada 1 hora, e ajustada caso necessário. Passadas 3 horas, a temperatura caiu gradativamente a uma taxa de 3,9 °C/min, levando em torno de 2 horas até atingir a temperatura ambiente. Esse processo está desenhado no gráfico a seguir:

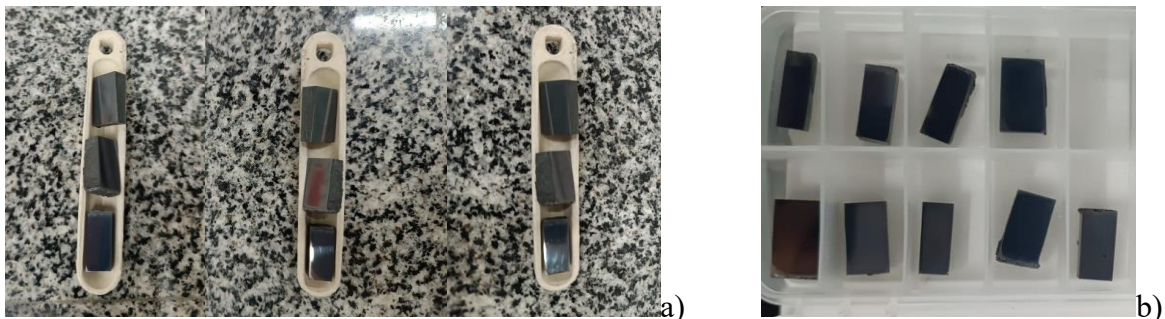
Gráfico 1 - Taxas utilizadas para o processo de oxidação



Fonte: Autor

O Gráfico 1, mostra a seqüência programada, que foi seguida no forno, para a formação das camadas de óxidos desejadas, tomando como base estudos acerca de produção de filmes de óxidos em aços maraging de grau 300.

Figura 10 - Amostras após o processo de envelhecimento (a) Maraging (Ti + Nb) e (b) maraging (Nb)



Fonte: Autor

Os filmes de óxidos produzidos, mostrados pela Figura 10, evidencia a eficiência, deste processo de envelhecimento em atmosfera controlada de N₂, para ambas as amostras de aço maraging 300 dopado com Nióbio.

4.4 Caracterização de Óxidos

Após os tratamentos de oxidação, a superfície, das amostras de todos os aços, foi analisada por técnicas de caracterização avançada. Com o objetivo de compreender, de forma mais precisa, o comportamento do processo de oxidação, bem como reconhecer as fases formadas.

Os componentes da camada de óxido foram analisados por Difração de Raios X (DRX) de baixo ângulo (3° , 5° , 10°). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da UFC, utilizando um difratômetro de raios-X multiuso automatizado, modelo SmartLab SE da RIGAKU. O equipamento operou com radiação de $\text{Co-K}\alpha$ (comprimento de onda de $1,788 \text{ \AA}$), proveniente de um tubo de cobalto, sob tensão de $40,0 \text{ kV}$ e corrente de $35,0 \text{ mA}$. O software X'PertHighScore Plus da Panalytical foi utilizado para identificação das fases, com auxílio dos bancos de dados: Crystallography Open Database (COD) 2024, International Centre for Diffraction Data (ICDD), e Power Diffraction File (PDF-2) 2004.

Os ensaios de Feixe de Íons Focado (FIB) foram realizados na Universidade Federal Fluminense (UFF). O equipamento possui uma coluna FIB CANION31 Gallium, que opera com correntes de feixe entre 1 pA e 50 nA , com tensões aceleradoras de 5 kV a 30 kV , alcançando uma resolução de até 7 nm . A coluna SEM GEMINI, equipada com uma fonte de emissão de campo (Shottky-FE), proporciona resolução de $1,1 \text{ nm}$ a 20 kV . Durante os ensaios, foi utilizada uma fina camada de platina, para proteger a superfície das amostras durante o processo de fresagem. Para a análise micro elementar, foi utilizado um detector EDS INCAPentaFETx3. Os resultados foram enviados remotamente e analisados posteriormente.

