



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQ

VALÉRIA STEPHANNY OLIVEIRA AMORIM

ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS NO
AÇO MARAGING (18% Ni)

CAMPINAS

2019

VALÉRIA STEPHANNY OLIVEIRA AMORIM

**ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS NO
AÇO MARAGING (18% Ni)**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
programa de pós-graduação da Faculdade de
Engenharia Química da Universidade Estadual
de Campinas para a obtenção do título de
Mestra em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Coorientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
VALÉRIA STEPHANNY OLIVEIRA AMORIM,
ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO PAIM
VALENÇA E COORIENTADA PELO PROF. DR.
ANDREA PAESANO JÚNIOR.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Am68e Amorim, Valéria Stephanny Oliveira, 1993-
Estudo da cinética de formação da camada de óxidos no aço maraging (18 % Ni) / Valéria Stephanny Oliveira Amorim. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Gustavo Paim Valença.

Coorientador: Andrea Paesano Júnior.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Aço Maraging. 2. Cinética de oxidação. 3. Refinamento Rietveld. 4. Mössbauer, espectroscopia de. 5. Óxidos metálicos - Superfícies. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Paesano Júnior, Andrea. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Kinetics study of oxides layer formation in maraging steel (18% Ni)

Palavras-chave em inglês:

Maraging steel

Oxidation Kinetics

Rietveld refinement

Mössbauer spectroscopy

Metal oxides - Surface

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Clarice Terui Kunioshi

Paula Fernanda da Silva Farina

Data de defesa: 20-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-6625-9558>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7430870352737949>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Valéria Stephanny Oliveira Amorim e aprovada em 20 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

FEQ / UNICAMP

Dra. Clarice Terui Kunioshi

Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo

Profa. Dra. Paula Fernanda da Silva Farina

FEM / UNICAMP

*A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha avó,
Jovina Amorim (*In Memorium*) pelo incentivo de
buscar sempre o meu melhor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por nunca me deixar perder a fé, mesmo quando tudo parecia estar perdido.

À minha mãe, Analice Amorim, que mesmo distante fisicamente sempre esteve presente em ligações, mensagens e e-mails de muito carinho e amor. Agradeço a ela por ter sido perseverante ao meu lado, por ser minha melhor amiga e a melhor mãe do mundo para mim e meus irmãos.

Ao meu pai, Nonato Amorim, por ter sido rígido quando precisei e ter sido o primeiro a me encorajar a seguir em frente com meu sonho da caminhada na vida acadêmica, mesmo sabendo que a partir dali eu não estaria mais na nossa casa.

Agradeço com todo o meu coração aos meus pais pelo amor incondicional. Vem deles a minha base e a minha formação.

Aos meus irmãos, André e Alexandre Amorim, por terem me compreendido durante os dois anos que estive fora, ajudando nossos pais, e sempre dispostos a me alegrar quando a saudade de casa apertava.

Ao meu noivo, Joelton Matos, por ter tomado este projeto como se fosse dele, dando-me apoio sempre que precisei. Agradeço a ele por ter me doado força de vontade quando o cansaço imperava, por ter tornado os seus fins de semana de estudos para que pudéssemos estar juntos.

Ao meu orientador, professor Dr. Gustavo Paim Valença, por acreditar em mim e em meu potencial, por ter se tornado um amigo que levarei para toda a vida. Os seus ensinamentos foram muito importantes para que eu pudesse prosseguir.

Ao meu co-orientador, professor Dr. Andrea Paesano Júnior, por me receber em seus laboratórios de pesquisa na Universidade Estadual de Maringá, onde realizei as análises de Espectroscopia Mössbauer, e ter sempre se mostrado solícito quando precisei. Obrigada acima de tudo pela sua amizade.

Obrigada aos meus colegas do LEPAC - UNICAMP, Kahtlen Yokoo, Henrique Brasil, Albert Bittencourth e Ludmila Borsoni por terem contribuído na minha aprendizagem compartilhando seus conhecimentos, além de tornar os dias de trabalho mais agradáveis.

Aos colegas da UEM, Ingrid Lohmann, Tayla Barragan, Glécilla Nunes, Lilian Tupã, Adilson Bazachi, Reginaldo Barco, Aline Oliveira, Rafael Franco, Marlon Valerio e Paulo Sarvezuk por terem me recebido em seus laboratórios e compartilhado seus conhecimentos. Em especial, agradeço ao Dr. Flávio Ivashita, por me auxiliar na compreensão da técnica Mössbauer e nas medidas, e ao Dr. Valdecir Biondo que sempre se mostrou solícito a me ajudar nos ajustes e

nas medias de Mössbauer, que disponibilizou seu tempo inclusive nos fins de semana e feriados em que estive na UEM para me auxiliar no laboratório.

Aos colegas do Laboratório de Degradação de Materias (LADEM) do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP), Sílvia, Fábio, José Roberto, Yurika, Renata, Isabel, Sarah, Juliana, Dona Glorinha e o saudoso Espíndola. Em especial, agradeço à Dra. Clarice Terui por sempre ter me ajudado no que podia, nas análises e compreensões dos resultados, pelos seus ensinamentos, pelo seu profissionalismo impecável e principalmente pela sua paciência. Foram meses de trabalho intenso. Ao colega Diogo Oliveira, pelos seus ensinamentos de metalografia e técnicas laboratoriais. À Vanessa Sanches por me ensinar muito sobre difração de raios x e me ajudar em demais análises laboratoriais, por um longo tempo foi minha professora juntamente com Diogo. Ao Júlio Paiva por ter me ajudado nos tratamentos térmicos e cuidado das amostras como se fossem dele. Ao querido Salmi pelas conversas e ensinamentos que não são menos importantes ao longo do processo. À Ana Elis, meu primeiro contato com o LADEM, por me ajudar em muitos quesitos do projeto e correr atrás de muitas coisas comigo para que este projeto pudesse ser concluído. Agradeço a todos pelo tempo que dedicaram em minha formação.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT), Nilton, Iêda, Leonardo, Pedro e os demais que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho, auxiliando nos tratamentos térmicos de envelhecimento e análises de microdureza Vickers.

Ao professor Dr. Lisandro Cardoso por me receber em seu Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Instituto de Física da UNICAMP e me ensinado muito sobre as técnicas de difração de raios x, por ser atencioso e um grande professor.

Ao Dr. Guilherme Calligaris, que conheci no LPCM, por me ensinar sobre as técnicas de difração, refinamento Rietveld e outros métodos matemáticos aplicáveis neste trabalho. Espero que nossa parceria perdure por muito tempo, e que muitos frutos ainda sejam colhidos.

Ao Dr. Clairon Lima Pinheiro, meu primeiro orientador, ainda na Universidade do Estado do Amazonas (UEA), um dos primeiros a enxergar em mim uma pesquisadora. Sempre irei agradecer pelas oportunidades e ensinamentos que me foram dados por esse grande amigo.

Aos amigos que fiz assim que cheguei em Campinas, Ingrid, Lucas, Flávio, George, Jeferson, Alberto, Laiane e Matheus, vocês foram minha família em São Paulo e sempre estarão em um lugar especial no meu coração.

Ao CTMSP juntamente com a Fundação de Desenvolvimento Tecnológico para as Engenharias por terem me concedido a bolsa de mestrado.

Aos professores que ministraram aulas nas disciplinas que cursei durante o mestrado.

A todos que direta e indiretamente ajudaram na realização deste trabalho, um trabalho como este tem a contribuição de muitas pessoas por detrás.

Muito obrigada!

RESUMO

Os aços *maraging* são aços que apresentam ultra-alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão, no entanto, dependendo-se da sua utilização é preciso uma maior proteção ao aço. Por este motivo, camadas protetoras formadas a partir do próprio metal em atmosfera de vapor d'água vem sendo desenvolvidas.

O objetivo deste trabalho foi contribuir com o conhecimento acerca da cinética de formação das camadas de óxidos utilizadas como camadas protetoras nos aços *maraging* que comumente são expostos a atmosferas reativas devido suas inúmeras utilidades. Com isto, foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento em atmosfera de vapor d'água de duas formas, um tratamento em batelada, com o sistema levemente pressurizado, rico em vapor d'água e com entradas e saídas do reator fechadas; e o sistema de fluxo contínuo, em que uma mistura equimolar de gás argônio e vapor d'água eram fluxados a $50,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, em ambos os casos a temperatura foi mantida constante a $480 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) e os tempos foram variados em 1 h, 3 h, 6 h, 9 h e 12 h. Desta forma, à medida que o aço passava pelo processo de envelhecimento, a fim de tornar o material mais duro, a camada crescia simultaneamente. Técnicas de caracterização como microdureza Vickers, Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e Microscopia Ótica (MO), auxiliaram no estudo do que ocorrera com o aço *maraging* M300. Além de tais técnicas utilizadas no estudo do aço como MO e DRX, outras técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), DRX de incidência rasante e Espectroscopia Mössbauer (EM) auxiliaram na caracterização das camadas de óxidos.

Os resultados dos estudos voltados ao aço *maraging* (M300) como substrato, demonstrados na parte I dos resultados e discussão deste trabalho, indicaram que o tempo de tratamento interfere na dureza do material. Como normalmente se espera, o envelhecimento é realizado para tornar o material mais duro, no entanto, há um tempo máximo para envelhecê-lo, ou seja, até 9 h para as amostras de batelada e 6 h para fluxo contínuo, sendo que a partir de tais tempos, o material se torna superenvelhecido.

Os estudos de caracterização da camada de óxidos (parte II), por sua vez, demonstraram que independentemente do tipo de regime de tratamento sempre há a formação das fases austenita, magnetita e hematita, nesta ordem, sendo que uma separação das duas últimas fases só foi possível de observar com o auxílio da EM. Além disso, a caracterização por MEV demonstrou a diferença

nos tipos de camadas formadas, que embora de mesma composição, as amostras em bateladas apresentavam “poros nitidamente maiores” e as amostras em fluxo contínuo apresentavam certa superposição de fases sem nitidez de poros, mas uma superfície sobreposta de elementos em formas de agulhas. Para calcular a cinética de crescimento de óxidos, este trabalho também adequou modelos matemáticos de DRX da literatura para estimar as espessuras das camadas.

Com relação à cinética de formação (parte III), foi possível observar que não há uma lei cinética baseada nas leis de oxidação metálica que atenda o perfil comportamental de crescimento de óxidos para o aço *maraging* 300 para todos os tempos estudados, isto porque, por meio dos gráficos apresentados, notou-se inclinações tendenciosas, indicando-se a presença de pelo menos dois tipos de reações concorrentes. Para os tempos em que predominam as reações de oxidação (primeiras 6 horas), o modelo cinético que melhor se ajustou tanto para os dados em batelada quanto em fluxo contínuo foi o modelo cinético logarítmico.

Palavras-chave: Aços *maraging*; caracterização de superfícies; camada de óxidos protetora; cinética de crescimento de óxidos metálicos; reações de superfície.

ABSTRACT

Maraging steels are steels that exhibit ultra-high mechanical strength and good corrosion resistance, however, depending on their use; a greater protection to the steel is required. For this reason, protective layers formed from the metal itself in an atmosphere of water vapor have been developed.

The objective of this work was to contribute with the knowledge about the formation kinetics of oxides layers used as protective layers in the maraging steels that are commonly exposed to reactive atmospheres due to their numerous utilities. Thus, thermal treatments of aging were carried out in a water vapor atmosphere in two ways, a batch treatment, with the system slightly pressurized, rich in water vapor and with inputs and outputs of the reactor closed; and the continuous flow system, in which an equimolar mixture of argon gas and water vapor was flowed at $50.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, in both cases the temperature was kept constant at $480 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$ and the times were varied in 1 h, 3 h, 6 h, 9 h and 12 h. In this way, as the steel passed through the aging process, in order to make the material harder, the layer grew simultaneously. Characterization techniques such as Vickers microhardness, X-ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and Optical Microscopy (OM), helped to study what happened to maraging steel M300. In addition to such techniques used in the study of steel as MO and XRD, other techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), grazing incidence XRD and Mössbauer Spectroscopy (MS) helped characterize the oxide layers.

The results of studies on maraging steel (M300) as a substrate, demonstrated in part I of the results and discussion of this work, indicated that the treatment time interferes with the hardness of the material. As is normally expected, aging is performed to make the material harder, however, there is a maximum time to age it, ie up to 9 h for batch samples and 6 h for continuous flow, from of such times, the material becomes overaging.

The studies of characterization of the oxide layer (part II), in turn, showed that regardless of the type of treatment regime there is always the formation of the austenite, magnetite and hematite phases, in this order, a separation of the last two phases only was observed with the help of MS. In addition, the MEV characterization showed the difference in the types of layers formed, that although of the same composition, the batch samples had "markedly larger pores" and the samples in the continuous flow presented some overlap of phases without pore sharpness, but one

surface of needle-shaped elements. To calculate the kinetics of oxide growth, this work also adapted mathematical models of XRD from the literature to estimate the thicknesses of the layers.

In relation to the kinetics of formation (part III), it was possible to observe that there is no kinetic law based on the laws of metallic oxidation that meets the behavioral profile of oxides growth for the steel maraging 300 for all the times studied, In the middle of the presented graphs, tendentious inclinations were noticed, indicating the presence of at least two types of concurrent reactions. For the times in which oxidation reactions predominate (first 6 hours), the kinetic model that best fit for both batch and continuous flow data was the log kinetic model.

Keywords: Maraging steel; surface characterization; protective oxide layer; kinetics of metal oxide growth; surface reactions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Efeito da adição de Co e Mo nos aços <i>maraging</i> 18 % Ni.....	37
FIGURA 2 – Processo de fabricação do combustível nuclear.....	39
FIGURA 3 – Arranjos atômicos de Bravais.....	41
FUGURA 4 – Estruturas CCC e CFC do ferro.....	43
FIGURA 5 – Diagrama de equilíbrio Fe-Ni.....	44
FIGURA 6 – Microestrutura da martensita em ripas.....	45
FIGURA 7 – Diagrama de fase das ligas Fe-Ni.....	46
FIGURA 8 – Efeito da temperatura em função do tempo no aço M250.....	51
FIGURA 9 – Diagrama TTT dos precipitados de compostos intermetálicos no M350.....	52
FIGURA 10 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do par Fe-O.....	56
FIGURA 11 – Esquema de formação da camada de óxidos no processo de oxidação por gases.....	58
FIGURA 12 – Diagrama de Ellingham.....	59
FIGURA 13 – Diagrama de equilíbrio Fe-H ₂ -H ₂ O _(v) em função da porcentagem de volume de vapor d'água.....	60
FIGURA 14 – Curvas das leis de oxidação metálica.....	63
FIGURA 15 – Desvios da cinética de crescimento de filmes de óxidos.....	67
FIGURA 16 – Estrutura da hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	68
FIGURA 17 – Acoplamento dos íons Fe ³⁺ na hematita.....	68
FIGURA 18 – Célula unitária da magnetita indicando ligações iônicas.....	69
FIGURA 19 – Ensaio de Microdureza Vickers.....	71

FIGURA 20 – Ilustração de um Microscópio Ótico.....	73
FIGURA 21 – Esquema do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	75
FIGURA 22 – Geometria dos planos de reflexão de Bragg.....	77
FIGURA 23 – Plano (111) de uma célula unitária genérica.....	78
FIGURA 24 – Formação de um cone de radiação difratada para o método de raios X de pó.....	79
FIGURA 25 – Arranjo experimental para XPD.....	80
FIGURA 26 – Geometria de incidência rasante de raios X.....	81
FIGURA 27 – Representação do efeito de emissão e absorção nuclear ressonante.....	86
FIGURA 28 – Distribuição de intensidade $I(E)$ para a emissão de raios γ com energia de transição média E_0	87
FIGURA 29 – Momento de recuo e energia E_R transmitidos a um núcleo livre mediante emissão de raios γ	88
FIGURA 30 – Separação das linhas de emissão e absorção de raios γ	90
FIGURA 31 – Esquema de decaimento do ^{57}Co	91
FIGURA 32 – Geometria de retroespalhamento para EM.....	92
FIGURA 33 – Esquema de decaimento do ^{57}Fe	93
FIGURA 34 – Esquema de interação do monopolo elétrico.....	94
FIGURA 35 – Esquema de interação do desdobramento quadrupolar.....	95
FIGURA 36 – Esquema de interação magnética.....	95
FIGURA 37 – Esquema em diagrama de blocos da metodologia.....	96
FIGURA 38 – Amostra de aço <i>maraging</i> como recebida.....	97
FIGURA 39 – Esquema do reator utilizado nos tratamentos térmicos de envelhecimento....	98

FIGURA 40 – Corte 1 realizado na peça de aço.....	101
FIGURA 41 – Corte 2 na amostra de aço.....	101
FIGURA 42 – Dimensões da amostra para MO, MEV e dureza Vickers.....	101
FIGURA 43 – Corte da amostra para fluorescência de raios X.....	102
FIGURA 44 – Esquema do espectrômetro de Mössbauer.....	106
FIGURA 45 – Resultados do ataque eletroquímico para revelação do contorno de grão na amostra como recebida.....	108
FIGURA 46 – Resultados do ataque químico para revelação da estrutura martensítica na amostra como recebida.....	109
FIGURA 47 – Difratoograma do M300, utilizando-se a técnica XPD.....	110
FIGURA 48 – Resultados do ataque eletroquímico na amostra após a dupla solubilização..	112
FIGURA 49 – Resultados do ataque químico na amostra após a dupla solubilização.....	113
FIGURA 50 – Resultados dos contornos de grão pelo método dos interceptos para amostra solubilizada.....	114
FIGURA 51 – Observação dos contornos de grão pelo método dos interceptos para as amostras envelhecidas por 1 hora.....	115
FIGURA 52 – Observação dos contornos de grão pelo método dos interceptos para as amostras envelhecidas por 3 horas.....	116
FIGURA 53 – Observação dos contornos de grão pelo método dos interceptos para as amostras envelhecidas por 6 horas.....	117
FIGURA 54 – Observação dos contornos de grão pelo método dos interceptos para as amostras envelhecidas por 9 horas.....	118
FIGURA 55 – Observação dos contornos de grão pelo método dos interceptos para as amostras envelhecidas por 12 horas.....	119
FIGURA 56 – (a) Comportamento do diâmetro médio do grão em função do tempo; (b) Comportamento da microdureza Vickers em função do tempo; ambos para as amostras em batelada.....	121
FIGURA 57 – (a) Comportamento do diâmetro médio do grão em função do tempo; (b) Comportamento da microdureza Vickers em função do tempo; ambos para as amostras em FC.....	122

FIGURA 58 – Fotos das amostras a) solubilizada; envelhecidas: b) Amostra 1 – batelada, 1 hora; c) Amostra 2 – FC, 1 hora; d) Amostra 3 – batelada, 3 hora; e) Amostra 4 – FC, 3 horas; f) Amostra 5 – batelada, 6 horas; g) Amostra 6 – FC, 6 horas; h) Amostra 7 – batelada, 9 horas; i) Amostra 8 – FC, 9 horas; j) Amostra 9 – batelada, 12 horas; k) Amostra 10 – FC, 12 horas.....	124
FIGURA 59 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 1.....	130
FIGURA 60 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 2.....	131
FIGURA 61 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 3.....	132
FIGURA 62 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 4.....	133
FIGURA 63 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 5.....	134
FIGURA 64 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 6.....	135
FIGURA 65 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 7.....	136
FIGURA 65 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 8.....	137
FIGURA 67 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 9.....	138
FIGURA 68 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 10.....	139
FIGURA 69 – Espectro da calibração de α -Fe ajustado.....	137
FIGURA 70 – Espectro da amostra solubilizada (transmissão).....	138
FIGURA 71 – Espectro de CEMS para a amostra 3.....	150
FIGURA 72 – Espectro de CEMS para a amostra 5.....	151
FIGURA 73 – Ilustração da ordem de fases da camada protetora no aço M300, considerando-se separação total entre fases.....	151
FIGURA 74 – Ilustração da ordem de fases da camada protetora no aço M300, considerando-se separação parcial entre fases.....	152
FIGURA 75 – Espectro de CEMS para a amostra 6, ajuste por distribuição.....	153

FIGURA 76 – Espectro de CEMS para a amostra 10, ajuste por distribuição.....	154
FIGURA 77 – Ilustração da ordem de fases da camada protetora no M300, sem separação entre as fases.....	154
FIGURA 78 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 1. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	155
FIGURA 79 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 2. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	155
FIGURA 80 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 3. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	156
FIGURA 81 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 4. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	156
FIGURA 82 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 5. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	157
FIGURA 83 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 6. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	157
FIGURA 84 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 7. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	157
FIGURA 85 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 8. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	158
FIGURA 86 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 9. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	158
FIGURA 87 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 10. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.....	158
FIGURA 88 – Imagens de MO das camadas formadas por 1 hora. a) batelada; b) fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.....	159
FIGURA 89 – Imagens de MO das camadas formadas por 3 horas. a) batelada; b) fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.....	160
FIGURA 90 – Imagens de MO das camadas formadas por 6 horas. a) batelada; b) fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.....	160
FIGURA 91 – Imagens de MO das camadas formadas por 9 horas. a) batelada; b) fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.....	160
FIGURA 92 – Imagens de MO das camadas formadas por 12 horas. a) batelada; b) fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.....	161

FIGURA 93 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as topografias das amostras envelhecidas por 1 hora. a) Amostra 1; b) Amostra 2.....	161
FIGURA 94 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as topografias das amostras envelhecidas por 3 horas. a) Amostra 3; b) Amostra 4.....	162
FIGURA 95 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as topografias das amostras envelhecidas por 6 horas. a) Amostra 5; b) Amostra 6.....	162
FIGURA 96 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as topografias das amostras envelhecidas por 9 horas. a) Amostra 7; b) Amostra 8.....	163
FIGURA 97 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as topografias das amostras envelhecidas por 12 horas. a) Amostra 9; b) Amostra 10.....	163
FIGURA 98 – Gráficos dos resultados das tendências de crescimento das camadas.....	169
FIGURA 99 – Gráficos de cinética a) Logarítmica; b) Parabólica. Ambos para batelada.....	170
FIGURA 100 – Gráficos de cinética a) Logarítmica (T); b) Logarítmica (O); c) Parabólica (T); d) Parabólica (O). Em que (T) indica todos os dados experimentais; (O) Primeiras seis horas de tratamento, prevalência de reações de oxidação. Todos os casos para batelada medidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	171
FIGURA 101 – Gráficos de cinética a) Linear; b) Logarítmica. Para as 6 primeiras horas de tratamento, medidos por difração de raios X.....	172
FIGURA 102 – Gráficos de cinética a) Logarítmica; b) Parabólica. Para as 6 primeiras horas de tratamento de FC medidos por MO.....	175
FIGURA 103 – Gráficos de cinética a) Logarítmica; b) Parabólica. Para as 6 primeiras horas de tratamento de FC medidos por MEV.....	176
FIGURA 104 – Gráficos de cinética a) Linear (O); b) Logarítmica (T); c) Logarítmica (O); d) Parabólica (O). Em que (T) indica todos os dados experimentais; (O) Para as 6 primeiras horas de tratamento de FC medidos por DRX.....	177

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição química (porcentagem em massa) dos aços <i>maraging</i>	35
TABELA 2 – Composição nominal (% em massa) das primeiras ligas de aços <i>maraging</i>	36
TABELA 3 – Materiais para aplicação em rotores de ultracentrífugas.....	40
TABELA 4 – Geometria dos sistemas cristalinos.....	41
TABELA 5 – Efeitos dos elementos de liga nos aços <i>maraging</i>	47
TABELA 6 – Fases observadas no aço <i>maraging</i> 350.....	52
TABELA 7 – Valores de entalpia de formação e energia livre de Gibbs de formação a 25 °C.....	55
TABELA 8 – Valores da relação de Pilling-Bedworth para alguns óxidos metálicos.....	62
TABELA 9 – Conjunto de amostras com camadas crescidas durante o tratamento térmico de envelhecimento.....	99
TABELA 10 – Resultados da composição do aço <i>maraging</i> deste trabalho.....	107
TABELA 11 – Resultados do refinamento Rietveld para o aço M300.....	111
TABELA 12 – Resultados dos diâmetros médios dos grãos e microdureza Vickers das amostras em batelada.....	120
TABELA 13 – Resultados dos diâmetros médios dos grãos e microdureza Vickers das amostras em Fluxo Contínuo (FC)	122
TABELA 14 – Resultados de parâmetros de rede, tamanho de cristalito e densidade obtidos por XPD (com camada)	127
TABELA 15 – Resultados do refinamento Rietveld de XPD para as amostras envelhecidas (com camada)	127
TABELA 16 – Resultados dos refinamentos Rietveld das amostras de 1 a 10 para determinados ângulos de incidência, bem como os valores de “R” de qualidade de ajuste....	140
TABELA 17 – Resultados dos parâmetros hiperfinos obtidos.....	149
TABELA 18 – Parâmetros hiperfinos da hematita e da magnetita.....	149

TABELA 19 – Resultados de espessuras calculadas por DRX e parâmetros utilizados.....	165
TABELA 20 – Resultados das medidas de espessura e diferença entre os métodos.....	169
TABELA 21 – Resultados das funções obtidas a partir dos dados experimentais por mínimos quadrados.....	172
TABELA 22 – Resumo dos resultados do estudo cinético para batelada.....	173
TABELA 23 – Resultados das funções obtidas a partir dos dados experimentais por mínimos quadrados.....	175
TABELA 24 – Resumo dos resultados do estudo cinético para batelada.....	178

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

HCl	Ácido clorídrico
H ₂ CrO ₄	Ácido crômico
M200	Aço <i>Maraging</i> 200
M250	Aço <i>Maraging</i> 250
M300	Aço <i>Maraging</i> 300
M350	Aço <i>Maraging</i> 350
M400	Aço <i>Maraging</i> 400
A·cm ⁻²	Ampère por centímetro quadrado
Å	Ångström – 10 ⁻¹⁰ m
θ°	Ângulo de incidência (Bragg)
α°	Ângulo de incidência rasante
α, β, γ	Ângulos interaxiais (difração)
A	Área de impressão dos ensaios de dureza
A·cm ⁻¹	Área por centímetro
atm	Atmosfera
γ (Fe, Ni)	Austenita
BSE	<i>Backscattered electrons</i> – Elétrons retroespalhados
NaHSO ₃	Bissulfito de sódio
TiC	Carboneto de titânio
cm	Centímetro
CTMSP	Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo
μ	Coefficiente de absorção linear

λ	Comprimento de onda
K	Constante da taxa linear
K'	Constante da taxa logarítmica
K''	Constante da taxa parabólica
k	Constante de Boltzmann
C ₀	Constante de integração linear
C ₁	Constante de integração logarítmica
C ₂	Constante de integração parabólica
R	Constante Universal dos gases
CEMS	<i>Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy</i> – Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrada
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
ρ	Densidade
d	Densidade do metal (liga – fórmula PB)
D	Densidade do óxido (fórmula PB)
QUA	Desdobramento quadrupolar
DQ	Desdobramento quadrupolar
\bar{d}	Diâmetro médio do grão
DRX	Difração de Raios X
UO ₂	Dióxido de urânio
d	Distância interplanar (difração)
HRC	Dureza Rockwell C
E _a	Energia de ativação

E_R	Energia de recuo
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectrometry</i> – Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva
EM	Espectroscopia Mössbauer
Y	Espessura da camada (cinética)
t	Espessura da camada (cálculo de DRX)
AB_2O_4	Estrutura do espinélio inverso
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
A_α	Fator de absorção
K_α	Fator de configuração de GIXRD
F_{hkl}	Fator de estrutura do plano <i>hkl</i>
$L(\theta)$	Fator de Lorentz
m_{hkl}	Fator de multiplicidade de planos cristalográficos
$P(\theta)$	Fator de polarização
A_o	Fator pré-exponencial
R_{exp}	Fator “R” esperado
αFe	Ferrita alfa
δFe	Ferrita delta
F	Força
FRX	Fluorescência de Raios X
FC	Fluxo Contínuo
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> – Largura à Meia Altura dos Picos de Difração
GOF	<i>Goodness of Fit</i> – Qualidade de Ajuste (O mesmo que χ^2)
χ^2	<i>Goodness of Fit</i> – Qualidade de Ajuste (O mesmo que GOF)

g	Gramas
$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Gramas por centímetro cúbico
GIXRD	<i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i> – Difração de Raios X por Incidência Rasante
HV	<i>Hardness Vickers</i> – Dureza Vickers
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
Fe_2O_3	Hematita
$\text{H}_{2(\text{g})}$	Hidrogênio gasoso
UF_6	Hexafluoreto de urânio
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta
h	Hora
PB	Índice de Pilling-Bedworth
I_s	Índice de segregação
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> – Banco de Dados de Estrutura de Cristais Inorgânicos
y_i^{calc}	Intensidade calculada
I_{hkl}	Intensidade dos picos de Bragg
y_i^{obs}	Intensidade observada
δ	<i>Isomer shift</i> – Deslocamento isomérico
IS	<i>Isomer shift</i> – Deslocamento isomérico
U-235	Isótopo 235 de urânio
ksi	<i>Kilopound per square inch</i> – quilo-libra por polegada quadrada
kV	quilo-Volt
LADEM	Laboratório de Degradação de Materiais
LABMAT	Laboratório de Materiais Nucleares

Γ	Largura de linha à meia altura
LPCM	Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais
LEPAC	Laboratório para o Estudo dos Processos de Adsorção e Catálise
LR	Limite de Resistência
Bhf	<i>Magnetic Hyperfine Field</i> – Campo Magnético Hiperfino
Fe_3O_4	Maghemita
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Magnetita
M	Magnificação (para cálculo de diâmetro médio do grão)
M	Massa do núcleo
MPa	Mega Pascal
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Metabissulfito de sódio
MR	Método Rietveld
$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Metro por segundo
μm	Micrômetro
MO	Microscopia Ótica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	Milímetro
$\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$	Milímetro por minuto
$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Milímetro por segundo
min	Minuto
Fe_2Mo	Composto intermetálico de ferro-molibdênio (2:1)
p	Momento de recuo
μ	Momento dipolo magnético
nm	Nanômetro

N	Newton
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i> – Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço
NiAl	Alumineto de níquel
Ni ₃ Mo	Composto intermetálico de níquel-molibdênio (3:1)
Ni ₃ Ti	Composto intermetálico de níquel-titânio (3:1)
n	Número de átomos metálicos na fórmula molecular do óxido (PB)
N _L	Número de interceptos/unidade de comprimento
<i>I</i>	Número quântico magnético de spin
O _{2(g)}	Oxigênio gasoso
a, b, c	Parâmetros de rede
w _i	Peso estatístico
w	Peso molecular do metal (liga – fórmula PB).
W	Peso molecular do óxido (fórmula PB)
hkl	Planos cristalográficos
rpm	Rotação por minuto
kcal·mol ⁻¹	quilocaloria por mol
keV	quilo-elétron-Volt
Kg·mm ⁻²	quilograma por milímetro quadrado
s	Segundo
SE	<i>Secondary Electrons</i> – Eletrons Secundários
CuSO ₄	Sulfato de cobre
L _t	Tamanho da linha teste
G	Tamanho do grão ASTM

M_i	Temperatura de início da transformação martensítica
M_f	Temperatura final de transformação martensítica
T	Temperatura na escala absoluta (Kelvin)
t	Tempo de reação para crescimento da camada (cinética)
TTT	Transformação-Tempo-Temperatura
TRIP	<i>Transformation Induced Plasticity</i> – Plasticidade Induzida por Transformação de Fase
u.a.	Unidade arbitrária
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
$H_2O_{(v)}$	Vapor d'água
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de entalpia
V	Volt
R_{wp}	<i>Weighted Profile R-factor</i> – Perfil ponderado do fator “R”
FeO	Wustita
XPD	<i>X-Ray Powder Diffraction</i> – Difração de Raios-X para Pó

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	34
2.1 OS AÇOS MARAGING	34
2.2 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DOS AÇOS MARAGING.....	35
2.3 APLICAÇÕES	38
2.4 A ESTRUTURA.....	40
2.4.1 Principais estruturas cristalinas.....	40
2.4.2 Comportamento estrutural dos aços <i>maraging</i>.....	42
2.5 A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	46
2.6 A SEGREGAÇÃO NOS METAIS	49
2.7 TRATAMENTOS TÉRMICOS NOS AÇOS MARAGING	49
2.8 OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS	53
2.8.1 A relação de Pilling-Bedworth	60
2.8.2 Cinética de oxidação metálica	63
2.8.2.1 Cinética de oxidação linear.....	63
2.8.2.2 Cinética de oxidação logarítmica	64
2.8.2.3 Cinética de oxidação parabólica.....	65
2.8.2.4 Desvios da cinética de oxidação.....	66
2.9 OS PRINCIPAIS ÓXIDOS DE FERRO	67
2.10 TÉCNICAS DE ANÁLISE	69
2.10.1 Microdureza Vickers.....	69
2.10.2 Microscopia	71
2.10.2.1 Microscopia Ótica (MO)	72
2.10.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
2.10.3 Difração de Raios X.....	75
2.10.3.1 Difração de raios X aplicada a pó (XPD – <i>X-Ray Powder Diffraction</i>).....	78
2.10.3.2 Difração de raios X por incidência rasante (GIXRD – <i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i>).....	81

2.10.3.3 O refinamento Rietveld	82
2.10.4 A espectroscopia Mössbauer (EM)	85
2.10.4.1 O efeito Mössbauer.....	85
2.10.4.2 Espectroscopia Mössbauer no isótopo ^{57}Fe	90
2.10.4.3 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS).....	91
2.10.4.4 Interações Hiperfinas.....	93
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	96
3.1 MATERIAIS	96
3.2 MÉTODOS.....	97
3.2.1 Tratamentos térmicos.....	97
3.2.1.1 Tratamento térmico de solubilização.....	97
3.2.1.2 Tratamento térmico de oxidação envelhecimento	97
3.2.2 Preparação das amostras	99
3.2.2.1 Microestrutura e microdureza Vickers	100
3.2.2.2 Fluorescência de Raios X	102
3.2.2.3 Difração de Raios X	103
3.2.3 Técnicas de Análise e Caracterização.....	103
3.2.3.1 Microestrutura	103
3.2.3.2 Contorno de grão	103
3.2.3.3 Revelação de espessura da camada por MO e MEV	103
3.2.3.3 Microdureza Vickers	104
3.2.3.4 Difração de raios X.....	104
3.2.3.5 Fluorescência de raios X	104
3.2.3.6 Espectroscopia Mössbauer	105
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
4.1 PARTE I – O AÇO MARAGING.....	107
4.2 PARTE II – CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS	122
4.2.1 Caracterização da camada de óxidos.....	123
4.3.2 Determinação da espessura da camada protetora.....	155

4.3 PARTE III – ESTUDO CINÉTICO	167
4.3.1 Estudo cinético para as camadas formadas pelo sistema de batelada	170
4.3.2 Estudo cinético para as camadas formadas pelo sistema de fluxo contínuo	174
5 CONCLUSÕES.....	179
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	181
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182
APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS DE ÂNGULOS DE INCIDÊNCIAS RASANTES	190
ANEXOS.....	215

INTRODUÇÃO

Os aços *maraging* são ligas metálicas ferrosas com baixo teor de carbono e que apresentam ultra-alta resistência mecânica. Estes aços são assim chamados (*martensite age hardening – maraging*) por formarem uma matriz martensítica durante o resfriamento e serem envelhecidos termicamente, garantindo propriedades como boa soldabilidade e boa combinação entre resistência mecânica e tenacidade (ASSUNÇÃO, 2010). Os principais elementos de liga destes materiais são o níquel, o cobalto, o molibdênio e o titânio que tornam estes aços diferentes dos demais, pois promovem a precipitação de compostos intermetálicos na matriz martensítica, bem como determinam a série deste aço com base em suas concentrações individuais (PADIAL, 2002).

Há várias classes de aços *maraging*, entre elas as que contém 18 % de Ni, sendo os principais 18%Ni (200), 18%Ni (250), 18%Ni (300) e 18%Ni (350), ou ainda denominados M200, M250, M300 e M350 respectivamente, em que os números entre parênteses indicam os limites de resistências (em ksi) que são obtidos após o tratamento térmico de envelhecimento, de modo que o aço M250 possui limite de resistência de 1380 MPa, ou de 250 ksi (SCHMIDT; ROHRBACH, 1990).

O início do desenvolvimento destes aços ocorreu em meados de 1960 em que o metalurgista-chefe da Inco's Hunting Alloy, Clarence George Bieber, desenvolveu dois dos primeiros aços *maraging* de composição de 20 e 25% de níquel, cujo objetivo era obter aços que endureciam formando matriz martensítica de baixo teor de carbono. Entretanto, à medida que se estudava, observou-se que estas ligas com teores de níquel entre 20 e 25% tornavam o material extremamente frágil ao atingir elevados níveis de resistência mecânica. Com isto, começou-se a observar o efeito que os elementos de liga tinham sobre o material (PADIAL, 2002).

Os aços *maraging*, com estrutura martensítica formada após resfriamento e com mecanismo de endurecimento por precipitação de fases intermetálicas como Ni₃Ti e NiAl em temperaturas moderadas (de até 500°C), são conhecidos por apresentar não somente resistência mecânica elevada, mas também alta ductilidade, boa endurecibilidade (temperabilidade), boa soldabilidade, tratamento térmico simples sem etapas de tratamento mecânico (deformação) e, em alguns casos, em combinação com boa resistência à corrosão (LOPES, 2007).

Diante de tais propriedades, as aplicações dos aços *maraging* vão desde equipamentos esportivos às indústrias nucleares, sendo utilizado nestas últimas principalmente como material de

fabricação de rotores para ultracentrífugas de enriquecimento do combustível nuclear (NUNES, 2015). Neste último caso, por melhor que sejam as propriedades dos aços *maraging*, que o tornam um aço de ultra-alta resistência mecânica e à corrosão, ressalta-se que o mesmo é exposto a atmosferas altamente reativas, de tal forma que se faz necessário proteger o material para garantir sua funcionalidade por maior tempo possível (SANDERSON, 1975; ASM, 2003; SEDRIKS; REZEK et al., 1997).

Técnicas convencionais de proteção contra a corrosão já foram testadas nos aços *maraging*, como as técnicas de fosfatização e cadmiação, no entanto, comprovou-se que a primeira técnica, por exemplo, não é de fato protetiva, pois a camada formada é muito fina, devido a presença de níquel no metal base, o que impede a deposição da camada, enquanto que a segunda torna o material frágil à permeação por hidrogênio (REZEK et al., 1997).

Com base nisto, outras técnicas vêm sendo testadas para criar uma camada que proteja o aço e não prejudique suas propriedades. Dentre as inúmeras técnicas, destaca-se o crescimento de camada de óxidos na presença de vapor d'água superaquecido, que pode ser feito simultaneamente ao tratamento térmico de envelhecimento (REZEK et al., 1997). No entanto, os mesmos estudos mostram que não são todos os óxidos, ou características dos óxidos, que os tornam protetores, mas propriedades como difusividade de íons entre suas interfaces, porosidade, condições experimentais de crescimento e a cinética influenciam diretamente na proteção do substrato (o metal) (SANDERSON, 1975; ASM, 2003; SEDRIKS, 1996; GENTIL, 1999).

Com relação à cinética de crescimento de óxidos metálicos, a literatura indica três principais leis que enunciam a cinética de crescimento de camadas de óxidos metálicas, denominadas leis de oxidação metálica, que podem ser empregadas com informações de massa de camada, espessura ou mesmo composição, trazendo informações não somente de taxa de reação, mas também de parâmetros cinéticos como o fator de ativação reacional e a constante cinética (SANDERSON, 1975; GENTIL, 1999).

Com base nisto, o objetivo geral deste trabalho foi:

- Realizar um estudo cinético de crescimento da camada de óxidos protetora nos aços *maraging*.

E os objetivos específicos foram:

- Caracterizar o aço nos estados solubilizado e envelhecido;

- Tratar termicamente as amostras do aço simultaneamente ao crescimento da camada protetora;
- Estudar a influência dos parâmetros de tratamento térmico (atmosfera e tempo) do aço *maraging* (18% Ni) nas características microestruturais do substrato e da camada de óxidos (espessura, cinética e composição);
- Caracterizar a camada de óxidos (composição, ordem de crescimento, espessura, interações hiperfinas).

2 REVISÃO DE LITERATURA

As ligas metálicas podem ser divididas em ligas ferrosas e não-ferrosas. Os aços são ligas metálicas ferrosas que podem ser classificados em dois grandes grupos, os aços carbono que podem ser subclassificados como ligas ferrosas que possuem teores de carbono baixo ($C < 0,3\%$), médio ($0,3 < C < 0,6 \%$) e elevado ($0,6 \% < C < 2,11 \%$); e os aços-liga, que são aços carbono que apresentam outros elementos de liga ou elementos residuais em teores acima dos que são considerados normais ao material, podendo ser de baixo teor, para até 8% de elementos de liga, e de alto teor, para composições de elementos de liga acima de 10% do seu total. As principais características dos aços são maleabilidade, dureza, tenacidade, boas condutividade elétrica e térmica (CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2002).

2.1 OS AÇOS *MARAGING*

Os aços *maraging* são aços que apresentam alto teor de elementos de liga e baixo teor de carbono. Estes aços constituem uma classe de aços de ultra-alta resistência mecânica e são assim chamados por atingirem um limite de escoamento mínimo de 1380 MPa (200 ksi), nos quais o endurecimento é atingido por meio do tratamento térmico de envelhecimento, em que ocorre a precipitação de compostos intermetálicos em uma matriz martensítica. O que difere os aços *maraging* dos demais aços de alta resistência é a inexistência de distorções durante o seu endurecimento pelo tratamento térmico de envelhecimento, de modo que não endurecem por reações de precipitação de carbonetos, o que lhes garante boa soldabilidade e boa combinação de resistência e tenacidade (PADIAL, 2002; SHA et al., 2009).

O termo *maraging* deriva de *martensite age hardening*, em tradução literal, um aço de martensita envelhecida, ou ainda, um aço envelhecido (tratamento térmico), formado pelo endurecimento em uma matriz martensítica com baixo teor de carbono (CARVALHO et al., 2013).

Os aços *maraging* são ligas ferrosas que contêm principalmente quatro elementos químicos Ni-Co-Mo-Ti, cuja composição determina o tipo de aço *maraging*. Na tabela 1 são demonstradas as composições dos principais aços *maraging* que contêm 18% Ni. A nomenclatura estabelecida para estes aços é o seu limite de resistência no estado envelhecido em ksi, como por exemplo, um

aço *maraging* 200 (M200) é normalmente envelhecido ao limite de resistência de 1380 MPa, ou ainda, 200 ksi (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Tabela 1 – Composição química (porcentagem em massa) dos aços *maraging*.

Elemento	M200	M250	M300 e M300A	M350	Variação
Níquel	17,0 – 19,0	17,0 – 19,0	18,0 – 19,0	18,0 – 19,0	± 0,15
Cobalto	8,0 – 9,0	7,0 – 8,5	8,5 – 9,5	11,5 – 12,5	± 0,10
Molibdênio	3,0 – 3,5	4,6 – 5,2	4,6 – 5,2	4,6 – 5,2	± 0,10
Titânio	0,15 – 0,25	0,3 – 0,5	0,5 – 0,8	1,3 – 1,6	± 0,05
Alumínio	0,05 – 0,15	0,05 – 0,15	0,05 – 0,15	0,05 – 0,15	± 0,03
Carbono	0,03 máx.	0,03 máx.	0,03 máx.	0,03 máx.	± 0,005
Manganês	0,10 máx.	0,10 máx.	0,10 máx.	0,10 máx.	± 0,03
Silício	0,10 máx.	0,10 máx.	0,10 máx.	0,10 máx.	± 0,02
Fósforo	0,01 máx.	0,01 máx.	0,01 máx.	0,01 máx.	± 0,002
Enxofre	0,01 máx.	0,01 máx.	0,01 máx.	0,01 máx.	± 0,002
Ferro	Balanceado	Balanceado	Balanceado	Balanceado	-

Fonte: Adaptado de SCHMIDT; ROHRBACH, 1991.

2.2 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DOS AÇOS *MARAGING*

No início da década de 1940, o metalurgista-chefe da *Inco's Hunting Alloy*, Clarence Bieber, pesquisava sobre as propriedades magnéticas de uma liga Fe-Ni, quando observou que a liga de ferro com 28% de níquel, 4% de titânio e 4 % de alumínio (Fe-28Ni-4Ti-4Al) endurecia significativamente quando tratada termicamente (FLOREEN, 1988).

Em 1954, Bieber foi transferido para *Inco's Bayonne* e por meio de conhecimentos acerca do endurecimento de superligas, desenvolveu a liga de Níquel Inconel 713C. Já em 1958, Bieber sugeriu a criação de um novo campo da metalurgia a partir das pesquisas realizadas na época em que trabalhou na *Inco's Hunting*, resultando no desenvolvimento dos aços *maraging* (FLOREEN, 1988).

Os primeiros estudos demonstraram como se aumentar o limite de resistência do material, por meio de um segundo tratamento térmico, denominado de “segundo envelhecimento”, em que as ligas Fe-28Ni-4Ti-4Al podiam ser endurecidas até a dureza Rockwell 67 HRC. Com tais observações, foram reduzidos os níveis de titânio e alumínio para melhora na ductilidade, em ligas inicialmente contidas de 25% de níquel. De modo que um primeiro tratamento térmico era necessário para remover parte dos elementos de liga em solução sólida, para que então ocorresse a transformação de austenita para martensita durante o resfriamento e, por conseguinte, um segundo tratamento térmico, chamado de envelhecimento era necessário para o endurecimento final (DECKER; FLOREEN 1988).

Posteriormente, Bieber reduziu para 20 % o teor de níquel no aço *maraging*, o que faria do aço totalmente martensítico após o seu resfriamento. Na tabela 2, tem-se a composição inicial dos primeiros aços *maraging* (DECKER, 1979; DECKER; FLOREEN, 1988).

Tabela 2 – Composição nominal (% em massa) das primeiras ligas de aço *maraging*.

Liga	Ni	Ti	Nb	Al	Tensão de escoamento (MPa)
20Ni	20	1,7	0,4	0,2	1750
25Ni	25	1,6	0,4	0,2	1700

Fonte: Adaptado de DECKER, 1979; DECKER; FLOREEN, 1988.

Na década de 1960, os pesquisadores do centro de pesquisa e desenvolvimento da *Inco* observaram que o molibdênio aumentava a tenacidade e melhorava a soldagem no material, enquanto que o cobalto auxiliava no endurecimento da liga em combinação com este. Os pesquisadores Decker, Eash e Goldman comprovaram que a combinação de cobalto e molibdênio produzia um endurecimento mais significativo que em comparação com suas adições individuais ao material, conforme mostrado na figura 1. Este fenômeno foi então denominado de efeito sinérgico entre cobalto e molibdênio. Com isto, desenvolveram-se três novas ligas de aços *maraging*, os chamados 18%Ni (200), 18%Ni (250) e 18%Ni (300). O titânio também foi um dos elementos de liga que se observou facilitar o endurecimento e a precipitação suplementar (DECKER; FLOREEN, 1988; ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

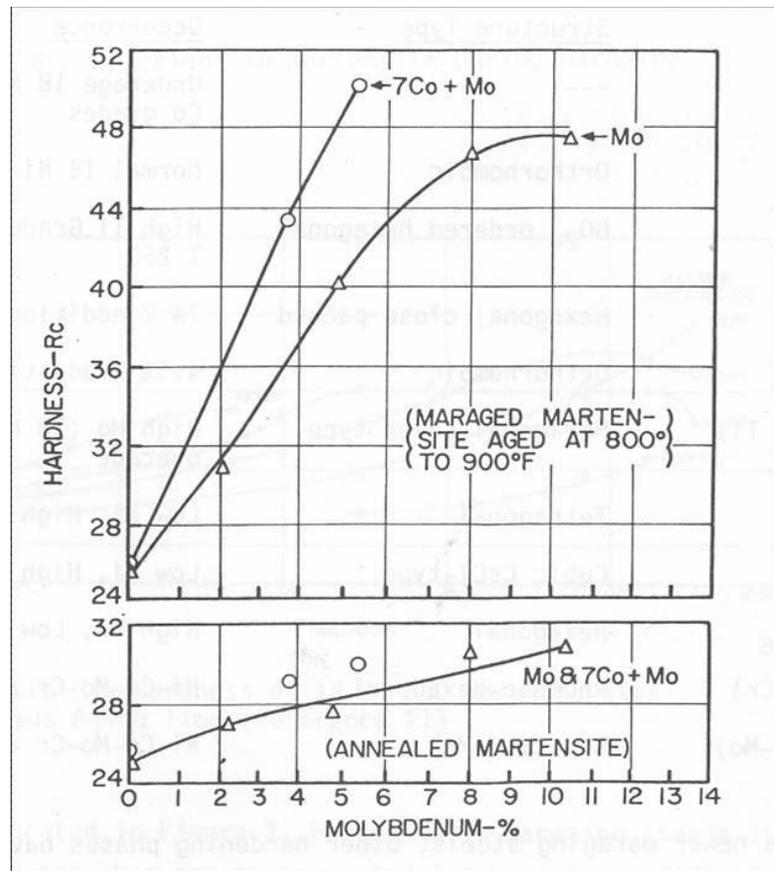


Figura 1 – Efeito da adição de Co e Mo nos aços *maraging* 18% Ni (MÉNDEZ, 2000).

Ainda na década de 1960, houve a expansão mundial das pesquisas sobre os aços *maraging*, iniciando-se na Rússia em 1963 e na Europa, seguidos do Japão. A padronização dos processos de fusão, controle de composição química, processamento de lingotes e definição dos procedimentos para conformação a quente e a frio eram os objetivos das pesquisas na década (FLOREEN, 1988).