A espectroscopia Raman foi utilizada para identificar e confirmar a presença dos espinélios formados nas amostras. O ensaio foi realizado no Departamento de Física da UFC, utilizando o microscópio WITEC ALFA 300, da WITEC Focus Innovations, que permite a obtenção de imagens Raman confocais e de campo próximo, com resolução 3D nominal de 200 a 300 nm , além de oferecer imagens Raman ultrarrápidas ($0,76 \text{ ms}$). O laser empregado tinha um comprimento de onda de excitação de 532 nm .

Foram analisadas duas amostras de cada aço: uma da amostra (Ti + Nb) e outra da amostra (Nb). A potência do laser foi ajustada com base em testes preliminares, conforme

resultados da literatura (Shebanova e Lazor, 2003; Hanesch, 2009; Faria e Lopez, 2007; Kumar et al., 2014; Cerra Florez, 2021). Após esses ajustes, as potências adequadas foram selecionadas para os ensaios subsequentes. A interpretação dos resultados foi realizada de acordo com dados da literatura (Shebanova e Lazor, 2003; Hanesch, 2009; Faria e Lopez, 2007; Cerra Florez, 2021; Sparavigna, 2023).

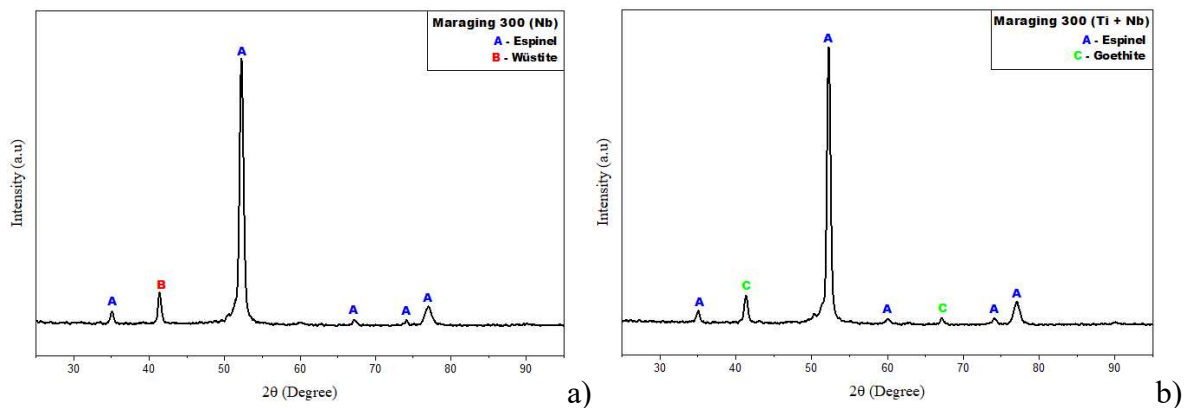
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X (DRX)

Os espectros de difração de raios X (DRX), para cada tipo de aço, estão representados na Figura 11. Utilizando os bancos de dados Crystallography Open Database (COD, 2014) e International Centre for Diffraction Data (ICDD) com o Power Diffraction File (PDF-2, 2004), foi possível identificar as fases presentes nas amostras.

Na análise preliminar, foi identificada a presença de picos correspondentes ao espinélio de Magnetita (Fe_3O_4), de acordo com o COD 96-900-2027, identificados como A; o pico correspondente à Wüstita (FeO), classificado como B, sob o COD 01-079-2178; e os picos marcados como C, indicando a presença de Goetita [$\text{FeO}(\text{OH})$], segundo o COD 96-901-0410.

Figura 11 - Espectros de difração de raios X (DRX) da camada de óxido em (a) aço maraging 300 (Nb) e (b) aço maraging 300 (Ti + Nb).