Na década de 1970, especificamente entre os anos 1978 e 1980 houve um encarecimento no preço do cobalto, devido a uma crise em seu fornecimento, motivando-se o desenvolvimento de novas ligas destes aços isentas de cobalto ou com baixíssimas concentrações. Neste período, começaram-se o desenvolvimento de aços *maraging* sem a adição de cobalto, em que puderam observar que essas ligas tinham propriedades inferiores como a tenacidade à fratura e ductilidade em relação às séries que continham cobalto, entretanto a diminuição nos custos era favorável às desvantagens (FLOREEN; BAYER, 1988).

Posteriormente, testou-se a adição de molibdênio, titânio, vanádio, tungstênio e alumínio em ligas de Fe-Ni, em que se evidenciou que o vanádio e o tungstênio causavam aumento na

resistência mecânica do material, entretanto, diminuam sua ductilidade em comparação com o molibdênio (FLOREEN; BAYER, 1988).

Em pesquisas mais recentes, foram desenvolvidos aços *maraging* com efeito TRIP (*Transformation Induced Plasticity* – Plasticidade Induzida por Transformação de Fase), aços com alongamento mais elevado após o tratamento térmico de envelhecimento em comparação aos demais aços *maraging* (RAABE et al.; 2009).

2.3 APLICAÇÕES

As primeiras pesquisas voltadas aos aços *maraging* tinham como objetivo sua utilização em cascos de submarino, posteriormente, houve incentivo da NASA (*National Aeronautics and Space Administration* – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço) por conta da corrida espacial para aplicação em dispositivos espaciais, como estruturas em veículos espaciais, devido à elevada razão entre limite de resistência mecânica e peso, o que facilitava a fabricação de foguetes com estruturas leves e altamente resistentes, como o jipe lunar e o módulo lunar. Outras aplicações são em moldes para injeção plástica e de alumínio, bem como componentes de aeronaves com aplicação militar e células de carga para medição de força (MÉNDEZ, 2000).

Atualmente o uso e as pesquisas de aços *maraging* têm sido voltadas para a área nuclear, visto que sua empregabilidade auxilia na construção de ultracentrífugas que são utilizadas no processo de enriquecimento durante a produção do combustível nuclear (PADIAL, 2002).

O ciclo do combustível nuclear, mostrado na figura 2, é composto pelas etapas de prospecção, mineração, beneficiamento dos minérios de urânio, conversão de octóxido de triurânio (U_3O_8) para hexafluoreto de urânio (UF_6), enriquecimento isotópico (para aumentar a porcentagem do isótopo U-235 do urânio), reconversão do hexafluoreto de urânio (UF_6) para o dióxido de urânio (UO_2), que por fim é utilizado para fabricar as pastilhas combustíveis utilizadas no reator nuclear (NAVAL, 2017).

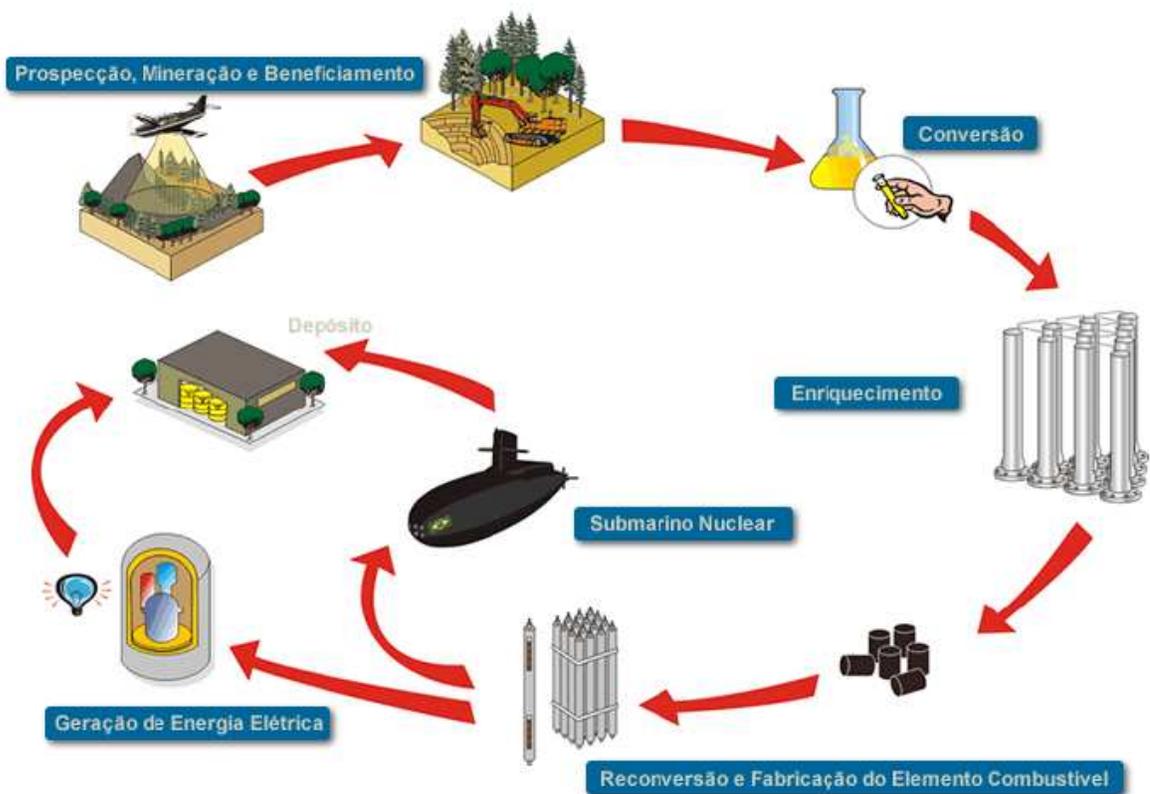


Figura 2 – Processo de fabricação do combustível nuclear (NAVAL, 2017).

A ultracentrífuga é uma espécie de rotor de paredes finas que é impulsionado por um motor eletromagnético. O modo de operação do rotor consiste em imergi-lo em vácuo para minimizar o efeito das solicitações mecânicas ocorridas durante a ultracentrifugação (NAVAL, 2017).

Os aços *maraging* são utilizados nos rotores das ultracentrífugas que auxiliam na produção do combustível nuclear, pois a velocidade periférica do rotor de uma ultracentrífuga depende da razão entre o limite de resistência e a densidade do material de que o rotor é feito. Na tabela 3, apresentam-se alguns materiais que podem ser utilizados em rotores de ultracentrífugas (SILVA, 2006).

Tabela 3 – Materiais para aplicação em rotores de ultracentrífugas.

Material	Limite de Resistência LR (MPa)	Densidade ρ (g·cm⁻³)	Razão LR/ρ	Velocidade Periférica Máxima (m·s⁻¹)
Ligas de alumínio	520	2,8	1,9	425
Ligas de titânio	920	4,6	2,0	440
Aços de elevada resistência	1700	8,0	2,1	455
Aços <i>maraging</i>	2250	8,0	2,8	525
Fibra ou resina de vidro	700	1,9	3,7	600
Fibra de carbono	850	1,7	5,0	700

Fonte: SILVA, 2006.

2.4 A ESTRUTURA

O subitem abaixo 2.4.1 tem o objetivo de definir o que são e as estruturas cristalinas, enquanto que o subitem 2.4.2 trata das estruturas cristalinas dos aços *maraging*, bem como suas fases.

2.4.1 Principais estruturas cristalinas

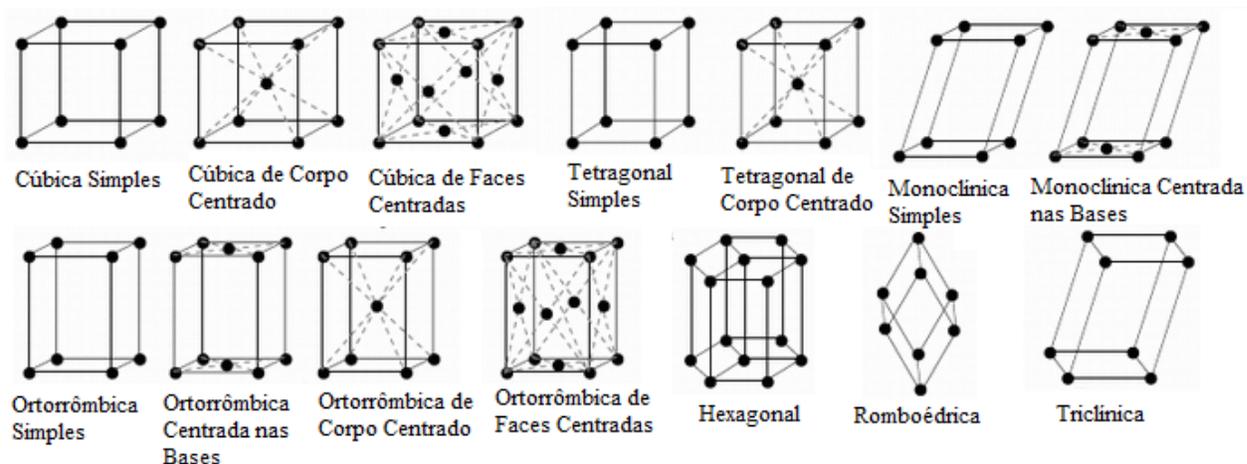
A estrutura física dos materiais sólidos depende fundamentalmente do arranjo estrutural de seus átomos, íons e moléculas. O arranjo geométrico de um material, com seus átomos bem definidos, constitui uma estrutura cristalina. Considerando-se um cristal ideal, o arranjo de pontos de intersecção de uma rede de linhas nas três dimensões (arranjos atômicos) em torno de um ponto particular deve ser igual ao arranjo em torno de qualquer outro ponto da rede cristalina, de modo que o conjunto de pontos ou posições atômicas repetitivas denomina-se célula unitária, sendo definida como a menor porção do cristal que conserve as propriedades originais do mesmo. A adoção de valores específicos, como parâmetros axiais e ângulos interaxiais, auxilia na obtenção de células unitárias de diversas naturezas. Há 7 arranjos básicos que representam as estruturas cristalinas, conforme se observa na tabela 4 (SHRIVER; ATKINS, 2003).

Tabela 4 – Geometria dos sistemas cristalinos.

Sistemas	Eixos	Ângulos Axiais
Cúbico	$a=b=c$	Todos os ângulos = 90°
Tetragonal	$a=b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = 90° , 1 ângulo $\neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos $\neq e \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a_1=a_2=a_3 \neq c$	3 ângulos = 90° ; 1 ângulo = 120°
Romboédrico	$a=b=c$	Todos os ângulos iguais entre si e $\neq 90^\circ$

Fonte: SHRIVER; ATKINS, 2003.

Os arranjos citados na tabela 4 descrevem os sete arranjos básicos que definem os sistemas cristalinos. Partindo-se destes sete sistemas, A. J. Bravais derivou 14 células unitárias, que permitem descrever qualquer estrutura cristalina possível, conforme figura 3 (SHRIVER; ATKINS, 2003).

**Figura 3** – Arranjos atômicos de Bravais (Adaptado de SHRIVER; ATKINS, 2003).

A maioria dos elementos metálicos transforma-se de líquido para sólido assumindo estruturas altamente densas. As principais estruturas cristalinas são: Cúbica de Corpo Centrado (CCC), Cúbica de Face Centrada (CFC) e Hexagonal Compacta (HC), sendo esta última uma modificação da estrutura hexagonal simples (SHRIVER; ATKINS, 2003).

2.4.2 Comportamento estrutural dos aços *maraging*

Tratando-se de estrutura do material, o conceito pode ser amplo. A estrutura atômica, por exemplo, é extremamente importante para definir alguns aspectos do comportamento dos materiais, entretanto, a análise clássica começa na estrutura cristalina. A grande maioria dos metais e ligas industriais e praticamente todos os aços são empregados em condições nas quais os átomos se organizam regularmente em cristais, sendo esta organização responsável pela definição de uma série de propriedades deste material. As ligas ferrosas que têm estrutura cúbica de face centrada (CFC), por exemplo, não são magnéticas, enquanto as ligas de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) são ferromagnéticas à temperatura ambiente (COLPAERT, 2008).

A presença de um só cristal ou apenas uma fase é extremamente rara em itens produzidos em aço. A organização dos cristais em estruturas policristalinas, suas dimensões e forma, assim como a quantidade de cada uma das fases eventualmente presentes são características que, em geral, ocorrem em uma escala que se convencionou chamar de microestrutural (μm), quando as propriedades do material são tratadas em escalas superiores, chama-se de macroestrutural (mm) (COLPAERT, 2008).

A maior parte dos metais apresenta, à pressão ambiente (1 atm), uma única estrutura cristalina, estável desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão. As estruturas de maior ocorrência são as estruturas compactas cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC) e a estrutura não-compacta cúbica de corpo centrado (CCC). Entretanto, neste aspecto, o ferro apresenta polimorfismo, como é possível observar na figura 4, ou seja, apresenta duas estruturas cristalinas à pressão ambiente, dependendo da temperatura. A temperaturas de até 910 °C, o ferro possui estrutura CCC. Acima desta temperatura, apresenta estrutura CFC e se torna mais estável. Acima de 1394 °C a estrutura CCC volta a ser novamente estável até o ponto de fusão do ferro (1535 °C) (COLPAERT, 2008).

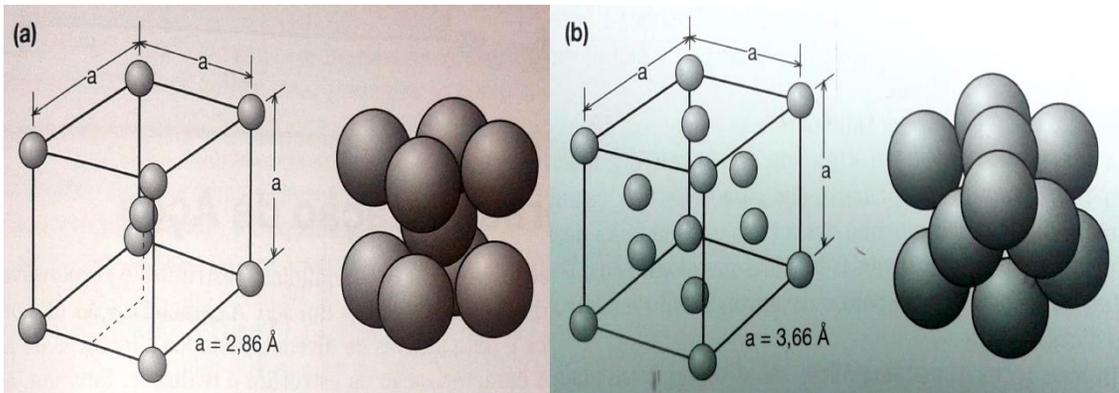


Figura 4 – a) Estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), com parâmetro de rede do ferro puro, à temperatura ambiente, de 2,86 Å. b) Estrutura cúbica de face centrada (CFC), com parâmetro de rede do ferro puro, à temperatura de 1200 °C, de aproximadamente 3,66 Å. (COLPAERT, 2008).

Na figura 5, por exemplo, é possível observar o diagrama de equilíbrio Fe-Ni, que pode ser utilizado para auxiliar na interpretação do que ocorre com os aços *maraging*. O diagrama apresenta as fases L (líquida), Fe δ (solução sólida – ferrita δ), γ (Fe, Ni) (solução sólida – austenita), Fe α (solução sólida – ferrita α) e FeNi₃ (composto intermetálico). É válido ressaltar que a fase martensítica surge com o resfriamento rápido a partir da austenita, o campo γ (SILVA, 2005).

A martensita formada durante o resfriamento do aço *maraging* possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e é extremamente dúctil e tenaz, uma das diferenças deste aço-liga para o aço ferro-carbono é o tipo de martensita formada, em que neste último, por exemplo, apresenta-se tetragonalmente. A formação da martensita depende de sua taxa de resfriamento, sendo uma fase metaestável (α') formada a partir da fase austenita (γ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC). Esta transformação austenita-martensita não envolve difusão atômica. Ressalta-se que a martensita formada nos aços *maraging* é ferromagnética (material que sofre forte imantação quando aplicado um campo magnético externo), enquanto que a austenita que a forma é paramagnética (material que possui seus elétrons desemparelhados e que se alinham se neste for aplicado um campo magnético externo) (PADIAL, 2002).

Devido às aplicações dos aços *maraging*, existe a necessidade do conhecimento e modificação em suas propriedades magnéticas. O uso em ultracentrífugas que são utilizadas na fase de enriquecimento do urânio na produção do combustível nuclear, por exemplo, exige além de elevada resistência mecânica certas propriedades magnéticas. O aumento na velocidade de rotação dos motores para cerca de 10^5 rpm requer uma tensão de escoamento superior a 1500 MPa. Neste

caso, as induções de saturação e residual devem ser altas nos campos magnéticos na ordem de 20 a $60 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-1}$ e a relação entre as induções deve ser de pelo menos 0,7 (TAVARES et al., 2004; BELEZEROV, 1995).

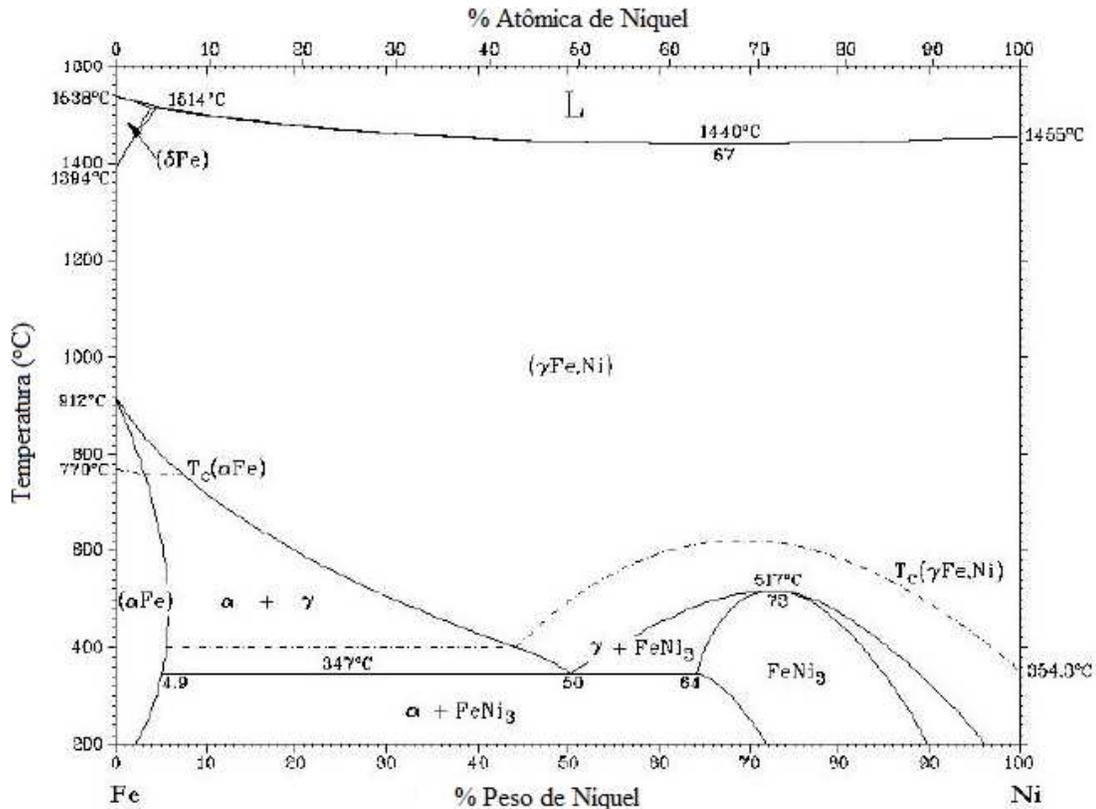


Figura 5 – Diagrama de equilíbrio Fe-Ni (SILVA, 2005).

No entanto, apesar da grande maioria das literaturas voltadas aos aços *maraging* indicarem que este possui estrutura martensítica CCC decorrente do seu mecanismo de resfriamento e baixo teor de carbono (PADIAL, 2002; PARDAL, 2004), há literaturas que indicam leve distorção tetragonal em sua simetria cúbica. No trabalho de Alves et al., 2018, por exemplo, foram feitos sucessivos tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 480 °C, 580 °C e 650 °C para 3, 6 e 12 horas, e observou-se distorção de c/a variável de 0,993 a 0,999. Esta distorção se mostrou mais pronunciada para temperatura de envelhecimento de 650 °C. O mesmo foi feito para a liga M350 no trabalho de Nunes et al., 2016, para as mesmas temperaturas e tempos, e a conclusão de leve distorção de c/a também foi observada. O que reflete o fato da supersaturação dos elementos de liga ocasionar tensões e distorções de curto alcance.

A estrutura martensítica pode ocorrer em duas morfologias diferentes, lenticular e em ripas. Quando o material possui menos que 0,6 % m/m (ou porcentagem massa / massa) de carbono em sua composição, observa-se que a martensita formada tem morfologia em ripas, parecendo-se com placas longas e finas, lado a lado, alinhadas paralelamente umas às outras. Tratando-se de aços *maraging*, a microestrutura desejada para a martensita é em forma de ripas (figura 6), visto que proporciona maior dureza e tenacidade ao material em comparação à martensita lenticular, que ocorre em ligas com concentrações de carbono superiores a 0,6 % m/m (MAGNÉE, 1974; FLOREEN, 1968).

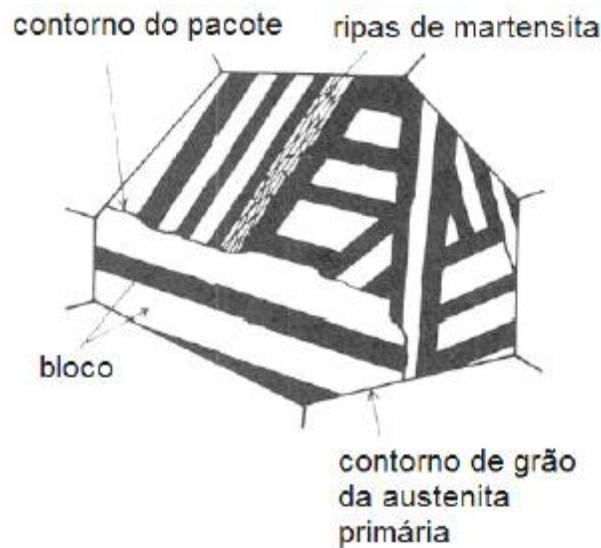


Figura 6 – Microestrutura da martensita em ripas (MAGNÉE, 1974).

As transformações de fase dos aços *maraging* podem ser entendidas com o auxílio de dois diagramas de fase. No diagrama metaestável da figura 7 (a) é possível observar as temperaturas de início (M_i) e fim (M_f) da transformação martensítica em função do teor de níquel, de modo que M_i decai com o aumento do teor de níquel, ou seja, o diagrama mostra que a transformação da austenita para martensita no resfriamento e a reversão da martensita para austenita no aquecimento acontecem em temperaturas mais baixas. Pode-se observar que na mudança de 20 % para 25 % de níquel, a temperatura M_{i2} diminui de 220 °C para 120 °C. Havendo histerese térmica, ou seja, diferença de temperatura entre o término de transformação da martensita e a temperatura de início da transformação martensítica conforme há aumento do teor de níquel (NUNES, 2015).

Na figura 7 (b), tem-se o diagrama de equilíbrio das ligas Fe-Ni em que se observa o detalhamento das fases austenita e ferrita nas suas respectivas temperaturas no equilíbrio (FLOREEN, 1978).

Deve-se considerar que os diagramas não incluem os elementos de liga Co, Mo e Ti. Molibdênio e titânio, por exemplo, atuam nos aços *maraging* diminuindo a temperatura M_i , enquanto cobalto, em níveis moderados, variados de 7 a 9 % m/m, interage elevando a temperatura de início da transformação martensítica (PARDAL, 2004).

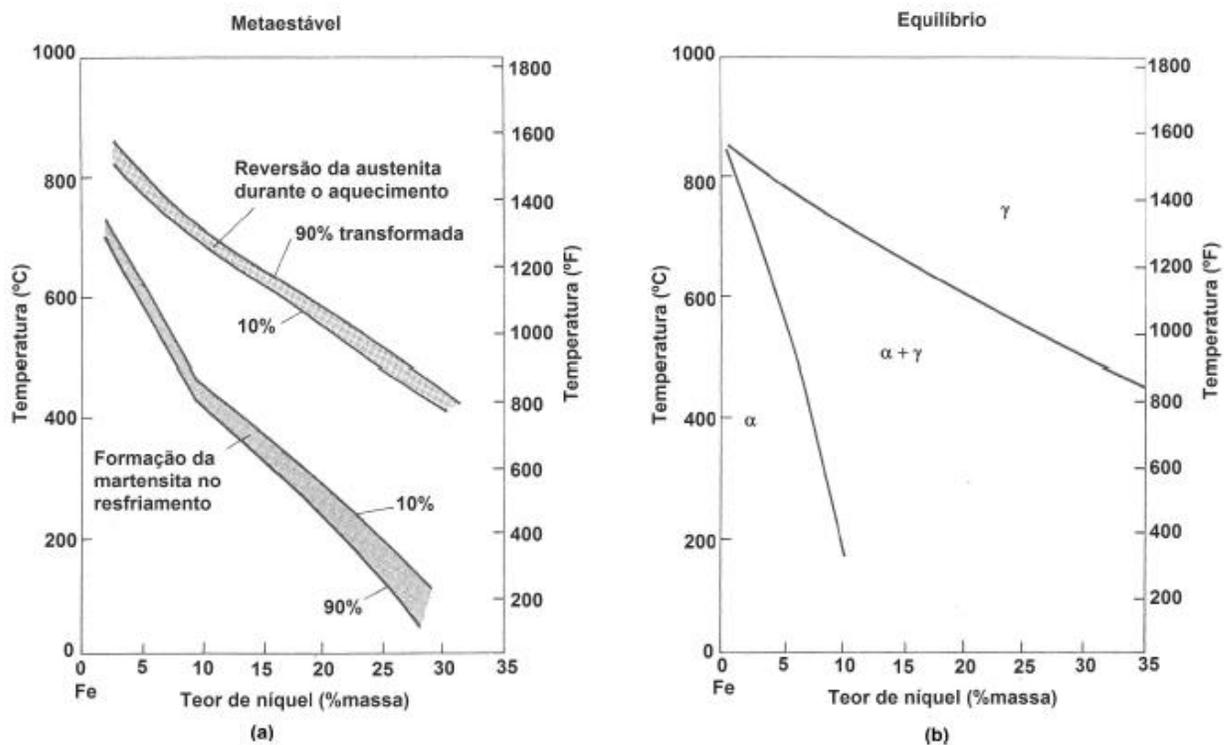


Figura 7 – Diagramas de fases das ligas Fe-Ni: (a) metaestável e (b) equilíbrio (FLOREEN, 1978).

2.5 A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA

As temperaturas de início (M_i) e término (M_f) da transformação martensítica são altamente influenciadas pelo efeito que os elementos de liga proporcionam aos aços *maraging*, conseqüentemente, a morfologia apresentada pela martensita também sofre influência destes (FLOREEN, 1978). Diante disto, a adição de elementos que tendem a diminuir M_i (Ni, Mo e Ti) deve ser cautelosa, pois há favorecimento à formação da martensita lenticular (NUNES, 2015).

Na tabela 5, apresenta-se um resumo do efeito dos elementos de liga nos aços *maraging*. Ao se tratar de resistência, trata-se da mecânica.

Tabela 5 – Efeitos dos elementos de liga nos aços *maraging*.

Elemento	(%) em peso	Nível Presente	Efeito
Níquel	17 – 19	Muito baixo (↓) Muito alto (↑)	(↓) resistência mecânica (↓) tenacidade e (↑) resistência
Cobalto	7 – 9,5	Muito baixo (↓) Muito alto	(↓) resistência mecânica, (↑) resistência, (↓) tenacidade
Molibdênio	3 – 5,2	Muito baixo (↓) Muito alto	(↓) resistência mecânica (↑) resistência, (↓) tenacidade
Titânio	0,1 – 0,8	Muito baixo (↓) Muito alto (↑)	(↓) resistência mecânica, (↓) tenacidade
Alumínio	0,05 – 0,15	Muito alto (↑)	(↑) resistência, (↓) tenacidade
Boro e Zircônio	Teores muito baixos		Retardam a aglomeração de carbonetos nos contornos de grão
Carbono	0,03 máx.	Muito alto (↑)	Carbonetos grosseiros no estado bruto de fusão e partículas finas nos contornos de grão. (↓) resistência e (↓) tenacidade.
Cálcio	0,05		Desoxidante
Oxigênio	Residual	Muito alto (↑)	(↓) tenacidade
Enxofre	0,01 máx.	Muito alto (↑)	Forma-se TiS, (↓) tenacidade e ductilidade
Silício	0,1 máx.	Muito alto (↑)	(↓) tenacidade
Manganês	0,3 máx.	Muito alto (↑)	(↓) tenacidade

Fonte: SILVA, 2005.

Os elementos níquel, cobalto, molibdênio e titânio são os principais elementos de liga que compõem os aços *maraging*. Enquanto que a presença do carbono é mantida sempre em baixas concentrações para evitar a formação de carbonetos, como o carboneto de titânio (TiC), que diminui a resistência mecânica, ductilidade e tenacidade do material (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Os elementos de liga podem ainda ser vistos como agentes do endurecimento nos aços *maraging*. Classificando-se, segundo sua influência, como fortes endurecedores (Be e Ti); moderadamente endurecedores (Al, Nb, Mn, Mo, Si, Ta, V e W) e fracos endurecedores (Co, Cu, Zr) (MAGNÉE, 1974).

A presença do níquel nos aços *maraging* garante a estrutura martensítica e promove maior resistência à matriz. Entretanto, elevadas concentrações, acima de 18 % Ni, ocasionam redução na resistência da rede cristalina ao movimento das discordâncias, bem como na energia de interação das discordâncias com os átomos intersticiais, havendo aumento na tenacidade e diminuição na resistência mecânica. (MAGNÉE, 1974).

A adição do cobalto, como um dos principais elementos de liga, eleva a temperatura de início da transformação martensítica, de modo que favorece a adição dos demais componentes, permitindo que a transformação martensítica ocorra antes que o material atinja a temperatura ambiente. Isto porque em combinação com o molibdênio, realiza o efeito sinérgico que favorece a solubilidade de molibdênio no aço *maraging*, aumentando-se, portanto, a quantidade de precipitados contendo molibdênio (MEI, COSTA E SILVA, 1988; FLOREEN, 1979).

O molibdênio atua como principal agente endurecedor dos aços *maraging*, durante o tratamento térmico de envelhecimento, por meio de compostos intermetálicos do tipo Ni₃Mo (FLOREEN, 1979).

A função do titânio como elemento de liga é o endurecimento suplementar do aço, sendo que para cada 0,1% m/m (porcentagem massa / massa) deste elemento adicionado ao aço, aumenta-se de 6 a 7 kg·mm⁻² em sua resistência mecânica. Entretanto, em excesso, o titânio pode diminuir a ductilidade do material, pois durante a solidificação do aço, o titânio tende a segregar ou precipitar nos contornos de grão da austenita na forma de carbonitretos (LLEWEUYN; HUDD, 1998; SCHMIDT; ROHRBACH, 1991) bem como, pode produzir filmes de Ti (C, N) nos contornos dos grãos, visto que possui elevada afinidade com o carbono, causando também fragilização no aço (PADIAL, 2002).

A presença de elementos como carbono, nitrogênio e oxigênio não são desejáveis nos aços *maraging*, pois são extremamente reativos com alumínio e titânio, de modo que, ao formar fases indesejadas, as propriedades mecânicas do material podem ser afetadas (PADIAL, 2002).

A temperatura inicial de transformação da martensita é em torno de 200 a 300 °C na maioria dos aços *maraging*, que são martensíticos à temperatura ambiente (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991).

2.6 A SEGREGAÇÃO NOS METAIS

Aços altamente ligados estão sujeitos a microsegregação de elementos durante o processo de solidificação da liga, o que torna o material quimicamente heterogêneo e compromete suas propriedades mecânicas (PADIAL, 2002).

Conforme observado no item 2.5, a adição dos elementos de liga ao aço em muitos casos é benéfica às propriedades dos materiais. Na solidificação, o soluto presente como elemento de liga ou como impureza é mais solúvel no estado líquido que no sólido, o que geralmente ocasiona a segregação do soluto no fundido. Se o líquido se torna mais rico em soluto, à medida que ocorre a solidificação, as concentrações de soluto tendem a ocorrer nas regiões que se solidificam por último (centro da peça, ou ainda, em muitos casos, denominado centro do lingote). Este fenômeno é então denominado de macrosegregação, ou seja, mudança na composição média do aço de ponto a ponto do lingote (PADIAL, 2002).

É válido ressaltar que se pode encontrar também variações de composição em escalas menores que o tamanho do próprio cristal, fenômeno então denominado de microsegregação, ou ainda segregação dendrítica, pois neste caso há solidificação dendrítica (zoneamento) das ligas, que crescem no metal subresfriado. A avaliação da microsegregação pode ser feita pelo índice de segregação (I_s), que é a razão da composição do soluto máximo pela composição do soluto mínimo (OHNAKA, 1991).

2.7 TRATAMENTOS TÉRMICOS NOS AÇOS *MARAGING*

Os tratamentos térmicos em aços *maraging* são de grande importância para as propriedades destes, pois têm como objetivo alterá-las através de aquecimentos e resfriamentos, sob condições controladas de tempo, temperatura e atmosfera de tratamento. É necessário que a realização de tais

procedimentos seja efetuada de forma criteriosa, pois a melhora em uma propriedade pode significar a piora de outra. Os principais tratamentos térmicos realizados nos aços *maraging* são a solubilização e o envelhecimento (SCHMIDT; RORBACH, 1990; INCO 1979).

O tratamento térmico de solubilização é realizado a fim de reduzir a microsegregação do material, tornando o material mais homogêneo em sua composição química e, conseqüentemente, formando uma estrutura martensítica com a ausência de austenita retida, ou seja, induzindo os elementos de liga a permanecerem em solução sólida (DECKER, FLOREEN, 1988). Neste tratamento, a matriz martensítica é preparada para ser endurecida pelo tratamento térmico de envelhecimento. A solubilização geralmente é realizada na temperatura de 815 °C durante 1 hora, ou ainda 900 °C por 40 minutos, dependendo-se das dimensões da peça, podendo chegar até 950°C, posteriormente a mesma é resfriada ao ar. Ou seja, este tratamento térmico é realizado acima da temperatura final de transformação da martensita em austenita, de modo que o aço *maraging* ficará em tratamento por tempo suficiente para homogeneizar os elementos de liga em solução sólida, promovendo alívio da tensão residual (SCHMIDT; RORBACH, 1990; INCO 1979; NUNES, 2015; PADIAL, 2002).

As transformações de fase que ocorrem no processamento dos aços, desde a solidificação até as transformações em estado sólido, realizadas nos tratamentos térmicos e mecânicos são responsáveis pelas estruturas cristalinas (CCC, CFC, HC, etc.) observadas no material. Na maioria das vezes, as fases formadas são cristalinas, apresentando átomos em arranjos regulares que se repetem, entretanto, é quase impossível que todos os núcleos formados tenham a mesma orientação cristalográfica. Cada região contínua, com a mesma orientação, é chamada de “grão” e cada região de transição entre um grão e outro, de “contorno de grão”. Quando o material é composto por vários grãos (ou cristais) é chamado de policristalino, como ocorre com os aços *maraging* (COLPAERT, 2008).

O refino de grão da microestrutura pode ser obtido por meio da ciclagem térmica, realizada entre a temperatura final da transformação martensítica e uma temperatura maior que a utilizada na solubilização, geralmente acima da temperatura final da reversão da martensita. Em muitos trabalhos, observa-se também a realização de uma dupla solubilização a fim de garantir estes mesmo efeitos (CARVALHO, 2016).

Já o tratamento térmico de envelhecimento, realizado em seguida ao tratamento de solubilização, tem como objetivo obter uma distribuição muito fina de precipitados, que propicie

um limite de resistência elevado, a partir de uma matriz supersaturada em elementos de liga. O tempo e a temperatura utilizados para este tratamento dependem do tipo de aço *maraging*, por exemplo, algumas literaturas (SCHMIDT, ROHRBACH, 1990; PARDAL, 2004) especificam para as séries 200, 250 e 300, uma temperatura de cerca de 480 °C durante 3 a 8 horas, enquanto que para o 350, a mesma temperatura, mas durante 6 a 12 horas. Outras literaturas (SCHMIDT, ROHRBACH, 1990; SCHMIDT, ROHRBACH, 1991, CARVALHO, 2016) também citam tempos de 3 a 6 horas e temperaturas de 495 a 510 °C para o aço *maraging* 350.

Durante o envelhecimento, ocorre uma contração de até 0,02% para a série 18Ni (200), de 0,04 % m/m para a série 18 Ni (250) e de 0,08 % m/m para as séries 18Ni (300) e 18Ni (350). Este tratamento influencia diretamente na propriedade de dureza dos aços *maraging*, conforme se pode observar na figura 8, em que a dureza aumenta rapidamente, mas com o aumento do tempo a mesma começa a diminuir, isto porque começa a ocorrer a solubilização dos precipitados endurecedores (compostos por Ni, Ti e Mo) e do surgimento da austenita revertida (HABIBY et al., 1996).

A precipitação decorrente do envelhecimento, nos aços *maraging*, é extremamente complexa e até então pouco estudada. Há a formação de diversas fases, como se pode observar na tabela 6 para o aço *maraging* 350 (CARVALHO et al., 2013).

O diagrama demonstrado na figura 9 exibe a tendência de transformação das fases em função do tempo e da temperatura (diagrama TTT) (TEWARI et al., 2000).

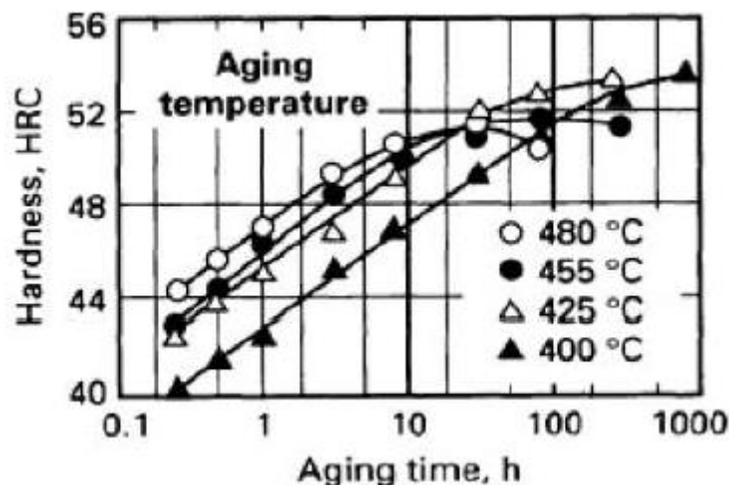


Figura 8 – Efeito da temperatura em função do tempo no aço *maraging* M250 (NUNES, 2015).

Tabela 6 – Fases observadas no aço *maraging* 350.

Fases	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede
μ	A_7B_6	Romboédrica	$a = 4,751 \text{ \AA}$ $\alpha = 30,38^\circ$
ω	A_2B	Hexagonal	$a = 3,9 - 4,05 \text{ \AA}$ $c = 2,39 - 2,48 \text{ \AA}$
S	A_8B	Hexagonal	$a = 2,55 \text{ \AA}$ $c = 8,30 \text{ \AA}$
X	A_3B	Hexagonal	$a = 2,55 \text{ \AA}$ $c = 8,30 \text{ \AA}$
Fe_2Mo	A_2B	Hexagonal	$a = 4,745 \text{ \AA}$ $c = 7,754 \text{ \AA}$
$Ni_3(Ti,Mo)$	A_3B	Hexagonal	$a = 5,101 \text{ \AA}$ $c = 8,307 \text{ \AA}$
Ni_3Mo	A_3B	Ortorrômica	$a = 5,064 \text{ \AA}$ $b = 4,224 \text{ \AA}$ e $c = 4,448$

Fonte: TEWARI, 2000.

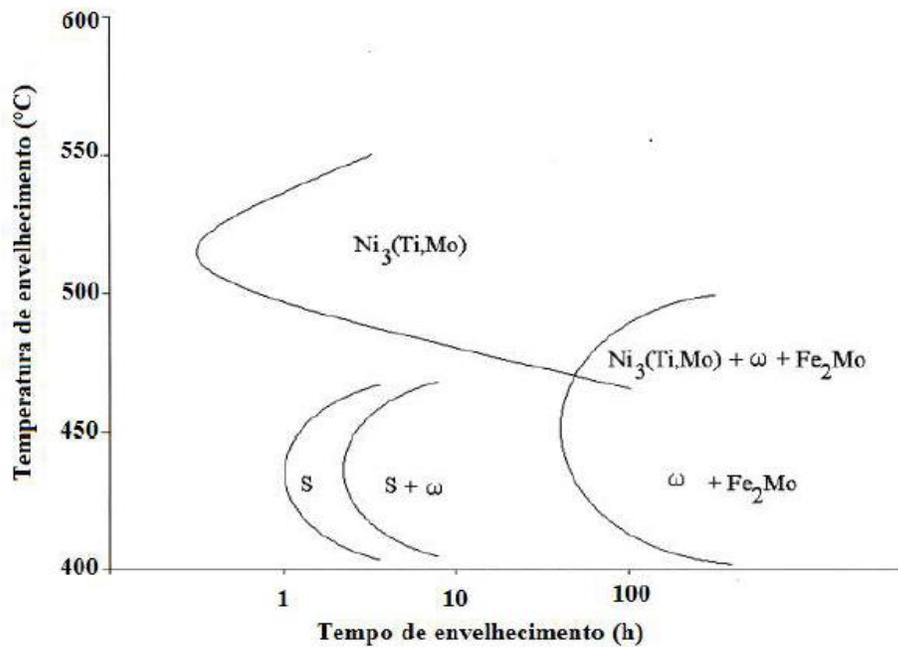


Figura 9 – Diagrama TTT dos precipitados de compostos intermetálicos no aço *maraging* M350 (TEWARI, 2000).

2.8 OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS

A exposição a agentes oxidantes, como oxigênio, enxofre, halogênios, dióxido de enxofre, gás sulfídrico e vapor d'água, torna a grande maioria dos metais e suas ligas suscetíveis à corrosão. Especificamente, as reações decorrentes dos metais com o oxigênio e vapor d'água são de interesse deste trabalho, além disso, destaca-se que são reações exotérmicas, termodinamicamente possíveis em altas temperaturas e de cinética favorecida com maior velocidade de reação (GENTIL, 1996).

Um material metálico, em uma atmosfera oxidante, oxida-se quimicamente pela transferência direta de íons ou elétrons do metal ao oxidante. Como produto da reação, há o aparecimento de uma película, que de acordo com suas características, terá caráter protetor ou não quanto à continuação da oxidação. Portanto, o crescimento da camada vai depender das conduções iônicas (catiônica e aniônica) e eletrônica. A condução iônica, por exemplo, pode ocorrer de três maneiras (GENTIL, 1996):

- O ânion (O^{2-}) é difundido pelos óxidos no sentido do metal. Este caso geralmente ocorre para os metais titânio e zircônio;
- O cátion metálico, M^{n+} , difunde-se pelos óxidos no sentido do oxigênio, geralmente ocorre com os metais cobre, zinco e ferro;
- Difusão simultânea de ânion e cátion, por exemplo, o que ocorre com os metais cobalto e níquel.

De acordo com o tipo de difusão, as zonas de crescimento das camadas podem surgir da seguinte forma (GENTIL, 1996):

- Difusão simultânea – Os íons se encontram em qualquer parte da massa da película;
- Difusão através do metal – A película cresce na superfície de separação metal / óxido;
- Difusão através da película – O crescimento da película se dá na interface óxido / ar.

A difusão mais frequente é a catiônica, visto que, o íon metálico é geralmente menor que o íon O^{2-} , atravessando com mais facilidade a rede cristalina do óxido (GENTIL, 1996).

De acordo com Luz (2002) e Huntz et al. (2007), a maior afinidade dos elementos de uma liga frente ao oxigênio, normalmente, provoca oxidação seletiva, assim, o elemento mais oxidável,

ou seja, àquele mais suscetível à perda de elétrons durante a reação, é o único que passa à película oxidada ou é aquele que forma a maior parte da película.

A formação de óxido sobre determinado material metálico pode ser determinada termodinamicamente pelo cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG). A variação (ΔG) na formação do óxido é da mesma ordem de grandeza que a variação de entalpia (ΔH) ou ainda calor de reação à pressão constante (GENTIL, 1996).

A tabela 7 apresenta os valores de ΔH de formação e ΔG de formação de alguns óxidos metálicos.

A formação dos óxidos, então determinados por ΔG e ΔH , dependerá de fatores como (GEMELLI, 2001):

- A pressão parcial de oxigênio;
- A estabilidade termodinâmica dos óxidos;
- Temperatura;
- Atividade (concentração) dos elementos de liga;
- Tempo de oxidação.

É importante ressaltar que os mecanismos de oxidação das ligas são mais complexos que os de metais puros. Isto ocorre porque quando um metal reage com um gás que contém mais de um oxidante, um número de diferentes fases pode se formar, dependendo de considerações cinéticas e termodinâmicas. Diagramas de equilíbrio para as espécies são de grande importância, no entanto, extrapolações para as ligas podem não ser adequadas. Contudo, quando há semelhança, principalmente se o metal possuir alta concentração (balanceada) dentro da liga, como o caso do ferro nos aços *maraging* é possível uma previsão na formação dos óxidos prioritários. Desta forma, os mecanismos de transporte preponderantes ocorrem no volume e nos contornos dos grãos da liga ou na própria camada de óxido (ASM, 2003; ROBERGE, 1999).

Há metais que podem se apresentar em vários estados de oxidação, como por exemplo, o ferro, o cobre, o cobalto e o manganês, de modo que podem formar películas constituídas de camadas de óxidos de diferentes composições (GENTIL, 1996).

Considerando-se a oxidação do ferro, situação próxima à executada neste trabalho, ou seja, liga de aço *maraging* (balanceada em Fe) na presença de vapor d'água; a reação química consiste na dissociação da molécula de água ao reagir com o ferro em altas temperaturas, sendo o óxido de ferro e o gás hidrogênio, os produtos da reação (ASM, 2003).

Tabela 7 – Valores de entalpia de formação e energia livre de Gibbs de formação a 25 °C de alguns óxidos metálicos.

Óxido	ΔH a 25 °C em kcal·mol ⁻¹	ΔG a 25 °C em kcal·mol ⁻¹
Al ₂ O ₃	-399,09	-376,87
V ₂ O ₅	-373,00	-342,00
V ₂ O ₄	-342,00	-316,00
V ₂ O ₃	-296,00	277,00
Cr ₂ O ₃	-268,80	-249,30
Fe ₃ O ₄	-266,80	-242,30
TiO ₂	-225,00	-211,90
SiO ₂	-203,35	-190,40
Fe ₂ O ₃	-198,50	-179,10
WO ₃	-195,70	-177,30
W ₂ O ₂	-195,00	-
CaO	-151,70	-144,30
BeO	-145,30	-138,30
MgO	-143,84	-136,17
WO ₂	-130,50	-118,30
ZnO	-83,36	-76,19
FeO	-64,62	-59,38
CdO	-62,35	-55,28
NiO	-58,40	-51,70
Cu ₂ O ₃	-43,00	-38,13
CuO	-38,50	-31,90
Ag ₂ O ₃	-6,95	-2,23
Au ₂ O ₃	+11,00	+18,71

Fonte: Adaptado de ASM, 2003.

A oxidação do ferro em atmosfera oxidante (H₂O_(v)) pode formar três óxidos: FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita) e Fe₂O₃ (hematita), devido à sua possibilidade de variar os estados de oxidação (de +2 a +3 e, em alguns casos, +2,5, em que há o chamado “*holping* eletrônico”). Dependendo das

condições de tratamento, é possível encontrar os três juntos em uma camada de óxidos formada sobre um metal. No entanto, destaca-se novamente que a produção destes óxidos depende de algumas condições termodinâmicas previamente definidas, conforme o diagrama de equilíbrio termodinâmico Fe-O descrito na figura 10 (SEDRIKS, 1996; ASM, 2003).

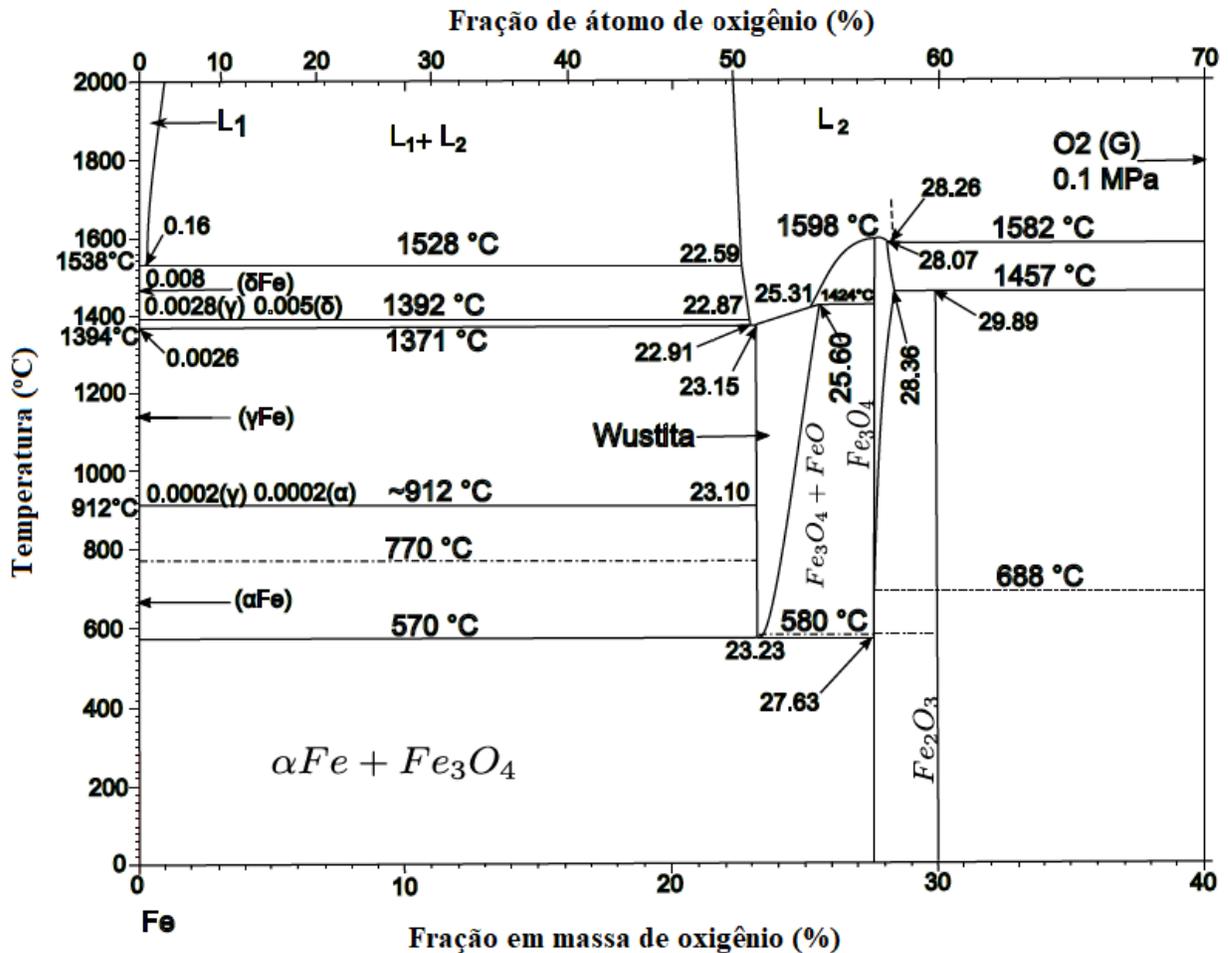
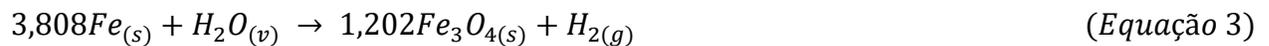


Figura 10 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do par Fe-O (Adaptado de ASM, 2003).

Analisando-se o diagrama, é possível observar que a oxidação do ferro em temperaturas abaixo de 570 °C, não produz wustita (FeO), que apesar de ser um óxido quimicamente simples, não é tão estável frente à magnetita (Fe₃O₄), produzida, portanto, nesta temperatura. A reação é mostrada na equação 1 (SVOBODA et al., 2007).



Para temperaturas superiores a 570 °C, observam-se duas etapas disponíveis para a formação de óxidos de ferro. Na primeira, o ferro é oxidado a wustita de forma não estequiométrica ($Fe_{0,947}O$), conforme equação 2. Enquanto que na segunda, o óxido não estequiométrico ($Fe_{0,947}O$) é convertido em magnetita (Fe_3O_4) conforme equação 3 (SVOBODA et al., 2007).



A formação de camada de óxidos de ferro, em geral, segue a teoria das leis de oxidação metálica, respeitando-se as faixas de temperatura e composição, conforme indicado pelo diagrama Fe-O da figura 10. Com base na teoria das leis de oxidação metálica, indica-se que a oxidação se inicia pela adsorção molecular e iônica do oxidante na superfície do metal. A nucleação do óxido ocorre em sítios favoráveis, por conta da difusão na superfície e, geralmente, cresce até a formação completa de uma fina camada de óxido ao longo do metal. Deste modo, portanto, à medida que a espessura da camada de óxidos aumenta, é formada uma barreira protetiva que impede a corrosão do metal pelo gás, ou por demais atmosferas reativas (ASM, 2003).

Ressalta-se que existem situações ocorridas durante o crescimento/produção de uma camada de óxidos que prejudicam sua propriedade de ser protetora do metal base (substrato). Tensões térmicas e as diferenças nas estruturas cristalinas do óxido podem criar microfissuras ou soltar a camada do metal. O processo de difusão no crescimento pode ser influenciado, causando modificações nos mecanismos de oxidação, conseqüentemente, destacando-se a camada do metal. Um esquema das possíveis formações de camada de óxidos encontra-se na figura 11 (ASM, 2003).

Ao se observar a composição do aço *maraging*, uma liga de Fe-Ni-Co-Mo-Ti, intuitivamente é de se esperar que existam óxidos formados com quaisquer um dos seus componentes. No entanto, quanto à porcentagem de composição individual, destacam-se tão somente Fe, Ni e Co, isto é, para o M300, utilizado neste trabalho. Portanto, a preferência de formação do óxido será não apenas do que estiver em maior quantidade, mas do que estiver sendo

favorecido termodinamicamente, conforme se observa no diagrama de Ellingham, descrito na figura 12 (JONES, 1992).

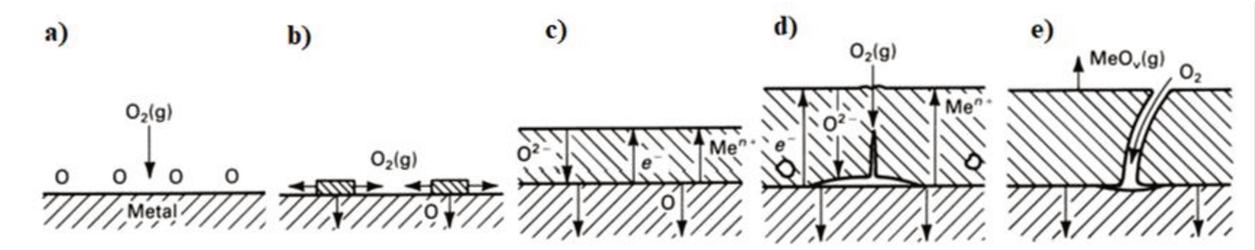


Figura 11 – Esquema de formação da camada de óxidos no processo de oxidação por gases. a) Adsorção; b) Nucleação do óxido mais crescimento por dissolução do oxigênio; c) Crescimento da camada por oxidação interna; d) Cavidade, porosidade e microfissuras; e) Fissuras da possível fase de óxido fundido e evaporação de óxido. (Adaptado de ASM, 2003).

Analisando-se o diagrama, é possível verificar que para temperaturas em torno de ± 480 °C, a possibilidade de formação dos óxidos de ferro é superior à dos óxidos de cobalto e de níquel. Isto porque, os óxidos de ferro possuem menor energia livre de Gibbs. Os valores exatos das energias livre de Gibbs de formação para tais óxidos estão dispostos na tabela 7, para 25 °C e 1 atm. Deve-se considerar ainda que esta informação é complementada por fatores como o tamanho do íon e sua consequente difusividade no metal base (JONES, 1992).

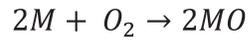
Tais afirmativas se baseiam na afinidade com o oxigênio e vão depender também das velocidades de difusão dos metais através das películas. Ou seja, um metal pode ter maior afinidade para o oxigênio, conforme observado no diagrama de Ellingham (figura 12), por exemplo, mas não formar o óxido de superfície, isto porque a velocidade de difusão de seu íon é menor que a de um outro íon metálico dentro da mesma liga (GENTIL, 1996).

O diagrama de Ellingham ainda pode ser entendido com o auxílio da equação 4.

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} \quad (\text{Equação 4})$$

De modo que se pode inferir que a energia livre padrão de Gibbs de formação do óxido depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Por sua vez, o inverso da pressão parcial

de oxigênio, que indica a atividade do gás oxigênio, é a constante de equilíbrio “K”. A formação do óxido de um metal pode ser descrita de acordo com a equação 5 (ATKINSON, 1985).



(Equação 5)

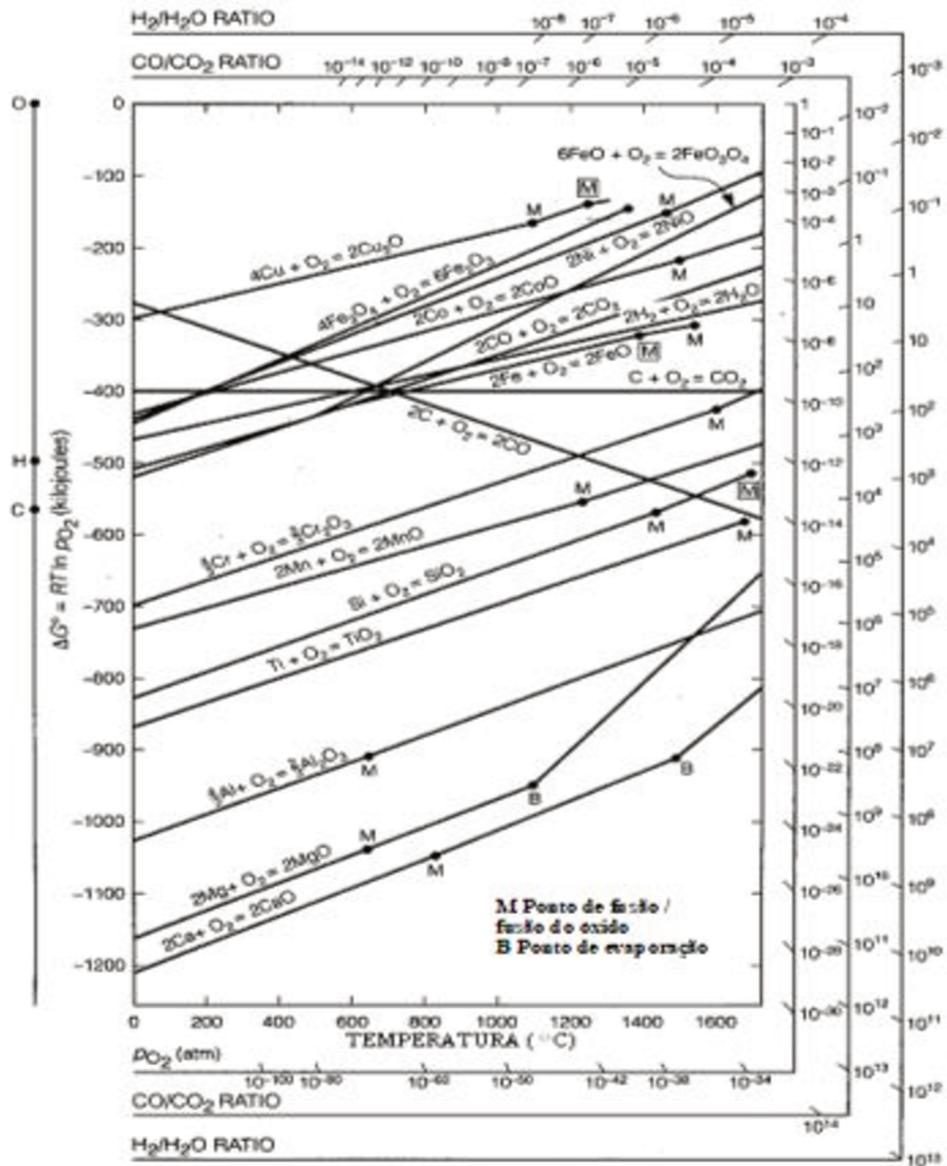


Figura 12 – Diagrama de Ellingham (JONES, 1992).

Na figura 13, apresenta-se o equilíbrio termodinâmico entre ferro (Fe), gás hidrogênio (H_{2(g)}) e vapor d'água (H_{2O(v)}), de acordo com a temperatura e o volume de vapor na mistura de

gás, sendo possível prever a formação da fase de acordo com a composição e temperatura (SVOBODA et al., 2007).

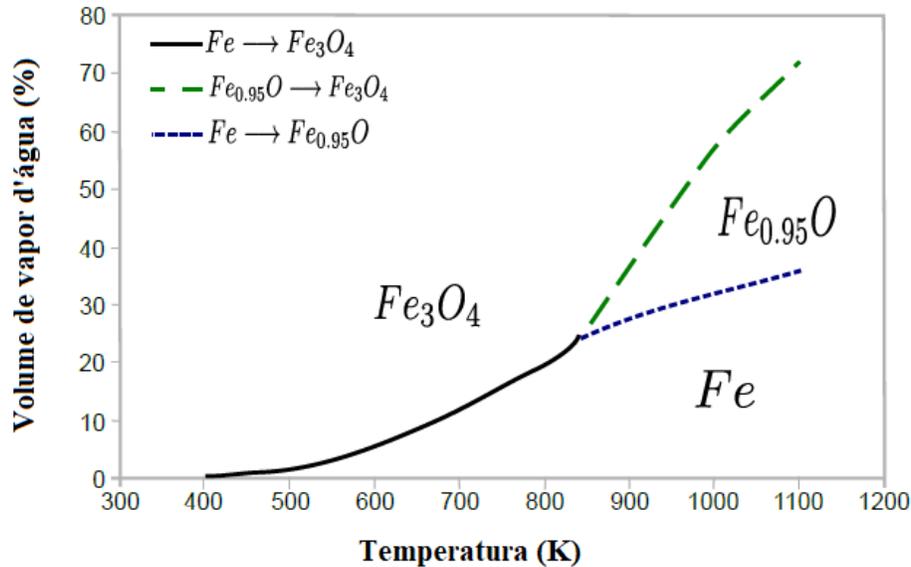


Figura 13 – Diagrama de equilíbrio Fe-H₂-H₂O_(v) em função da porcentagem de volume de vapor d'água (Adaptado de SVOBODA et al., 2007).

2.8.1 A relação de Pilling-Bedworth

Para avaliar o grau de porosidade, uma das principais propriedades que avalia a eficiência protetora de uma camada de óxidos, calcula-se a relação ou índice de Pilling-Bedworth (PB) que indica a relação entre o volume de óxido formado e o volume do metal consumido. Se o volume do óxido for relativamente baixo, em geral menor que um, as tensões de tração podem rachar as camadas de óxido. Os óxidos são semelhantes às cerâmicas quebradiças, portanto, suscetíveis a fraturas e fissuras sob essas tensões de tração. Neste caso, as camadas se apresentam porosas e os metais da base são facilmente oxidados (ROBERGE, 1999).

Por outro lado, se o volume de óxido for muito alto, forças que podem levar a uma quebra na adesão entre o metal e o óxido serão estabelecidas. O argumento base para a relação de PB indica um alto grau de proteção oferecido pela camada ao metal pode ser tão maior se o volume do óxido formado for similar ao do metal consumido (BIRKS; MEIER, 1983). Neste caso, a relação indica valores maiores que um, e as camadas são não-porosas ou pouco porosas, e os metais base estão mais protegidos. A relação de PB é dada pela equação 6 (ROBERGE, 1999).

$$PB = \frac{\text{Volume de óxido produzido}}{\text{Volume de metal consumido}} = \frac{W \cdot d}{n \cdot D \cdot w} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

W – Peso molecular do óxido;

d – Densidade do metal (liga);

n – Número de átomos metálicos na fórmula molecular do óxido;

D – Densidade do óxido;

w – Peso molecular do metal (liga).

Na prática, observou-se que os índices de PB podem ser pobres indicadores sobre a proteção oferecida pela camada, por algumas razões, como por exemplo (JONES, 1996):

- Alguns óxidos crescem na interface óxido – ar, enquanto outros, crescem na interface metal – óxido;
- A geometria das amostras pode interferir na distribuição da tensão nos filmes de óxidos;
- Filmes contínuos de óxido podem ser observados mesmo quando o índice PB é menor que um;
- Rachaduras e fissuras em camadas de óxidos podem ser “auto cicatrizadas”, à medida que a oxidação avança.

Alguns valores da relação de Pilling-Bedworth estão apresentados na tabela 8.

É importante ressaltar que a proteção dada por uma camada de óxido deve ser considerada, em conjunto, com outras propriedades, como (GENTIL, 1996):

- **Volatilidade:** Geralmente ocorre em temperaturas elevadas;
- **Resistividade elétrica:** Indica proteção quando dificulta a difusão de elétrons, retardando a corrosão;
- **Transporte eletrônico:** O movimento de cátions será mais dificultoso quando houver menos lugares vazios na rede catiônica, neste caso, maior proteção dará a camada;
- **Aderência:** Quanto mais semelhantes forem as redes cristalinas do metal e seu óxido, mais aderente, e conseqüentemente mais protetora será a camada;

- **Plasticidade:** Quanto mais plástica a película, mais difícil será sua fratura, sendo maior sua proteção.
- **Pressão de vapor:** Se o óxido apresentar alta pressão de vapor, o suficiente para se sublimar, a oxidação penetrará de maneira contínua;
- **Expansão térmica:** Os valores dos coeficientes de expansão térmica entre a camada e o metal devem ser próximos, deste modo, melhor será a aderência, e então, a proteção do metal base.

Tabela 8 – Valores da relação de Pilling-Bedworth para alguns óxidos metálicos.

Óxido	Relação (Índice PB)	Óxido	Relação (Índice PB)
K ₂ O	0,45	NiO	1,65
Na ₂ O ₂	0,67	Cu ₂ O	1,64
CaO	0,64	FeO	1,76
MgO	0,81	Cr ₂ O ₃	2,07
CdO	1,21	Fe ₃ O ₄	2,10
Al ₂ O ₃	1,275	Fe ₂ O ₃	2,14
PbO	1,31	Nb ₂ O ₅	2,68
SnO ₂	1,32	V ₂ O ₅	3,19
Ti ₂ O ₃	1,46	MoO ₃	3,3
ZnO	1,55	WO ₃	3,35

Fonte: ROBERGE, 1999; GENTIL, 1996.

Para melhor conhecimento da camada, a velocidade de reação, ou cinética de oxidação, é um dos parâmetros mais importantes na oxidação de metais. A taxa de reação é geralmente medida e expressa como ganho de massa por unidade de área, ou pela espessura da camada de óxido. Várias leis empíricas de velocidade têm sido observadas durante a oxidação de diferentes metais sob condições variadas, como por exemplo, as teorias propostas por Wagner e Grunewald (1938) e Cabrera e Mott (1948). No entanto, nenhuma destas foram totalmente aceitas, pois, são

consideradas misturas das equações das leis de oxidação metálicas, que serão descritas no item 2.8.2 (ASM, 2003).

2.8.2 Cinética de oxidação metálica

Há três principais equações que descrevem a cinética de oxidação metálica, ou ainda denominadas leis de oxidação metálica, que são: linear, logarítmica e parabólica. Algumas literaturas indicam ainda uma cinética cúbica, que é uma intermediária das funções parabólica e logarítmica (ASM, 2003; ROBERGE, 1999; ASM, 2003). A figura 14 ilustra um esquema das curvas de tais leis.

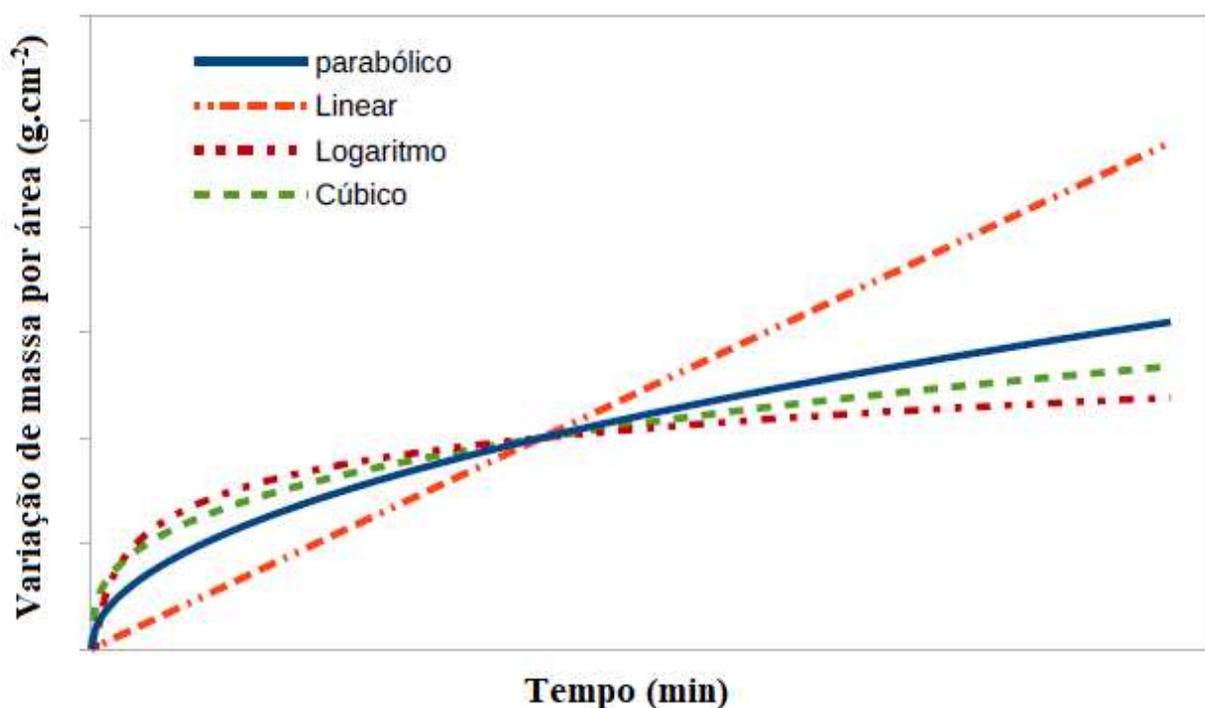


Figura 14 – Curvas das leis de oxidação metálica. Adaptado de ASM, 2003.

2.8.2.1 Cinética de oxidação linear

Quando a superfície do metal não é protegida por uma camada de óxido, ou ainda se a taxa de crescimento da camada permanece constante com o tempo, neste caso, tem-se uma oxidação

linear, em que as reações de superfície controlam a velocidade de reação. É possível observar a cinética de crescimento linear em óxidos nos seguintes casos (ASM, 2003; RAMOS, 2014; FONTANA, 1987):

- A relação de Pilling-Bedworth é menor que um;
- O óxido é volátil;
- Forma-se uma mistura eutética do óxido fundido em seu metal subjacente;
- Há fragmentos ou rachaduras por conta das tensões internas;
- O óxido formado é, em geral, poroso e não-protetor.

A função que descreve a velocidade de oxidação linear está disposta na equação 7.

$$\frac{dY}{dt} = K \therefore \int dY = \int K \cdot dt \therefore Y = K \cdot t + C_o \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

Y: Espessura da película/camada;

t: Tempo de reação de crescimento da camada;

K: Constante da taxa linear;

C_o: Constante de integração.

2.8.2.2 Cinética de oxidação logarítmica

Quando a camada formada é muito tênue e pouco permeável, ou quando a oxidação ocorre a baixas temperaturas, tem-se uma oxidação logarítmica. Nestes casos, são observados filmes finos com espessuras abaixo de 100 nm. A taxa de reação logarítmica é controlada pelos fenômenos de transporte (difusividade), em geral, de elétrons e íons. A força motriz ao longo do filme são os campos elétricos. A equação 8 descreve a taxa de oxidação logarítmica (RAMOS, 2014; ASM, 2003).

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K'}{t} \therefore dY = K' \cdot \int \frac{1}{t} dt \therefore Y = K' \cdot \ln\left(\frac{t}{C_1} + 1\right) \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

Y: Espessura da camada de óxido;

K': Constante da taxa logarítmica;

t: Tempo de reação;

C₁: Constante de integração.

2.8.2.3 Cinética de oxidação parabólica

Quando a etapa que controla a taxa de oxidação é a difusão de íons através de uma camada uniforme e contínua, em que a força motriz é o gradiente de potencial químico, tem-se uma velocidade de oxidação parabólica (RAMOS, 2014; ASM, 2003; ROBERGE, 1999). A equação 9 descreve a velocidade de oxidação parabólica e é importante ressaltar que a mesma é derivada da 1ª lei de Fick. Além disso, a constante da taxa, K'', varia exponencialmente com a temperatura, seguindo a relação de Arrhenius (ROBERGE, 1999).

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K''}{Y} \therefore \int dY \cdot Y = K'' \int dt \therefore \frac{Y^2}{2} = K'' \cdot t + C_2 \therefore Y^2 = 2 \cdot K'' \cdot t + C_2 \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

Y: Espessura da camada de óxido;

K'': Constante da taxa parabólica;

t: Tempo reacional;

C₂: Constante de integração.

A velocidade de oxidação parabólica ocorre, em geral, quando a relação de Pilling-Bedworth é maior que um, ou seja, as camadas de óxidos em análise são protetoras e pouco porosas (GENTIL, 1996).

Alguns metais como ferro, cobre, níquel, cromo e cobalto, em temperaturas elevadas e sob atmosfera oxidante, seguem a equação da taxa parabólica. Com o aumento da temperatura, a película fica mais espessa, causando dificuldade na difusão iônica e eletrônica (ROBERGE, 1999).

As constantes de velocidade K , K' e K'' , das equações de velocidade de oxidação, dependem da temperatura, em certos casos da pressão e sempre da natureza do metal, ou seja, no caso em estudo neste trabalho, da liga M300. Para um dado metal e uma pressão fixa, cada uma dessas constantes pode ser representada em função da temperatura pela equação de Arrhenius, conforme equação 10 (ASM, 2003).

$$\ln K = A_o \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Equação 10})$$

Em que:

K : Constante da taxa;

A_o : Fator pré-exponencial;

E_a : Energia de ativação;

R : Constante universal dos gases;

T : Temperatura na escala absoluta (Kelvin).

2.8.2.4 Desvios da cinética de oxidação

Com auxílio da figura 15, é possível observar alguns desvios na taxa de crescimento de um filme que segue, ou deveria seguir, uma cinética de oxidação parabólica de acordo com a curva OAD. No entanto, dependendo das condições experimentais e da composição da liga, a taxa de oxidação pode apresentar um aumento súbito como na curva AB. Outro fator como descamação do filme, ocasionando rápido descolamento por oxidação pode ocorrer, conforme a curva BE. Além disso, é possível uma diminuição na taxa se o crescimento da camada de óxidos ocorrer sobre a superfície metálica abaixo de filmes descamados, conforme o trecho BC (SEDRIKS, 1996; SIMMS, 2011).

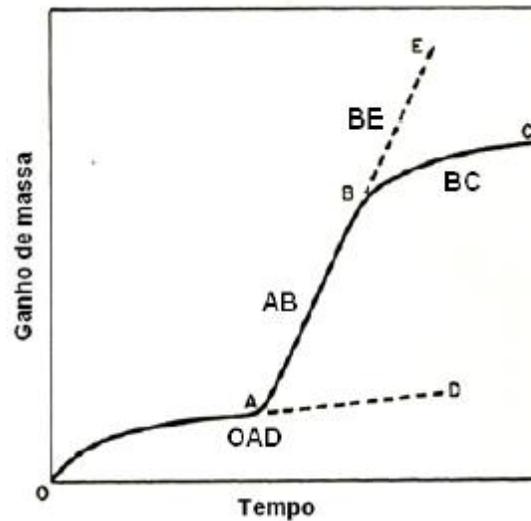


Figura 15 – Desvios da cinética de crescimento de filmes de óxidos (SEDRIKS, 1996; SIMMS, 2011).

2.9 OS PRINCIPAIS ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro são encontrados em grande quantidade na natureza e são os mais abundantes óxidos metálicos encontrados nos solos. Grande parte dos estudos voltados a estes óxidos se deve a sua capacidade de adsorção de agregados (DUNLOP; ÖZDEMIR, 1997).

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, depois do silício, oxigênio e alumínio. Seus principais óxidos são a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO). Todos os óxidos de ferro apresentam distância interatômica Fe-Fe entre dois octaedros que variaM de 0,288 a 0,289 nm para ligações com faces, de 0,295 a 0,328 nm para ligações com arestas de 0,339 a 0,371 nm para ligações com ápices comuns. No entanto, o que realmente chama atenção no ferro é que ele possui momento magnético. Neste trabalho, os óxidos de interesse são a hematita e a magnetita (DUNLOP; ÖZDEMIR, 1997)

A hematita (Fe_2O_3) apresenta certa peculiaridade, isto porque, observando a figura 16, que demonstra a molécula em temperaturas abaixo de 258 K, os momentos magnéticos da hematita associados aos íons de ferro ficam situados no plano basal da estrutura. Em cada plano basal, as interações entre os íons de troca e os íons de ferro são positivas e os momentos magnéticos estão alinhados no mesmo sentido. No entanto, entre dois planos basais subsequentes, as interações de

troca são negativas e os momentos magnéticos associados são paralelos, mas com sentidos contrários, de modo que a hematita é antiferromagnética em temperaturas abaixo de 258 K, mas em temperaturas acima, os momentos magnéticos em planos vizinhos estão ligeiramente inclinados ($<1^\circ$), o que produz uma fraca magnetização espontânea, perpendicular ao plano basal, apresentando uma característica denominada *weak* ferromagnética (ferromagnetismo fraco), conforme figura 17 (CORNELL; SCHWERTMANN, 1997; DUNLOP; ÖZDEMİR, 1997; BUTLER, 1991).

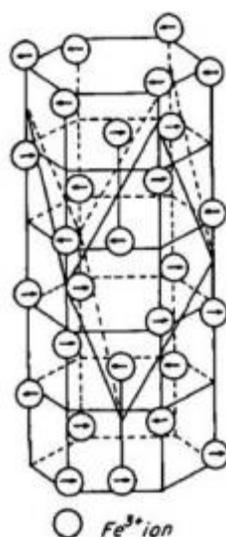


Figura 16 – Estrutura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (DUNLOP; ÖZDEMİR, 1997).

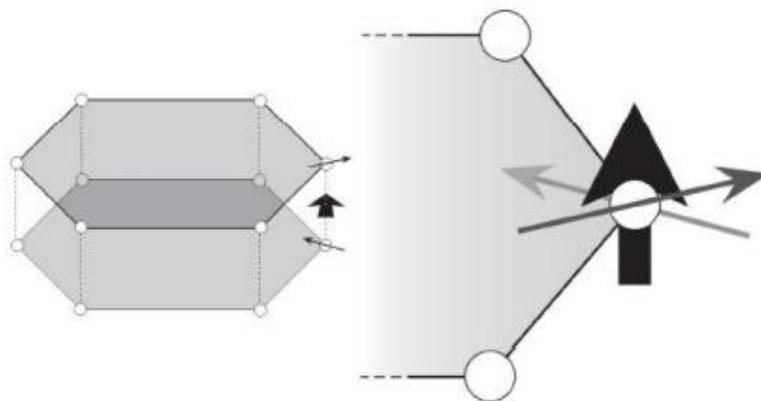


Figura 17 – Acoplamento dos íons Fe^{3+} na hematita, situados em planos basais vizinhos, com magnetização espontânea no eixo c (DUNLOP; ÖZDEMİR, 1997).

A magnetita é um óxido de ferro ferrimagnético. Macroscopicamente, o ferrimagnetismo é indistinguível do ferromagnetismo, os dois tipos de ordenamento apresentam um momento magnético espontâneo, sendo que, nos ferrimagnéticos, este momento é resultante de momentos magnéticos de direções antiparalelas de diferentes magnitudes. Sendo a magnetita caracterizada como um espinélio invertido, podendo o Fe^{3+} ocupar sítios tetraédricos ou octaédricos, enquanto o Fe^{2+} ocupa os sítios octaédricos, conforme se observa na figura 18 (HUET, 2014).

O caráter ferrimagnético da magnetita é definido, principalmente, pelo fato dos seus cátions não serem vizinhos de contato direto, pois há sempre um átomo de oxigênio, desta forma, as interações de troca dentro do espinélio só são possíveis por intermédio elétrons de oxigênio e são chamadas de interações de super-troca (HUET, 2014).

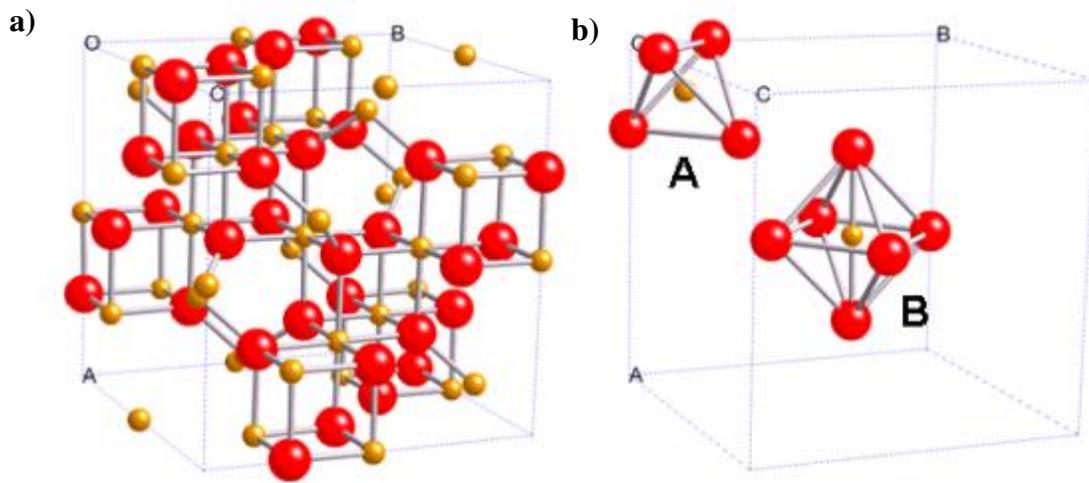


Figura 18 – Célula unitária da magnetita indicando ligações iônicas. Sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B), dos quais a magnetita possui 8 A e 16 B ocupados por íons metálicos na sua célula unitária (Adaptado de HUET, 2014).

2.10 TÉCNICAS DE ANÁLISE

2.10.1 Microdureza Vickers

A dureza é uma propriedade mecânica que indica a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada. O ensaio de microdureza Vickers é realizado com o auxílio de um pequeno penetrador que é forçado contra a superfície do material a ser testado sob condições

controladas de carga e taxa de aplicação. É medida a profundidade ou tamanho da impressão resultante. Quanto mais macio o material, maior e mais profunda será a impressão, e menor será a dureza. Ressalta-se que os valores de dureza medidos são representados em valores relativos e não absolutos (CALLISTER, 2000).

Os ensaios de dureza são, em geral, realizados com mais frequência que os demais ensaios mecânicos por algumas razões, como por exemplo (CALLISTER, 2000):

- São ensaios simples e baratos;
- Os ensaios não são destrutivos, de modo que o material em análise não é fraturado ou excessivamente deformado;
- Os ensaios de dureza podem auxiliar na previsão de valores de outras propriedades mecânicas, como o limite de resistência à tração.

O método de ensaio de microdureza Vickers utiliza um penetrador de diamante, e o resultado se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e o ângulo entre faces de 136° , conforme ilustra a figura 19, sob uma determinada carga. O valor de dureza Vickers (HV – do inglês *Hardness Vickers*) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A), de acordo com a equação 11 (ASTM E92-82, 1992; ASTM 384/89, 1990; PARDAL, 2004).

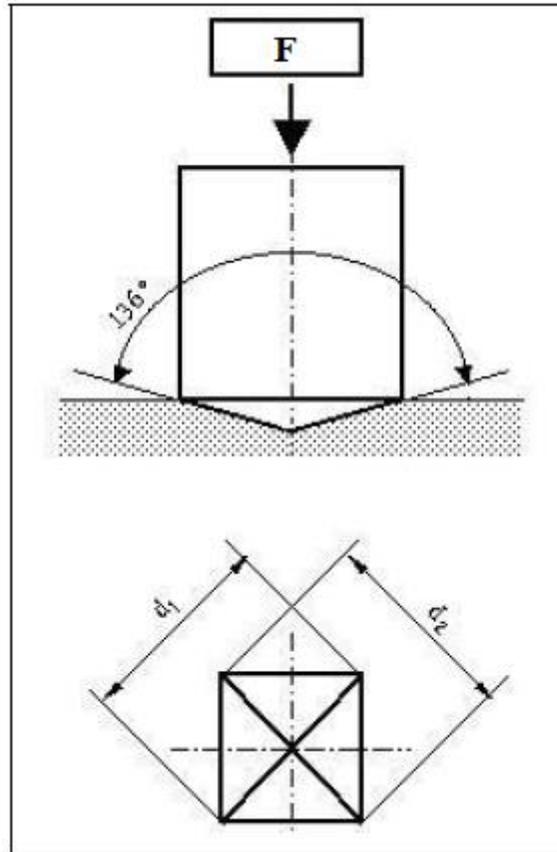


Figura 19 – Ensaio de microdureza Vickers. Adaptado de PARDAL, 2004.

$$HV = \frac{\text{Carga aplicada}}{\text{Área de impressão}} = \frac{F}{(d^2/2) \cdot (\text{sen}136^\circ/2)} = \frac{1,854 \cdot F}{d^2} \quad (\text{Equação 11})$$

2.10.2 Microscopia

Em microscopia, tanto os microscópios óticos, quanto os microscópios eletrônicos, são fundamentalmente utilizados. Tais equipamentos auxiliam nas investigações das características microestruturais de todos os tipos de materiais. Em geral, as técnicas microscópicas empregam equipamentos fotográficos em conjunto com o microscópio. Fotomicrografia é o nome dado à imagem registrada pelo microscópio (CALLISTER, 2000).

2.10.2.1 Microscopia Ótica (MO)

Microscópios óticos são utilizados para análises microestruturais de diversos tipos de materiais, como aços, materiais ferrosos e não-ferrosos, cerâmicas e polímeros. A análise microestrutural auxilia no conhecimento da integridade estrutural e qualitativa do material em estudo, como por exemplo, tamanhos de grão, presença ou ausência de defeitos ou ainda, a evolução de transformações microestruturais, quando o material é submetido a tratamentos térmicos como solubilização e envelhecimento, que são realizados neste trabalho, e demais tratamentos como recozimento, normalização, têmpera e revenimento, além da observação da evolução dos materiais quanto aos tratamentos termoquímicos (PANTANO FILHO; PANTANO, 2010).

Para revelação dos detalhes importantes da microestrutura, preparos de superfície cuidadosos e meticulosos são necessários. A superfície da amostra deve ser devidamente lixada e polida, preferencialmente, no caso de metais, até atingir aparência espelhada e sem riscos aparentes. E, alguns casos, dependendo-se do tipo de tratamento pelo qual o material tenha sido submetido, para revelação de sua microestrutura e conseqüente observação em microscópio ótico, faz-se necessário um tratamento químico de superfície apropriado, procedimento conhecido como ataque químico (CALLISTER, 2000).

O microscópio ótico é constituído, fundamentalmente, pela associação de duas lentes convergentes denominadas: objetiva e ocular. A disposição de tais lentes e um esquema da composição de um microscópio ótico estão representados na figura 20. A função da lente objetiva é formar uma imagem real e aumentada do objeto em análise, que está posicionado a uma distância menor que a distância focal da ocular. Desta forma, a imagem real obtida pela lente objetiva é aumentada quando vista através da lente ocular, como uma imagem virtual (PANTANO FILHO; PANTANO, 2010; CALLISTER, 2000; MANNHEIMER, 2002).

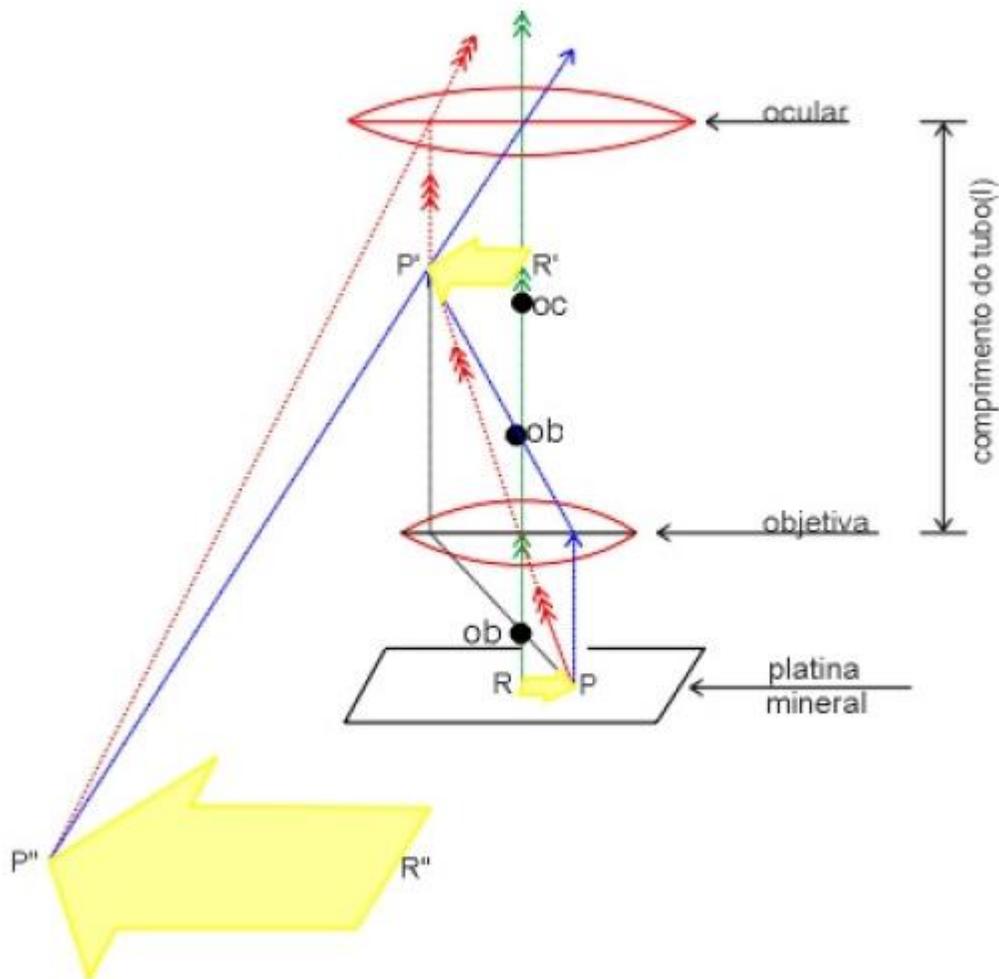


Figura 20 – Ilustração de um microscópio óptico. Em que: ob – distância focal da objetiva; oc – distância focal da ocular; RP – objeto disposto sobre a lâmina de platina do microscópio; R'P' – imagem real aumentada do objetivo produzida pela objetiva; R''P'' – Imagem virtual do objeto (imagem real) produzida pela ocular (PANTANO FILHO; PANTANO, 2010).

2.10.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O limite máximo de ampliação possível para um microscópio óptico é de cerca de 2.000 ângströms, ou seja, há alguns elementos estruturais que são muito pequenos e, portanto, extremamente difíceis de serem observados no microscópio óptico. Por este motivo, a microscopia eletrônica de varredura, que é capaz de ampliações muito maiores, vem aumentando seu uso (CALLISTER, 2000).

As fotomicrografias feitas no microscópio eletrônico de varredura são formadas com o auxílio de feixes de elétrons, ao invés de radiação luminosa, como no caso do MO. A superfície da amostra em análise é varrida com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (secundários ou retroespalhados) é coletado e mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. Um desenho esquemático do MEV é mostrado na figura 21. As grandes ampliações com altas resoluções são consequência dos curtos comprimentos de onda dos feixes de elétrons. O feixe de elétrons é focado e a imagem é formada através de lentes magnéticas. Nos demais aspectos, a geometria dos componentes é a mesma dos sistemas óticos. A superfície da amostra pode estar polida ou não, ter sido atacada quimicamente ou não, no entanto, é indispensável que a amostra seja condutora de eletricidade. Caso não seja, a aplicação de um revestimento metálico muito fino deve ser feita sobre a superfície (CALLISTER, 2000; MANNHEIMER, 2002; DEDAVID et al., 2007).

Os principais atributos do MEV são:

- Imagens de fácil interpretação, devido sua aparência tridimensional;
- Manipulação e processamento das imagens, com possibilidade de processamento dos sinais por conta da aquisição de sinal digital;
- Imagens com grande profundidade de campo e alta resolução para uma superfície que pode ou não estar polida ou apresentar rugosidade;
- Possibilidade de acoplar acessórios, como um EDS (espectrômetro de raios X por dispersão em energia) para microanálise de elementos.

Com auxílio dos múltiplos efeitos da interação entre elétrons e a matéria, o MEV permite observar a orientação cristalina, diferenciação entre elementos, potencial elétrico e campos magnéticos localizados (MANNHEIMER, 2002).

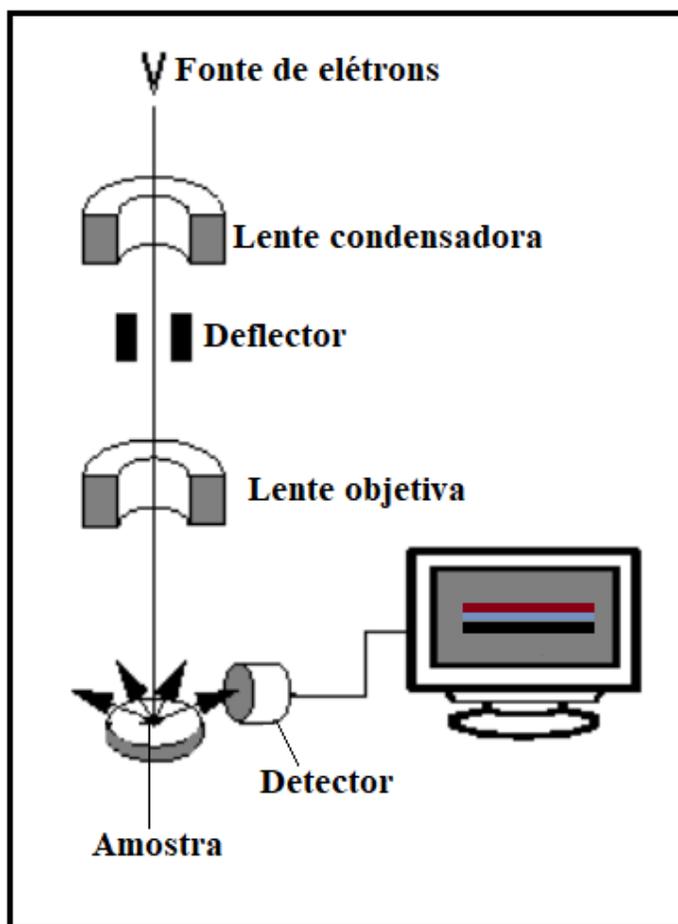


Figura 21 – Esquema do microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de DEDAVID et al., 2007.

2.10.3 Difração de Raios X

Muitas das informações acerca dos arranjos atômicos e moleculares em sólidos são resultantes da aplicação das técnicas de difração de raios X. O desenvolvimento de novas estruturas e materiais vem sendo realizado ao longo do avanço da difração de raios X. Uma de suas grandes vantagens é ser uma técnica de caracterização não-destrutiva que pode ser aplicada em conjunto com modelos matemáticos, como o refinamento Rietveld, e auxiliar, inclusive, na caracterização não apenas qualitativa, mas quantitativa (CALLISTER, 2000). Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas de difração em conjunto, a XPD (*X-Ray Powder Diffraction* ou Difração de Raios X de Pó) e a GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction* ou Difração de Raios X por Incidência Rasante).

Efeitos de difração são observados sempre que a radiação eletromagnética colide com estruturas periódicas com variações geométricas na escala do comprimento de onda da radiação. As distâncias interatômicas em cristais e moléculas são de 0,15 a 0,4 nm que correspondem ao espectro eletromagnético com comprimento de onda dos raios X que possuem energia de fótons entre 3 e 8 keV. Consequentemente, fenômenos como interferência construtiva e destrutiva devem se tornar observáveis quando estruturas cristalinas e moleculares são expostas a raios X (BIRKHOLZ, 2006).

Quando um feixe de raios X é incidido sobre um material, ele é refletido, mas não na superfície de forma clara como a luz visível. Paralelo à superfície do material existe uma série de planos atômicos de mesmo espaçamento entre si. Os raios X penetram vários planos até serem completamente absorvidos. Ao passar por cada plano atômico, uma parte infinitesimal de raios X é refletida. As porções refletidas de vários planos podem se combinar e emergir, sem serem absorvidas pelos planos da superfície do material, formando uma única onda de intensidade apreciável. Assim como, para que essas porções de feixes se combinem, é necessário que elas não interfiram destrutivamente umas nas outras (KLUG; ALEXANDER, 1974).

A diferença de fase ou do caminho ótico percorrido pelas ondas eletromagnéticas espalhadas indicarão se a interferência será destrutiva ou construtiva. Considerando-se um conjunto de planos, conforme se observa na figura 22, com espaçamento interplanar d paralelo à superfície do cristal, tem-se \overline{AB} e $\overline{A'B'}$, um conjunto de feixes de raios X de comprimento de onda λ incidentes sobre os planos e sendo refletidos nas direções C e D. Para que o feixe refletido vindo de B' se combine construtivamente com o refletido de C, é necessário que ele esteja em fase com a onda ABC. Isto ocorre se a diferença de caminho ótico dos dois feixes for igual a um número inteiro de comprimento de onda, conforme mostrado na equação 12 (CALLIGARIS, 2018).