Fonte: Autor

Estes óxidos indesejados, podem estar relacionados à disposição das amostras no forno. Apesar de ter sido colocado uma peça, do mesmo aço maraging 300 com Nióbio, na entrada do gás no forno, o fluido não estaria tão turbulento como nas amostras mais afastadas, o que sugere a possibilidade de as amostras, mais próximas à entrada do gás, terem oxidado de maneira distinta das demais. E embora o gás N_2 utilizado tenha pureza de 99,9%, há uma pequena quantidade residual de ar, aumentando a exposição ao oxigênio e favorecendo a formação de outros óxidos de Fe, além da magnetita (Faria; Lopez, 2007).

A razão para o aparecimento desta Goetita, pode ser proveniente de alguma umidade retida no material ou no tubo do forno, pois não foi encontrada referências a esta fase nos estudos. As fases indesejadas formaram-se em menores quantidades, portanto houve sucesso na síntese de uma camada predominantemente composta por espinélio. A quantificação das fases foi realizada por meio do software X'PertHighScore, conforme detalhado na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantificação das fases encontradas.

Quantificação das Fases (%)			
Designação	Espinélio	Wustita	Goethita
Nb	95	5	-----
Ti + Nb	59	-----	41

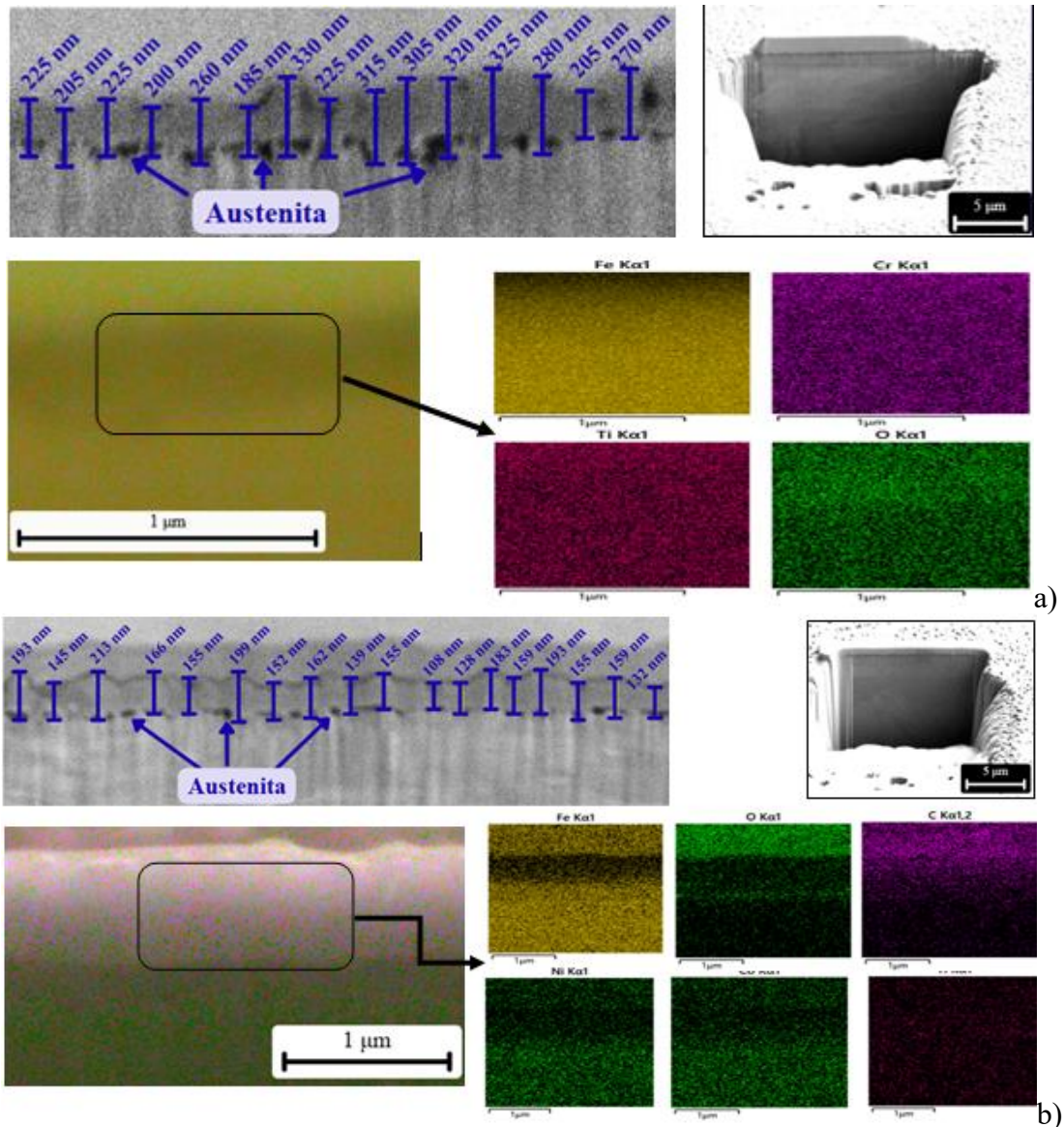
Fonte: Autor

Destaca-se a, quase completa, formação de espinélio na amostra de aço maraging 300 com substituição total do Titânio por Nióbio. A presença de bastante Goethita, na amostra (Ti + Nb) nos indica problemas no acabamento superficial ou presença de umidade, retida em algum dos processos.

5.2 Micrografia por Feixe de Íons Focados (FIB)