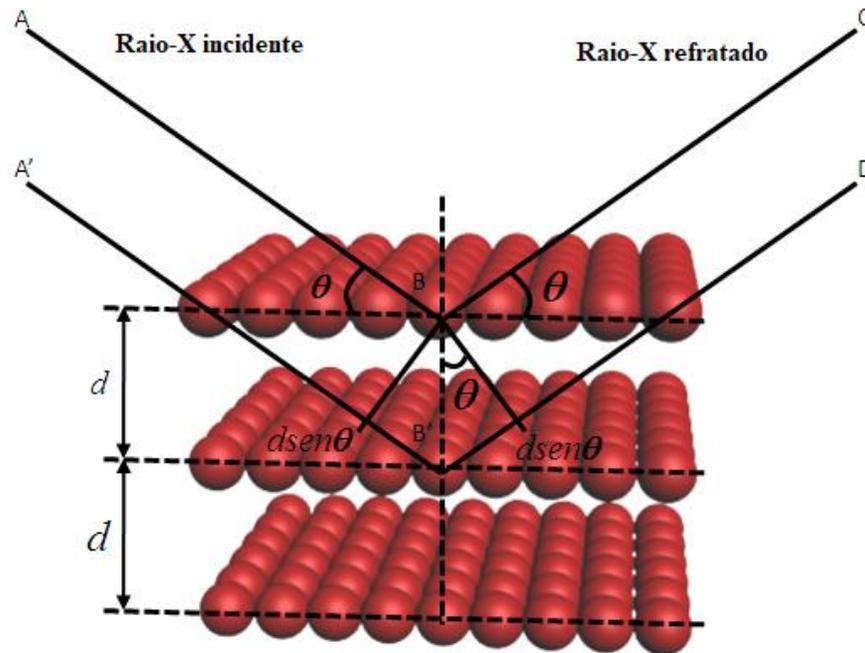


Figura 22 – Geometria dos planos reflexão de Bragg. Adaptado de SOUZA, 2010.

$$\overline{B'C} + \overline{BC} = n \cdot \lambda \quad (\text{Equação 12})$$

Por trigonometria, tem-se, da figura 22, a equação 13:

$$\begin{aligned} \overline{B'C} &= \frac{d}{\text{sen}\theta} \quad \therefore \overline{BC} = \overline{B'C} \cdot \cos(2\theta) = \frac{d \cdot \cos(2\theta)}{\text{sen}\theta} \quad \therefore \frac{d}{\text{sen}\theta} - \frac{d \cdot \cos(2\theta)}{\text{sen}\theta} = n \cdot \lambda \\ &\quad \therefore \frac{d}{\text{sen}\theta} (1 - \cos(2\theta)) = n \cdot \lambda \quad \therefore \frac{d}{\text{sen}\theta} \cdot 2\text{sen}^2\theta = n \cdot \lambda \quad \therefore \end{aligned}$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Equação 13})$$

Conforme definido no item 2.4.1 deste trabalho, o cristal pode ser representado em função de sua célula unitária, pelos valores a , b e c , denominados parâmetros de rede que se combinam com seus ângulos axiais α , β e γ . Desta forma, é possível considerar que todo átomo presente no material pode ter sua posição relativa, ou coordenada, com relação à origem da célula unitária descrita por um vetor posição “ r ”, conforme mostrado na equação 14, em que x , y e z são frações dos parâmetros de rede, ou seja, números variáveis entre 0 e 1 (SHRIVER; ATKINS, 2001; AZÁROFF; BUERGER, 1958).

$$r = x \cdot a + y \cdot b + z \cdot c \quad (\text{Equação 14})$$

A formação de planos atômicos de um cristal, como índice de Miller (h, k, l), a partir da interação destes com seus vetores unitários, geram distâncias interplanares, denominadas d_{hkl} . Ressalta-se que os números h, k e l são os menores números inteiros que mantém a proporção entre os valores inversos de x, y e z , conforme mostrado na figura 23 (AZÁROFF; BUERGER, 1958).

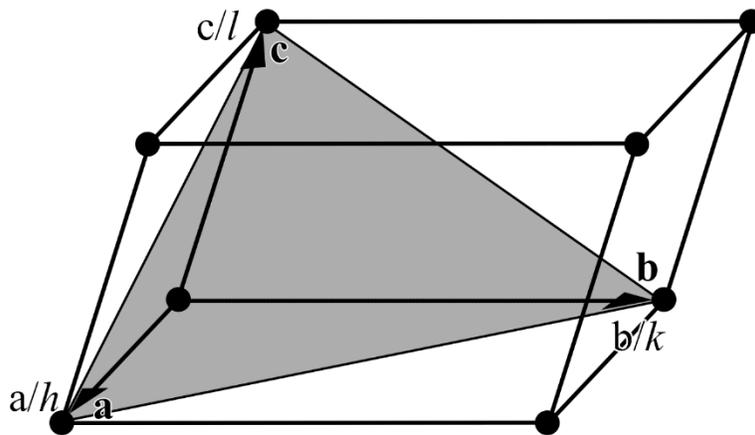


Figura 23 – Plano (111) de uma célula unitária genérica (CALLIGARIS, 2018).

Portanto, sendo d_{hkl} a distância entre as fases de uma mesma família $\{hkl\}$, pode-se reescrever a equação 13 na forma da equação 15, que é conhecida como a Lei de Bragg da Difração (CALLIGARIS, 2018; CALLISTER, 2000; BIRKHOFF, 2006).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 15})$$

2.9.3.1 Difração de raios X aplicada a pó (XPD – X-Ray Powder Diffraction)

O método da difração de raios X aplicado a pós cristalinos é uma das variantes da técnica de difração de raios X por monocristais. Nesta técnica, cada partícula do material policristalino possui um pequeno cristal orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Sendo o fator de estrutura (F_{hkl}) uma função de onda de raio X refletido pelo plano (hkl) de uma célula unitária do cristal, o seu módulo $|F_{hkl}|$ dá a razão da amplitude da radiação espalhada por um único elétron

nas mesmas condições. Desta forma, para as condições de XPD serem satisfeitas, supõe-se que para planos cristalográficos com qualquer distância interplanar d_{hkl} haja sempre uma fração significativa de cristais orientados adequadamente que satisfazem a lei de Bragg, todas as reflexões que cumprem $|F_{hkl}| \neq 0$ serão observadas experimentalmente (RÓZ et al., 2015; CULLITY; STOCK, 2001; HAŠEK, 1989).

Em XPD não há produção de feixes difratados com direções únicas bem definidas, ao contrário, há feixes difratados para um conjunto de direções denominadas “cones de difração de Bragg”. Isto porque, considerando-se um pó ideal que forma um grande número de cristalitos orientados aleatoriamente, sempre há um conjunto de inúmeros cristalitos com planos cristalográficos formando um ângulo (θ) em relação ao feixe incidente, deste modo, há difração de raios X ao longo de diferentes orientações em torno do feixe incidente. Portanto, o reflexo de hkl de uma massa estacionária de pó possui a forma de um cone de radiação difratada, e um cone separado se forma para cada conjunto de planos de rede de espalhamento diferenciado, conforme se observa na figura 24 (CULLITY; STOCK, 2001; RÓZ et al., 2015).

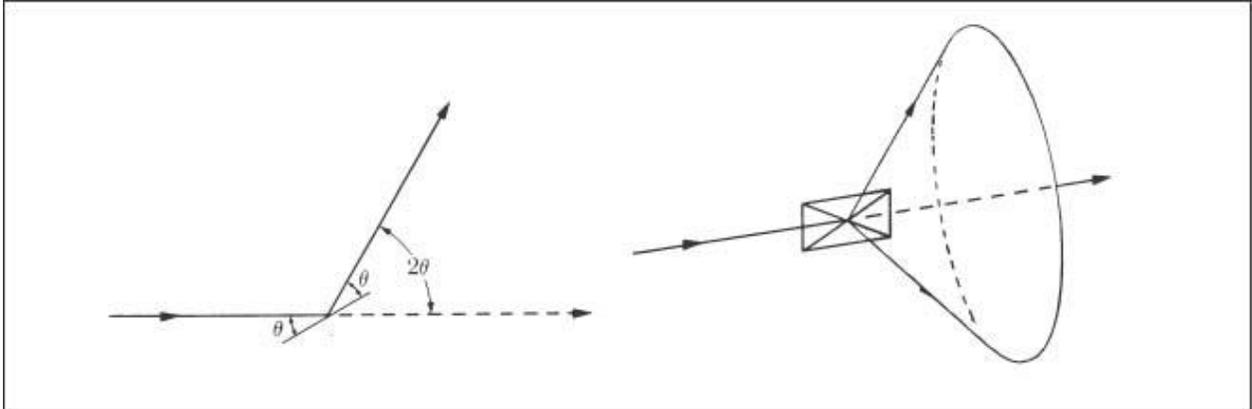


Figura 24 – Formação de um cone de radiação difratada para o método de raios X de pó. Adaptado de CULLITY; STOCK, 2001.

A intensidade dos picos de Bragg ($I_{hkl}(2\theta)$) pode ser calculada em função dos índices de Miller conforme a equação 16 (HAŠEK, 1989; CULLITY; STOCK, 2001; CALLIGARIS, 2014).

$$I_{hkl}(2\theta) = A \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot m_{hkl} \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \quad (\text{Equação 16})$$

Em que:

A: Constante independente de 2θ ;

F_{hkl} : Fator de estrutura;

m_{hkl} : Fator de multiplicidade de planos cristalográficos;

$L(\theta)$: Fator de Lorentz;

$P(\theta)$: Fator de polarização.

Ressalta-se que o fator de Lorentz ($L(\theta) = \cos\theta/\sin^2(2\theta)$) é dependente da configuração experimental utilizada, conforme demonstrado na figura 25 para este caso, e que para XPD, o pó é orientado aleatoriamente com varredura simétrica (HAŠEK, 1989; CULLITY; STOCK, 2001; CALLIGARIS, 2014).

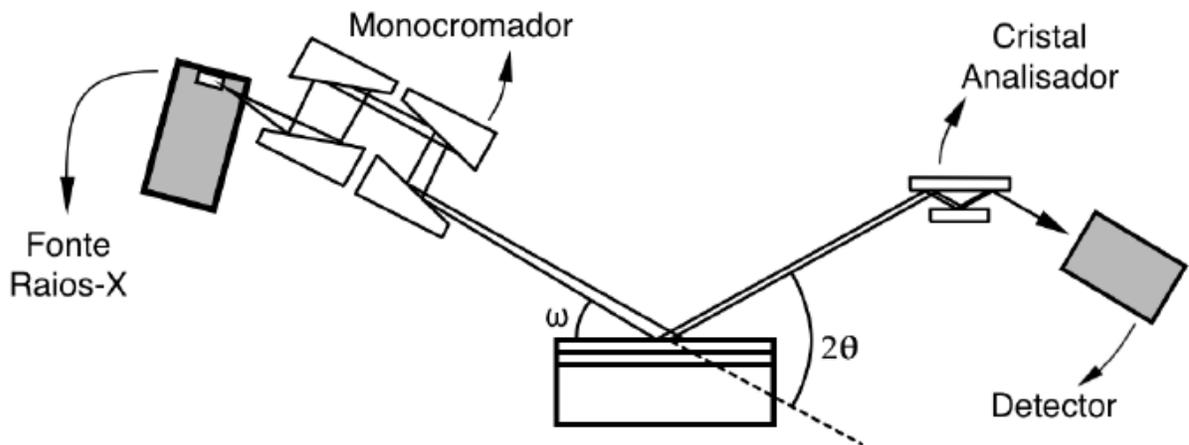


Figura 25 – Arranjo experimental para XPD. Fonte: CALLIGARIS, 2014.

Algumas das principais aplicações do método de difração de raios X para pó são: analisar qualitativamente as fases cristalinas presentes em um material policristalino e polifásico, com base na composição de seus difratogramas experimentais em comparação com as fichas cristalográficas de banco de dados; e determinar quantitativamente as frações volumétricas das fases observadas qualitativamente, aplicando-se, em conjunto, métodos matemáticos, como o refinamento Rietveld (RÓZ et al., 2015).

2.10.3.2 Difração de raios X por incidência rasante (GIXRD – *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*)

Em XPD, o feixe incidente (θ) tem como objetivo iluminar a amostra policristalina com um feixe monocromático de raios X no detector do difratômetro, variando-se o ângulo de incidência e simultaneamente o ângulo do detector. Para GIXRD, no entanto, mantém-se constante o feixe incidente em um ângulo rasante (α) e o detector é movimentado pela faixa angular a ser analisada. Para a configuração GIXRD, observam-se os picos de difração apenas para determinados grãos, cujos planos não são paralelos à superfície da amostra. Em geral, considera-se ter incidência rasante quando α varia de $0,5^\circ$ a 5° . No entanto, é importante ressaltar que isto pode ser variável para menos que $0,5^\circ$ (até se alcançar o ângulo crítico, ou seja, o ângulo em que há reflexão total externa), e para mais que 5° (alguns autores indicam até 10° , pois de acordo com a composição do material em análise, pode haver maior absorção, ao invés de reflexão, e portanto, maior deve ser α (CULLITY; STOCK, 2001; OZALAS; HAJEK, 1996; BIRZHOLZ, 2006; HAŠEK, 1989).

A configuração da técnica de incidência rasante de raios X está disposta na figura 26. O ângulo entre o feixe incidente e a amostra é diferente da metade do ângulo de dispersão e neste trabalho será indicado por α (para diferenciar de θ , da técnica XPD). Os raios X percorrem um caminho máximo de $l = t/\text{sen}\alpha$ dentro da camada, que pode ser um múltiplo muito alto da espessura t quando o ângulo α escolhido é muito plano. O ângulo de dispersão 2θ indica o ângulo entre o feixe de saída e o alongamento do feixe de entrada. Considerando-se a intensidade em relação a 2θ , as reflexões de Bragg são encontradas em posições comparáveis com as medidas simétricas. O ângulo entre o feixe de saída e a superfície amostra é denominado β , e é indicado como $\beta = 2\theta - \alpha$ (BIRKHOLZ, 2006; PIETSCH et al., 1999).

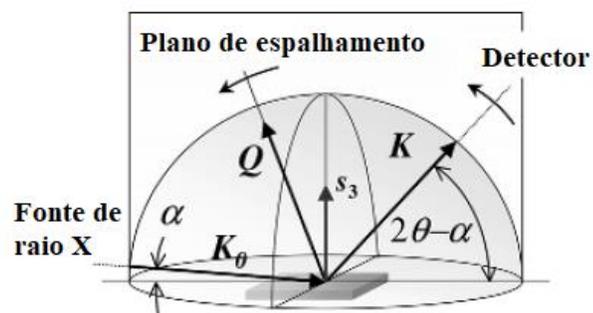


Figura 26 – Geometria de incidência rasante de raios X. Adaptado de BIRKHOLZ, 2006.

Na configuração de GIXRD, as reflexões com ângulos de Bragg distintos θ_{hkl} são causadas por planos que não são paralelos à superfície do substrato nem entre si. Para camadas finas, os parâmetros estruturais podem depender sensivelmente da espessura e orientação do filme (PIETSCH et al., 1999).

Por consequência do curso do feixe no GIXRD, o fator de absorção (A) será diferente que no XPD. Um novo fator de configuração K_α é então apresentado para explicar o caminho do feixe no experimento, conforme equação 17. O fator permite uma formulação geral do fator de absorção, equação 18, para a configuração medida (BIRKHOLZ, 2006).

$$K_\alpha = \frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}(2\theta - \alpha)} \quad (\text{Equação 17})$$

E o fator de absorção:

$$A_\alpha = [1 - \exp(\mu t K_\alpha)] \quad (\text{Equação 18})$$

2.10.3.3 O refinamento Rietveld

O Método de Rietveld (MR) é uma abordagem baseada em ferramentas matemáticas que ajusta o padrão de difração de raios X experimental com um padrão teórico, otimizando a diferença entre esses dois padrões pelo método de mínimos quadrados. O padrão de difração de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos são altura, posição, largura, forma e área, dependentes dos tipos de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal (LE BAIL, 2007; HILL; HOWARD, 1987; RIETVELD, 1969).

Há duas categorias de ajustes para o refinamento, sendo denominadas de Refinamento Estrutural (RE) e refinamento de Indexação das Reflexões de Bragg (IRB). Para o primeiro refinamento, leva-se em consideração toda a estrutura cristalina do composto estudado (essencialmente o método de Rietveld), em que se parte de um modelo cristalino pré-determinado, em geral, pelas fichas cristalográficas dos bancos de dados, para então se calcular o padrão de difração. No segundo, informações como parâmetros de rede e grupo espacial são suficientes para indexação das reflexões no difratograma (RIETVELD, 1969, KINAST, 2000).

Alguns dos parâmetros do modelo de estrutura do refinamento Rietveld são: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e de intensidade. O parâmetros de estrutura cristalina incluem as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, os deslocamentos atômicos, as dimensões (a,b,c) da célula unitária, os ângulos (α, β, γ) entre os vetores, tensões, deformações, textura, tamanhos de cristalitos, discordâncias e defeitos planares. A largura das reflexões e a forma do pico são os parâmetros do perfil das reflexões. Os parâmetros globais são a função da radiação de fundo e os parâmetros de correção, que incluem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção, e por fim, o parâmetro de intensidade é o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma (HILL; HOWARD, 1987).

É importante ressaltar, que o MR pode ajustar empiricamente a forma do pico a partir de funções como a Lorentziana, Gaussiana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII, ou ainda, a partir de parâmetros fundamentais que incluem no cálculo as características experimentais, como por exemplo, o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência, o comprimento e a largura da fonte, as fendas Soller, o comprimento e a largura da fenda do detector e os raios primário e secundário do goniômetro (HILL; HOWARD, 1987; KINAST, 2000).

Algumas literaturas indicam que o ajuste empírico com as funções Pearson VII e Pseudo-Voigt apresenta os melhores ajustes, no entanto, à medida que os ângulos de incidência se tornam mais rasos, o ajuste piora, indicando erros sistemáticos na intensidade e sobreposição de picos quando a simetria não é corrigida, indicando-se, portanto, o ajuste por parâmetros fundamentais (LE BAIL, 2007; HILL; HOWARD, 1987).

O MR aplica pequenas modificações no padrão de difração simulado, também levando em consideração o arranjo experimental, para então, extrair informações estruturais da amostra de interesse. A avaliação do ajuste entre experimental/teórico é feita pelos fatores de confiança “R” (do inglês *reability factors*). O R_{wp} (*weighted profile R-factor*), por exemplo, é um dos mais utilizados para mostrar o quão bom está o ajuste, apresentando uma relação muito próxima com a função que é minimizada durante o processo (S_y), conforme equação 19, em função de w_i , equação 20. Um R_{wp} com valor de 0 % indica um “refinamento ideal”, em geral, aceitam-se valores de até 10%. A equação 21 está disposta para mostrar a função de R_{wp} (KINAST, 2000; CALLIGARIS, 2018).

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i \cdot (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (\text{Equação 19})$$

$$w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i^{obs}}} \quad (\text{Equação 20})$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N w_i \cdot (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 21})$$

Em que:

y_i^{obs} : Intensidade observada;

y_i^{cal} : Intensidade calculada;

w_i : Peso estatístico.

Outro fator R utilizado na avaliação do ajuste é o $R_{esperado}$, ou R_{exp} , conforme equação 22, e indica o melhor valor que R_{wp} pode alcançar baseado no modelo adotado (CALLIGARIS, 2018).

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i \cdot (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 22})$$

Em que:

N: Número de pontos experimentais;

P: Número de parâmetros ajustados.

A razão entre esses dois fatores R (R_{wp}/R_{exp}) avalia o resultado final, ou seja, determinando-se o parâmetro estatístico denominado GOF (*Goodness of Fit*), ou ainda, em outros casos, conhecido como chi quadrado (χ^2). Indicando-se que quanto mais próximo de 1 for a razão GOF (equação 23), melhor será o ajuste (CALLIGARIS, 2018).

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{Equação 23})$$

No entanto, é importante ressaltar que em muitos ajustes matemáticos, o valor é “adequado” e o ajuste realizado matematicamente é aceito pelo *software* de análise, mas o real valor matemático pode não possuir significado físico, o que implica um conhecimento prévio dos valores a serem determinados e boa observação do ajuste gráfico (CALLIGARIS, 2018; TOBBY, 2006; YOUNG, 1993).

2.10.4 A espectroscopia Mössbauer (EM)

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica utilizada para o estudo estrutural químico e magnético da matéria condensada. O efeito Mössbauer, que deu origem à técnica, foi descoberto em 1958 por Rudolf Ludwig Mössbauer, enquanto este trabalhava em sua tese de doutorado com o professor Maier-Leibnitz, o que lhe trouxe o prêmio Nobel da Física em 1961 (GÜTLICH et al., 2011; OVCHINNIKOV, 2006).

Esta técnica consiste no uso do efeito Mössbauer para caracterizar estruturas cristalinas e amorfas envolvendo emissão pelos núcleos de uma fonte radioativa e subsequente absorção ressonante pelos núcleos da amostra em análise (GÜTLICH et al., 2006).

2.10.4.1 O efeito Mössbauer

Considerando um sistema quântico, como o núcleo atômico, em um estado excitado, quando decai espontaneamente ao seu estado fundamental, emite um fóton de energia $E = I \cdot \hbar$ ($\hbar = h/2\pi$; sendo h a constante de Planck) que pode ser absorvido por um segundo átomo em sua vizinhança, que inicialmente se encontrava no estado fundamental, excitando-o. Um esquema desse decaimento e absorção é demonstrado na figura 27. Este fenômeno é denominado de absorção nuclear ressonante (OVCHINNIKOV, 2006).

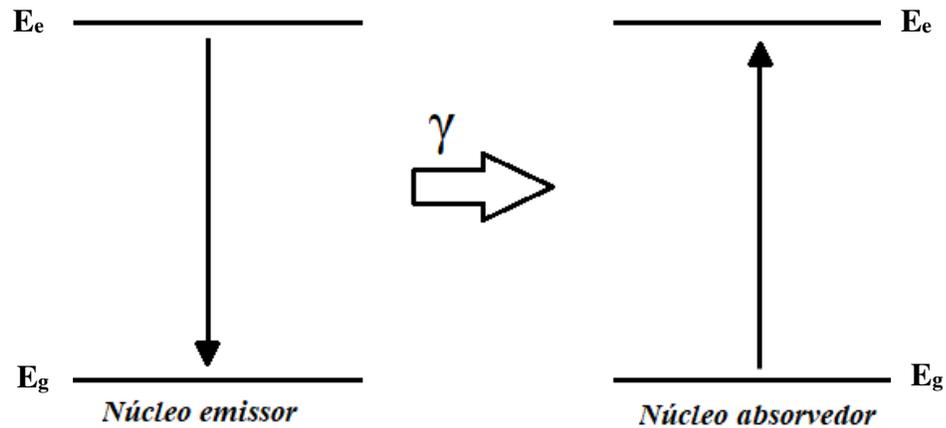


Figura 27 – Representação do efeito de emissão seguida de absorção nuclear ressonante. Adaptado de GÜTLICH et al., 2011.

No decaimento de um conjunto de núcleos idênticos, a energia dos fótons emitida é caracterizada por uma dispersão em torno do valor médio E_0 , de acordo com a figura 27, $E_e - E_g$. A forma da linha de emissão, isto é, a probabilidade de radiação de um fóton com energia E , é determinada pela equação de Breit-Wigner (equação 24) (OVCHINNIKOV, 2006).

$$I(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{(\Gamma/2)}{(E - E_0)^2 - (\Gamma/2)^2} \quad (\text{Equação 24}),$$

em que Γ é a largura da linha de emissão à meia altura, idêntica à indeterminação da energia do estado excitado do núcleo. De acordo com as relações de incertezas, $\Gamma = \hbar/\tau$ ou $\Gamma = \hbar \cdot \ln 2/\tau_{12}$, onde τ e τ_{12} são o tempo de vida média e o tempo de meia vida, respectivamente, do estado excitado do núcleo (GÜTLICH et al., 2011).

O núcleo excitado tem um tempo de vida médio limitado e passará por uma transição para seu estado fundamental de energia, de acordo, por exemplo, com a lei exponencial de decaimento. Com certa probabilidade, há a emissão de um fóton γ , que possui energia quântica E_0 , conforme a figura 28 (GÜTLICH et al., 2011).

O efeito Mössbauer e a emissão e absorção de recuos consideram alguns fatores que estão relacionados, principalmente, ao fato de que a energia quântica da radiação γ usada para a espectroscopia Mössbauer é muito maior que as energias típicas encontradas, por exemplo, em espectroscopia ótica. De tal forma, o recuo que pode ocorrer com qualquer emissão ou absorção de

um fóton é um problema particular para transições nucleares em gases e líquidos, porque a perda de energia é tão grande que as linhas de emissão e absorção não se sobrepõem e a ressonância nuclear gama é virtualmente impossível (GÜTLICH et al., 2011).

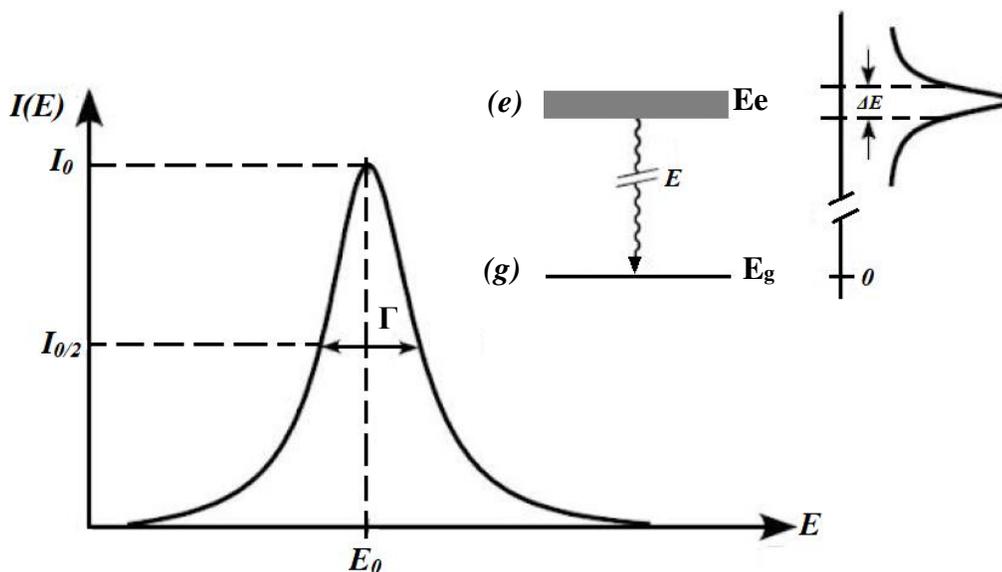


Figura 28 – Distribuição de intensidade $I(E)$ para a emissão de raios γ com energia de transição média E_0 . A largura de linha natural de Heisenberg da distribuição, $\Gamma = \hbar/\tau$, é determinada pelo tempo de vida médio do estado excitado (e). Adaptado de GÜTLICH et al., 2011.

Na descrição da ressonância nuclear gama, assume-se que o fóton emitido por um núcleo de energia média ($E_0 = E_e - E_g$) carrega toda a energia, $E_\gamma = E_0$. Isto não é verdade para núcleos localizados em átomos livres ou moléculas, pois o fóton possui momento. Portanto, considerando um núcleo em um átomo livre, isto é, não preso a uma rede cristalina, seja na emissão ou absorção de radiação, este núcleo pode recuar devido ao princípio da conservação do momento linear (OVCHINNIKOV, 2006).

Assim, em uma amostra macroscópica de núcleos excitados, todos a um mesmo nível, as energias desses átomos não são todas idênticas a E_e , mas se distribuem em torno desse valor, com uma incerteza de E_0 , que, em geral, segue uma distribuição de função Lorentziana (OVCHINNIKOV, 2006).

Quando um fóton é emitido a partir de um núcleo de massa M , o recuo é transmitido ao núcleo e, conseqüentemente, o núcleo se move com velocidade v em direção oposta àquela do vetor de propagação de raios γ , conforme figura 29 (OVCHINNIKOV, 2006).

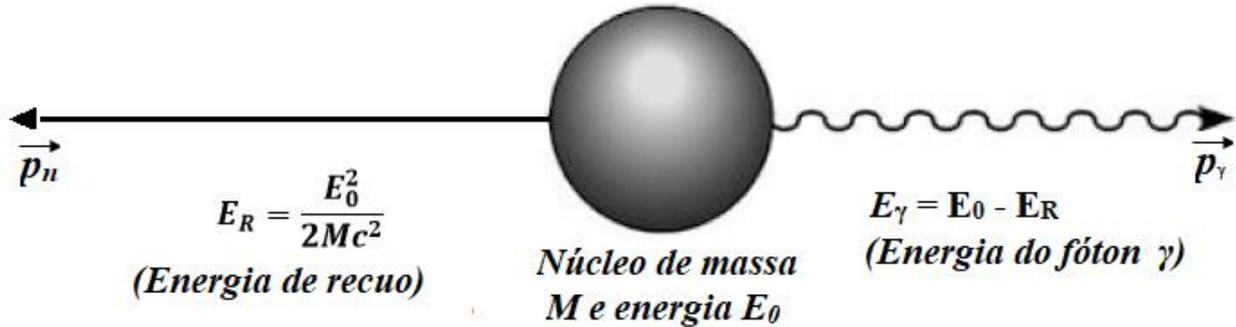


Figura 29 – Momento de recuo e energia E_R transmitidos a um núcleo livre mediante emissão de raios γ . Adaptado de OVCHINNIKOV, 2006.

Supondo que o núcleo, antes do decaimento, possuía uma energia de recuo dada por (OVCHINNIKOV, 2006):

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 \quad (\text{Equação 25})$$

A conservação de momento requer que:

$$p_n = -p_\gamma \quad (\text{Equação 26})$$

Em que $p_n (=Mv)$ e p_γ são o momento linear do núcleo e do fóton γ , respectivamente; c é a velocidade da luz. O momento p_γ do fóton (sem massa) é dado pela sua energia quântica:

$$p_\gamma = E_\gamma / c \quad (\text{Equação 27})$$

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (\text{Equação 28})$$

Devido à grande massa do núcleo e à baixa velocidade de recuo envolvida, é possível utilizar a aproximação não-relativística:

$$E_R = \frac{1Mv^2}{2} = \frac{(Mv)^2}{2M} = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{Equação 29})$$

Sendo E_R muito pequena se comparada à E_0 , é razoável supor que $E_\gamma = E_0$ para que se possa usar a seguinte fórmula de energia de recuo do núcleo em um átomo ou molécula:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (\text{Equação 30})$$

O efeito de recuo causa uma mudança de energia na linha de emissão de E_0 , para energias menores que E_R , em que o fóton carrega uma energia de apenas $E_\gamma = E_0 - E_R$. No entanto, um efeito de recuo também pode ocorrer no processo de absorção, de modo que o fóton, para ser absorvido por um núcleo, requer $E_\gamma = E_0 + E_R$ para transição do estado fundamental ao excitado (GÜTLICH et al., 2011).

Assim, a absorção de ressonância nuclear gama (efeito Mössbauer) não é possível entre para núcleos pertencentes a átomos livres (em repouso) por causa da energia, que no caso do ^{57}Fe , por exemplo, é de 10^6 maior que a largura natural da linha nuclear dos níveis envolvidos, conforme figura 30. Portanto, essencialmente, para que haja o efeito Mössbauer, faz-se necessário que o sistema de emissão e absorção de raios γ possuam exatamente a mesma energia, o que é notável se E_R não for muito maior que a largura de linha à meia altura (Γ) (GÜTLICH et al., 2011).

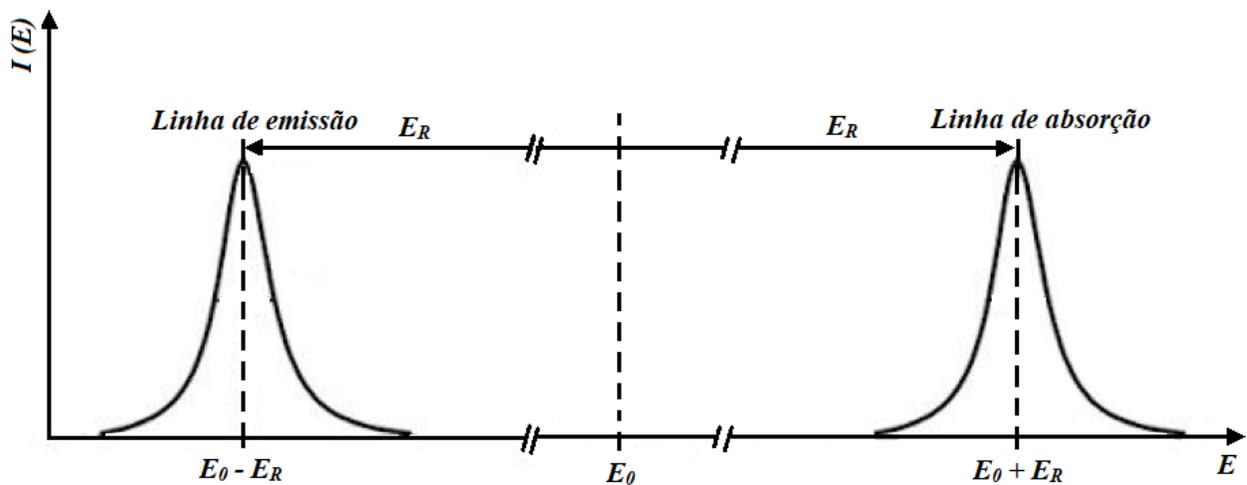


Figura 30 – Separação de energia das linhas de emissão e absorção γ causada pelo recuo dos núcleos livres de repouso ($2E_R \sim 10^6 \Gamma$, note as três seções separadas da escala de energia). Como praticamente não há sobreposição entre a linha de emissão e absorção ressonante, esta última não é possível. Fonte: OVCHINNIKOV, 2006.

Para que seja possível a absorção ressonante nuclear de raios γ , faz-se necessário o uso de um dispositivo que (a) desloque ou (b) alargue a linha de emissão, ou seja, um dispositivo capaz de variar a energia dos fótons emitidos. As duas abordagens fazem uso do efeito Doppler, que é um fenômeno físico observado nas ondas quando emitidas ou refletidas por um objeto que está em movimento com relação ao observador. O que de fato ocorre é a percepção de uma frequência relativa, que é diferente da frequência de emissão da onda (SCHAAF et al., 2002).

Em resumo, o efeito Mössbauer só acontece quando existe emissão e absorção de raios γ sem recuo, isto é, quando o núcleo está em um átomo rigidamente ligado a um sólido. Esta última condição essencial, pois a emissão sem recuo não ocorre em líquidos ou gases. Elementarmente, indica-se que o momento de recuo (que existe necessariamente) é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita, resultando em uma energia cinética de recuo desprezível (GÜTLICH et al., 2011; OVCHINNIKOV, 2006).

2.10.4.2 Espectroscopia Mössbauer no isótopo ^{57}Fe

O isótopo do ^{57}Fe é um dos mais utilizados para a Espectroscopia Mössbauer. O ^{57}Co , também conhecido como “pai radioativo” do ^{57}Fe , possui 270 dias de meia-vida, pode ser gerado

em um ciclotron e difundido em um metal nobre como o ródio, servindo como fonte de radiação gama para a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (GÜTLICH et al., 2011; COOK, 2004).

Os núcleos do ^{57}Co transmutam por captura de elétrons da camada K, reduzindo seu número de prótons de 27 para 26, correspondentes ao ^{57}Fe , e preenchendo o nível nuclear de 136,6 keV do ^{57}Fe com número quântico de spin nuclear $I = 5/2$. Cerca de 10 ns passados, este estado excitado decai, com 85 % de probabilidade, para o nível de 14,4 keV, emitindo 122 keV de raios γ , e com 15 % de probabilidade, o nível de 136 keV decai espontaneamente para o estado fundamental do ^{57}Fe (GÜTLICH et al., 2011).

O estado nuclear de 14,4 keV tem uma meia-vida de cerca de 100 ns, com emissão de radiação gama ideal para espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Com números quânticos de spin nuclear $I = 3/2$ e $I = 1/2$ para o estado excitado e fundamental, respectivamente. O esquema de decaimento do ^{57}Co é demonstrado na figura 31 (GÜTLICH et al., 2011).

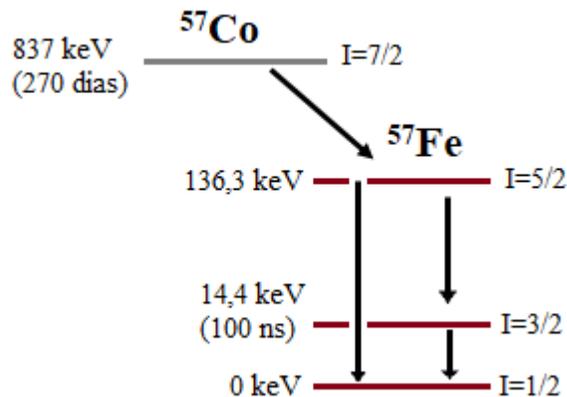


Figura 31 – Esquema de decaimento do ^{57}Co . Fonte: Adaptado de GÜTLICH et al., 2011.

2.10.4.3 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS)

A espectroscopia Mössbauer padrão, a de transmissão, registra a absorção de raios γ no feixe transmitido através do absorvedor normalmente massivo. Quando existe interesse de caracterizar uma superfície ou um filme fino, utiliza-se a espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (CEMS) (BLAND et al., 2002; NOMURA et al., 1996).

Na geometria de retroespalhamento utilizada em CEMS, os raios γ são absorvidos, excitando o núcleo receptor contido na amostra. O decaimento para o estado fundamental pode

ocorrer de duas formas, conforme ilustrado na figura 32: a) Emissão de raios γ idênticos aos absorvidos (10 % de ocorrência) ou b) Emissão de elétrons pelo processo de conversão interna (90 % de ocorrência), ou ainda, o núcleo promovido a um estado excitado por absorção de raios γ pode decair por mecanismos divididos em duas naturezas: a) Radiativa: Em que a emissão de raios γ possui uma probabilidade $N(\gamma)$ de ocorrer; e b) Não-radiativa: Por conversão interna e ejeção de um elétron atômico com uma probabilidade $N(e)$. (BLAND et al., 2002)

A razão entre os dois processos ($N(\gamma) / N(e)$) indica o coeficiente de conversão interna, denominado α (BLAND et al., 2002).

O elétron de conversão é ejetado por um átomo com energia de $E_c = E_\gamma - E_l$, onde E_γ é a energia de transição ($E_e - E_g$) e E_l é a energia de ligação do elétron. Para o caso do ^{57}Fe , a conversão interna pode ocorrer nas camadas K, L e M, respectivamente, por ordem de probabilidade, conforme figura 33. Tal ejeção deixa um vazio que pode ser preenchido por um elétron de uma camada mais externa, o que libera um raio X ou um elétron Auger. Este processo continua até que toda a energia se dissipe. Para explorar o decaimento do núcleo ressonante excitado, os elétrons de conversão e Auger precisam ser detectados. A detecção é feita inserindo a amostra em fluxo gasoso (BLAND et al., 2002; NOMURA et al., 1996).

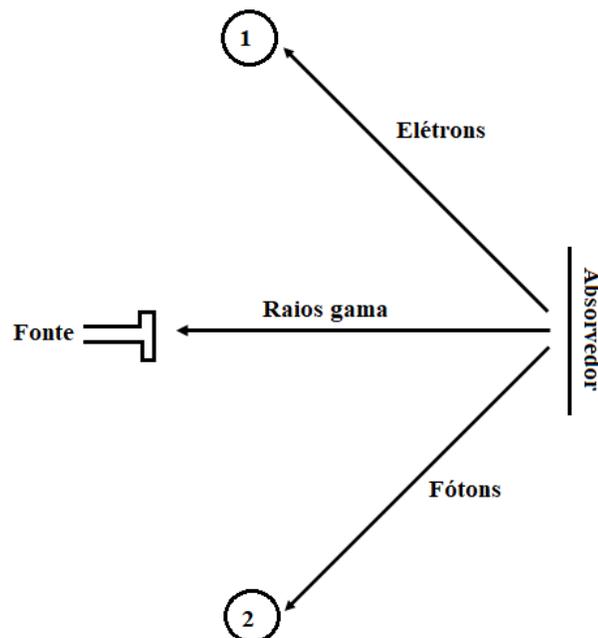


Figura 32 – Geometria de retroespalhamento para EM. 1 – Elétrons retroespalhados; 2 – Fótons de raios X e raios γ retroespalhados. Adaptado de NOMURA et al., 1996.

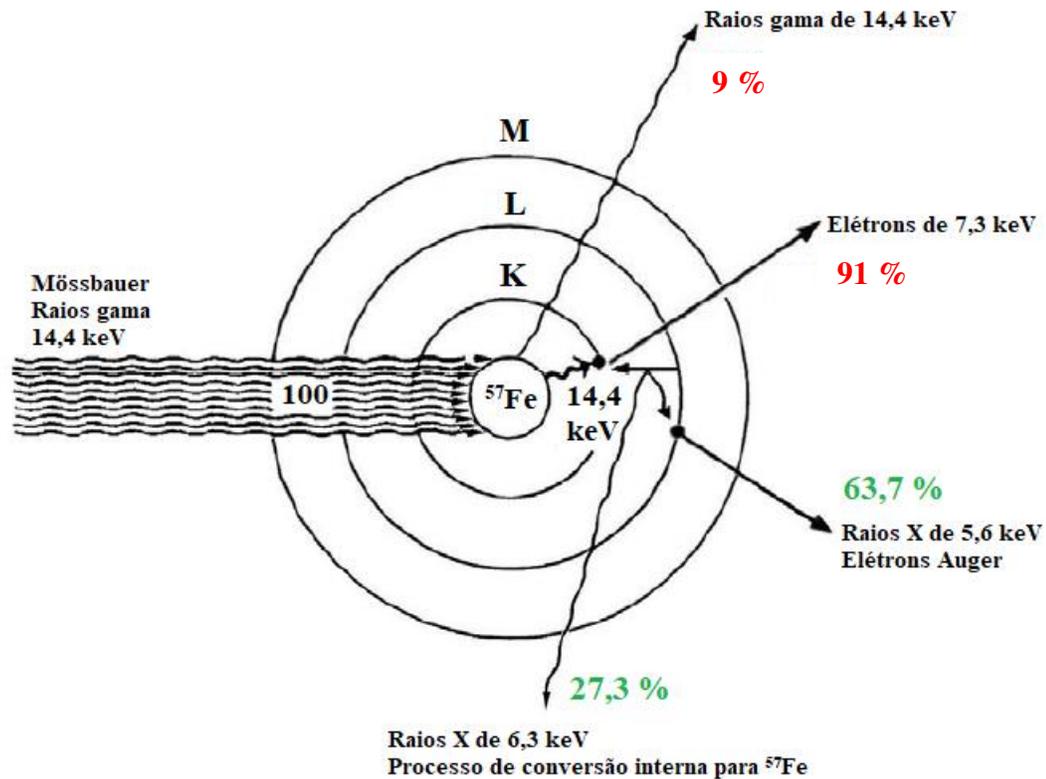


Figura 33 – Esquema de decaimento do ^{57}Fe . Adaptado de NOMURA et al., 1996.

2.10.4.4 Interações Hiperfinas

Inicialmente, as transições entre níveis de energia em núcleos “livres” foram tratadas como ΔE . No entanto, na prática, os núcleos são expostos a campos elétricos e magnéticos criados pelos próprios elétrons de Mössbauer e por outros elétrons dos átomos da vizinhança. Tais campos interagem com a distribuição de carga elétrica e com o momento dipolar magnético do núcleo de Mössbauer, o que perturba os estados de energia nuclear. As perturbações são chamadas de interações hiperfinas e podem: a) Deslocar os níveis de energia nuclear através da interação de monopolo elétrico; b) Desdobrar os estados degenerados, causando interação de quadrupolo elétrico e; c) causar interações de dipolo magnético (GÜTLICH et al., 2011).

O espectro de Mössbauer reflete a natureza e a força das interações hiperfinas. A interação de monopolo elétrico altera a posição das linhas de ressonância na escala de energia de velocidade Doppler e origina um deslocamento denominado de deslocamento isomérico (δ – *isomer shift*),

vide figura 34. As interações de quadrupolo elétrico e dipolo magnético induzem desdobramentos nas linhas de ressonância, de acordo com as transições do estado fundamental ao excitado conforme mostrado, respectivamente, nas figuras 35 e 36 para o quadrupolo elétrico e dipolo magnético (GÜTLICH et al., 2011; THOMAS et al., 2000).

Em resumo, as interações hiperfinas observadas em um espectro de Mössbauer são (GÜTLICH et al., 2011):

- **Interação de monopolo elétrico (δ):** é a relação entre prótons do núcleo e os elétrons (principalmente os elétrons do orbital s). Os valores do deslocamento isomérico fornecem informações sobre o estado de oxidação, número quântico de spin e propriedades de ligação, como covalência e eletronegatividade;
- **Interação de quadrupolo elétrico (Δ):** é a relação entre o momento do quadrupolo nuclear e um campo elétrico não homogêneo no núcleo. As informações obtidas a partir do desdobramento quadrupolar são o estado de oxidação, estados de número quântico de spin e a simetria do local (vizinhança);
- **Interação de dipolo magnético (B_{hf}):** É a interação entre o momento do dipolo magnético nuclear e um campo magnético no núcleo. O parâmetro observado no espectro de Mössbauer se mostra como um sexteto e é denominado de campo magnético hiperfino (B_{hf}). Tal parâmetro traz informações sobre as propriedades magnéticas da amostra.

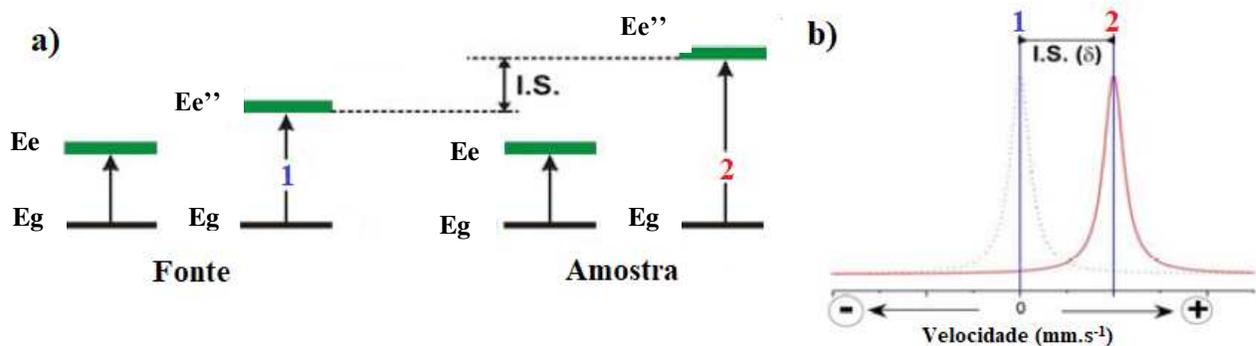


Figura 34 – Esquema de interação do monopolo elétrico. a) Deslocamento dos níveis de energia do núcleo; b) Singleto. Adaptado de GÜTLICH et al., 2011

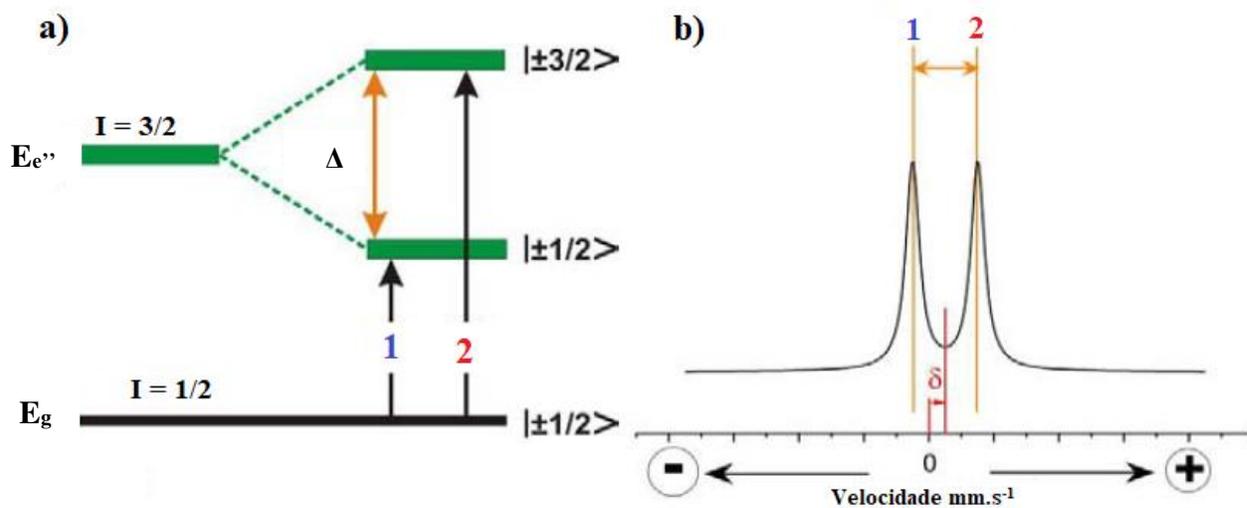


Figura 35 – Esquema de interação do desdobramento quadrupolar. a) Desdobramento nos níveis de energia; b) Dubleto. Adaptado de GÜTLICH et al., 2011.

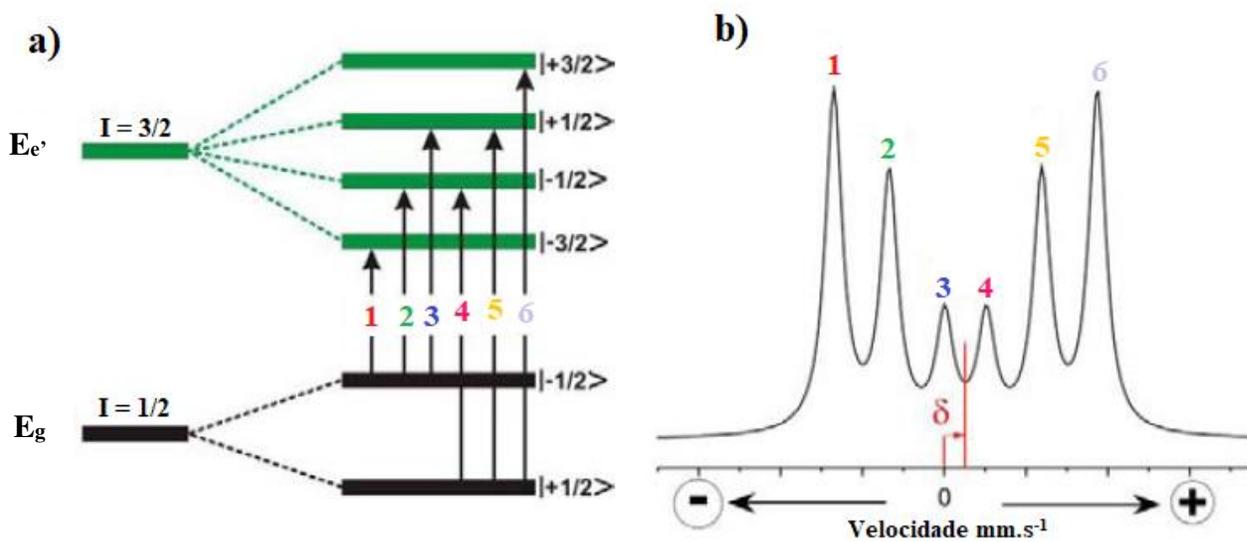


Figura 36 – Esquema de interação magnética. a) Desdobramento magnético; b) Sexteto. Adaptado de GÜTLICH et al., 2011.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O material utilizado neste trabalho é o aço *maraging* 300 fornecido pelo Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP – Aramar). O aço quando no estado Como Recebido (CR) foi caracterizado microestruturalmente, para que se pudesse saber em que estado o mesmo se encontrava, se forjado ou solubilizado. Posteriormente, passou pelo tratamento térmico de solubilização e caracterizado novamente. Depois, envelhecido simultaneamente com o crescimento da camada de óxidos protetora. A camada de óxidos foi caracterizada pelas técnicas de MO, MEV, DRX e EM. Durante cada tratamento térmico de envelhecimento, foram tratadas 3 amostras de tamanhos diferentes, e em uma delas, foi removida a camada para se caracterizar e consequentemente analisar o que ocorria com o substrato (o aço *maraging* 300). Com todos os resultados de caracterização da camada, realizou-se o estudo cinético. Na figura 37, tem-se um esquema da metodologia deste trabalho.

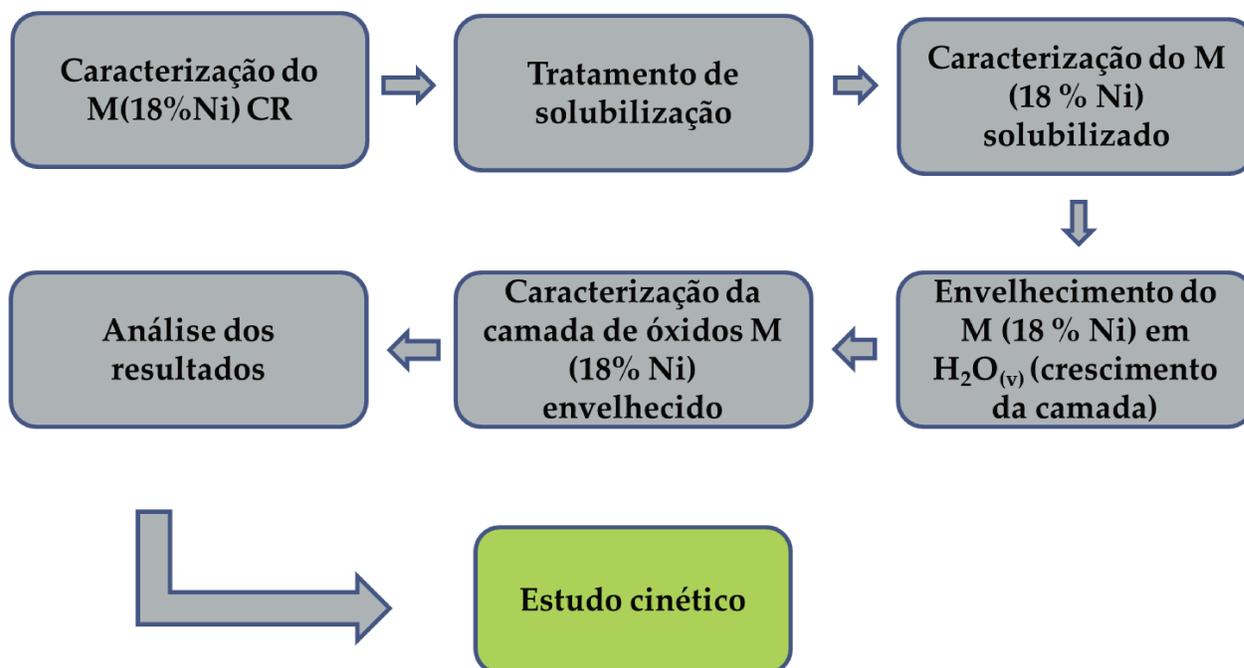


Figura 37 – Esquema em diagrama de blocos da metodologia.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Tratamentos térmicos

3.2.1.1 Tratamento térmico de solubilização

Foram recebidas do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP-Aramar) 4 amostras de aço *maraging*, sem especificações, conforme se pode observar na figura 38, com dimensões de 5,2 cm (altura) x 3,9 cm (comprimento) x 1,1 cm (espessura) e massa de aproximadamente 179 g. A mesma foi levada ao forno de marca Fornitec (forno elétrico com temperatura máxima de 1.200 °C) para ser solubilizada por 1 hora na temperatura de 950 °C. Para garantir a solubilização do material, conseqüentemente sua homogeneidade e refino de grão, foi realizada uma dupla solubilização, ambas nas mesmas condições.

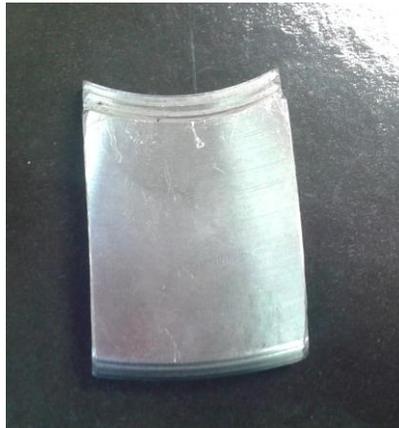


Figura 38 – Amostra de aço *maraging* como recebida.

3.2.1.2 Tratamento térmico de oxidação envelhecimento

Após a solubilização, a amostra de aço foi submetida ao tratamento térmico de envelhecimento em um reator tubular (forno tubular, marca EDG) de quartzo. A rampa de aquecimento do reator foi de 10 °C·min⁻¹. Os tratamentos foram todos feitos, mantendo-se a temperatura constante de 480 °C (± 5 °C). Um esquema do reator utilizado se encontra na figura 39.

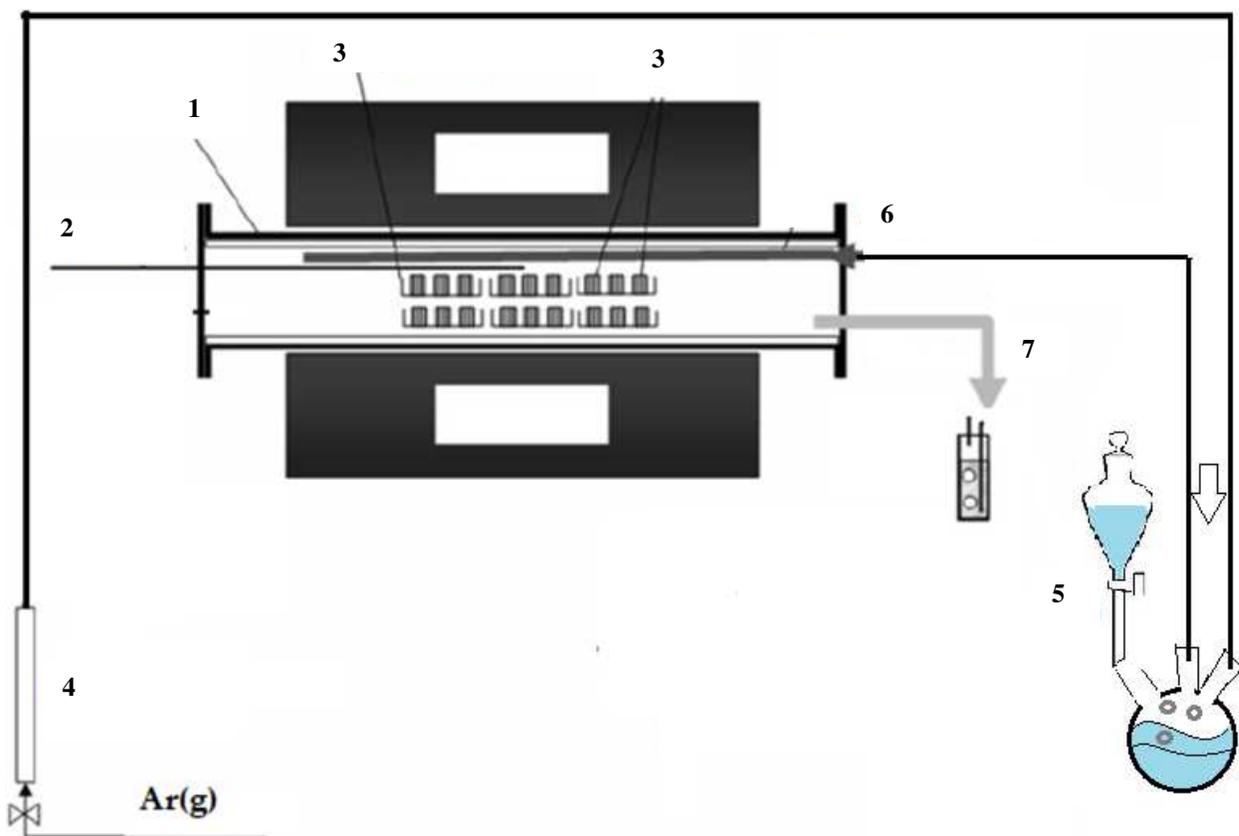


Figura 39 – Esquema do reator utilizado nos tratamentos térmicos de oxidação envelhecimento. (1) Tubo de quartzo; (2) Termopar; (3) Amostras em tratamento; (4) Rotâmetro / Entrada de Ar(g) ; (5) Alimentação de $\text{H}_2\text{O(l)}$; (6) Fluxação de $\text{Ar(g)} + \text{H}_2\text{O(v)}$; (7) Recolhimento de condensado.

Ressalta-se que as camadas foram crescidas simultaneamente ao tratamento térmico de envelhecimento. Optou-se por estudar 2 conjuntos de amostras com 2 sistemas diferentes. O primeiro sistema, denominado tratamento térmico de envelhecimento em batelada, consistiu em realizar uma purga (“lavagem”) do reator nos primeiros minutos de aquecimento com vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ com gás argônio, até que o mesmo atingisse a temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Na temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, iniciou-se a fluxação da mistura equimolar de $\text{H}_2\text{O(v)} + \text{Ar(g)}$ também com vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ até que o reator atingisse a temperatura de $480 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao atingir tal temperatura, as entradas e saídas do forno foram fechadas e o sistema ficou levemente pressurizado. A partir de então foram contados os tempos de análise: 1 h, 3h, 6 h, 9 h e 12 h.

Para o segundo sistema, o sistema de fluxo contínuo (FC), também foi feita purga com Ar(g) até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, ao atingir tal temperatura, iniciou-se a fluxação da mistura

$\text{H}_2\text{O}_{(v)} + \text{Ar}_{(g)}$ com vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Ao atingir a temperatura de $480 \text{ }^\circ\text{C}$, contaram-se os tempos de 1 h, 3 h, 6 h, 9 h e 12 h, mas a fluxação foi mantida até o fim do tratamento térmico.

O resfriamento das peças foi feito em atmosfera inerte de $\text{Ar}_{(g)}$, sem taxa de resfriamento controlada. A amostra era removida do reator ao se atingirem temperaturas inferiores à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ no interior do retor.

Diante de tais condições experimentais, montou-se o conjunto de 10 amostras com camada de óxidos, conforme a tabela 9. É importante destacar que o principal objetivo de realizar tratamentos térmicos de envelhecimento em batelada foi porque nessas condições as perturbações externas são diminuídas.

Tabela 9 – Conjunto de amostras com camadas crescidas durante o tratamento térmico de envelhecimento.

Amostra	Condições experimentais		
	Tempo	Sistema	Temperatura
Amostra 1	1 h	Batelada	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 2	1 h	FC	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 3	3 h	Batelada	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 4	3 h	FC	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 5	6 h	Batelada	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 6	6 h	FC	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 7	9 h	Batelada	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 8	9 h	FC	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 9	12 h	Batelada	$480 \text{ }^\circ\text{C}$
Amostra 10	12 h	FC	$480 \text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: PRÓPRIA, 2019.

3.2.2 Preparação das amostras

É importante ressaltar que a preparação das amostras do tratamento térmico de envelhecimento foi toda realizada antes do mesmo, visto que processos de corte, lixamento e polimento poderiam influenciar no processo de formação da camada de óxidos.

Em geral, para caracterização microestrutural do aço como recebido, foram necessárias duas peças em seções diferentes (uma transversal e uma longitudinal) com dimensões de 10 x 10 x 1,5 mm, lixadas até 1.000 mesh e polidas até 1 μm . Para analisar o aço também CR por difração (para se ter uma amostra padrão), precisou-se de uma peça de 20 x 40 x 1,5 mm lixada até 1.000 mesh e polida até 1 μm . Para determinar a composição química por FRX, precisou-se de uma peça lixada até 1.000 mesh com dimensões de 18 x 18 x 1,5 mm. O mesmo foi necessário para a amostra solubilizada.

Para as amostras envelhecidas, onde foram crescidas as camadas, foi necessário um total de trinta peças. Sendo dez com dimensões de 40 x 20 x 1,5 mm para DRX lixadas até 1.000 mesh e polidas até 1 μm , e 20 peças de 10 x 10 x 1,5 mm também lixadas e polidas nas mesmas condições. Foram necessárias 3 peças de cada tratamento, pois vinte das amostras não foram destruídas, mas dez sim, pois nas pequenas foram realizadas, em ordem, as seguintes análises: topografia por MEV (ou ainda morfologia superficial), com aumentos de 30.000 vezes e posteriormente as amostras foram mandadas para realização de EM (que por demandarem muito tempo de análise, de 7 a 15 dias, oxidavam-se e não podiam mais ser utilizadas, pois sua composição mudara), no laboratório de Mössbauer da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As outras dez peças de 10 x 10 x 1,5 mm tiveram uma pequena parte, cerca de 1 mm cortado para observar a seção transversal por MO e MEV, e depois, seguiram as demais análises, destrutivas: microestrutural (ataque químico e ataque eletroquímico) e microdureza Vickers, nesta ordem. Ressalta-se que após cada análise destrutiva (da camada), a amostra era novamente lixada e polida até 1 μm .

Nota-se que como o principal objetivo deste trabalho é o estudo cinético proveniente de reações de superfície, a preparação metalográfica deve ser minuciosa, pois quaisquer descuidos que possam ocasionar mesmo que leves riscos nas peças, principalmente nas peças envelhecidas, podem comprometer a qualidade das análises, em especial as análises de microscopia.

3.2.2.1 Microestrutura e microdureza Vickers

Para efetuar as análises de microestrutura, contorno de grão (ambas com auxílio do microscópio ótico) e microdureza Vickers, fez-se necessário o corte inicial da peça de aço *maraging*. Para este corte inicial, foi utilizada a máquina Struers Labotom 5, uma cortadeira manual com disco de carbetto de silício.

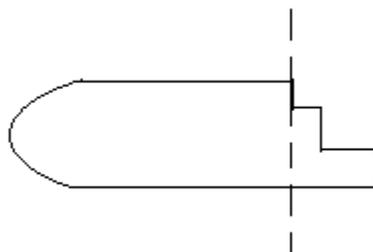


Figura 40 – Corte 1 realizado na peça de aço.

Do corte 1 foi realizado um segundo corte, conforme figura 41. Para este corte foi utilizada a cortadeira Buehler Isomet 4000, automática, com disco de carbeto de silício, com parâmetros de corte de $2,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

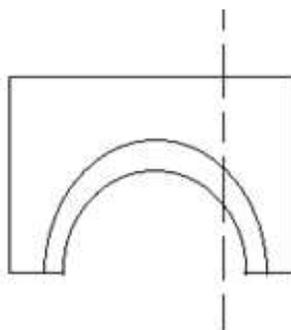


Figura 41 – Corte 2 na amostra de aço.

As amostras obtidas no segundo corte, que tinham suas faces superiores semelhantes à demonstrada na figura 42 e dimensões de $10 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}$ foram então embutidas, com baquelite, em uma embutidora Buehler Simplimet (*mounting system*), com parâmetros de tempo e temperatura de aquecimento de 3 minutos e $180 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, tempo de resfriamento de 2,5 minutos e pressão de 295 bar.

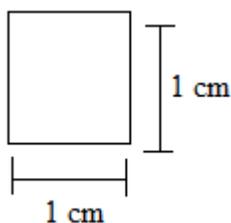


Figura 42 – Dimensões da amostra para MO, MEV e microdureza Vickers.

As amostras embutidas foram lixadas em uma lixadeira Buehler Ecomet 250 (*Grinder Polisher*) com rotação de 250 rpm e com as lixas de granulometrias 240, 320, 600, 800 e 1.000 mesh. Posteriormente foram polidas em uma máquina automática Buehler Ecomet 250 (*Grinder Polisher*) com solução de pasta diamantada de 15 μm e parâmetros de força de 20 N, rotação 300 rpm e tempo de 2 minutos; 6 μm e parâmetros de força de 15 N, rotação 250 rpm e tempo de 2 minutos; 3 μm e parâmetros de força de 10 N, rotação de 200 rpm e tempo de 1,5 minuto; e 1 μm com parâmetros de força de 10 N, rotação de 150 rpm e tempo de 1 minuto.

Nota-se que tais parâmetros são controlados para que a amostra não apresente riscos, pois, por exemplo, muita força ocasiona riscos à amostra, causados pelo próprio pano e a solução diamantada.

3.2.2.2 Fluorescência de Raios X

Do primeiro corte, conforme figura 38, a peça ficou conforme figura 43, de onde se cortou um quadrado de 18 x 18 mm e espessura de 1 mm, com a cortadeira Buehler Isomet 4000, automática, com disco de carbetto de silício, com parâmetros de corte de $2,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

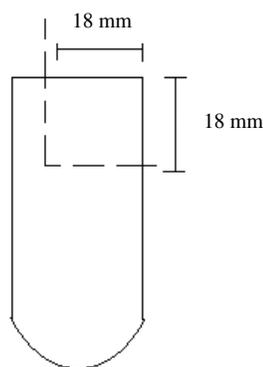


Figura 43 – Corte da amostra para fluorescência de raios X.

A amostra para fluorescência, com o único objetivo de avaliar a composição química, foi então lixada de modo similar ao item anterior, entretanto não foi polida. Após este processo, a mesma foi limpa em banho ultrassônico, no ultrassom de marca Branson (2800) com água mili-Q (ultra-pura), por duas vezes de 10 minutos cada lavagem.

3.2.2.3 Difração de Raios X

Na peça restante do corte da figura 43, foram realizados cortes semelhantes, mas com dimensões de 20 x 40 x 1,5 mm, e posteriormente, cortes longitudinais. As amostras então foram lixadas e polidas até 1 μm .

3.2.3 Técnicas de Análise e Caracterização

3.2.3.1 Microestrutura

As amostras para análises de microestrutura, após sua preparação, foram atacadas quimicamente com reagente de Marble, ou seja, 10 g de sulfato de cobre (CuSO_4) em 50,0 mL ácido clorídrico (HCl) e 50,0 mL de água Mili-Q. A amostra foi mergulhada de 4 a 10 s na solução, conforme melhor ataque observado no microscópio ótico (FAROOQ, et al., 1987).

Após o ataque químico as amostras foram observadas em microscópio ótico (MO) da marca Carl Zeiss e modelo Axio Imagem M2m, com aumento de 100 vezes. O objetivo desta análise foi observar a estrutura martensítica nas condições CR, solubilizada e envelhecida (removidas as camadas).

3.2.3.2 Contorno de grão

Para revelar os contornos de grão, bem como posteriormente calcular o diâmetro médio de grão, fez-se necessário o ataque químico com solução de ácido crômico (H_2CrO_4) 10% durante 10 a 20 minutos (efetividade de ataque observada no microscópio ótico), aplicando-se 1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 6 V. Após o ataque eletroquímico, as amostras foram observadas em microscópio ótico com aumentos de 100 vezes. O ataque foi realizado nas amostras CR, solubilizada e envelhecidas (sem camada).

3.2.3.3 Revelação de espessura da camada por MO e MEV

Para revelar a camada, fez-se necessário embutir com resina epóxi a seção transversal cortada da peça de 10 x 10 x 1,5 mm, cortar cerca de 1 mm. e lixar levemente e polir até 1 μm , manualmente e com muito cuidado para não arrancar a camada. Após a amostra preparada, a mesma foi mergulhada de 10 s a 2 minutos em solução composta por 10,0 g de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 15,0 g de bissulfito de sódio (NaHSO_3) e 50,0 mL de água Mili-Q (ultra-pura). O

tempo de ataque dependia das amostras (do tempo de envelhecimento). A amostra estava pronta para análise quando apresentava coloração azulada/acinzentada, mas ainda espelhada. Se a mesma ficasse cinza, era um indicativo de peça “queimada”, então a peça era novamente polida e o processo de ataque químico refeito.

3.2.3.3 Microdureza Vickers

As análises de microdureza foram realizadas com auxílio do microdurômetro Future-tech com endentador piramidal de diamante e carga de trabalho de 294 N. Todas as amostras tiveram esta análise realizada em 5 pontos diferentes da mesma, descartando-se os dois primeiros pontos e utilizando os demais como ensaios em triplicata. Foram utilizadas as mesmas peças das análises de estrutura martensítica e contorno de grão, lixando-se e polindo-se até 1 μm após cada análise.

3.2.3.4 Difração de raios X

Com o objetivo de identificar e quantificar as fases cristalinas, bem como analisar parâmetros de rede, entre outros, foi realizada a análise de difração de raios X. Utilizaram-se duas geometrias de DRX. A primeira, com o objetivo de identificar as fases, estimar parâmetros de rede, densidade e tamanho de cristalito foi a geometria convencional de Bragg-Brentano (XPD). A segunda, com objetivo de quantificar as fases em proporção e estimar a ordem de formação das fases, foi a geometria de incidência rasante (GIXRD).

Utilizou-se um difratômetro Philips PANalytical X'Pert MRD System overview. Para geometria de incidência rasante, utilizou-se geometria de feixe paralelo, com feixe incidente divergente e feixe difratado com colimador de placa paralela, e fenda soller de $1/2^\circ$. O uso do tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,15419 nm) foi feito para ambas as geometrias, garantindo-se seu uso com o auxílio do monocromador pirolítico de grafite. As medidas foram feitas com passos de $0,02^\circ$ para varreduras de 10 a 90° (2θ) para as medidas em geometria de Bragg e de 15 a 67° (2θ) para incidência rasante.

3.2.3.5 Fluorescência de raios X

A análise de fluorescência de raios X foi feita em triplicata. O equipamento de fluorescência utilizado foi um Bruker, modelo S8 Tiger, e o método utilizado foi o *best detection vacuum for 18*

mm, método de detecção a vácuo com porta-amostra de 18 mm. O resultado foi expresso como a média das três medidas.

3.2.3.6 Espectroscopia Mössbauer

O equipamento de espectroscopia Mössbauer utilizado é composto de:

- Transdutor de velocidade - modelo MA 351 - marca Halder Elektronk GmbH
- Controlador de Transdutor - modelo MR 351 - marca Halder Elektronk GmbH
- Detector de estado sólido - marca LND
- Detector pré - amplificador – modelo 2101/N - marca CANBERRA
- Amplificador - modelo 2024 - marca Canberra
- Analisador multicanal - modelo MCS 32 - marca EG&E ORTEC
- Analisador monocanal - modelo 550A - marca EG&G ORTEC
- Controlador de temperatura (Lake Shore) modelo 331
- Fonte de alta tensão- modelo 556 – marca - Ortec
- Computador

As análises foram realizadas a temperatura ambiente, com fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, de atividade aproximada de 25 mCi. Os espectros foram ajustados através do programa comercial NORMOS, utilizando-se subespectros discretos. As variáveis de ajuste foram o deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar (Δ), o campo magnético hiperfino (B_{hf}), a largura de linha à meia altura (Γ) e a área relativa da componente discreta. A razão entre as intensidades das linhas subespectrais 2 e 3 (ou 5 e 4) foram deixadas livres nos ajustes. O equipamento foi calibrado com ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$). Na figura 44, tem-se um esquema do equipamento utilizado (NUNES, 2015).

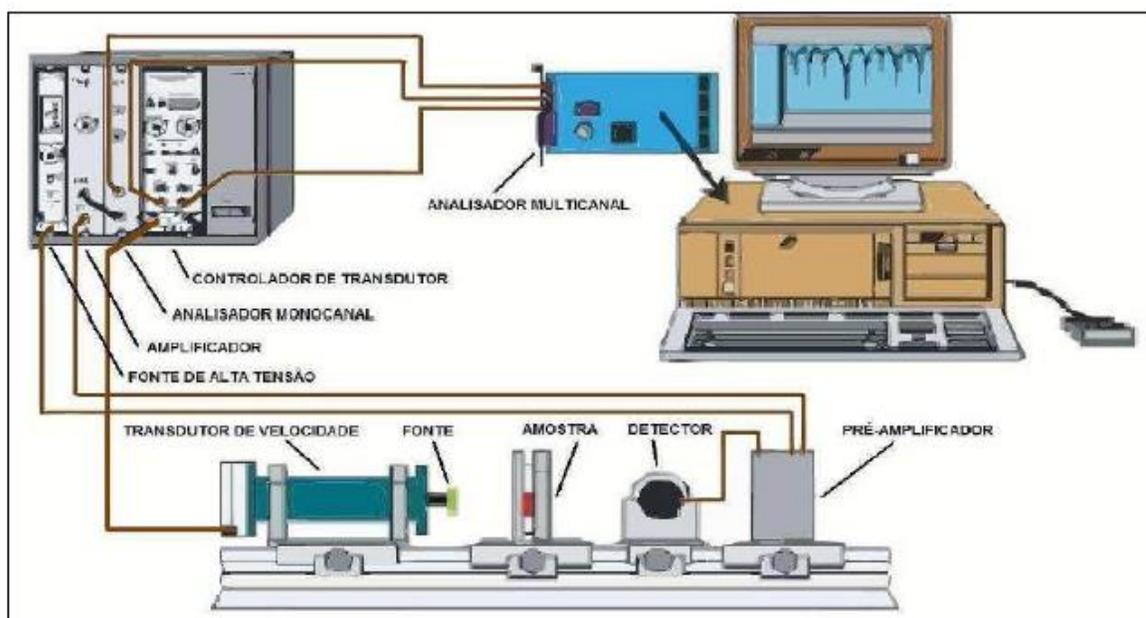


Figura 44 – Esquema do espectrômetro de Mössbauer (NUNES, 2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor apresentação e discussão dos resultados experimentais, fez-se uma separação destes em três partes. A parte I descreve e discute acerca do material utilizado como base para crescimento da camada de óxidos, o substrato, o aço *maraging*. A parte II apresenta os resultados de caracterização da camada de óxidos, bem como de alguns métodos matemáticos facilitadores para obtenção de valores de espessura. E por fim, a parte III trata do estudo cinético de crescimento da camada de óxidos.

4.1 PARTE I – O AÇO *MARAGING*

A composição do aço foi medida com o auxílio da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). O resultado da composição se encontra na tabela 10, na segunda coluna. Na terceira coluna, foi colocada a composição nominal por elemento do aço *maraging* de classe 300. Segundo a literatura (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991), para observação de que é nesta classe que o aço deste trabalho se encaixa.

Tabela 10 – Resultados da composição em porcentagem mássica do aço *maraging* deste trabalho.

Elemento químico	Composição (experimental)	Composição (nominal) – M300
Fe	Balanceado	Balanceado
Ni	18,21 %	18,0 – 19,0 ($\pm 0,15$) %
Co	8,71 %	8,5 – 9,5 ($\pm 0,10$) %
Mo	4,80 %	4,6 – 5,2 ($\pm 0,10$) %
Ti	0,81 %	0,5 – 0,8 ($\pm 0,05$) %
Si	0,12 %	0,10 ($\pm 0,02$) %
Al	0,09 %	0,05 – 0,15 ($\pm 0,03$) %
Mn	0,02 %	Máximo de 0,10 ($\pm 0,03$) %

Fonte: (PRÓPRIA, 2019; SCHMIDT; ROHRBACH, 1991)

Dada a composição do aço, fez-se necessário também saber qual era o estado do mesmo, ou seja, se já havia passado por algum tratamento térmico, pois, para que se pudessem realizar os

tratamentos térmicos de envelhecimento, o material precisava estar o mais homogêneo possível, afim de diminuir a microsegregação no material e maiores crescimentos de precipitados intermetálicos durante o processo, pois os mesmos, de alguma forma, poderiam prejudicar o crescimento da camada, bem como suas propriedades de proteção. Portanto, duas análises de microestrutura por microscopia ótica foram realizadas: observação do diâmetro médio do grão, com o auxílio do ataque eletroquímico na presença de ácido crômico; e da estrutura martensítica, com auxílio do ataque químico por solução Marble.

Um material que já tenha passado pelo tratamento térmico de solubilização deve, necessariamente, estar com uma distribuição uniforme dos seus grãos ao longo de toda a peça (PADIAL, 2002). Desta forma, seja no sentido transversal ou longitudinal de uma peça, as imagens de microscopia devem demonstrar uniformidade. Por este motivo, realizaram-se cortes na seção longitudinal e transversal da peça, e se fez o ataque eletroquímico. Os resultados estão dispostos na figura 45.

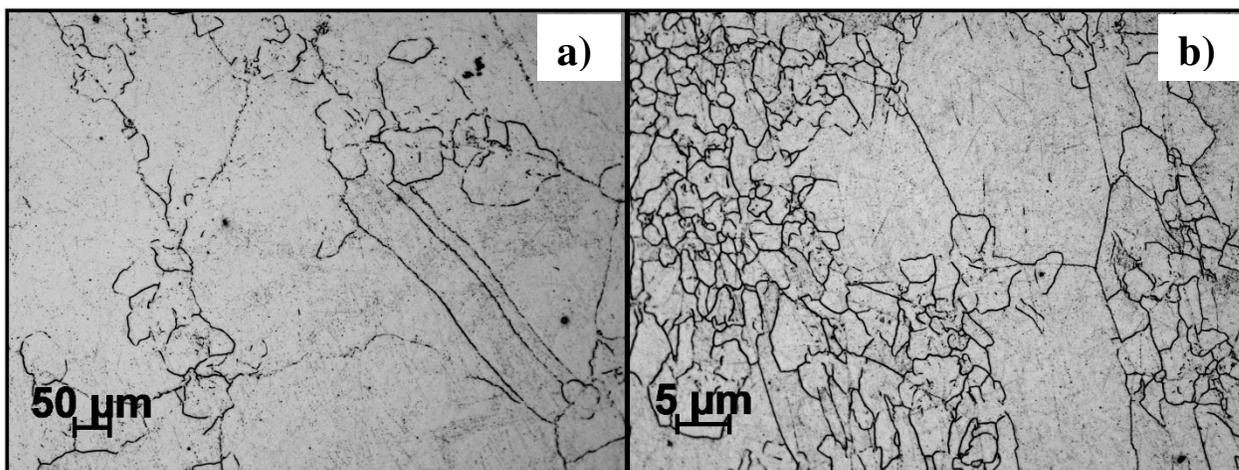


Figura 45 – Resultados do ataque eletroquímico para revelação de contorno de grão na amostra como recebida, ambas as fotos com aumento de 100 vezes. a) Amostra na seção longitudinal; b) Amostra na seção transversal.

Como se pode observar na figura 45, não há uma distribuição uniforme de grãos nas duas seções, portanto, a amostra não passara por um tratamento térmico de solubilização, ou se passara, não foi o suficiente para tornar a distribuição de grãos mais homogênea. Dessa forma, realizou-se

uma dupla solubilização para garantir melhor homogeneidade no material, além de refinar o grão, antes dos tratamentos térmicos de envelhecimento.

É importante ressaltar que o principal objetivo de se avaliar a microestrutura do aço nas suas condições como recebida, solubilizada e envelhecida está relacionado ao fato de que muitas propriedades de um material concernem à microestrutura que este possui. A influência do diâmetro médio do grão, por exemplo, afeta diretamente o limite de escoamento dos sólidos policristalinos (PADILHA, 2000).

A distribuição das ripas de martensita, no aço, foi observada, tanto na seção transversal, como longitudinal. A figura 46 demonstra os resultados.

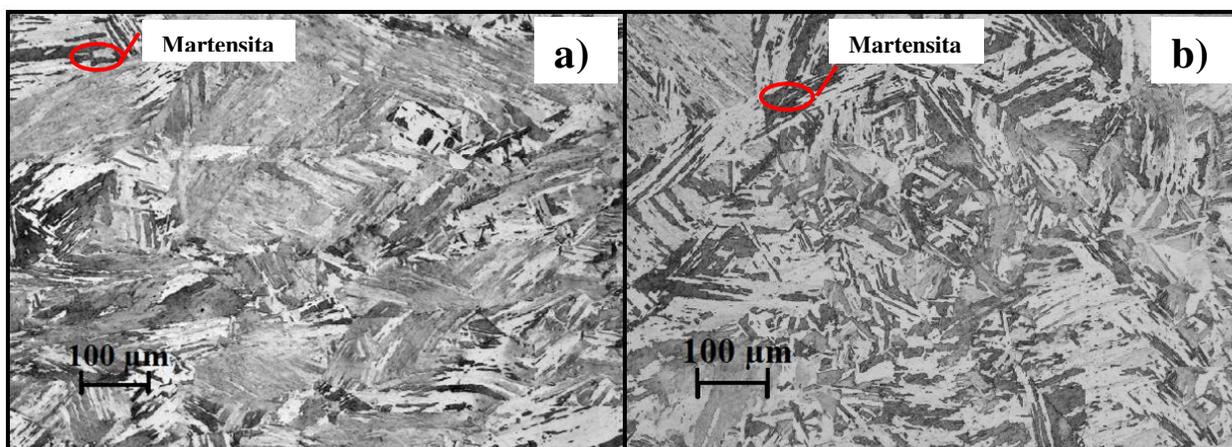


Figura 46 – Resultados do ataque químico para revelação da estrutura martensítica na amostra como recebida, ambas as fotos com aumento de 100 vezes. a) Amostra na seção longitudinal; b) Amostra na seção transversal.

Na figura 46, observa-se tanto na seção transversal como na longitudinal uma distribuição em ripas da martensita, o que já era esperado, pois o aço *maraging* possui, em geral, estrutura martensítica em ripas (MEI, COSTA E SILVA, 1988). Assim como ocorre para os grãos, conforme observado na figura 45, a distribuição das ripas de martensita não é uniforme nas duas seções, ou seja, não possui o mesmo padrão nas duas seções, o que pode indicar a presença de áreas microsegregadas (PADIAL, 2002). Para avaliar a estrutura cristalográfica do aço M300, realizou-se uma análise de difração de raios X para pó (XPD) e obteve-se perante seu refinamento Rietveld uma estrutura 100,0 % martensítica (ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* – 103560, do grupo espacial $Im\bar{3}m$), conforme figura 47. No entanto, de tal forma, não é possível afirmar se de fato não há austenita retida em sua microestrutura, visto que, tão somente sua quantidade pode ser

insignificante para ser observada por DRX, ou seja, o equipamento pode não possuir resolução suficiente para tal constituinte. Além disto, a austenita é indicada na literatura (VISWANATHAN et al.,1996) como sendo uma fase empobrecida de ferro, que pode possuir composição muito semelhante à do próprio aço, o que de fato confirma que em uma amostra sem tratamento de solubilização no aço M300 haja microsegregação no material, encontrando-se regiões de maior concentração dos elementos de liga, com empobrecimento de ferro, e regiões de maiores concentrações de ferro.

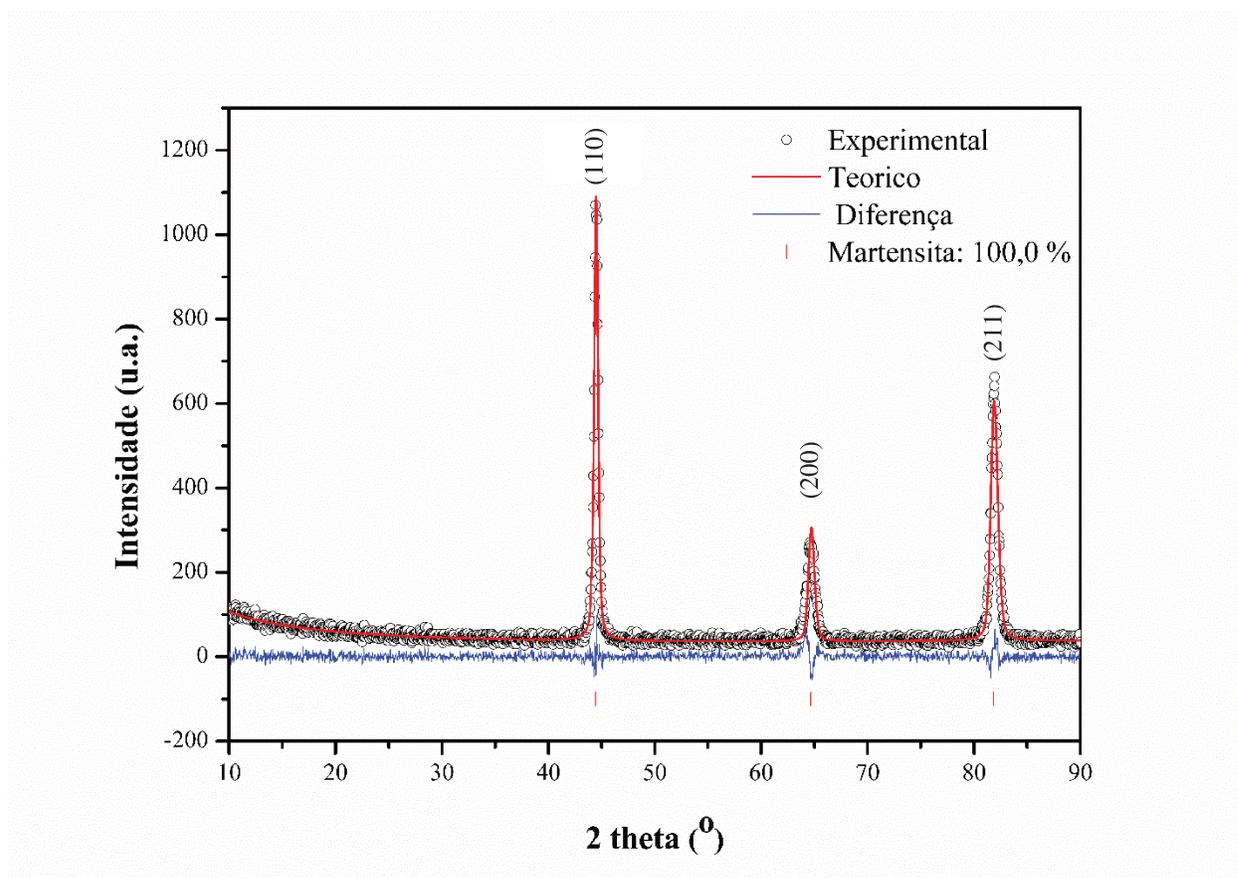


Figura 47 – Difratoograma do aço M300, utilizando-se a técnica XPD. (PRÓPRIA, 2019).

Com relação ao difratograma observado na figura 47 do material como recebido, é importante destacarmos que a ficha cristalográfica utilizada para identificação da martensita, indica uma estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) e que claramente com o refinamento Rietveld é possível se avaliar distorção ou não nos parâmetros de rede do material. Algumas literaturas (NUNES et al., 2015; NUNES et al., 2017) indicam que há uma leve distorção no parâmetro “c” da célula unitária da estrutura martensítica do aço *maraging* 350 e ALVES et al. (2018) indicam

também tal distorção para o aço M400. No presente trabalho, houve refinamento dos parâmetros de rede da célula unitária, no entanto, não houve acréscimo de outro parâmetro e o “deixou livre” para refinar e verificar se havia distorção de tal parâmetro, isto porque, nos trabalhos já descritos pela literatura, a distorção é mais evidenciada para amostras de aço *maraging* envelhecidas em temperaturas superiores a 480 °C, no caso, realizaram-se os estudos também nas temperaturas de 580 °C e 650 °C, o que não ocorreu durante a execução deste trabalho, cujos envelhecimentos foram observados na temperatura fixa de 480 °C. Isto não quer dizer que não haja distorção do parâmetro “c” para o M300 em estudo, mas que mais medidas com maiores contagens e tempos de análises deveriam ser realizadas para que esta informação fosse aqui relatada, portanto, optou-se por trabalhar com o que convencionalmente já vem sendo adotado, a martensita do aço *maraging* com estrutura CCC (MEI, COSTA E SILVA, 1988). Os resultados principais obtidos do refinamento Rietveld de XPD para o M300 como recebido estão dispostos na tabela 11. O reconhecimento da fase martensítica foi feito com o auxílio do *software* X’Pert HighScore (Philips) e o refinamento Rietveld com auxílio do *software* Topas 5.0 (Bruker).

Tabela 11 – Resultados do refinamento Rietveld para o aço M300.

Parâmetro	Valor
Parâmetro de rede	2,870 Å
Tamanho de cristalito	26,4 (± 1,2) nm
Densidade	8,215 g·cm ⁻³
% Rietveld	100,0 %
Rwp	13,99
Rexp	7,49
GOF	1,87

Fonte: PRÓPRIA, 2019.

Após a dupla solubilização do aço, realizaram-se as mesmas análises de microestrutura para verificar se houve melhora na homogeneidade do material. Na figura 48, observam-se as imagens dos contornos de grãos por MO do aço solubilizado nas seções transversal e longitudinal. Analisando-se a figura, observa-se melhora na homogeneidade e distribuição dos grãos no material.

É importante ressaltar que os pontos, tais como o destacado na figura 48.b), são apenas decorrentes da preparação metalográfica do material, que embora cuidadosa, não impede a

acentuação dos riscos após um ataque químico, que podem ser identificados como “leves riscos” decorrentes da pasta diamantada ou até mesmo contaminação de solução de pasta diamantada nos panos de polimento (diâmetros diferentes entre pano e solução). A melhora na distribuição das ripas de martensita também foi observada após o tratamento térmico de dupla solubilização, conforme se observa na figura 49.

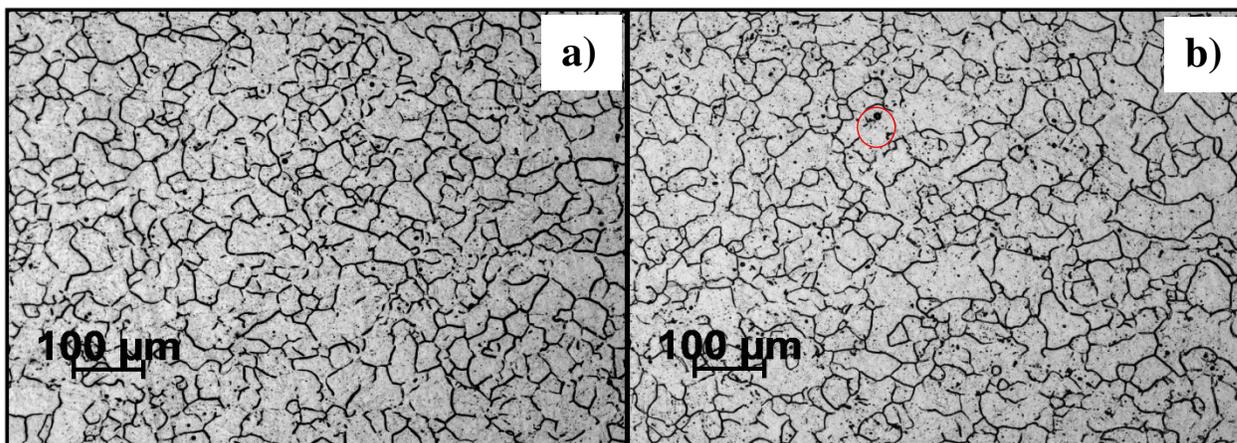


Figura 48 – Resultados do ataque eletroquímico na amostra após a dupla solubilização, ambas com aumento de 100 vezes; a) Amostra na seção longitudinal; b) Amostra na seção transversal. (PRÓPRIA, 2019).

As amostras então envelhecidas e sem camada foram atacadas eletroquimicamente em meio de ácido crômico para observação do comportamento do diâmetro médio do grão após os tempos de 1 h, 3 h, 6 h, 9 h e 12 h de tratamento térmico. Os resultados foram comparados com o diâmetro médio do grão da amostra solubilizada.

O diâmetro médio do grão foi calculado pelo método dos interceptos, conforme a ASTM E112-13 (*Standard Test for Determining Average Grain Size – Teste Padrão para Determinar o Tamanho Médio de Grãos*). Os resultados são expressos em função da média da triplicata, ou seja, foram retiradas 3 fotos por MO, de diferentes regiões, de cada amostra eletroquimicamente reagida, calculados os valores de diâmetro médio do grão e calculada a média.

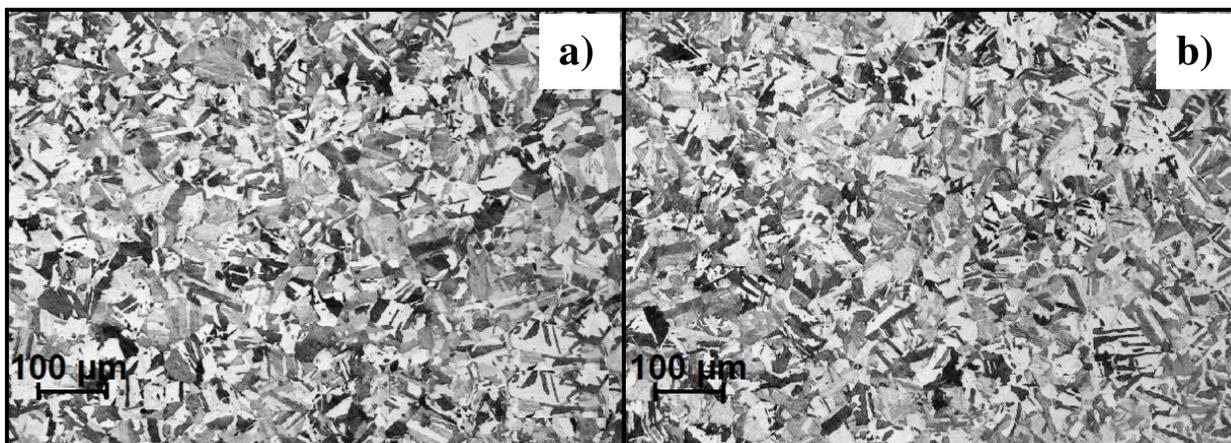


Figura 49 – Resultados do ataque químico na amostra após a dupla solubilização, ambas com aumento de 100 vezes. A) Amostra na seção longitudinal; b) Amostra na seção transversal. (PRÓPRIA, 2019).

Utilizaram-se as seguintes fórmulas:

$$\bar{L} = \frac{1}{N_L} \quad (\text{Equação 24})$$

$$G = (6,643856 \cdot \log N_L) - 3,288 \quad (\text{Equação 25})$$

$$N_L = \frac{N}{L_t/M} \quad (\text{Equação 26})$$

Em que:

N_L = Número de interceptos/unidade de comprimento.

L_t = Tamanho da linha teste;

M = Magnificação usada, neste trabalho sempre se usou 100 vezes;

G = Tamanho do grão ASTM.

De acordo com o método dos interceptos, são traçadas retas e contados os contornos dos grãos que interceptam esta reta. Neste trabalho, os contornos foram contados sendo uma unidade para pontos de um contorno (azul), 1,5 para pontos de 2 ou mais contornos (laranja) e 0,5 para pontos que tenham um contorno e é onde termina o intercepto (vermelho).

Na figura 50, tem-se uma foto por MO da amostra de M300 solubilizada, atacada eletroquimicamente e com os interceptos traçados para determinação do diâmetro médio do grão. Ressalta-se que os valores obtidos para G possuem uma correlação para diâmetro médio do grão, conforme tabela 4 da norma ASTM E112-13, que está disposta nos anexos deste trabalho.