Para uma observação mais detalhada e determinação da espessura da camada de óxido, foi realizada uma micrografia da seção transversal, por meio de feixe de íons focado (FIB), como mostrado na Figura 12. No conjunto de imagens, observamos a micrografia de seção transversal (à direita), a medição da espessura da camada de óxido (à esquerda), e os mapas, de distribuição elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), abaixo. As amostras estão organizadas da seguinte forma: (a) Maraging 300 (Nb) e (b) Maraging 300 (Ti + Nb).

Figura 12 - Micrografias de microscópio eletrônico de varredura (MEV) da camada de óxido formada na liga maraging 300 com Nióbio, micrografia de seção transversal de feixe de íons focado (FIB) da camada de óxido, à direita, espessura da camada de óxido, à esquerda, e análise de mapas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) abaixo, (a) Maraging 300 (Nb) (b) Maraging 300 (Ti + Nb).



Fonte: Autor

Na micrografia do aço Maraging 300 (Nb), o corte transversal revela uma camada de óxido claramente delineada e homogênea, com espessura variável ao longo da superfície, apresentando uma espessura média de, aproximadamente, 258 nm. Da mesma forma, o corte transversal do aço Maraging (Ti + Nb), também exibe uma camada de óxido aparentemente homogênea, apresentando espessura média de, aproximadamente, 161 nm. As alturas foram calculadas utilizando o software ImageJ, de acordo a legenda fornecida nos resultados de imagem. Em ambos os casos, observa-se a presença de tons mais escuros próximos ao metal

base, sugerindo a existência de diferentes fases. Esse fenômeno está relacionado à formação de uma camada de ligação austenítica (γ) na interface, entre a camada de óxido e o metal base.

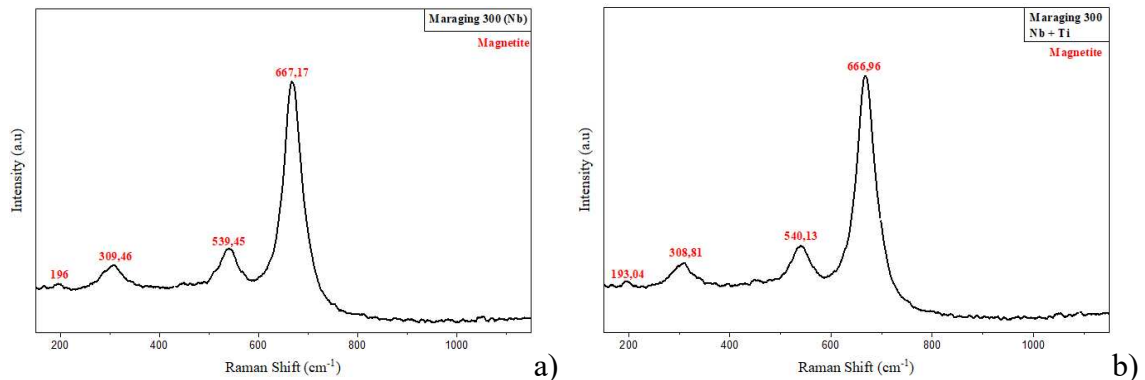
A análise dos mapas EDS revela a distribuição dos elementos da liga, destacando-se o oxigênio predominantemente na parte superior, correspondendo à camada de óxido. Elementos como níquel e cobalto estão concentrados em camadas mais profundas, indicando a fase austenítica e o metal base, o que corrobora a hipótese de que o processo de oxidação ocorre pela movimentação catiônica do ferro. O carbono e oxigênio foram utilizados de forma meramente ilustrativa e não quantitativa. Esses achados estão em concordância com os estudos de Klein, Yaniv e Sharon (1981; 1983), Rezek, Klein e Yahalom (1997) e Cerra Florez et al. (2021) e Cardoso et al. (2022).

5.3 Espectroscopia Raman

A Figura 13 apresenta os espectros Raman obtidos para o aço maraging 300, com substituição total de Titânio por Nióbio (Nb), e substituição parcial de Titânio por Nióbio (Ti + Nb), dispostos da esquerda para a direita, respectivamente. Utilizou-se uma potência de 1,62 mW para ambas as amostras.

Os resultados obtidos, em conformidade com a literatura, permitem associar à magnetita (Fe_3O_4) aos picos observados em todas as amostras nas regiões de $193 - 226 \text{ cm}^{-1}$, $306 - 336 \text{ cm}^{-1}$, $484 - 534 \text{ cm}^{-1}$ e $661 - 669 \text{ cm}^{-1}$, como relatado por Shebanova e Lazor (2003), Faria e Lopez (2007), e posteriormente por Hanesch (2009), Cerra Florez (2021) e Sparavigna (2023). O pico mais intenso e distintivo da magnetita surge tipicamente entre $661 - 669 \text{ cm}^{-1}$, sendo amplamente utilizado como referência para sua identificação em misturas minerais. Este pico se torna ainda mais confiável quando acompanhado de todas as demais bandas características da magnetita (Hanesch, 2009).

Figura 13 - Espectros Raman da camada de óxido em (a) aço maraging 300 (Nb) e (b) aço maraging 300 (Ti + Nb).



Fonte: Autor

Observa-se, a partir dos espectros, que ambas as amostras apresentaram apenas picos característicos da magnetita, não sendo identificadas as demais fases indicadas na análise de DRX. Este resultado é devido ao fato de a espectroscopia Raman ser um ensaio superficial, pegando as fases do filme de óxido, e a difração de raios x (DRX) penetra um pouco mais na amostra, apesar de ter sido realizado um DRX de ângulo rasante, os raios acabam penetrando um pouco mais na amostra, revelando demais fases abaixo da camada de óxido.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam que o tratamento térmico dos aços maraging 300 dopados com Nióbio, em atmosfera controlada de nitrogênio (N_2), favoreceu a formação, predominante, de espinélio de magnetita (Fe_3O_4). As análises realizadas por espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX) permitiram identificar com clareza os picos característicos da magnetita, confirmando a formação do óxido, assim como estudos anteriores para aços maraging 300 sem dopagem de Nióbio.