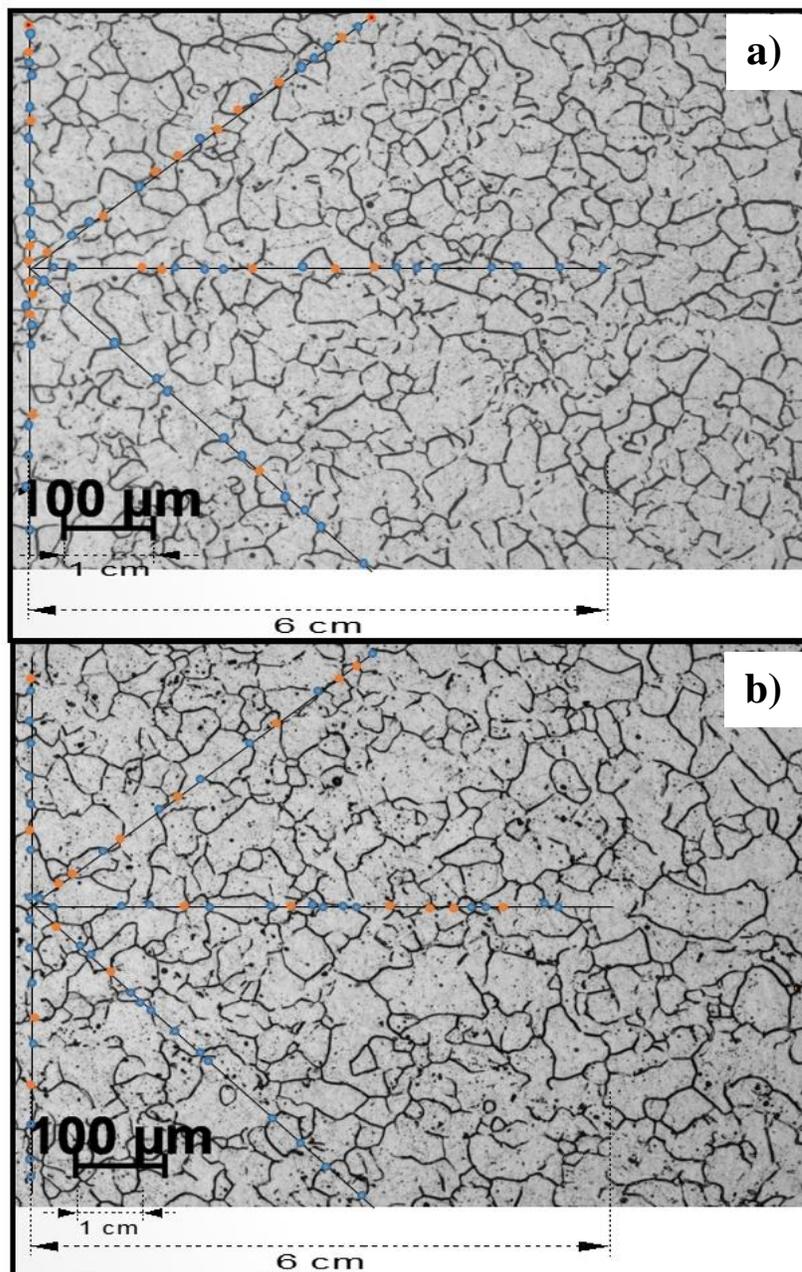


Figura 50 – Exemplos de resultados dos contornos de grãos medidos pelo método dos interceptos para a amostra solubilizada, ambos com aumento de 100 vezes. a) Amostra longitudinal; b) Amostra transversal. (PRÓPRIA, 2019).

Na amostra a) da figura 50, obteve-se G de 8,05 u.a. e $(\bar{d}) \sim 22,14 \mu\text{m}$ e na amostra b) da figura 50, obteve-se G de 7,24 u.a. e $(\bar{d}) \sim 29,35 \mu\text{m}$.

Para fins de comparação do comportamento da distribuição dos grãos no M300 após envelhecimento nos tempos anteriormente citados, serão comparadas as imagens no mesmo tempo das amostras em fluxo e em batelada, respeitando-se a numeração citada na metodologia. Lembrando-se que as amostras ímpares são sempre de batelada e as pares, de fluxo contínuo.

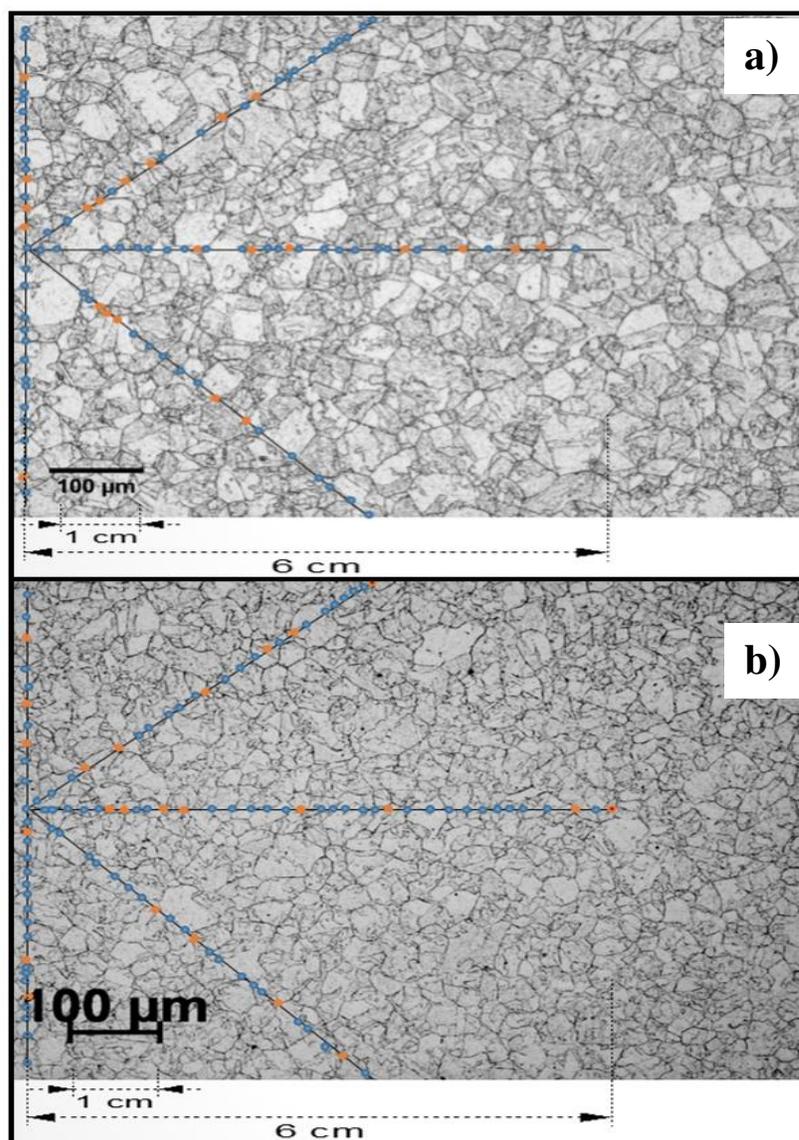


Figura 51 – Observação dos contornos de grãos pelo método dos interceptos, ambas com aumento de 100 vezes para as amostras envelhecidas por 1 hora. a) Amostra 1; b) Amostra 2 (PRÓPRIA, 2019).

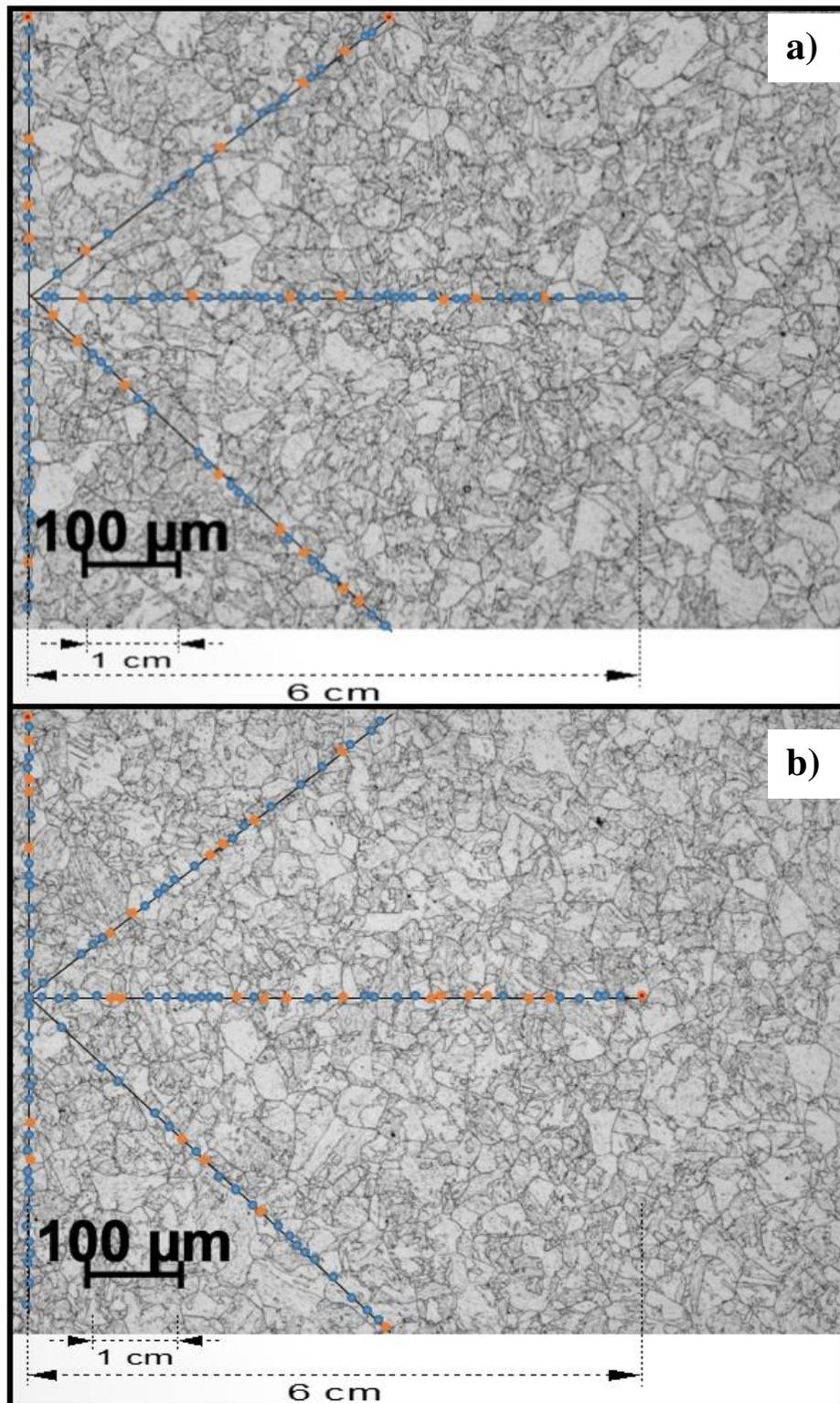


Figura 52 – Observação dos contornos de grãos pelo método dos interceptos, ambas com aumento de 100 vezes para as amostras envelhecidas por 3 horas. a) Amostra 3; b) Amostra 4. (PRÓPRIA, 2019).

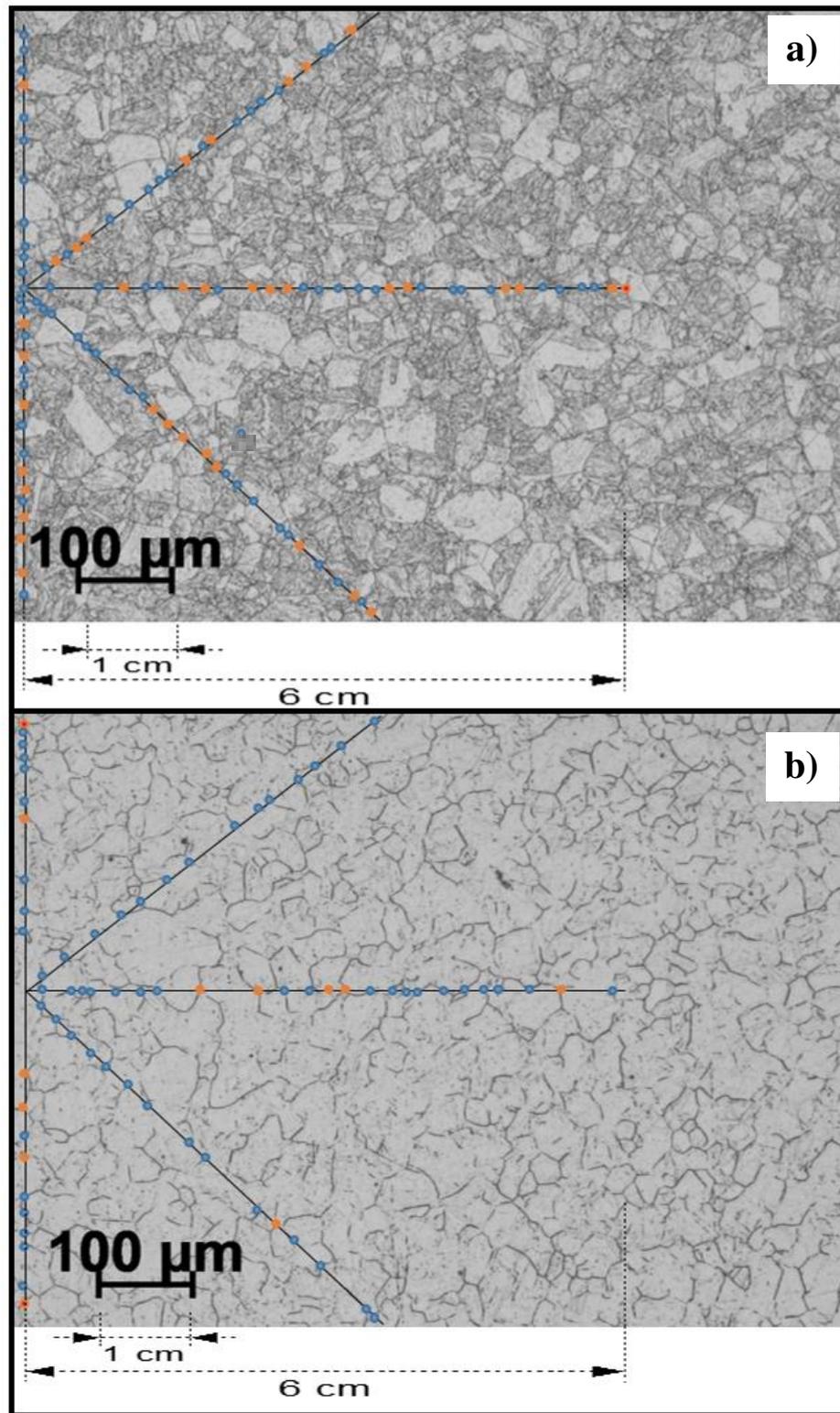


Figura 53 – Observação dos contornos de grãos pelo método dos interceptos, ambas com aumento de 100 vezes para as amostras envelhecidas por 6 horas. a) Amostra 5; b) Amostra 6. (PRÓPRIA, 2019).

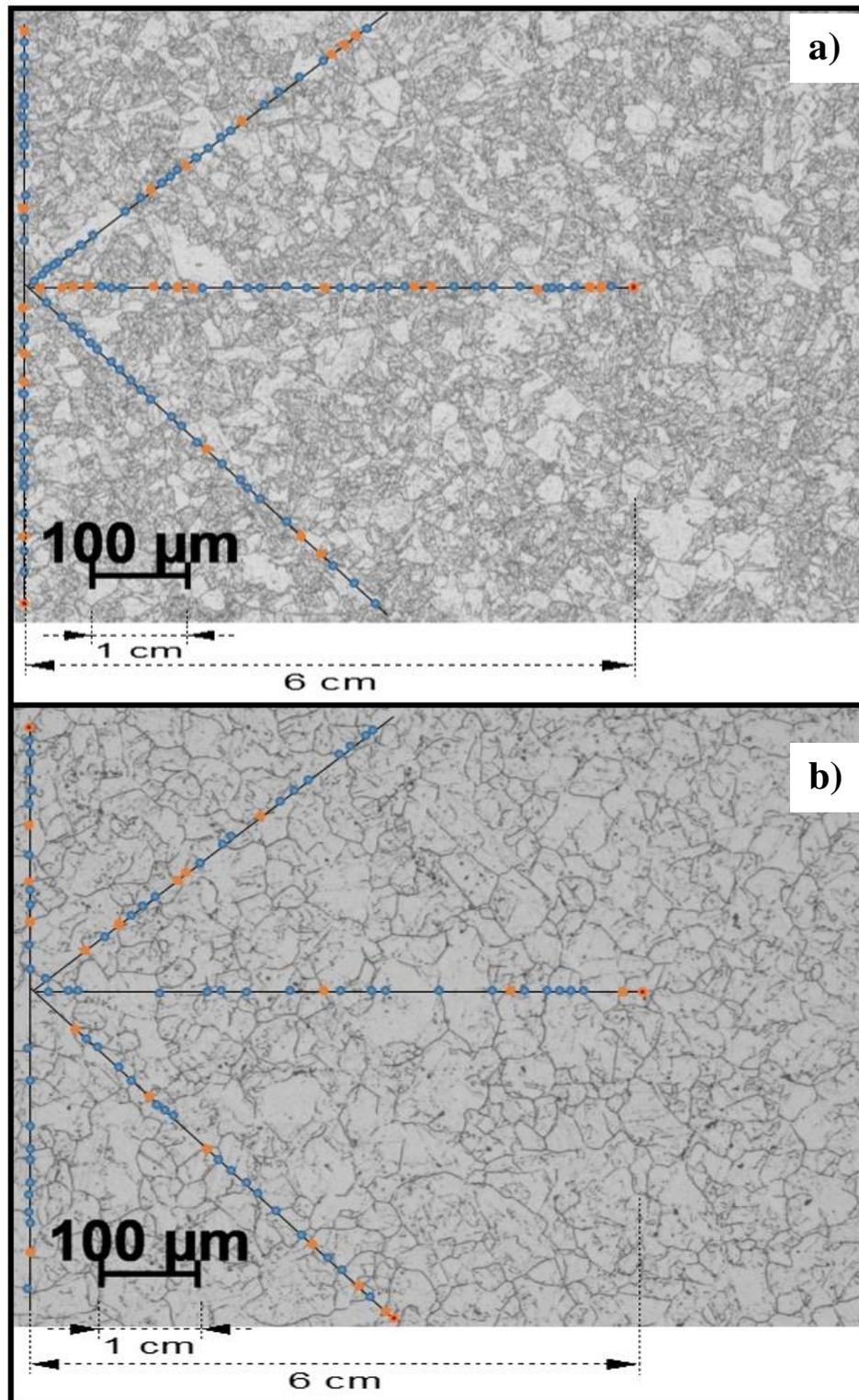


Figura 54 – Observação dos contornos de grãos pelo método dos interceptos, ambas com aumento de 100 vezes para as amostras envelhecidas por 9 horas. a) Amostra 7; b) Amostra 8. (PRÓPRIA, 2019)

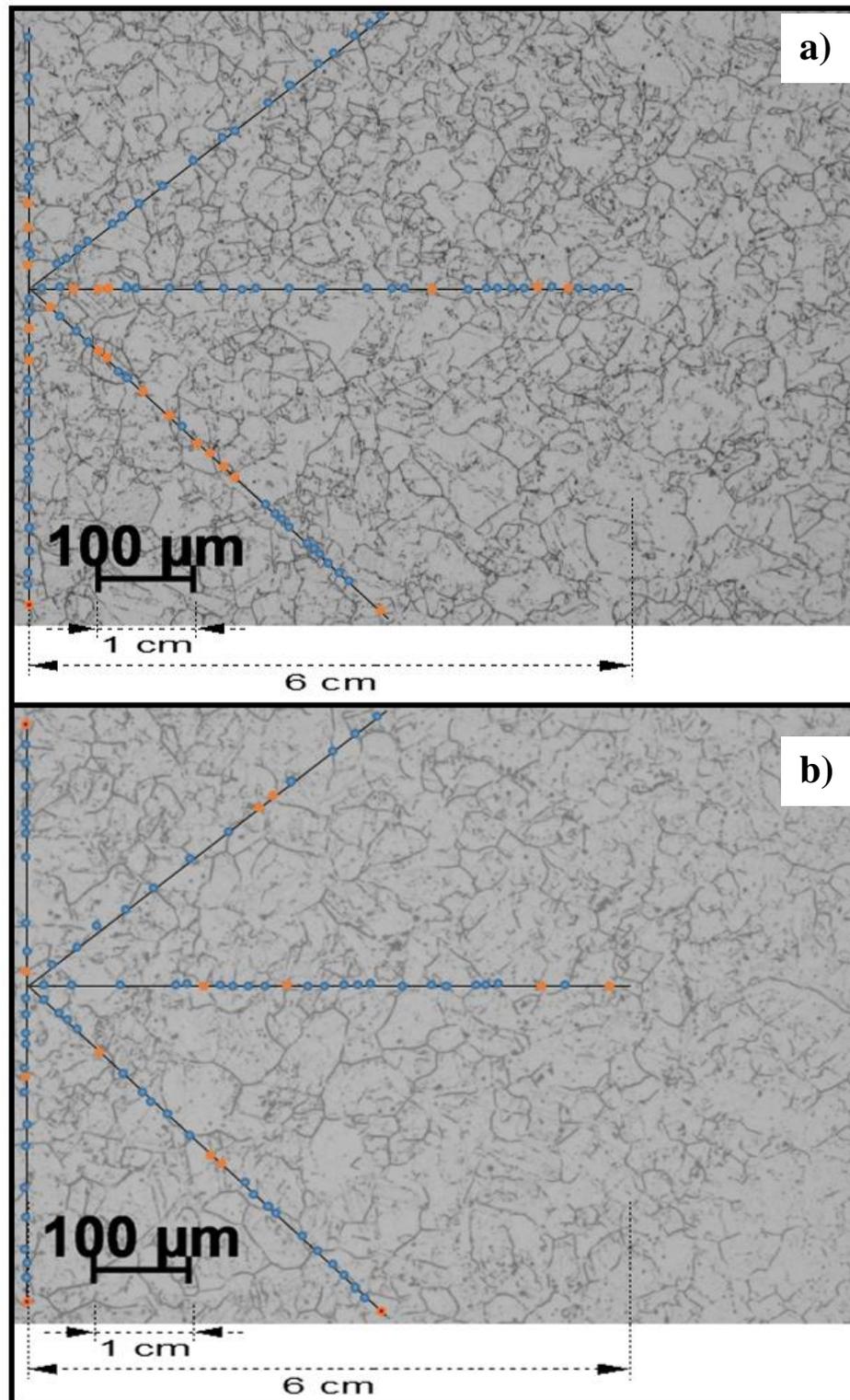


Figura 55 – Observação dos contornos de grãos pelo método dos interceptos, ambas com aumento de 100 vezes para as amostras envelhecidas por 12 horas. a) Amostra 9; b) Amostra 10 (PRÓPRIA, 2019).

Afim de agregar valor aos resultados de diâmetro médio do grão, compararam-se tais resultados com os de microdureza Vickers, conforme tabela 12. Os resultados dos valores de diâmetro médio do grão e de microdureza Vickers de cada amostra foram separados e observados em 2 segmentos: as amostras em batelada, e as amostras de fluxo contínuo.

Tabela 12 – Resultados dos diâmetros médios dos grãos e microdureza Vickers das amostras de Batelada.

Amostra	\bar{G}	\bar{d} (μm)	Dureza Vickers (Hv)
Solubilizada (0 h)	6,98 \pm 0,09	32,14 \pm 0,99	304,0 \pm 2,5
1 h	8,05 \pm 0,15	22,14 \pm 0,96	571,3 \pm 2,4
3 h	8,29 \pm 0,03	20,43 \pm 0,94	620,8 \pm 9,2
6 h	8,43 \pm 0,10	19,37 \pm 0,33	618,8 \pm 6,1
9 h	8,65 \pm 0,15	18,00 \pm 0,99	626,6 \pm 8,5
12 h	8,10 \pm 0,20	21,78 \pm 1,08	605,9 \pm 3,1

Fonte: PRÓPRIA, 2019.

Analisando-se os resultados de diâmetro médio de grão e microdureza das amostras em batelada, é possível observarmos que com o aumento do tempo de tratamento térmico de envelhecimento, há um aumento de dureza, isto é, até o tempo de 9 horas de tratamento. Com isto, pode-se afirmar que o envelhecimento cumpre seu papel de tornar o material mais resistente a trações / deformações nas primeiras 9 horas, tornando mais duro o material.

No entanto, o que mais chama a atenção dentre os resultados demonstrados é o que ocorre em 12 horas de envelhecimento, ou seja, o fato da dureza diminuir. Isto caracteriza que em 12 horas de tratamento o material já não está mais sendo envelhecido, mas superenvelhecido. O fato da amostra estar sendo superenvelhecida no tempo de 12 horas pode ser explicado por 2 principais fatores: o primeiro deles é o próprio tempo de exposição ao tratamento térmico de envelhecimento. É normal e previsto pela literatura que o aumento do tempo de exposição de um material a uma dada temperatura torne o material superenvelhecido (MEI, COSTA E SILVA, 1988). O segundo fator é a presença de uma atmosfera reativa durante tal tratamento. A presença do vapor d'água durante o envelhecimento torna o meio rico em gases oxidantes ($\text{O}_{2(g)}$) e o próprio vapor d'água ($\text{H}_2\text{O}_{(v)}$) até certo ponto, pois estes serão consumidos devido às reações químicas decorrentes

durante o tratamento e trarão lugar a uma atmosfera redutora (presença do gás hidrogênio ($H_{2(g)}$), tornando possível que o tratamento térmico de envelhecimento e tais reações decorrentes do processo possam ser reversíveis, isto é, na superfície do material.

A fim de avaliar possíveis tendências encontradas nos pontos experimentais, bem como mais rápida observação dos resultados, plotou-se os gráficos de diâmetro médio do grão em função do tempo e microdureza Vickers em função do tempo, conforme se observa na figura 56 para as amostras em batelada.

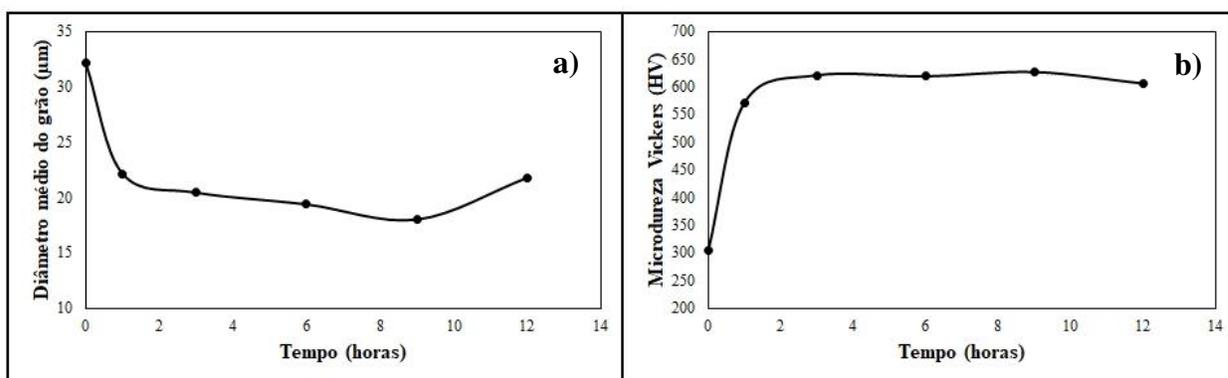


Figura 56 – (a) Comportamento do diâmetro médio do grão em função do tempo; (b) Comportamento da microdureza Vickers em função do tempo; ambos para as amostras em batelada (PRÓPRIA, 2019).

O mesmo foi feito para as amostras em fluxo contínuo, cujos resultados estão expressos na tabela 13 e na figura 57.

Analisando-se os resultados para as amostras em fluxo contínuo, é possível observarmos a mesma tendência do que ocorre para as amostras em batelada. No entanto, o superenvelhecimento é atingido no tempo de 9 horas de tratamento e não 12 horas como para as amostras em batelada.

Tabela 13 – Resultados dos diâmetros médios dos grãos e microdureza Vickers das amostras de Fluxo Contínuo (FC).

Amostra	\bar{G}	\bar{d} (μm)	Dureza Vickers (Hv)
Solubilizada (0 h)	$6,98 \pm 0,09$	$32,14 \pm 0,99$	$304,0 \pm 2,5$
1 h	$7,58 \pm 0,10$	$26,19 \pm 0,96$	$564,0 \pm 2,3$
3 h	$8,33 \pm 0,03$	$20,12 \pm 0,15$	$604,4 \pm 4,6$
6 h	$8,33 \pm 0,03$	$18,80 \pm 0,06$	$616,6 \pm 7,5$
9 h	$7,18 \pm 0,09$	$30,00 \pm 0,92$	$518,0 \pm 3,4$
12 h	$7,61 \pm 0,03$	$25,78 \pm 0,26$	$549,11 \pm 4,4$

Fonte: PRÓPIA, 2019.

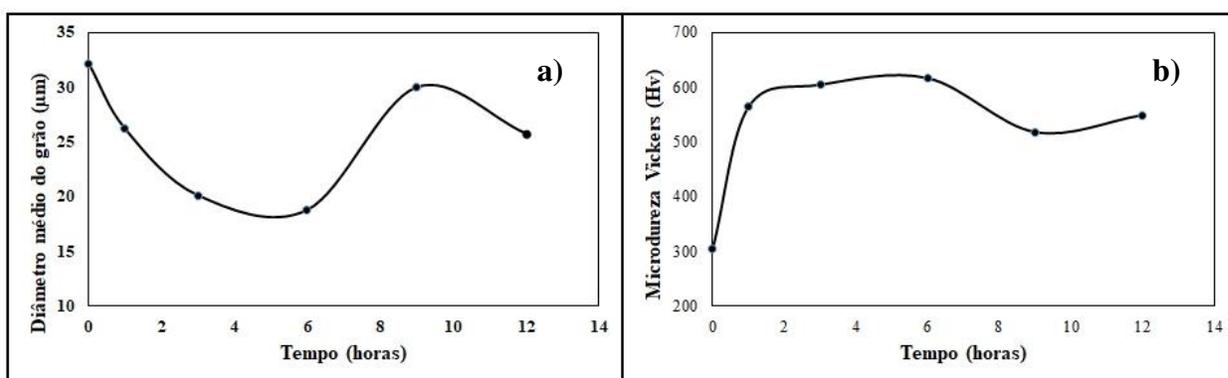


Figura 57 – (a) Comportamento do diâmetro médio do grão em função do tempo; (b) Comportamento da microdureza Vickers em função do tempo; ambos para as amostras em FC (PRÓPRIA, 2019).

4.2 PARTE II – CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS

Durante o tratamento térmico de envelhecimento em atmosfera de vapor d'água, houve simultâneo crescimento de uma camada, com o objetivo de proteger o material contra a corrosão, visto que, o aço M300 é usado em atmosferas extremamente reativas, e por mais resistente à corrosão que este possa ser, a camada dificulta um ataque direto ao substrato. Foi obtido um conjunto de 10 peças, sendo 5 peças com camadas crescidas pelo processo de batelada (atmosfera rica em vapor d'água), e 5 peças com camadas crescidas por fluxo contínuo de vapor d'água.

Na seção 4.2.1, são apresentados os resultados de caracterização das camadas obtidas neste trabalho, de modo a se avaliar a composição relativa e ordem de crescimento, com o auxílio das técnicas de DRX (XPD e GIXRD) e espectroscopia Mössbauer (CEMS e transmissão); além disso, com auxílio de imagens de MO e MEV, são apresentados resultados visuais da camada em sua topografia e seção transversal. Para que se possa finalmente estudar a cinética de crescimento da camada de óxidos (parte III), foram obtidos os resultados de espessuras por DRX, MO e MEV que estão dispostos na seção 4.2.2.

4.2.1 Caracterização da camada de óxidos

Na figura 58, é possível observar fotos das peças com camadas crescidas após os tratamentos térmicos.

Analisando-se as figuras, observa-se que são todas diferentes entre si, obviamente pelo fato de que cada camada foi crescida de uma maneira. Uma breve descrição será feita das amostras após os tratamentos, pois algumas imagens não ficaram muito claras, principalmente as espelhadas, que em muitos casos refletiam o que estava próximo. Ressalta-se que a amostra solubilizada não possui camada, apenas está na montagem de fotos para que seja possível observar como eram as peças antes do envelhecimento e como ficaram depois. A amostra solubilizada não possuía manchas nem respingos, estava lixada até 1000 mesh e polida até 1 μm , estava espelhada, ou seja, o que aparenta ser alguma mancha na amostra é apenas reflexão. A amostra 1 (batelada, 1 hora) estava espelhada, levemente azulada/acinzentada e com manchas; a amostra 2 (FC, 1 hora) estava também ainda espelhada após o envelhecimento e levemente azulada/acinzentada; já a amostra 3 (batelada, 3 horas) ficou levemente espelhada e acinzentada, com algumas manchas na peça; a amostra 4 (FC, 3 horas) não ficou espelhada (a olho nu aveludada) e bem acinzentada (como um aço queimado); amostra 5 (batelada, 6 horas) ficou espelhada e azul clara com algumas manchas; a amostra 6 (FC, 6 horas) não ficou espelhada (a olho nu aveludada) e bem acinzentada (semelhante a amostra 4); a amostra 7 (batelada, 9 horas) ficou espelhada e levemente acinzentada e nitidamente não uniforme, havia regiões sem a presença de camada; a amostra 8 (FC, 9 horas) ficou bem uniforme, espelhada e azulada; a amostra 9 (batelada, 12 horas) ficou espelhada levemente acinzentada/azulada e não uniforme, com regiões sem camada; e a amostra 10 (FC, 12 horas) ficou bem uniforme, espelhada e azulada.

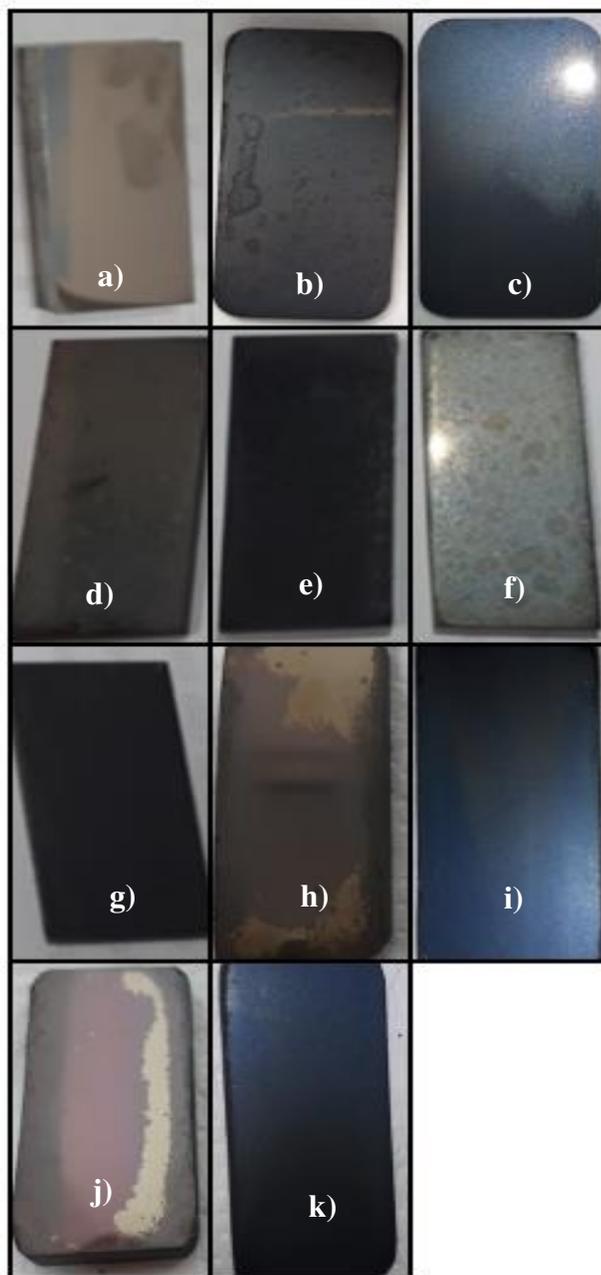


Figura 58 – Fotos das amostras a) solubilizada; envelhecidas: b) Amostra 1 – batelada, 1 hora; c) Amostra 2 – FC, 1 hora; d) Amostra 3 – batelada, 3 horas; e) Amostra 4 – FC, 3 horas; f) Amostra 5 – batelada, 6 horas; g) Amostra 6 – FC, 6 horas; h) Amostra 7 – batelada, 9 horas; i) Amostra 8 – FC, 9 horas; j) Amostra 9 – batelada, 12 horas; k) Amostra 10 – FC, 12 horas.

As manchas que ficaram aparentes em algumas peças, como as das amostras 1, 3 e 5, respectivamente figuras 58.b), 53.d), 58.f) são decorrentes da condensação de água, que apesar de

terem sido feitos testes para definir a partir de que temperatura deveria ser feita a fluxação de vapor d'água, é possível que alguns problemas experimentais possam ter ocorrido: primeiramente, embora o forno tivesse uma boa precisão de temperatura (± 5 °C), é possível que o isolamento térmico não tenha sido bom o suficiente para evitar condensação nos primeiros minutos de fluxação (em que a temperatura do forno era cerca de 200 °C), e como isto ocorria próximo à parede do reator e o termopar ficava bem próximo à peça (no interior e meio do forno), o mesmo não reconhecia variações bruscas de temperaturas, pois no centro do forno a temperatura era bem homogênea.

Outra possibilidade, é que tais manchas tenham sido formadas na etapa de resfriamento das amostras. As três peças que apresentaram manchas em sua superfície foram todas feitas em batelada e é possível que o tempo de tratamento não tenha sido suficiente para consumir todo o vapor d'água presente, visto que, entradas e saídas do reator foram fechadas e, conseqüentemente, o resfriamento do reator e amostra possam ter formado gotículas do vapor d'água remanescente. Isto faz sentido, principalmente, pelo fato das amostras 7 e 9, respectivamente figuras 58.h) e 58.j), não apresentarem tais manchas em sua superfície, pois ficaram em tratamento térmico por mais tempo, consumindo maior quantidade de vapor d'água.

Ainda acerca das imagens das amostras 7 e 9, é possível se verificar que estas se encontram disformes, no entanto, maiores dados sobre as amostras são necessários para discussão do porquê isto aconteceu com as amostras.

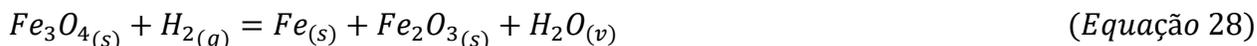
Para avaliar qualitativamente e quantitativamente as amostras, foram feitas medidas de difração de raios X para pó (amostra policristalina – XPD), e com tais medidas realizou-se o refinamento Rietveld para obtenção de parâmetros tais como densidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede. Com o auxílio do *software* X'Pert HighScore (Philips) foi feita a análise qualitativa e se observou que todas as amostras apresentavam as seguintes fases: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), austenita (fase empobrecida em ferro) e martensita (o substrato). Um estudo semelhante para qualificação de camada protetora no aço maraging, mas no açoM250, foi feito por Rezek et al. (1997) e obtiveram as mesmas fases. O refinamento Rietveld foi feito com o auxílio do *software* Topas 5.0 (Bruker). Os resultados do refinamento para tais amostras estão dispostos na tabela 14 com os dados de parâmetros de rede, tamanho de cristalito e densidade, e na tabela 15 estão dispostos os resultados das porcentagens das fases, bem como dos valores de “R” da qualidade do ajuste.

Os tamanhos médios de cristalito foram obtidos com o auxílio do método Rietveld, mas aplicando-se a este o método de Williamson-Hall a partir dos valores de largura a meia altura dos picos de difração (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) (BRUKER, 2009). Segundo Waseda et al. (2011), cristalitos são cristais únicos e o conjunto formado por várias unidades de cristalito formam uma partícula, esta será a terminologia adotada neste trabalho.

De acordo com os resultados dispostos na tabela 15, é notório que apesar de todas as amostras terem sido crescidas em atmosfera de vapor d'água, o tempo e o tipo de exposição, se em batelada, cujos tipos de transferência de calor predominantes são radiação e condução, ou se em fluxo contínuo, em que se têm principalmente convecção e radiação, mas também condução, afetam grandemente a composição das camadas.

Os parâmetros de rede da hematita sofrem leve distorção para “a”, apenas na segunda casa decimal, e para “c” na primeira casa decimal apenas para a amostra 2. Sendo a densidade definida como massa por volume (m/V), e o volume dependente das dimensões do cristal, no caso os parâmetros de rede, espera-se que a densidade da hematita seja, por exemplo, muito semelhante de uma amostra para outra, já que os parâmetros de rede são muito próximos, e isto de fato ocorre, sendo cerca de $5,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, com exceção apenas da amostra 2 que está em $5,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, o que também já se esperava pelo fato de possuir maior distorção do parâmetros de rede frente às demais amostras.

No entanto, apesar de haver certa semelhança dos parâmetros de rede e densidade na hematita, os tamanhos de cristalito formados não são. Isto indica fortemente a formação desordenada da hematita. Há diversas reações de formação para hematita, em que se destacam principalmente duas, expressas nas equações 27 e 28 (ROBERGE, 1999). Tais reações foram selecionadas por conta da atmosfera reacional possível disponível neste trabalho.



A primeira equação demonstra a formação da hematita a partir do metal base, o aço M300, e a segunda, o Fe_2O_3 é formado a partir da reação de redução da magnetita (Fe_3O_4). Portanto, havendo pelo menos duas maneiras de formar Fe_2O_3 é possível que sejam formados cristalitos

Tabela 14 – Resultados de parâmetros de rede, tamanho de cristalito e densidade obtidos por XPD (com camada).

Amostra	Hematita					Magnetita				Austenita				Martensita			
	a (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	Erro (nm)	ρ (g·cm ⁻³)	a (Å)	Cristalito (nm)	Erro (nm)	ρ (g·cm ⁻³)	a (Å)	Cristalito (nm)	Erro (nm)	ρ (g·cm ⁻³)	a (Å)	Cristalito (nm)	Erro (nm)	ρ (g·cm ⁻³)
1	5,041	13,773	58,2	1,9	5,250	8,393	22,8	0,8	5,202	3,581	27,0	1,9	8,463	2,876	43,5	0,6	8,164
2	5,010	13,822	42,6	1,0	5,296	8,402	21,4	0,6	5,187	3,576	48,7	2,8	8,497	2,876	46,6	0,7	8,163
3	5,042	13,774	66,6	1,5	5,246	8,391	22,0	0,6	5,208	3,579	32,6	1,9	8,471	2,872	34,1	0,4	8,407
4	5,046	13,741	25,3	0,8	5,250	8,393	47,2	0,6	5,203	3,574	36,1	1,0	8,508	2,872	29,7	0,7	8,411
5	5,041	13,766	68,6	1,7	5,252	8,409	22,9	0,5	5,174	3,576	46,4	1,5	8,493	2,874	33,2	0,5	8,393
6	5,042	13,749	30,0	0,8	5,257	8,395	51,0	0,8	5,199	3,572	35,9	1,4	8,524	2,870	26,4	1,2	8,215
7	5,041	13,772	62,6	1,6	5,250	8,412	18,9	1,1	5,167	3,580	28,2	1,8	8,468	2,871	35,1	0,3	8,207
8	5,027	13,790	37,5	1,1	5,273	8,395	36,9	0,4	5,199	3,574	34,4	1,3	8,507	2,875	30,9	0,6	8,382
9	5,036	13,747	73,5	1,6	5,256	8,383	24,3	0,8	5,200	3,577	28,1	0,9	8,491	2,876	36,33	0,5	8,247
10	5,038	13,758	33,7	1,0	5,260	8,395	40,7	0,5	5,199	3,574	35,6	1,3	8,511	2,876	32,3	0,7	8,376

Tabela 15 – Resultados do refinamento Rietveld de XPD para as amostras envelhecidas (com camada).

Amostra	Hematita		Magnetita		Austenita		Martensita		R _{wp}	R _{exp}	X ²
	% Rietveld	% Erro Rietveld	% Rietveld	% Erro Rietveld	% Rietveld	% Erro Rietveld	% Rietveld	% Erro Rietveld			
1	19,16	0,45	27,82	0,62	6,21	0,22	46,81	0,67	16,93	8,68	1,95
2	49,93	1,00	20,12	0,52	4,26	0,15	26,19	0,52	15,72	8,60	1,83
3	51,98	0,73	15,22	0,36	3,84	0,13	28,95	0,46	14,77	7,99	1,85
4	21,83	0,46	68,46	0,43	5,54	0,09	4,17	0,06	13,99	7,49	1,87
5	44,54	0,62	28,16	0,44	6,15	0,12	21,15	0,53	14,89	7,87	1,89
6	34,24	0,54	52,14	0,47	7,58	0,15	6,04	0,17	16,73	7,53	2,22
7	20,17	0,33	13,06	0,47	4,26	0,16	62,50	0,44	14,30	8,21	1,74
8	6,63	0,15	67,22	0,33	8,55	0,17	17,61	0,22	14,61	8,07	1,81
9	25,01	0,29	37,96	0,79	11,00	0,183	26,03	0,186	14,22	8,15	1,74
10	18,04	0,26	59,20	0,27	8,15	0,14	14,61	0,16	14,12	8,00	1,77

diferentes, além disso, a formação das demais fases pode concorrer com a formação da hematita, havendo disputa, por exemplo, de átomos de ferro para as reações de formação de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , motivo este, inclusive, que pode ser responsável pela formação da austenita, a fase empobrecida de ferro, que é uma região na superfície do aço *maraging* onde ocorre a maior parte das difusões.

Avaliando-se os resultados para magnetita, é notável que a maioria das amostras apresentam leves distorções no parâmetro “a” na segunda casa decimal para sete amostras; nas outras três restantes (amostras 2, 5 e 7) há distorção na primeira casa decimal pós-vírgula, portanto, tomando-se do mesmo raciocínio do explicado para hematita, o mesmo ocorre para se prever os valores próximos de densidade das amostras frente à magnetita.

Se comparados com a literatura, os parâmetros de rede da hematita, que é hexagonal, mas também pode ser indexada no sistema romboédrico, os parâmetros de rede são de: $a = 5,00 \text{ \AA}$ e $13,70 \text{ \AA}$. Portanto, os valores estão muito próximos dos da literatura, indicando-se certa similaridade na hematita formada (CORNELL; SCHWERTMANN, 1997).

Já para magnetita, que se cristaliza em um sistema cúbico, a literatura indica $a = 8,39 \text{ \AA}$, indicando-se novamente similaridade entre a magnetita formada nas camadas de óxido protetoras para com a literatura (CORNELL. SCHWERTMANN, 1996).

Os valores de tamanho de cristalito da magnetita flutuam de 21 a 51 nm, indicando assim, como para hematita, uma formação não uniforme dos cristalitos. A principal reação de formação da magnetita está expressa na equação 1. A magnetita é um óxido de ferro constituído pela presença de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , cristalizando-se em uma estrutura do tipo espinélio inverso (AB_2O_4), em que os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico de face centrada (CFC) e cátions de ferro ocupando sítios intersticiais tetraédricos e sítios octaédricos (FAIRWEATHER et al., 1952). Tal distribuição dos átomos na molécula da magnetita é responsável pela alta característica magnética da fase. Deste modo, a energia de estabilidade preferencial para os íons Fe^{3+} tende a favorecer a ocupação nos sítios tetraédricos enquanto que os íons de Fe^{2+} tendem a ocupar preferencialmente os sítios octaédricos, o que pode ser uma justificativa também para leve variação nos parâmetros de rede.

Ressalta-se que era esperado que a composição das camadas (das amostras de 1 a 10) não fossem iguais quanto às fases, ou seja, era esperado que as amostras em batelada, principalmente, apresentassem apenas as fases magnetita e austenita, e se apresentassem hematita, seriam em quantidades quase insignificantes (menos que 10,0 % da composição total da camada), no entanto, isto é visto tão somente na amostra de número 8, que inclusive foi feita pelo processo de fluxo

contínuo. No entanto, com relação as porcentagens relativas mais reais entre as fases, é preferível que se tome como base as medidas de GIXRD, que estão descritas nas próximas páginas com mais detalhes, pelo motivo de que a qualidade do ajuste está melhor para tais medidas, bem como com a incidência rasante toma-se mais das camadas e poucas quantidades de substrato.

Entretanto, a constituição híbrida de Fe_3O_4 torna a fase muito susceptível às condições ambientais, oxidando facilmente o Fe^{2+} para Fe^{3+} , levando à segregação de uma fase metaestável, a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que rapidamente se transforma em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (WIESNER; BOTTERO, 2007). A temperatura na qual foram realizados os envelhecimentos e simultâneos crescimentos de camada está dentro da faixa de 370 °C a 600 °C (MASSALSKI, 1986) que prevê termodinamicamente este fenômeno. Por este motivo, embora tenha sido feita purga com gás argônio no reator antes de se começar a fluxação de vapor d'água (quando reator atingiu 200 °C), a maioria dos produtos de magnetita contém, mesmo em pequenas quantidades a presença da fase antiferromagnética da hematita. Além disso, presença de oxigênio dissolvido na água com a qual se fez o vapor e a possível entrada de oxigênio durante o resfriamento podem ser motivos para formação de hematita.

Nota-se que o conhecimento acerca dos tamanhos médios de cristalitos de todas as fases auxilia no controle do processo de formação da camada no aspecto de se poderem alinhar previsões sobre a corrosão, pois quando há menos “espaços vazios” de um cristalito para outro, maior será a barreira oferecida pela camada e maior será a durabilidade do substrato, visto que, o mesmo estará mais protegido contra a corrosão.

Com os resultados de XPD foi possível observar quais eram as fases presentes nas amostras e um comportamento aproximado da quantidade formada destas. No entanto, com tais resultados não é possível afirmar quais foram as fases que possivelmente se formaram primeiro, nem qual a fase com maior porcentagem dentro da camada. Por este motivo, foram realizadas medidas de GIXRD em diversos ângulos. Os difratogramas das medidas estão presentes nos gráficos das figuras 59 a 68. Para conjunta avaliação, os resultados dos refinamentos Rietveld para determinados ângulos de incidência estão dispostos na tabela 16. Os difratogramas refinados estão dispostos no apêndice A deste trabalho.