As imagens recebidas do ensaio de micrografia por FIB, nos mostra que o filme de óxido formado no aço maraging 300 (Nb) apresentou uma espessura maior, em comparação com o aço maraging 300 (Ti + Nb). É necessário, portanto, um estudo mais específico para esclarecer a origem deste comportamento. Este ensaio também nos permitiu distinguir, de forma clara, as regiões correspondentes ao óxido, à austenita e ao metal base, além de evidenciar a distribuição dos elementos constituintes. Estes resultados estão de acordo com o que é descrito por Padilha (2013), que aponta que o crescimento de óxidos em ligas ferrosas ocorre, predominantemente, pelo movimento catiônico do ferro em direção à superfície, comprovando a natureza deste mecanismo no processo de oxidação.

O presente trabalho nos permite acreditar que a dopagem por Nióbio, nesta liga, não afetou sua capacidade de formação de camadas superficiais com boa espessura e homogeneidade, por meio do envelhecimento em atmosfera controlada de N_2 , além de manter uma formação predominante de espinélio de magnetita (Fe_3O_4), em comparação com estudos anteriores sobre a formação de filmes de óxidos em aço maraging 300, sem a dopagem por Nióbio.

REFERÊNCIAS

MAGNÉE, A.; DRAPIER, J. M.; COUTSOURADIS, D.; HABRAKEN, L.; DUMONT J. **Cobalt monograph series: Cobalt-containing high-strength steels**. Brussels: Centre d'Information du Cobalt, 1974. Disponível em: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:6217555. Acesso em 07 de set. 2025.

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. Acesso em 07 de set. 2025.

COSTA e SILVA, André Luiz V.; MEI, Paulo Roberto. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª ed. São Paulo: Sumaré: Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.

FONSECA, Daniela Passarelo Moura da; FEITOSA, Ana Larissa Melo; CARVALHO, Leandro Gomes de; PLAUT, Ronald Lesley; PADILHA, Angelo Fernando. **A short review on ultra-high-strength maraging steels and future perspectives**. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2020. Acesso em 07 de set. 2025.

JULIO C. O. LOPES. **OS AÇOS MARAGING**. 2007. Artigo Científico – Instituto de Logística da Aeronáutica, Subdivisão de Ensino Presencial, Av. Monteiro Lobato 6365, Cumbica, Guarulhos, São Paulo, 2007. Acesso em: 07 de set. 2025.

FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steels. *Metallurgical Reviews*, v. 13, p. 115-128, 1968.

COSTA e SILVA, André Luiz V.; MEI, Paulo Roberto. **Aços e Ligas Especiais**. 4ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2021. p. 443-444.

HALL, A. M.; SLUNDER, Charles J. **The Metallurgy, Behavior, and Application of the 18-Percent Nickel Maraging Steels**. In: **Proceedings of the Conference on the Metallurgy and Applications of High-Strength Steels**, 1968. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:136915473>. Acesso em 08 de set. 2025.

NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE. **18 per cent nickel maraging steels: Engineering properties**. Nickel Development Institute, 1976. Disponível em: https://www.nickelinstitute.org/media/1598/18_nickelmaragingsteel_engineeringproperties_4419_.pdf. Acesso em 08 de set. 2025.

PETTY, E. R. **Martensite, Fundamentals and Technology.** Journal of Applied Crystallography, v. 4, p. 402-403, 1970.

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

DECKER, R. F. **Source book on maraging steels:** a comprehensive collection of outstanding articles from the periodical and reference literature. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1979. Disponível em: <https://catalog.hathitrust.org/Record/000301554?type%5B%5D=all&lookfor%5B%5D=Decker%2C%20Raymond%20Frank.&ft=>. Acesso em: 08 de set. 2025.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion.** 2. ed. NJ: Prentice Hall, Pearson Education, 1996.

PINDER, L. W.; DAWSON, K.; TATLOCK, G. J. **High Temperature Corrosion of Low Alloy Steels. In: Shreir's Corrosion.** Elsevier, 2010, p. 558-582. ISBN 9780444527875. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00075-5>. Acesso em: 10 de set. 2025.