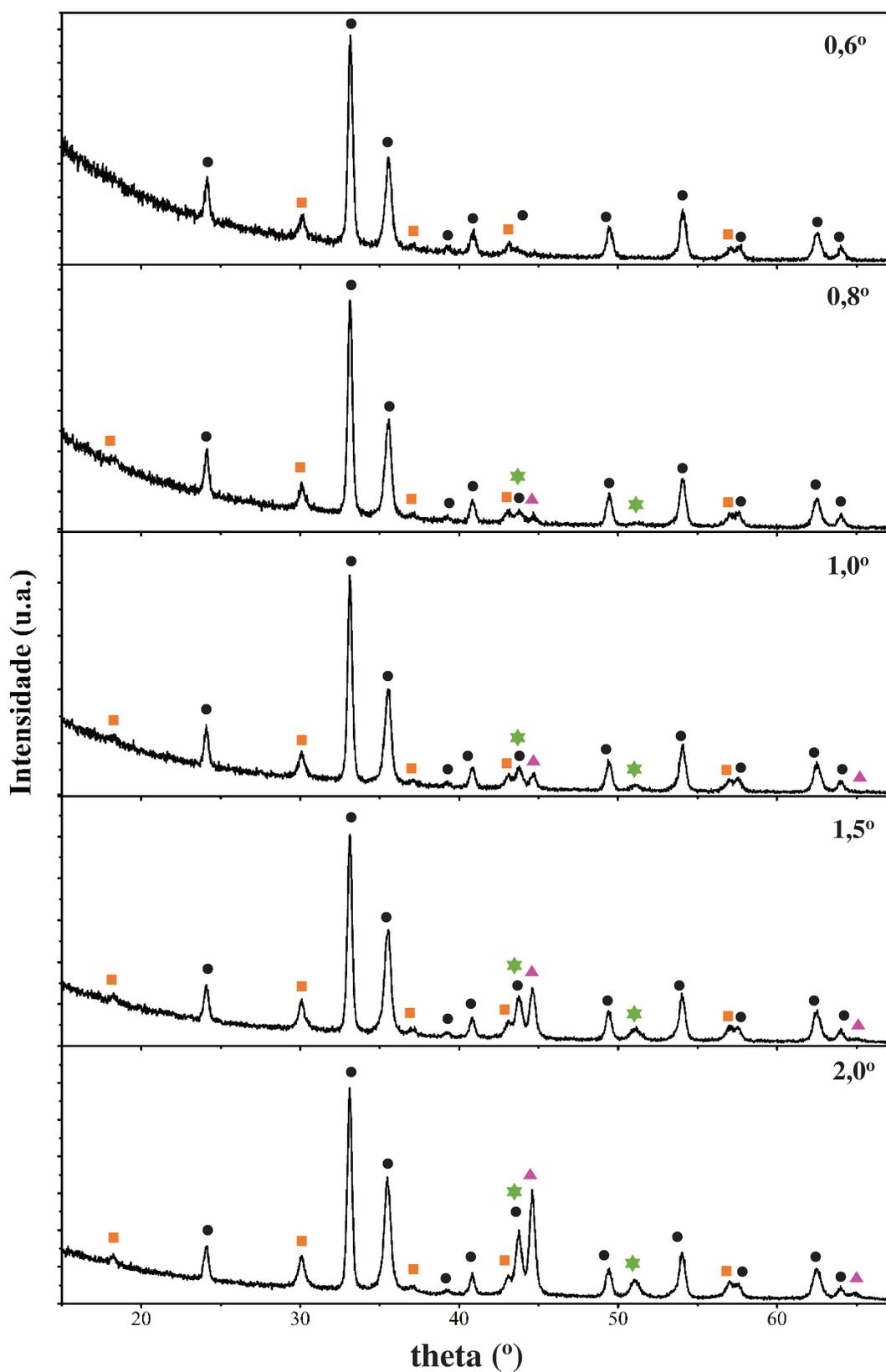


Figura 59 – Difratoogramas de incidência rasante da amostra 1 (batelada, 1 hora).
Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

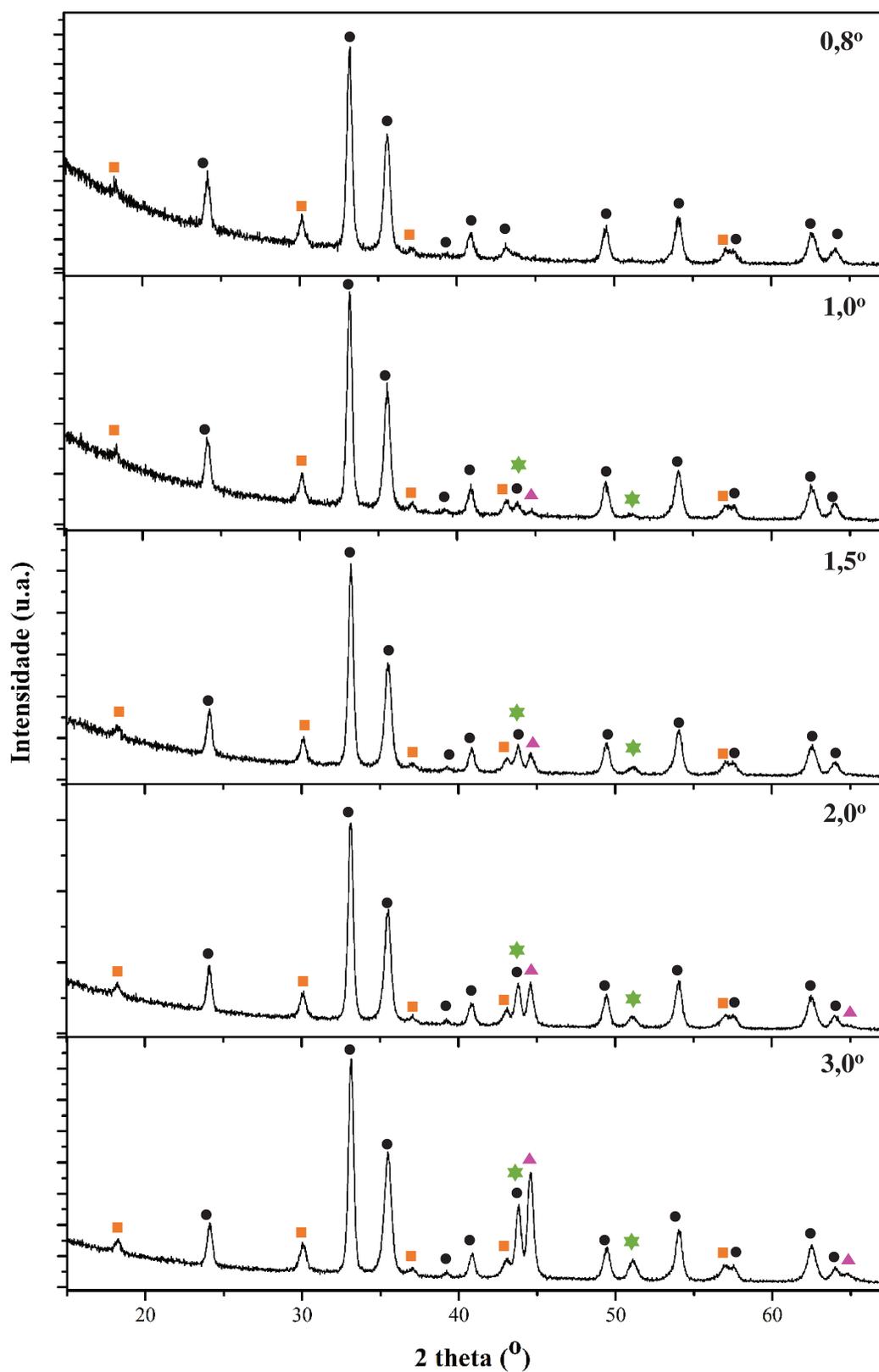


Figura 60 – Difratogramas de incidência rasante da amostra 2 (FC, 1 hora).

Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

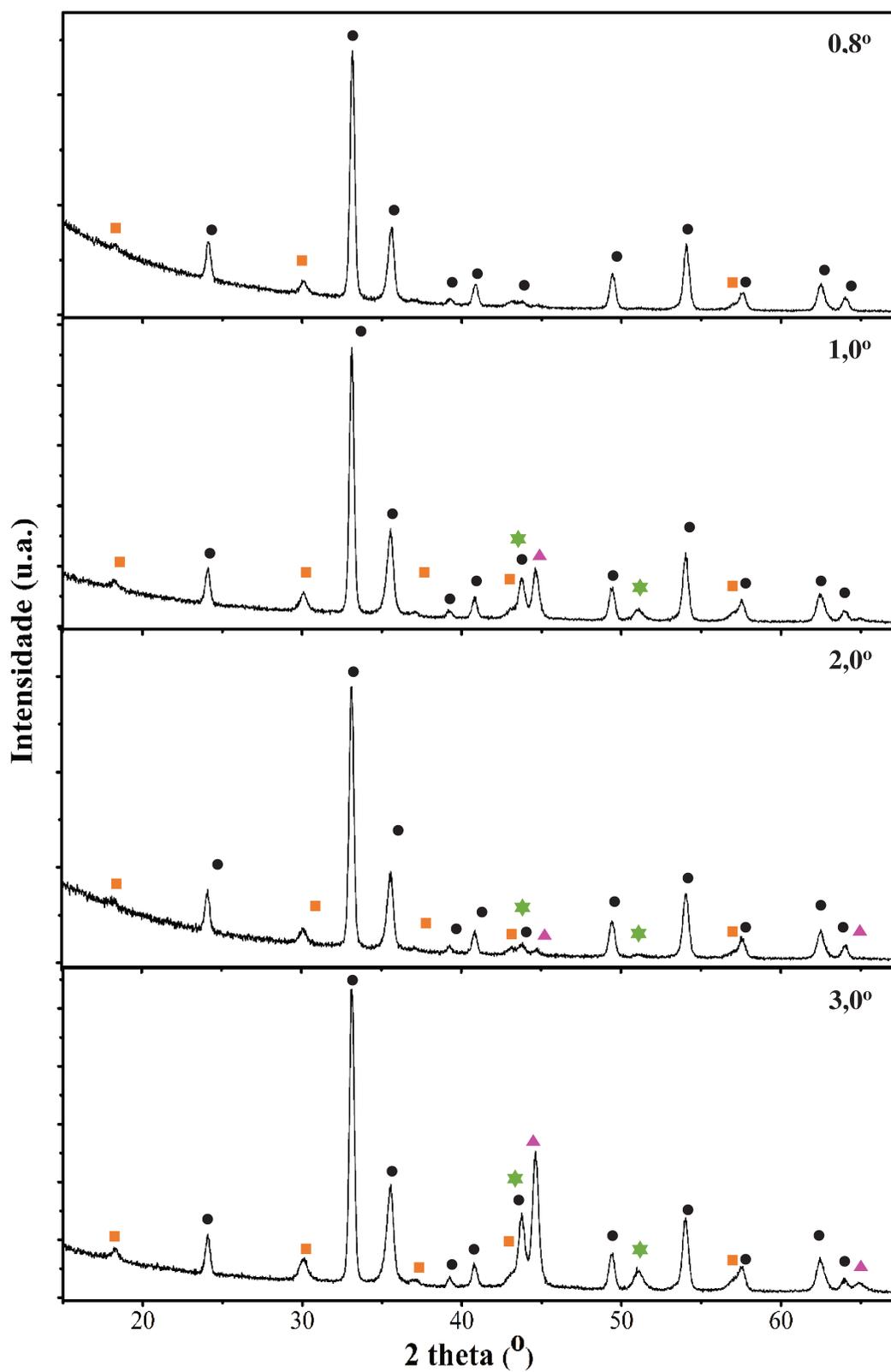


Figura 61 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 3 (batelada, 3 horas). Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

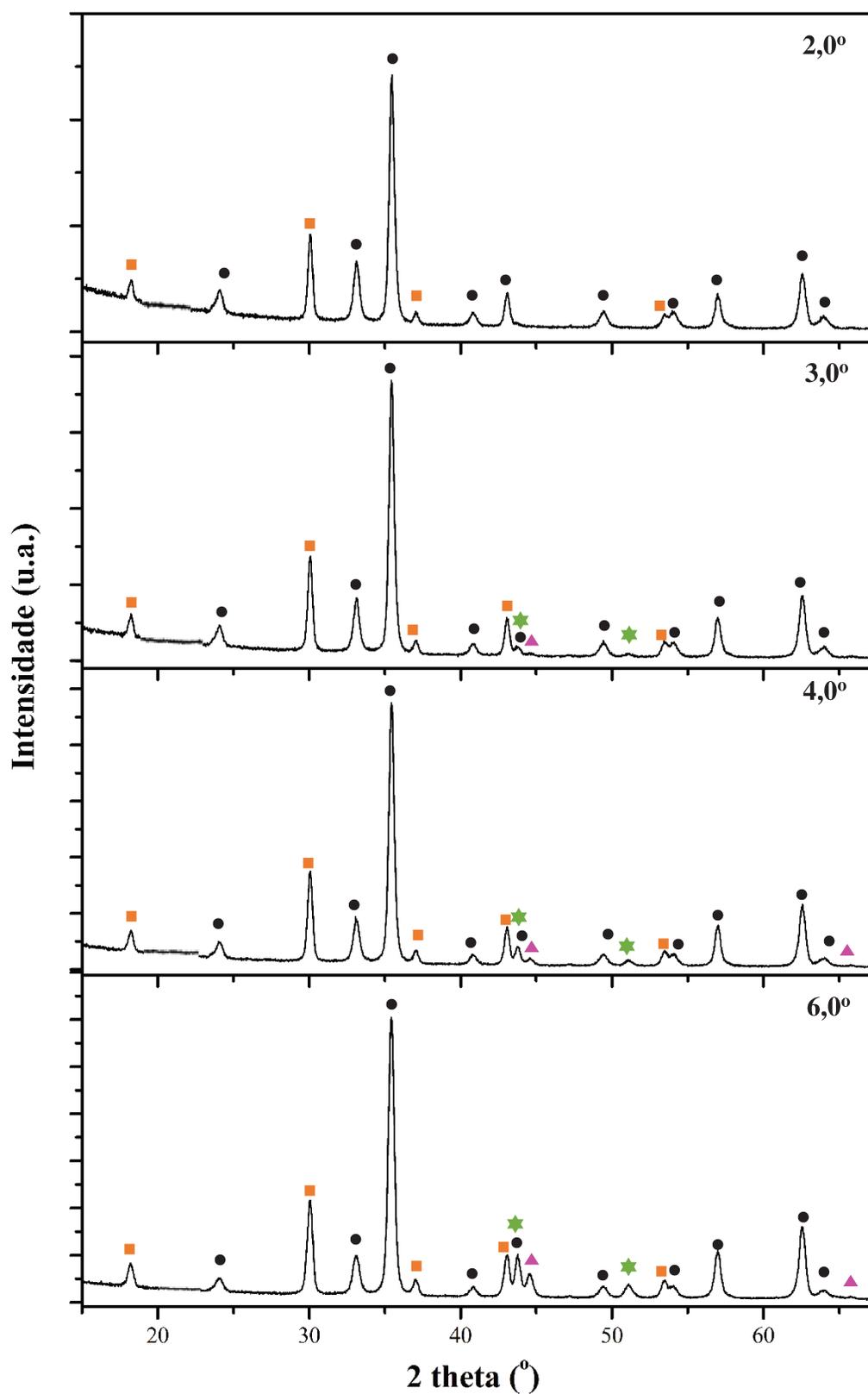


Figura 62 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 4 (FC, 3 horas).

Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

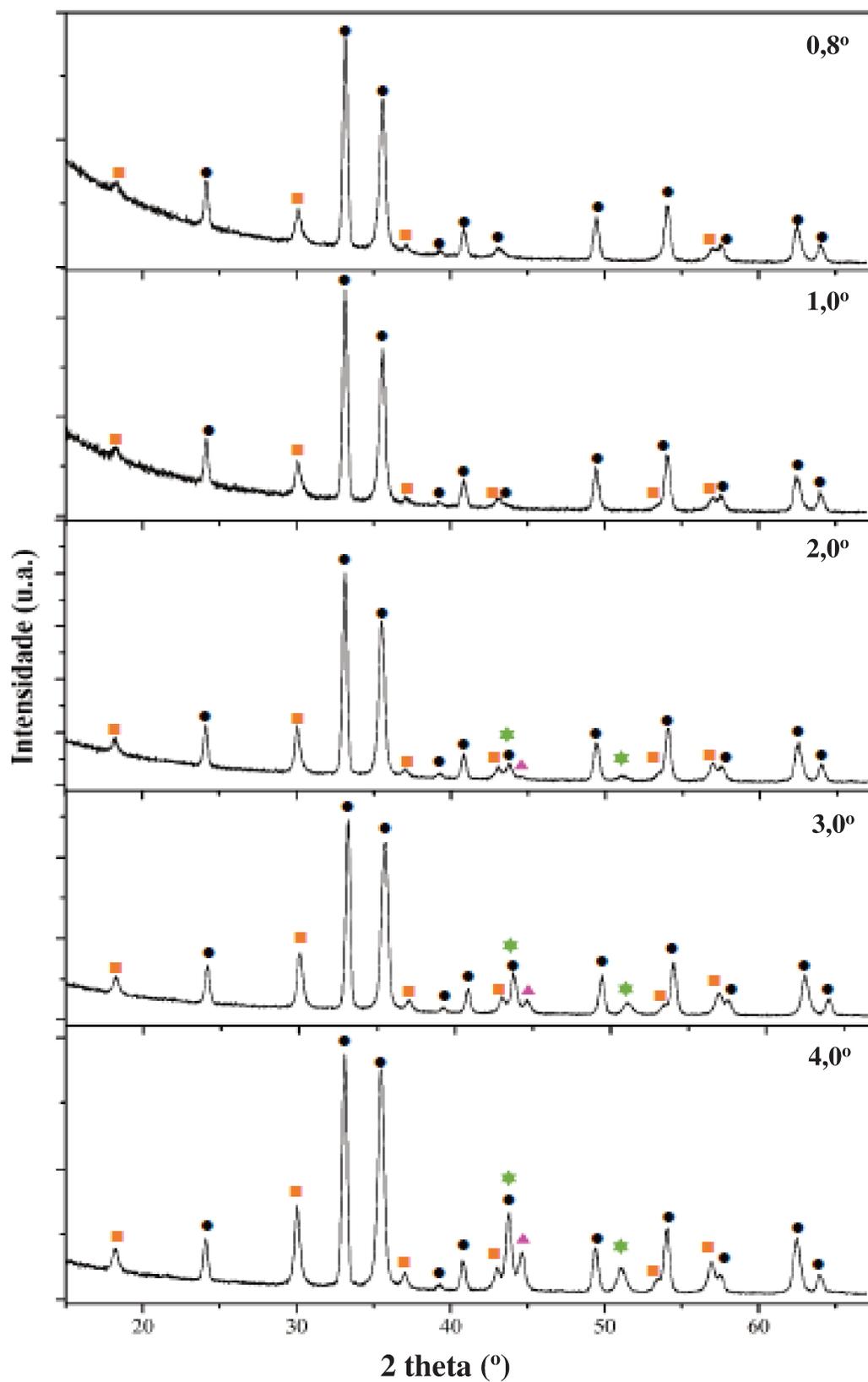


Figura 63 – Difratoogramas de incidência rasante da amostra 5 (batelada, 6 horas).
Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

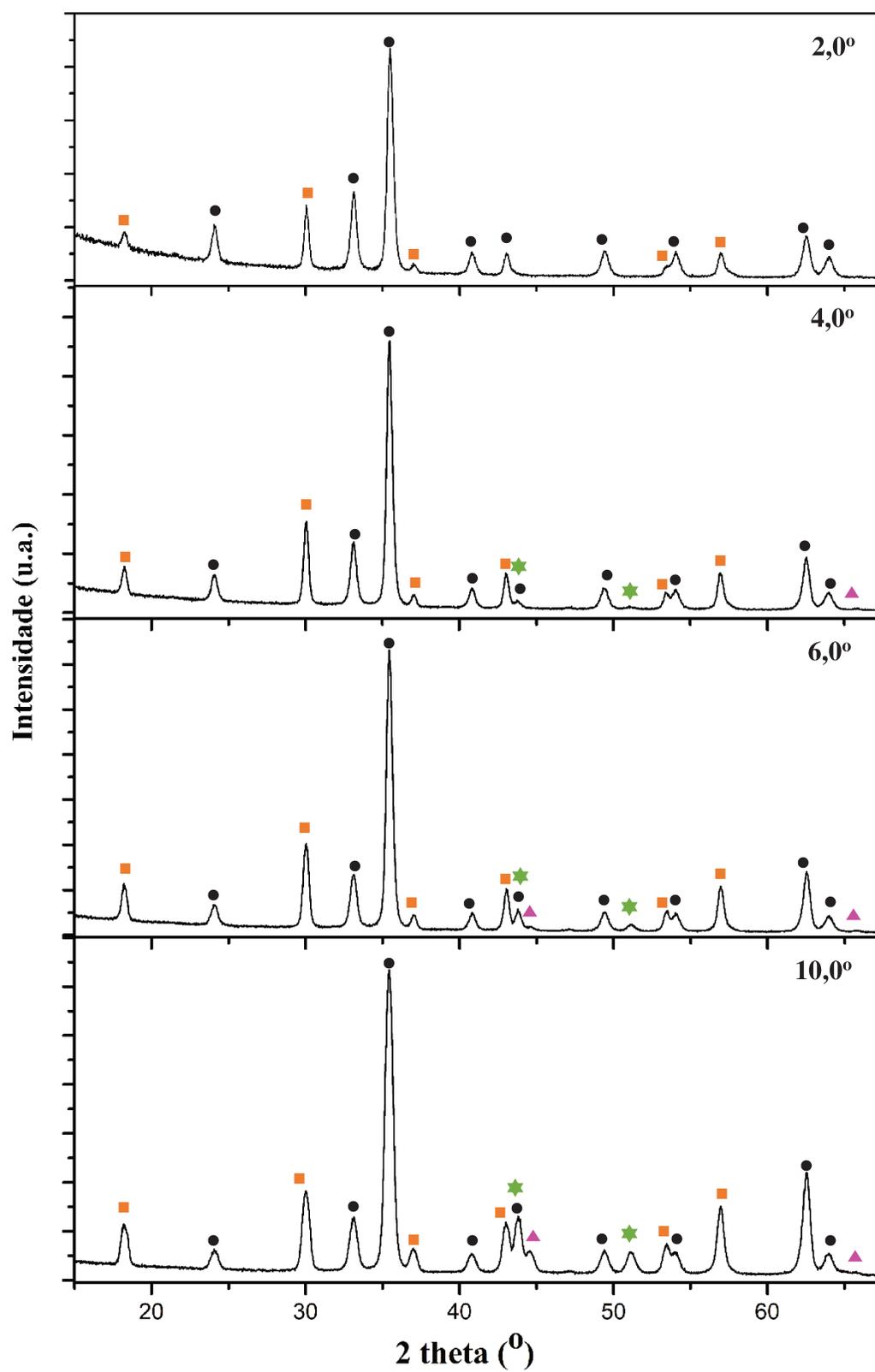


Figura 64 – Difratoformas de incidência rasante para amostra 6.

Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

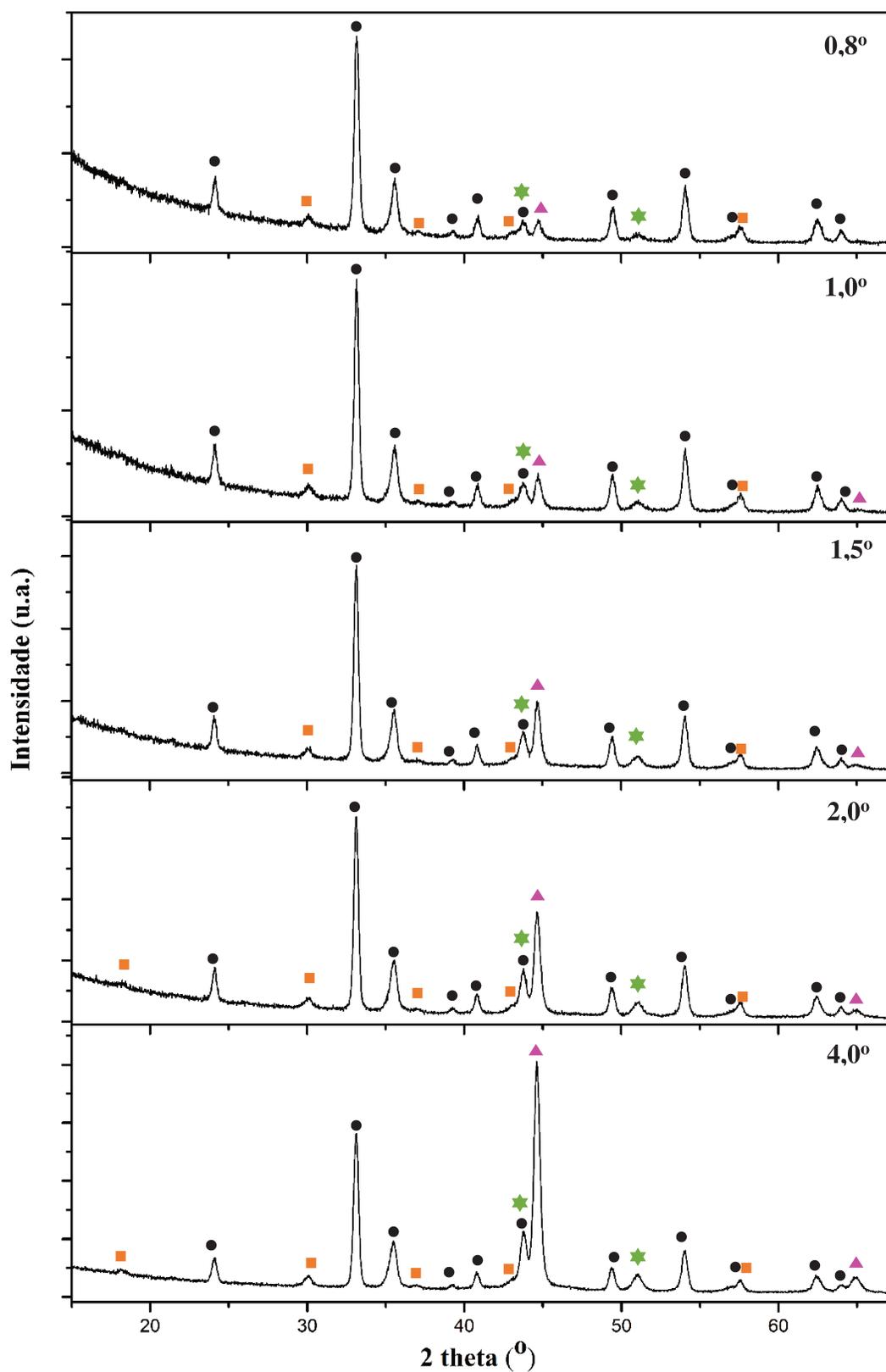


Figura 65 – Difratoformas de incidência rasante da amostra 7 (batelada, 9 horas).

Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ Martensita.

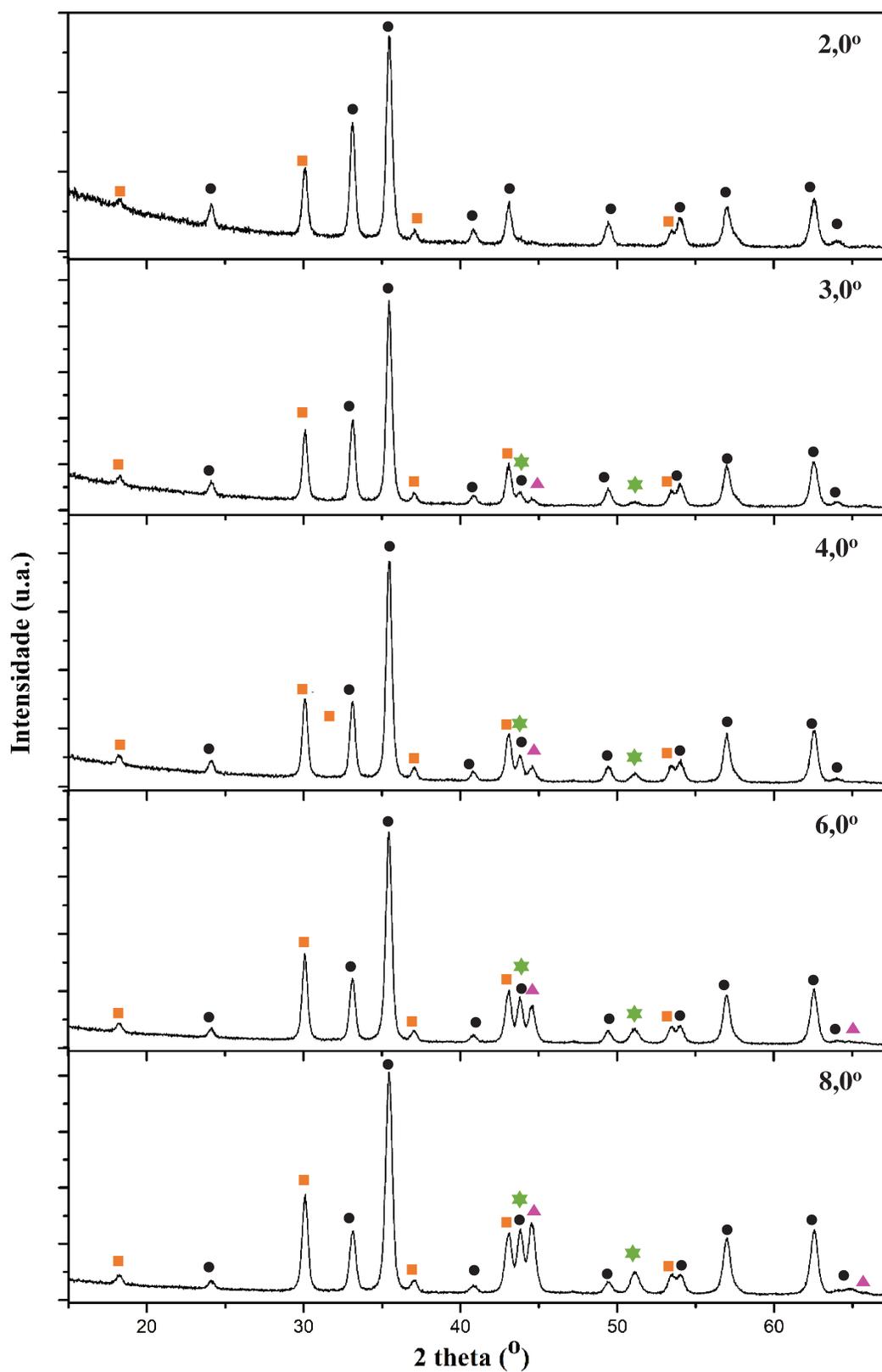


Figura 66 – Difratoogramas de incidência rasante da amostra 8 (FC, 9 horas).

Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

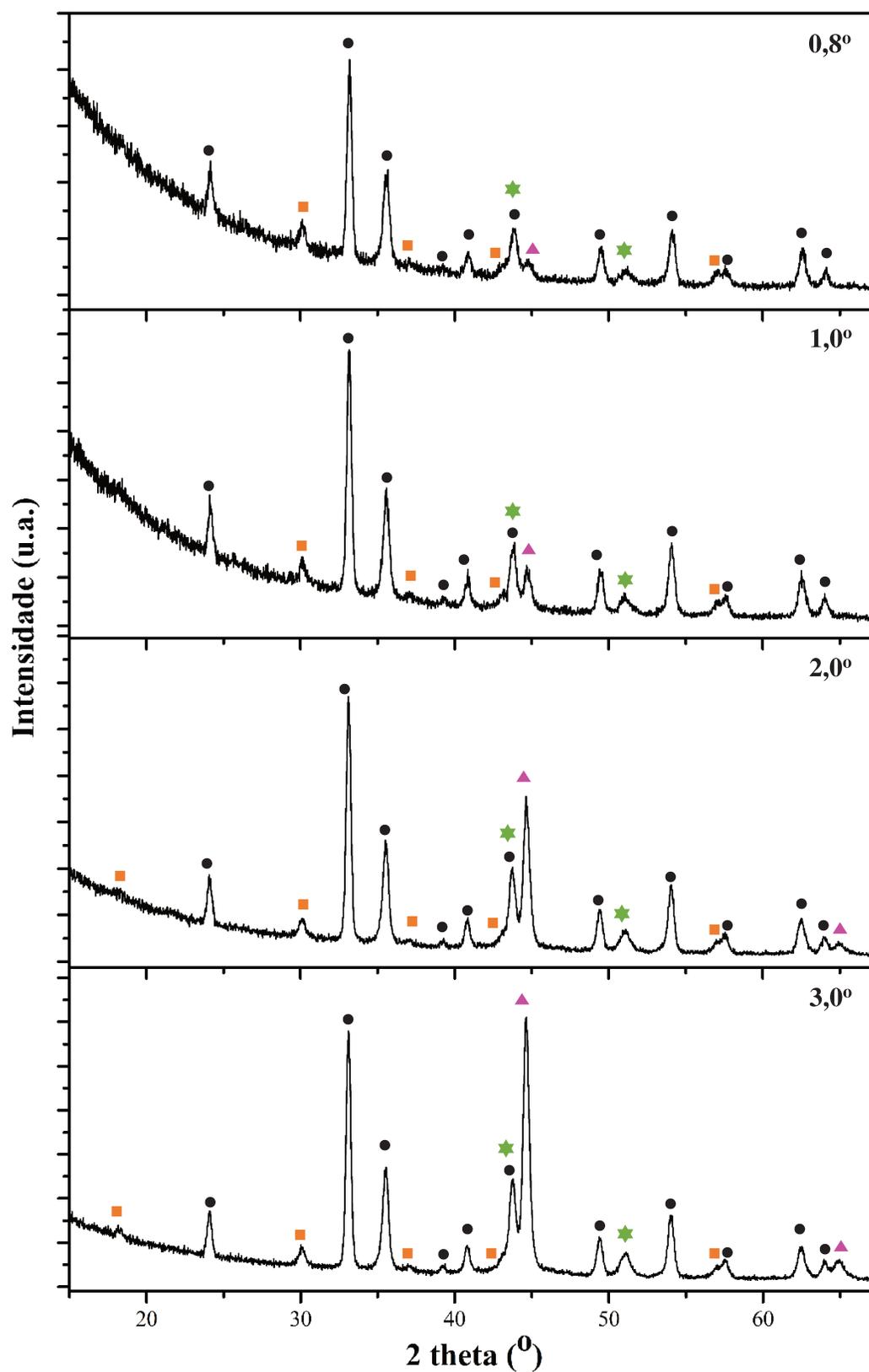


Figura 67 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 9 (batelada, 12 horas). Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

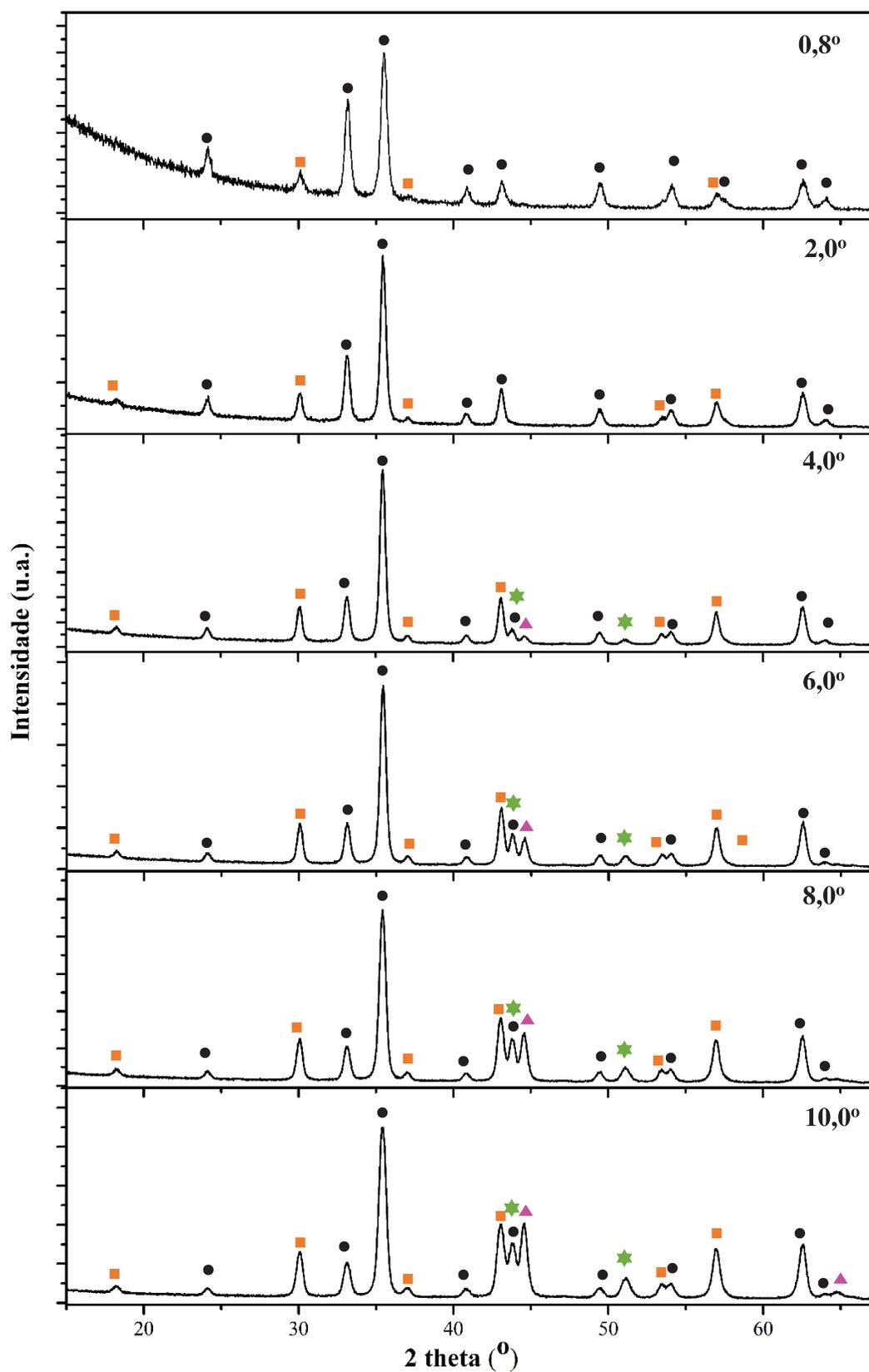


Figura 68 – Difratomogramas de incidência rasante da amostra 10 (FC, 12 horas).

Em que ● simboliza hematita, ■ simboliza magnetita, ★ simboliza austenita e ▲ martensita.

Tabela 16 – Resultados dos refinamentos Rietveld das amostras de 1 a 10 para determinados ângulos de incidência, bem como dos valores de “R” de qualidade do ajuste.

Amostra 1 (Batelada, 1 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R_{wp}	R_{exp}	χ²
0,6°	65,24 (± 0,59)	39,92 (± 0,58)	0,83 (± 0,17)	-	7,98	7,52	1,06
0,8°	65,83 (± 0,44)	39,97 (± 0,43)	2,26 (± 0,17)	0,93 (± 0,11)	7,90	7,14	1,11
1,0°	56,35 (± 0,40)	37,25 (± 0,40)	4,47 (± 0,16)	1,92 (± 0,10)	7,99	6,84	1,17
1,5°	52,92 (± 0,36)	34,34 (± 0,34)	7,57 (± 0,15)	5,17 (± 0,10)	7,47	6,22	1,20
2,0°	44,92 (± 0,27)	36,77 (± 0,29)	9,18 (± 0,13)	9,12 (± 0,11)	7,42	5,76	1,29
Amostra 2 (FC, 1 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R_{wp}	R_{exp}	χ²
0,8°	71,55 (± 0,42)	27,44 (± 0,41)	1,00 (± 0,14)	-	7,53	7,13	1,06
1,0°	67,12 (± 0,38)	31,04 (± 0,38)	1,49 (± 0,10)	0,35 (± 0,07)	7,58	6,85	1,11
1,5°	66,54 (± 0,31)	28,33 (± 0,30)	3,35 (± 0,10)	1,78 (± 0,07)	7,57	6,27	1,21
2,0°	59,81 (± 0,30)	30,42 (± 0,30)	5,26 (± 0,11)	4,51 (± 0,09)	7,83	5,82	1,34
3,0°	52,09 (± 0,27)	33,14 (± 0,27)	7,92 (± 0,12)	6,84 (± 0,17)	7,05	5,21	1,35
Amostra 3 (Batelada, 3 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R_{wp}	R_{exp}	χ²
0,8°	85,45 (± 0,30)	13,36 (± 0,28)	0,77 (± 0,09)	0,41 (± 0,10)	6,19	4,71	1,31
1,0°	73,32 (± 0,40)	24,13 (± 0,39)	1,83 (± 0,11)	0,72 (± 0,08)	6,98	6,40	1,09
2,0°	60,33 (± 0,29)	27,63 (± 0,30)	6,30 (± 0,11)	5,73 (± 0,09)	7,06	5,43	1,30
3,0°	49,74 (± 0,26)	29,77 (± 0,27)	8,76 (± 0,12)	11,72 (± 0,12)	6,57	4,84	1,36

Continuação da tabela 16.

Amostra 4 (FC, 3 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
2,0°	39,04 (± 0,26)	60,96 (± 0,26)	-	-	7,70	5,50	1,40
3,0°	33,03 (± 0,22)	65,98 (± 0,22)	0,80 (± 0,05)	0,19 (± 0,03)	7,13	4,88	1,46
4,0°	30,20 (± 0,21)	67,39 (± 0,21)	1,82 (± 0,05)	0,58 (± 0,03)	6,78	4,44	1,53
6,0°	26,10 (± 0,26)	67,20 (± 0,29)	4,55 (± 0,07)	2,15 (± 0,05)	6,31	3,87	1,63
Amostra 5 (Batelada, 3 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
0,8°	58,35 (± 0,28)	41,65 (± 0,28)	-	-	5,41	4,71	1,18
1,0°	57,50 (± 0,32)	42,50 (± 0,32)	-	-	7,16	6,40	1,12
2,0°	52,09 (± 0,23)	45,64 (± 0,23)	2,12 (± 0,01)	0,16 (± 0,04)	6,80	5,41	1,26
3,0°	44,94 (± 0,21)	49,23 (± 0,21)	4,78 (± 0,07)	1,05 (± 0,04)	6,76	4,80	1,41
4,0°	38,81 (± 0,20)	51,23 (± 0,19)	7,42 (± 0,08)	2,48 (± 0,05)	6,86	4,37	1,57
Amostra 6 (FC, 6 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
2,0°	53,44 (± 0,25)	46,56 (± 0,25)	-	-	6,50	5,52	1,18
4,0°	35,96 (± 0,17)	63,42 (± 0,17)	0,61 (± 0,03)	-	6,67	4,48	1,49
6,0°	30,65 (± 0,16)	67,21 (± 0,16)	1,93 (± 0,04)	0,21 (± 0,02)	6,37	3,89	1,64
10,0°	24,79 (± 0,22)	67,56 (± 0,22)	6,34 (± 0,10)	1,31 (± 0,06)	8,62	3,42	2,52
Amostra 7 (Batelada, 9 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
0,8°	75,51 (± 0,45)	15,68 (± 0,42)	5,85 (± 0,22)	2,96 (± 0,14)	7,73	6,92	1,12
1,0°	72,96 (± 0,40)	15,32 (± 0,38)	6,90 (± 0,16)	4,82 (± 0,13)	7,85	6,64	1,18
1,5°	67,80 (± 0,33)	15,05 (± 0,32)	8,32 (± 0,16)	8,91 (± 0,13)	7,64	6,10	1,25
2,0°	63,51 (± 0,29)	11,95 (± 0,21)	9,73 (± 0,19)	14,80 (± 0,16)	7,75	5,69	1,36
4,0°	46,39 (± 0,27)	19,30 (± 0,29)	8,68 (± 0,12)	25,64 (± 0,17)	6,78	4,70	1,44

Continuação da tabela 16.

Amostra 8 (FC, 9 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
2,0°	46,08 (± 0,35)	52,89 (± 0,35)	0,70 (± 0,11)	0,33 (± 0,07)	7,29	6,11	1,19
3,0°	19,16 (± 0,23)	77,40 (± 0,26)	2,73 (± 0,12)	0,70 (± 0,07)	8,53	5,43	1,57
4,0°	26,61 (± 0,41)	67,96 (± 0,39)	3,79 (± 0,08)	1,63 (± 0,06)	6,60	4,95	1,33
6,0°	17,33 (± 0,38)	72,03 (± 0,36)	6,65 (± 0,14)	4,07 (± 0,08)	6,17	4,33	1,43
8,0°	15,20 (± 0,20)	69,34 (± 0,23)	8,71 (± 0,15)	6,75 (± 0,09)	6,62	3,96	1,67
Amostra 9 (Batelada, 12 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
0,8°	64,20 (± 0,59)	22,10 (± 0,53)	11,55 (± 0,37)	2,16 (± 0,20)	7,75	7,45	1,04
1,0°	63,90 (± 0,50)	20,30 (± 0,49)	10,70 (± 0,25)	5,10 (± 0,19)	7,14	7,14	1,09
2,0°	57,97 (± 0,33)	17,52 (± 0,31)	10,90 (± 0,17)	13,60 (± 0,16)	7,40	6,01	1,23
3,0°	48,19 (± 0,28)	18,86 (± 0,28)	12,11 (± 0,18)	20,84 (± 0,17)	6,66	5,37	1,24
4,0°	44,29 (± 0,29)	18,68 (± 0,29)	11,00 (± 0,18)	26,03 (± 0,19)	7,17	4,93	1,45
Amostra 10 (FC, 12 h)							
Ângulo de Incidência	Hematita (%)	Magnetita (%)	Austenita (%)	Martensita (%)	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
0,8°	59,86 (± 0,72)	40,14 (± 0,72)	-	-	7,82	7,37	1,06
2,0°	52,41 (± 0,28)	44,15 (± 0,28)	3,44 (± 0,08)	-	7,29	6,07	1,20
4,0°	33,97 (± 0,22)	61,66 (± 0,23)	3,12 (± 0,08)	1,25 (0,05)	6,52	4,93	1,32
6,0°	29,12 (± 0,47)	59,26 (± 0,40)	7,17 (± 0,10)	4,44 (± 0,07)	5,93	4,30	1,38
8,0°	23,23 (± 0,19)	60,04 (± 0,19)	9,59 (± 0,11)	7,15 (± 0,08)	6,31	3,92	1,56
10,0°	16,91 (± 0,21)	61,42 (± 0,24)	11,93 (± 0,17)	9,74 (± 0,12)	7,49	3,68	2,04

Fonte: PRÓRIA, 2019.

Com base nos resultados das medidas de GIXRD, é importante ressaltar que, como cada amostra formada possuía claramente características diferentes que podiam ser observadas a olho nu, vide figura 53, foram feitos testes rápidos, com baixas contagens para se determinar quais seriam os ângulos escolhidos para as medidas completas de análise. As medidas de GIXRD foram feitas após as medidas de XPD, portanto, a composição qualitativa de todas as amostras já era

conhecida, no entanto, conseguir visualizar nos difratogramas uma separação entre as fases seria ideal para se afirmar, por exemplo, qual provavelmente foi a primeira fase formada e qual foi a última, dentre as três fases constituintes da camada: hematita, magnetita e austenita. Ressalta-se que neste trabalho são consideradas as três fases como camada, pois todas as fases foram crescidas sobre a superfície do substrato durante os tratamentos térmicos em presença de atmosfera reativa.

Com base nisto, medidas de até $0,05^\circ$ foram realizadas, aproximando-se, portanto, do ângulo crítico de difração, no entanto, tais medidas não se mostraram adequadas, pois suas linhas de base estavam notoriamente ruins e não havia separação entre as fases de óxidos, tão somente da mistura de óxidos para com a austenita. Portanto, as medidas utilizadas neste trabalho seguiram os seguintes critérios: conseguir observar qual fase aumentava com o aumento da angulação, ainda sem se observar o substrato; e qual era a fase com maiores quantidades relativas até mínima observação de substrato, ou seja, da camada formada, qual a fase que mais foi formada em determinada condição.

Analisando-se os difratogramas de incidência rasante da amostra 1, é possível se observar que para o ângulo de incidência de $0,6^\circ$ são encontrados apenas os óxidos de ferro Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , já para uma angulação de $0,8^\circ$ são encontrados traços de austenita e martensita (o *bulk*). Nas amostras seguintes só se aumentava a concentração das fases metálicas mais pesadas, austenita e martensita e se diminuía as concentrações dos óxidos, no entanto, é necessário citar que tais medidas foram de extrema importância na medição da espessura da camada, que será abordada nas páginas seguintes. Isto implica, por exemplo, que para a amostra 1, provavelmente, foram formados inicialmente os óxidos que exigiam a difusão de íons de ferro na superfície do substrato, o que causou um empobrecimento de ferro em uma região muito próxima à superfície, identificando-se a fase austenítica. Portanto, com estas informações é possível se afirmar que a camada 1 em sua totalidade, tomando-se da medida de $0,8^\circ$ em que se tem pouquíssima contribuição das fases metálicas ($\pm 3,19\%$), a fase com maior contribuição à camada é a hematita, cerca de $65,83\%$. Além disso, a camada é formada por austenita + mistura de óxidos, observando-se a partir do substrato (de baixo para cima).

Pilling e Bedworth (1923) afirmaram que tanto Fe_2O_3 quanto Fe_3O_4 são óxidos protetores, no entanto, Fe_2O_3 é levemente mais protetor que Fe_3O_4 , isto porque, a hematita é menos porosa e mais resistente à corrosão, portanto, espera-se que tal proporção relativa de $65,83\%$ de hematita e $30,97\%$ de magnetita torne a camada formada protetora. Nota-se que outras propriedades como

aderência, não-volatilidade, entre outros, são características também importantes para indicar o nível de proteção de camadas de óxidos (GENTIL, 1996).

Para a amostra 2, na primeira medida, de angulação $0,8^\circ$, são observados apenas concentrações de hematita e magnetita, enquanto que para angulação de incidência de $1,0^\circ$, enxerga-se também o substrato. E nas demais medidas, aumenta-se a concentração das fases mais pesadas. Assim como na amostra 1, a fase majoritária presente na camada é a hematita (71,55 %), e da mesma forma, a camada é formada por austenita + mistura de óxidos, observando-se a partir do substrato (de baixo para cima).

Analisando-se o par de camadas produzidos em 1 hora de tratamento, tanto FC quanto batelada apresentaram majoritariedade de hematita na composição final de camada. Portanto, é possível se afirmar que para 1 hora de tratamento a disponibilidade reacional é semelhante. Isto não quer dizer, por exemplo, que as amostras apresentem espessuras e proteção contra a corrosão iguais.