SILVA, Felipe de Barros da. **Síntese e caracterização de óxidos ternários de Ni-Co-Mn com estrutura espinélio.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Acesso em: 10 de set. 2025.

DINIZ, V. C. S. et al. **Avaliação microestrutural e magnética de Fe₃O₄ sintetizada pelo método de reação de combustão.** Cerâmica, v. 61, p. 298-302, 2015. DOI: 10.1590/0366-69132015613591909.

PARKINSON, G. **Iron oxide surfaces.** Surface Science Reports, v. 71, i. 1, p. 272-365, 2016.

RODRIGUES, A. P. G. et al. **Nanoferrites of nickel doped with cobalt: Influence of Co²⁺ on the structural and magnetic properties.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 374, p. 748-754, 2015.

KLEIN, I. E.; YANIV, A. E.; SHARON, J. **The oxidation mechanism of Fe-Ni-Co alloys.** Oxid Met 16, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00603746>. Acesso em 10 de set. 2025.

KLEIN, I.; YANIV, A.; SHARON, J. **The Mechanism of Oxidation of Fe-Ni-Co Alloys: The Role of Ti and Mo.** Applications of Surface Science, v. 14, n. 3-4, p. 351-358, 1983.

REZEK, J.; KLEIN, I. E.; YAHALOM, J. **Structure and corrosion resistance of oxides grown on maraging steel in steam at elevated temperatures.** Applied Surface Science, v. 108, n. 1, p. 159-165, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00587-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00587-9). Acesso em: 11 de set. 2025.

LUO, D. W.; SHEN, Z. S. **Oxidation behavior of Kovar alloy in controlled atmosphere.** Acta Metallurgica Sinica, v. 21, n. 6, 2008.

FLOREZ, M. A. C. et al. **Oxidation Behavior of Maraging 300 Alloy Exposed to Nitrogen/Water Vapor Atmosphere at 500°C.** Journal of Materials Research and Technology, 2021. Acesso em 11 de set. 2025.

SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. **Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 34, n. 10, p. 845-852, 2003. DOI: 10.1002/jrs.1056. Disponível em: <https://www.interscience.wiley.com>. Acesso em 20 de set. 2025.

HANESCH, M. **Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies.** Geophysical Journal International, v. 177, p. 941-948, 2009. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x.

DE FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. **Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?** Vibrational Spectroscopy, v. 45, n. 2, p. 117-121, 2007.

KUMAR, P. R. et al. **High capacity and low cost spinel Fe₃O₄ for the Na-ion battery negative electrode materials.** Electrochimica Acta, v. 146, p. 503-510, 2014.

SPARAVIGNA, A. C. **Raman Spectroscopy of the Iron Oxides in the Form of Minerals, Particles and Nanoparticles.** ChemRxiv, 2023. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-22kh4-v2. Disponível em: <https://chemrxiv.org>. Acesso em: 20 de out. 2025.

CARDOSO, A. S. M. et al. **Structural characterization of iron oxide grown on a ferrous-based 18% Ni-Co-Mo-Ti alloy aged under superheated steam atmosphere.** International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 119, p. 1757-1768, 2022. DOI: 10.1007/s00170-021-08263-0. Acesso em 20 de out. 2025.

PADILHA, Ângelo Fernando. **Transformações de Fase nos Metais e Ligas**. 2. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2013.

BENEDITO, A.V.; Benedetty Torres, C.A.; Silva, R.M.d.C.; Krahl, P.A.; Cardoso, D.C.T.; Silva, F.d.A.; Martins, C.H. **Effects of Niobium Addition on the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Microalloyed Steels: A Review**, 2024. Acesso em 27 de out. 2025.

STEHLE, R. C.; BOBEK, M. M.; HOOPER, R.; HAHN, D. W. Oxidation reaction kinetics for the steam-iron process in support of hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, i. 23, p. 15125-15135, 2011.

BELLATO, J. G. Dareli. **ESTUDO DE CORROSÃO DO AÇO MARAGING**. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Maringá. 2025.