Para a amostra 3, mesmo no menor ângulo de incidência é possível se observar o substrato, no entanto, mesmo se aumentando o ângulo de incidência e, conseqüentemente, a concentração das fases mais pesadas, a concentração de hematita em relação às demais fases, e principalmente à magnetita, é maior. Portanto, assim como para as amostras 1 e 2, a fase majoritária da camada é a hematita, seguida da magnetita e por fim, da austenita, indicando-se novamente, uma formação de mistura de óxidos + austenita, observando-se a partir do substrato (de baixo para cima).

Analisando-se os difratogramas da amostra 4, é notório que a primeira medida demonstrada, a de $2,0^\circ$, contém apenas hematita e magnetita; angulação $1,2^\circ$ maior que as medidas iniciais das amostras anteriores, o que pode indicar, uma espessura maior de camada, o que seria esperado pelo tempo reacional ser maior e ser FC, o que proporciona maiores concentrações dos gases reagentes. Ou ainda, se for reanalisada a tabela 14 (das medidas de XPD) e se observar o diâmetro médio dos cristalitos de hematita, e se comparar com o diâmetro médio de cristalito da amostra anterior, tem-se que o valor obtido para a amostra 4 é cerca de 38 % menor que o da amostra 3, ou seja, sendo o diâmetro de cristalito menor, há maior distribuição dos cristais, havendo, portanto, maior absorção da radiação de raios X incidente e menor difração, necessitando-se de maiores angulações para se “enxergar mais” nos difratogramas. Contudo, a fase majoritária presente nesta camada é a magnetita, e não a hematita como as demais, mas a ideia de maior absorção também pode ser aplicada, pois a fase Fe_3O_4 é mais pesada que Fe_2O_3 , o que pode lhe conferir maior absorção.

Ressalta-se que quando se trata do termo “mais pesado” neste trabalho está se falando de massa molecular.

Para a angulação de $3,0^\circ$ da amostra 4 já é possível se observar o substrato, e à medida que se aumentam os ângulos de incidência, maiores ficam as concentrações das fases mais pesadas, austenita e martensita, no entanto, do mesmo modo que as amostras anteriores, ainda é possível se afirmar que a camada 4 é formada por uma mistura de óxidos + austenita, observando-se a partir do substrato (de baixo para cima).

Analisando-se o par de camadas crescidas em 3 horas de tratamento, nota-se que a partir de tal tempo o regime de tratamento, batelada ou fluxo contínuo, começa a interferir na composição da camada. Isto porque o tratamento em fluxo contínuo disponibiliza em abundância $H_2O_{(v)}$, ou seja, mais moléculas de vapor d'água estão disponíveis para reação de formação da magnetita, favorecendo-se, portanto, tal reação. Enquanto que em batelada, à medida que o tempo passa, aumenta-se a concentração do gás hidrogênio (reduzidor) na atmosfera, visto que, o $H_2O_{(v)}$ e $O_{2(g)}$, este último remanescente, são consumidos, mas não repostos, e todas as principais reações na atmosfera em questão dão como produto o gás hidrogênio, responsável pela redução de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 . Tais fatos explicam as maiores concentrações de hematita na amostra 3, e de magnetita na amostra 4.

Para a amostra 5, tem-se nos primeiros ângulos de incidência, $0,8^\circ$ e $1,0^\circ$, a mistura de óxidos. Ao se avaliar a terceira medida, $2,0^\circ$, já é possível se enxergar a austenita e a martensita. Nota-se, portanto, com as três primeiras medidas, que a concentração de hematita aumenta até se começar a verificar a fase martensítica, indicando-se que a hematita é a fase majoritária desta camada. Assim como as demais camadas, de acordo com a composição relativa observada entre as fases, e o crescimento dos picos individuais das fases nos difratogramas, a amostra 5 é formada por uma mistura de óxidos + austenita.

Para a amostra 6, assim como se observou na amostra 4, lembrando-se que ambas foram crescidas a fluxo contínuo, sendo a amostra 4 de 3 horas, e a amostra 6 de 6 horas; apenas se observou a presença do substrato em angulações maiores que nas demais amostras, no caso, $6,0^\circ$, o que novamente, pode indicar que a camada formada tem espessura maior que as demais, ou ainda que a presença da fase majoritária, magnetita, aumente a absorção da radiação. Ressalta-se que a amostra 6, observada a olho nu, aparentava aspecto aveludado.

Analisando-se o par de camadas crescidas por 6 horas de tratamento, as amostras 5 e 6, comprova-se que o tipo de tratamento, se em fluxo contínuo ou batelada, altera diretamente a composição das fases, assim como se observou no par de amostras 3 e 4. Portanto, quanto maior o tempo, maior a exposição da amostra ao vapor d'água, maior a concentração de magnetita, para as camadas formadas em fluxo contínuo e, para as amostras em batelada, quanto maior o tempo de tratamento, maior a concentração de gás hidrogênio, ou seja, maior redução de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 , aumentando-se a concentração de hematita na camada.

Para a amostra 7, mesmo para angulações bem baixas, como $0,8^\circ$, observa-se a presença do substrato, o aço M300, no difratograma. É importante ressaltar que as medidas de difração, principalmente de GIXRD, demonstram os resultados como funções de média das fases, ou seja, avaliando-se a foto da amostra 7, figura 58.h) é fato que a amostra não está uniforme, ou seja, não necessariamente na região onde há camada, em $0,8^\circ$, verifica-se martensita, mas que nesta angulação a medida completa, que toma uma média da amostra, enxerga as regiões também sem camada.

Em contrapartida, a amostra 8, que também passou por 9 horas de tratamento, mas em fluxo contínuo, foi uma das amostras que mais se apresentou uniforme visualmente. Este fato pode ser um dos motivos, por exemplo, de que mesmo em baixas angulações sempre se enxergava até mesmo o substrato, portanto, optou-se por usar $2,0^\circ$ como a menor angulação, pois apresentava a melhor definição da medida, com informações mais precisas. E da mesma forma, na angulação de $6,0^\circ$, que para muitas literaturas não é mais considerado ângulo rasante, a concentração do substrato ainda é muito baixa frente às demais fases da camada.

O par de amostras 7 e 8, tratadas ambas por 9 horas, é um bom exemplo de que para este tempo as condições experimentais já são bem diferentes, pois para a amostra 7, a disponibilidade de reagentes está diminuída, enquanto que para o tratamento térmico de envelhecimento em FC ainda há abundância de reagentes devido à continuidade de fluxo de $\text{H}_2\text{O}_{(v)} + \text{Ar}_{(g)}$.

O mesmo que ocorreu com as amostras 7 e 8, ocorrera com as amostras 9 e 10. A amostra 9 ficou com a camada aparentemente bem fina e disforme, devido à ausência de reagente por ora já consumidos nas 6 primeiras horas de tratamento, enquanto que a amostra 10 ficou bem uniforme.

No entanto, enquanto a amostra 9 já apresentava para ângulos de incidência baixos a presença do substrato, a amostra 10, só passou a apresentar em $4,0^\circ$, indicando-se que possivelmente a camada está mais grossa.

Com tais análises já é possível ter uma boa ideia de como a camada é formada e como é sua composição. No entanto, devido às diferentes colorações e possíveis diferenças de espessuras, ainda se faz necessário confirmar se de fato há uma mistura de óxidos, ou se em algum ponto da camada há distinção entre as fases. Para tal conclusão, foram realizadas as análises de espectroscopia Mössbauer do tipo CEMS, com o intuito de avaliar tão somente a parte mais externa da camada formada, sinalizando informações que não foram sensíveis às técnicas de difração utilizadas.

O espectro da calibração segue na figura 69, em que se utilizou uma lâmina de α -Fe.

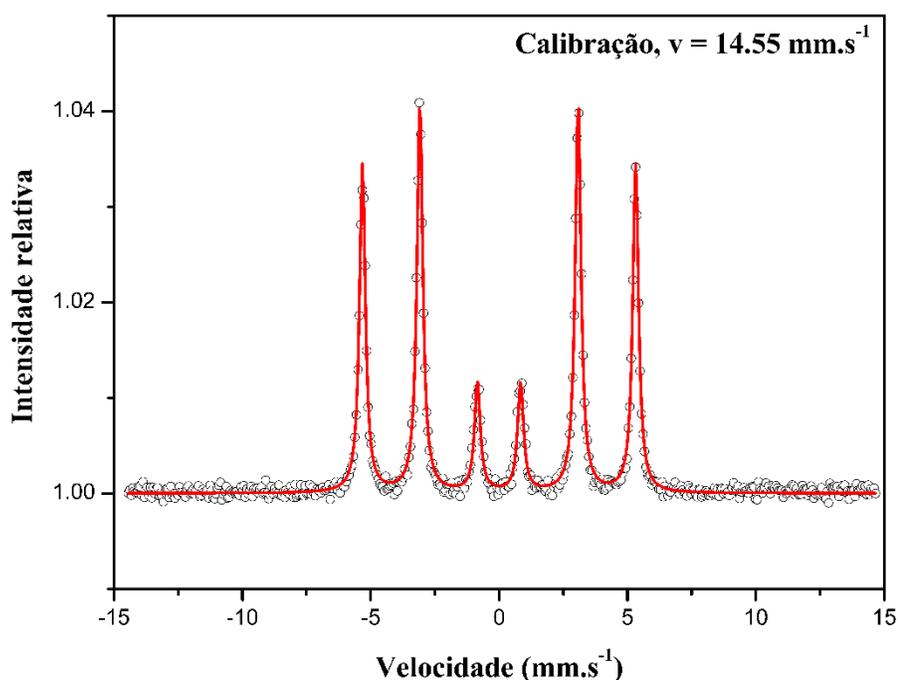


Figura 69 – Espectro da calibração de α -Fe ajustado.

O aço *maraging* solubilizado foi medido por geometria de transmissão e foi obtido o espectro da figura 70. Os parâmetros hiperfinos obtidos estão dispostos na tabela 17.

A partir da observação do espectro do aço *maraging* 300 após dupla solubilizado, tomado como amostra-mãe ou ainda amostra-padrão, é possível se concluir que o aço é quimicamente homogêneo, no entanto sua vizinhança diversificada se demonstra através dos três sítios magnéticos distintos, ou seja, com diferentes valores de campos magnéticos hiperfinos.

De acordo com LI et al., 1993; LI et al., 1996; LI; YIN, 1995; LI et al., 1996; VINCZET; CAMPBELL, 1973; JOHNSON et al., 1963, os átomos de níquel e cobalto contribuem para o aumento do campo magnético hiperfino para valores próximos aos da matriz de ferro, cerca de 33 T. Desta forma, é plausível afirmar que o sexteto 1 esteja inserido em uma região com maiores concentrações de cobalto, o sexteto 2 em regiões principalmente de níquel, cobalto e de maiores quantidades do próprio ferro e o terceiro sexteto esteja inserido em uma região intermediária, em que se encontra por exemplo, os átomos de titânio em maiores quantidades que nas regiões anteriores.

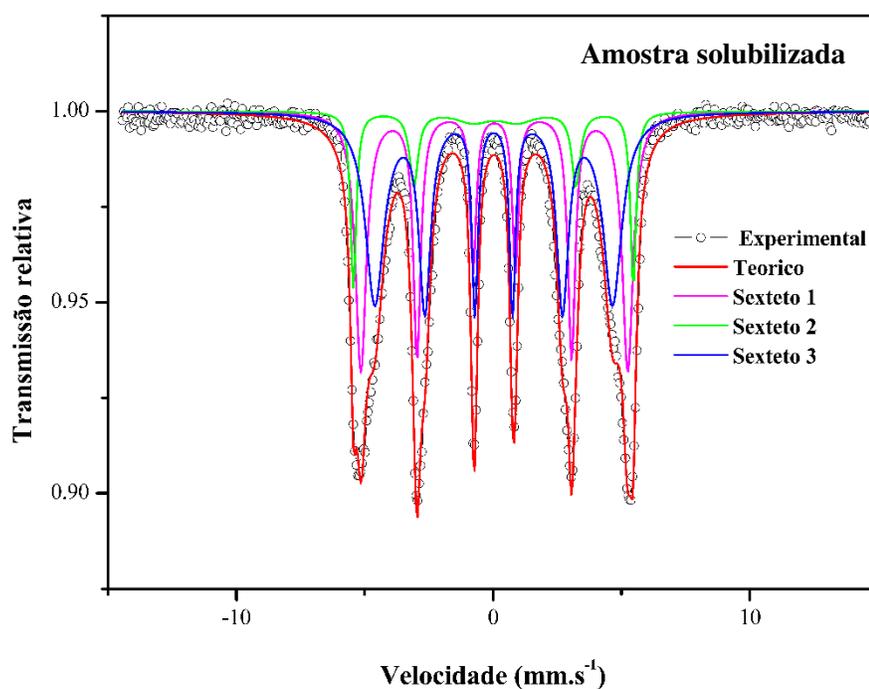


Figura 70 – Espectro da amostra solubilizada (transmissão).

Inicialmente, tentou-se medir todas as amostras, no entanto, algumas medidas, mesmo após 15 dias em medição tiveram seus picos muito mal definidos e, portanto, optou-se por trabalhar com amostras representativas. As amostras utilizadas foram: 3, 5, 6 e 10, respectivamente envelhecidas a 6 horas (batelada), 9 horas (batelada), 9 horas (FC) e 12 horas (FC).

Na figura 71, tem-se o espectro obtido após o ajuste da medida da amostra 3. Os valores dos parâmetros hiperfinos estão dispostos na tabela 17. A presença do sexteto indica sinal de

material magnético. Com auxílio dos resultados de DRX, foi possível fazer uma comparação com as substâncias identificadas em relação aos seus parâmetros hiperfinos. Dentre a austenita, magnetita e hematita, exclui-se a presença da austenita, pois a mesma apresenta um singlete. Na tabela 18, estão os valores dos parâmetros hiperfinos para hematita e magnetita segundo a literatura.

Tabela 17 – Resultado dos parâmetros hiperfinos obtidos.

Amostra	Sítio	Bhf (T)	δ (mm·s ⁻¹)	$2\mathcal{E}$ (mm·s ⁻¹)	Γ (mm·s ⁻¹)	Área (%)
Solubilizada	Sexteto 1	34,79 (1)	0,04 (1)	- 0,04 (4)	0,54 (4)	13,4
	Sexteto 2	32,28 (3)	0,05 (1)	0,00 (1)	0,22 (2)	38,6
	Sexteto 3	28,74 (1)	0,02 (2)	0,00 (1)	0,34 (1)	48,0
Amostra 3	Sexteto 1	50,34 (5)	0,36 (1)	- 0,17 (4)	0,46 (7)	100,0
Amostra 5	Sexteto 1	51,15 (7)	0,32 (1)	- 0,26 (2)	0,46 (5)	100,0
Amostra 6	Sexteto 1	50,10 (8)	0,36 (2)	- 0,20 (6)	0,50 (5)	80,3
	Sexteto 2 (dist.)	38,0 (1) a 48,70 (1)	- 0,39 (1)	- 0,26 (8)	0,39 (1)	19,7
	Sexteto 1	50,02 (2)	0,36 (5)	-0,20 (1)	0,42 (1)	31,0
Amostra 10	Sexteto 2 (dist.)	35,00 (1) a 50,00 (1)	0,39 (1)	- 0,25 (8)	0,29 (1)	69,0

Fonte: PRÓPRIA, 2019.

Tabela 18 – Parâmetros hiperfinos da hematita e da magnetita.

Parâmetro hiperfino	Hematita	Magnetita	
	Sítio	Sexteto 1	Sexteto 2
δ (mm·s ⁻¹)	Sexteto 1 0,36	Sexteto 1 0,24	Sexteto 2 0,29
ΔQ (mm·s ⁻¹)	- 0,15 a - 0,20	- 0,05	0,07
Bhf (T)	49 a 52	43,2 a 46,5	48,8 a 51,3
Γ (mm·s ⁻¹)	0,29 a 0,33	0,32	0,95

Fonte: DAISKUE et al., 2006; FLOREZ et al., 2006; COOK; TOWSEND, 1998; STEVENS et al., 2005; HUET 2014.

É possível verificar que a substância identificada na amostra 3 é a hematita (Fe₂O₃). Com esta informação, é possível inferir que nesta amostra, a camada é formada por três fases que podem ser separadas, ao menos com sensibilidade de 200 Å.

No espectro obtido para a amostra 5, figura 72, também se evidenciou a presença de um único sexteto. No entanto, é possível verificar, na comparação entre os espectros das amostras 3 e 5, que o ajuste de apenas um sexteto está mais adequado para amostra 3, pois na amostra 5 há muito mais pontos experimentais fora da curva do ajuste. Outra evidência é o próprio parâmetro de ajuste, o χ^2 , que para amostra 3 foi de 2,48 e para amostra 5 de 4,93.

Apesar de alguns pontos experimentais estarem fora do ajuste, o padrão do espectro melhor verificado foi o sexteto e os parâmetros hiperfinos obtidos também estão de acordo com os parâmetros da hematita, vide tabela 18, assim como para a amostra 3.

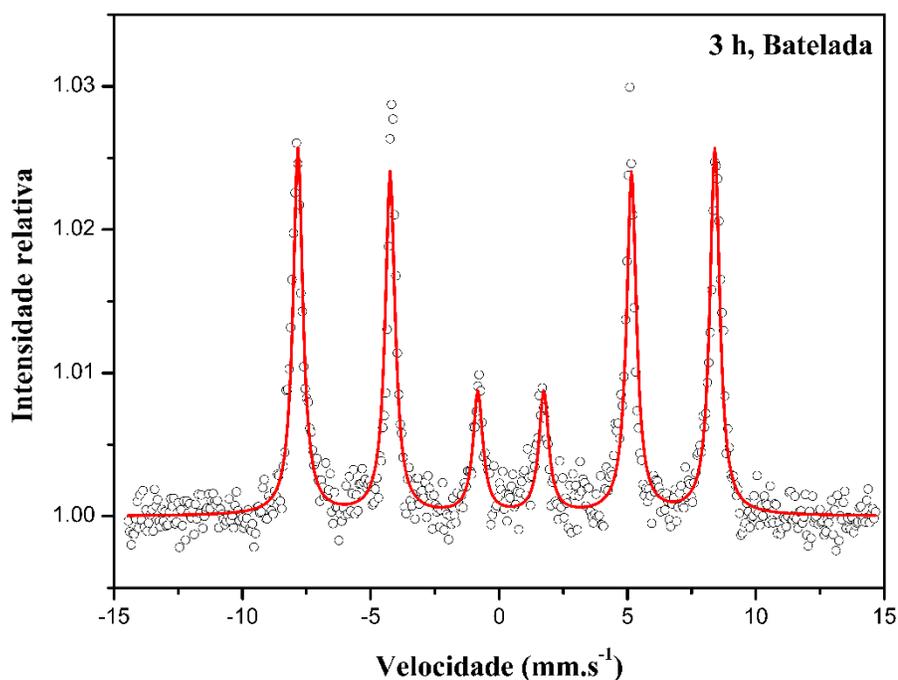


Figura 71 – Espectro de CEMS para amostra 3.

Portanto, para as amostras 3 e 5, infere-se uma possível separação da camada protetora em 3 fases, em ordem de baixo para cima, a partir do substrato: austenita – magnetita – hematita, conforme ilustrado na figura 73. Nota-se que com a técnica de DRX para incidência de ângulos bem rasantes não foi possível verificar esta separação, indicando uma mistura mesmo na parte mais externa da camada. Assim, uma outra forma de visualizar a camada está disposta na figura 74. Em que na parte mais externa se tem a hematita (separada apenas por E.M), seguida de uma mistura de

hematita e magnetita e, a austenita. O que é mais realístico do ponto de visto de combinação entre as duas técnicas.

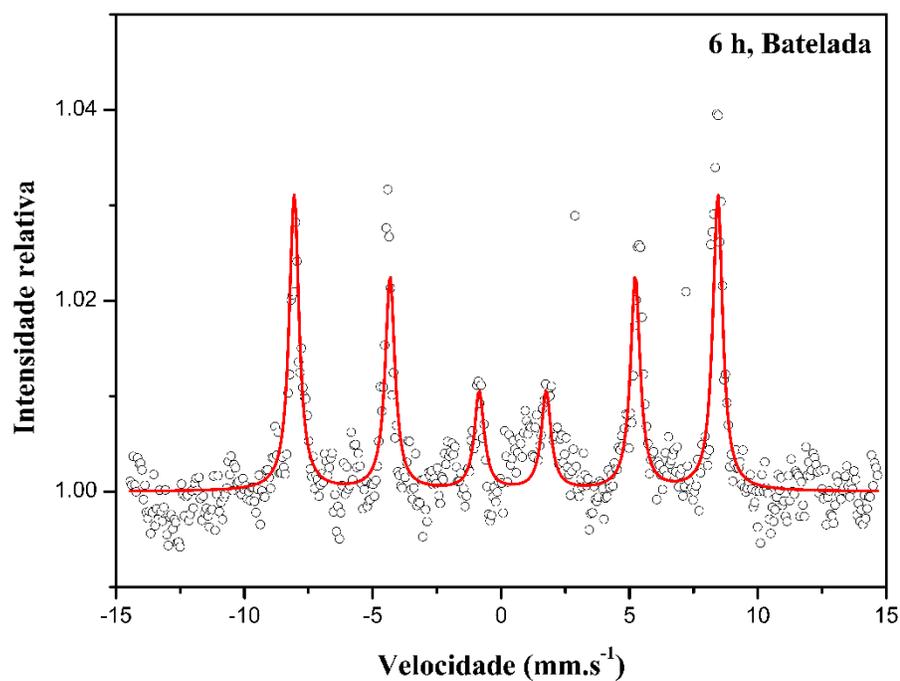


Figura 72 – Espectro de CEMS para amostra 5.

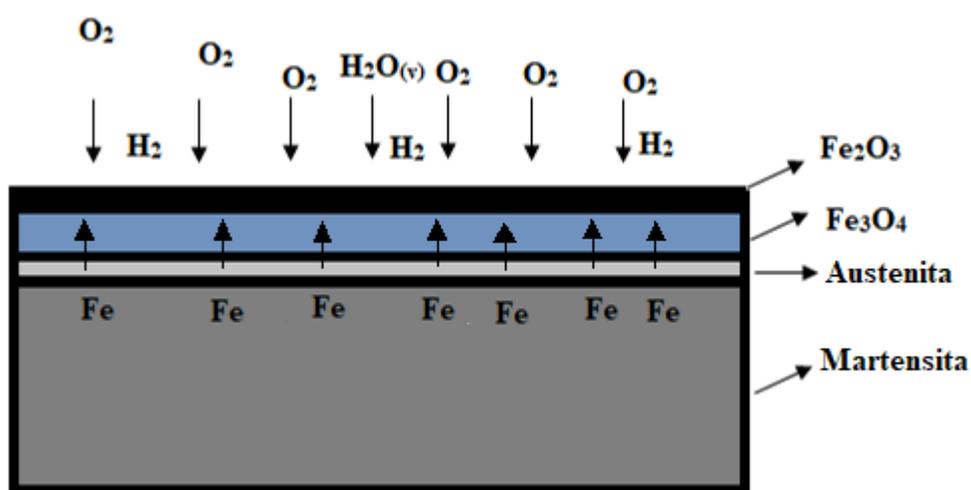


Figura 73 – Ilustração da ordem de fases da camada protetora no M300, considerando-se separação total entre as fases.

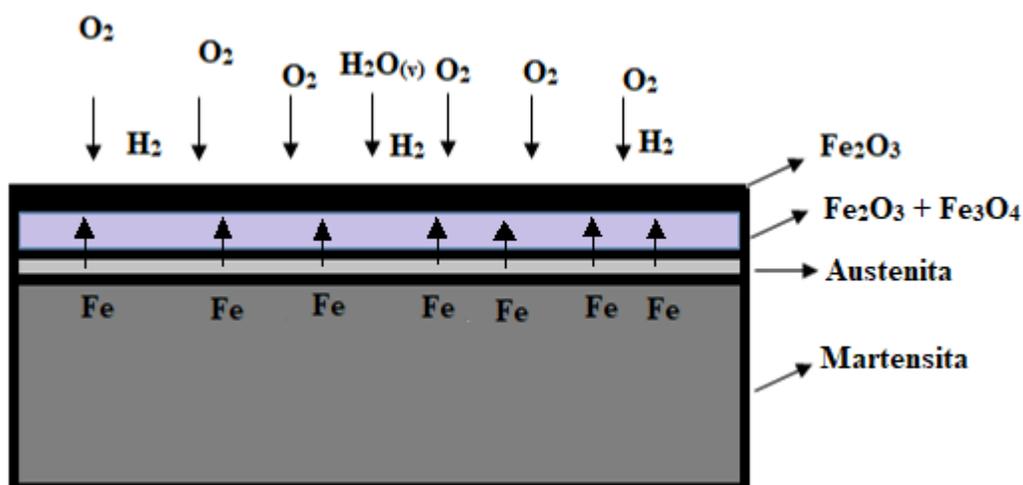


Figura 74 – Ilustração da ordem de fases da camada protetora no M300, considerando-se separação parcial entre as fases.

A possibilidade de se considerar o primeiro caso é real pelo fato do tratamento não ter sofrido com perturbações externas (batelada) e o resfriamento ter sido feito em atmosfera inerte. O que sugere que o $\text{O}_{2(g)}$ tenha sido introduzido apenas na etapa de resfriamento. Enquanto que a possibilidade da segunda hipótese (figura 74) ser mais aceita é fundamentada na combinação de análises entre as técnicas de DRX e EM, além de considerar a possibilidade de oxigênio dissolvido residual presente no vapor d'água.

Na figura 75, tem-se o espectro da amostra 6. Verifica-se a presença de pelo menos dois sextetos, ou seja, um sexteto normal (discreto) e um sexteto distribuído. O que indica a presença de dois materiais magnéticos. Observando-se os parâmetros hiperfinos obtidos, dispostos na tabela 17, com os da literatura, tabela 18, identifica-se a presença da hematita e da magnetita, o que confirma a presença de dois materiais magnéticos, a hematita, antiferromagnética, e a magnetita, ferrimagnética.

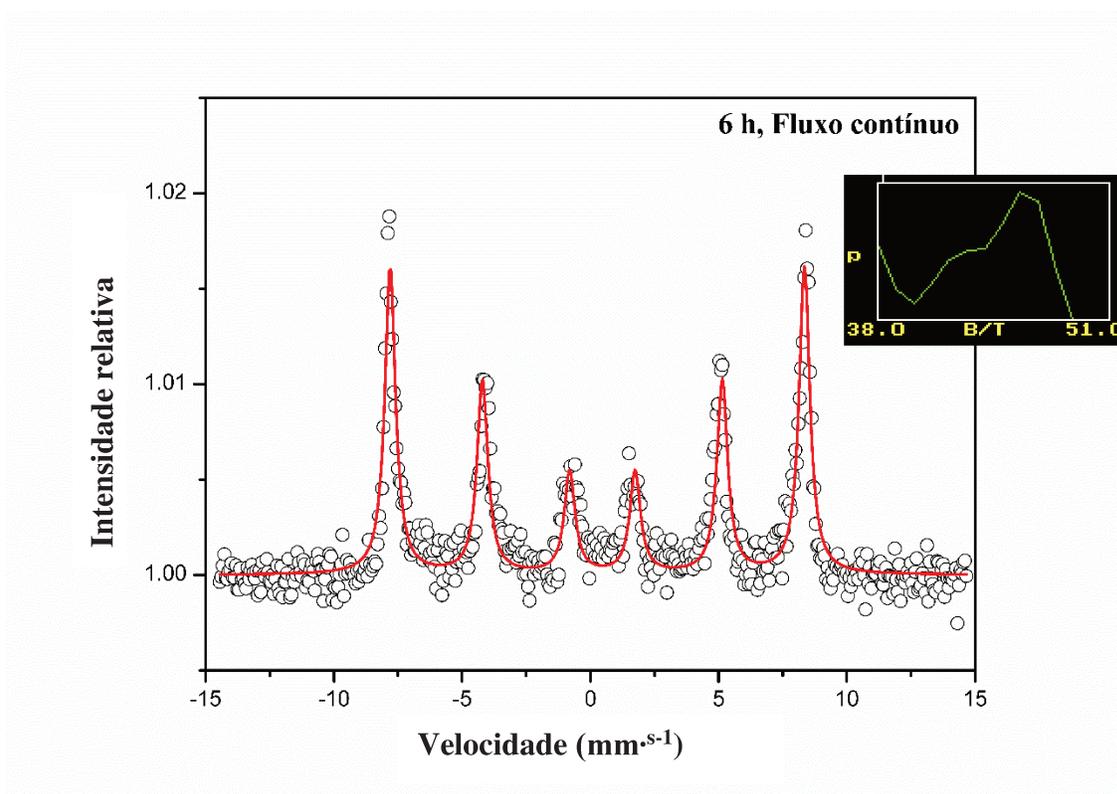


Figura 75 – Espectro de CEMS para amostra 6.

O mesmo é observado no espectro da amostra 10, figura 76, e seus parâmetros hiperfinos, dispostos na tabela 17. No entanto, observa-se uma melhor distribuição do segundo sexteto para amostra 10. O segundo sexteto (distribuído) indica a presença da magnetita. E proporcionalmente, se forem alinhados aos resultados de DRX, verifica-se uma maior quantidade de magnetita na amostra 10.

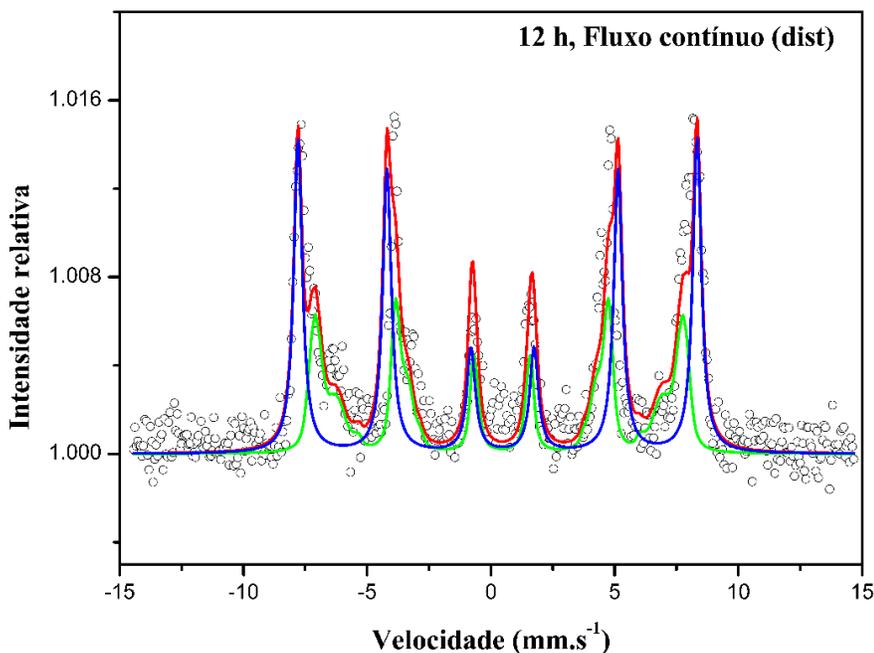


Figura 76 – Espectro de CEMS para amostra 10.

Portanto, diferentemente das amostras 3 e 5 (bateladas), as amostras 6 e 10 (FC) apresentaram, mesmo através da técnica de espectroscopia Mössbauer, uma mistura de hematita e magnetita na sua parte mais externa, conforme ilustrado na figura 77, isto porque o meio reacional ($\text{H}_2\text{O}_{(v)} + \text{Ar}_{(g)}$) estava em abundância e sempre disponível.

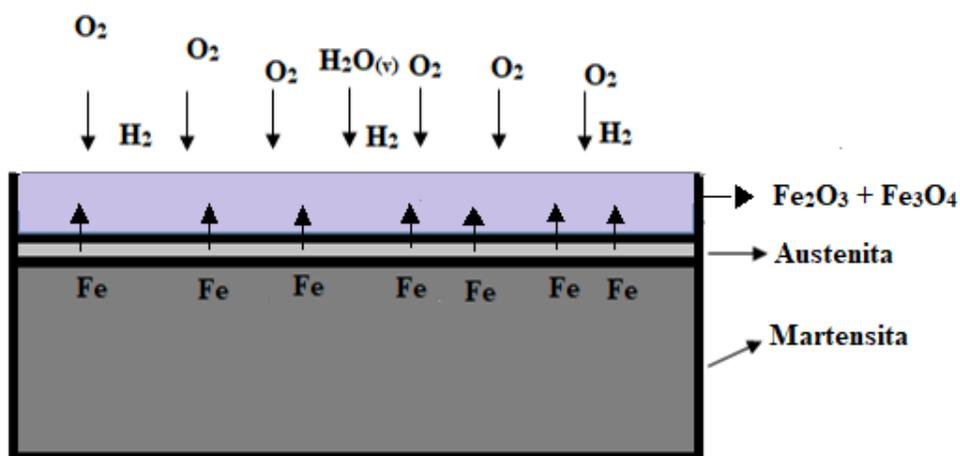


Figura 77 – Ilustração da ordem de fases da camada protetora no M300, sem separação entre as fases.

4.3.2 Determinação da espessura da camada protetora

A fim de se poder estimar a melhor cinética de reação aplicável dentre os modelos cinéticos de oxidação metálica, havia dois caminhos, o primeiro pela variação de massa do material, e o segundo, pela espessura de óxido crescido. Foram obtidos dois tipos de imagens de MEV, uma de BSE (*backscattered electrons*) e a outra de SE (*secondary electrons*). Nas imagens de BSE é possível se observar certas distinções entre regiões e mais claras na camada, em que, em regiões mais clara, tem-se a presença de fases mais pesadas (em peso), como a austenita. As imagens de MEV estão dispostas da figura 78 a 87.

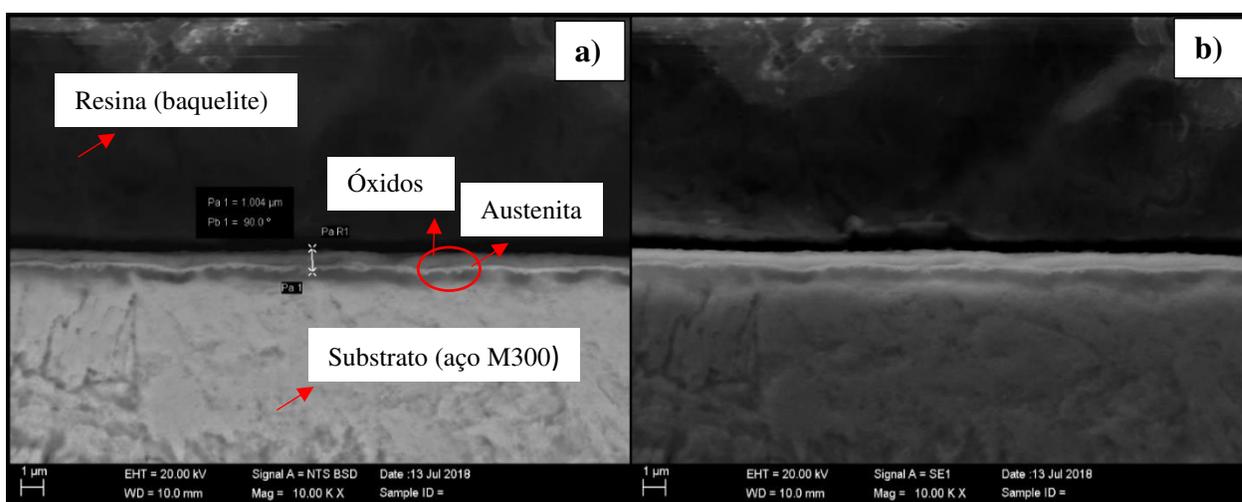


Figura 78 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 1. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

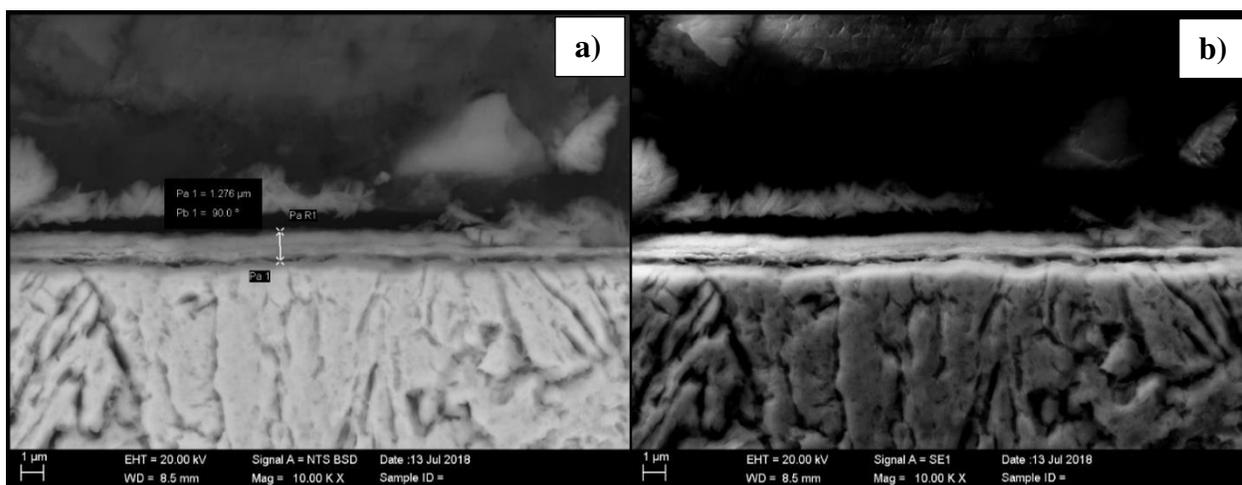


Figura 79 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 2. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

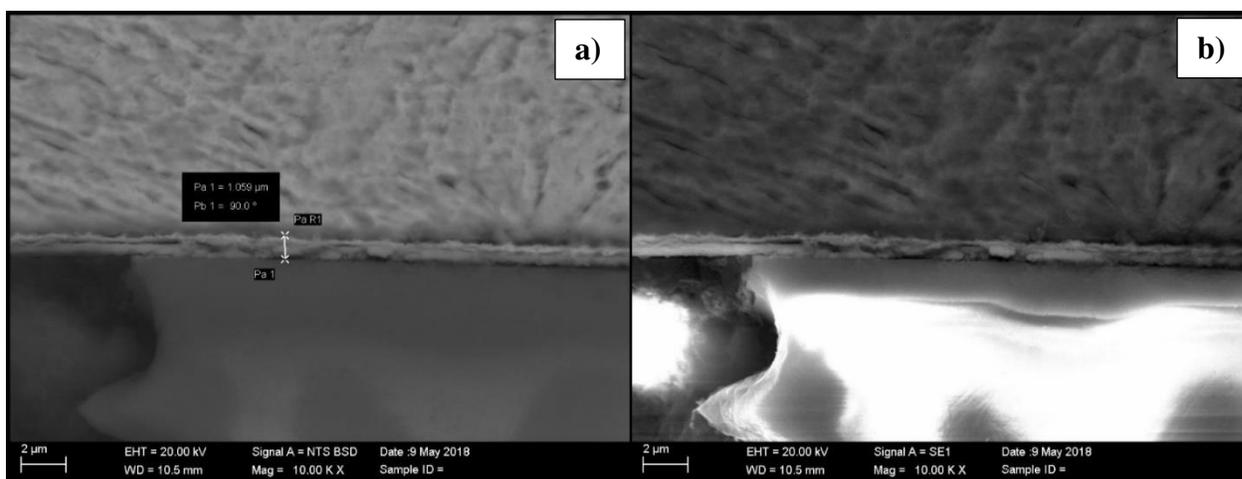


Figura 80 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 3. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

Diante de tais imagens, mediu-se com o auxílio do programa *AxioVisio* 4.8, 30 pontos diferentes em cada foto (total 60 para imagens de MEV) e calculou-se a média. O valor da média foi tomado como a espessura de tal camada.

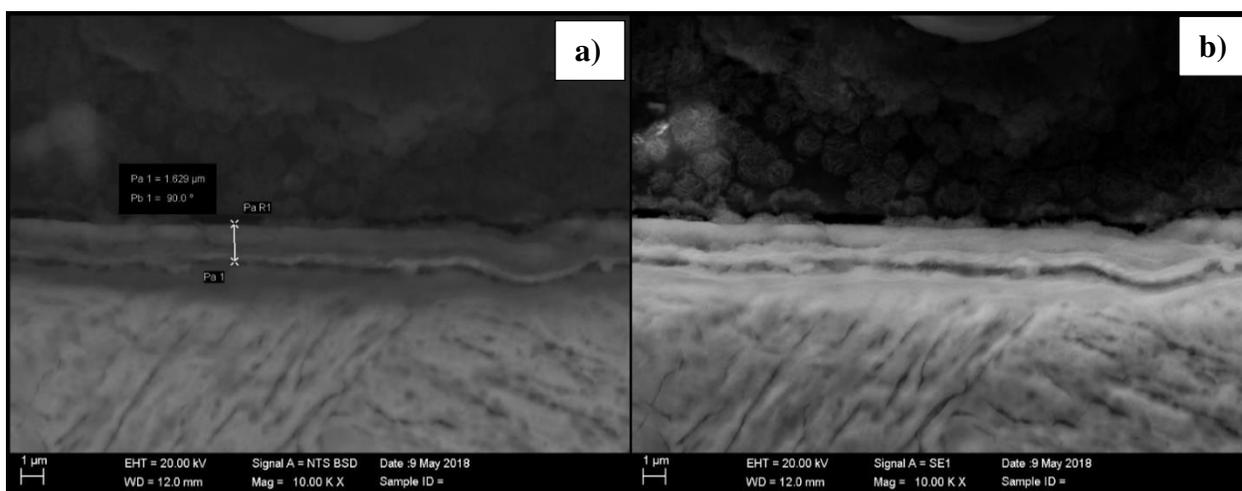


Figura 81 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 4. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

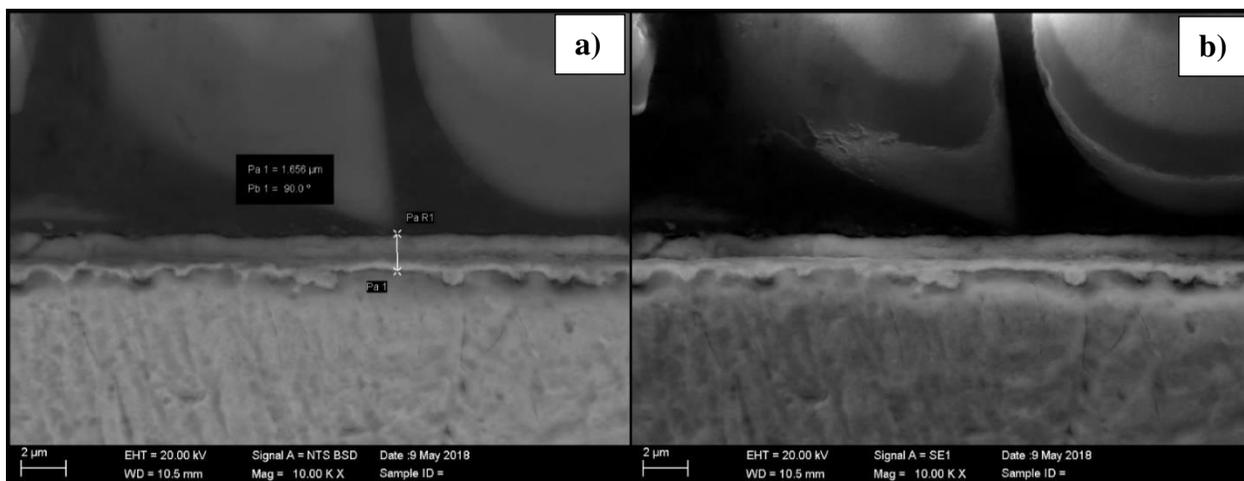


Figura 82 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 5. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

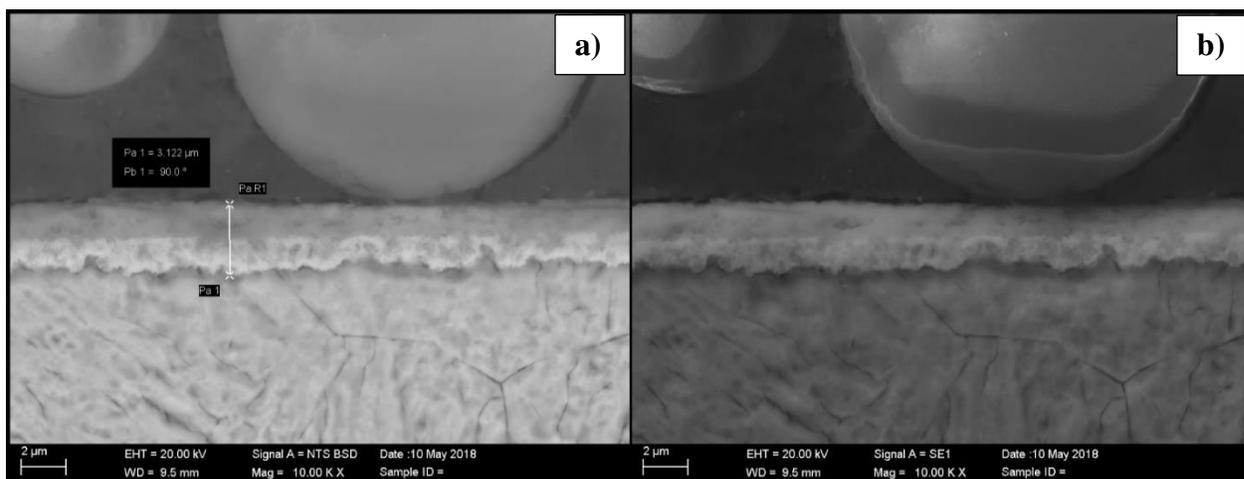


Figura 83 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 6. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

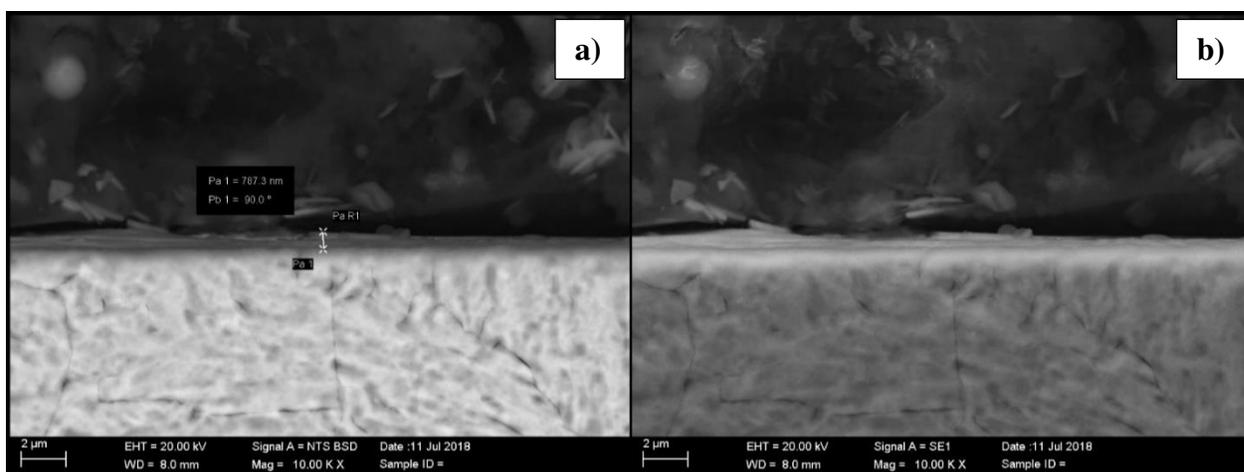


Figura 84 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 7. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

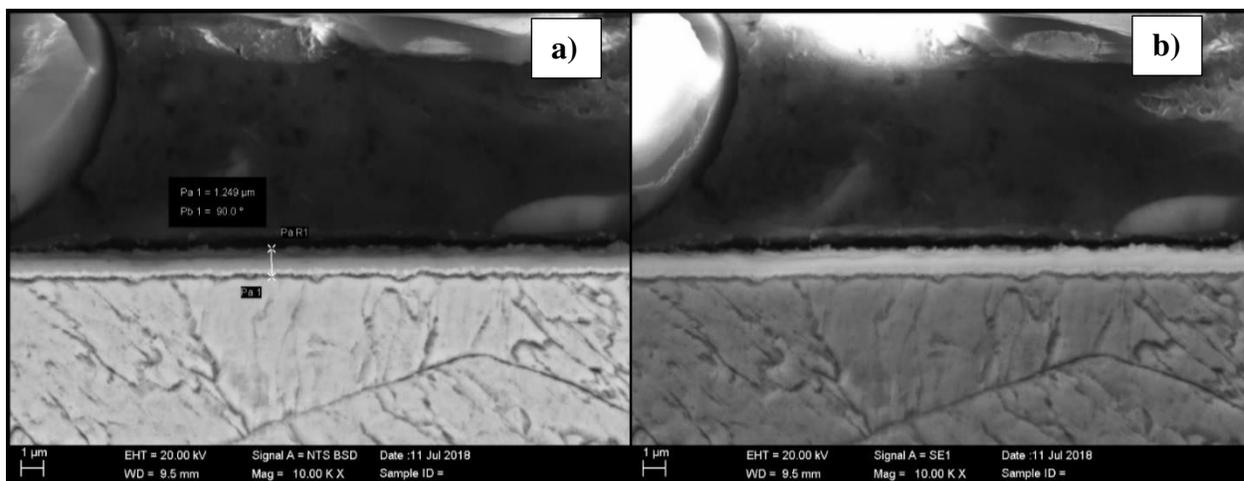


Figura 85 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 8. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

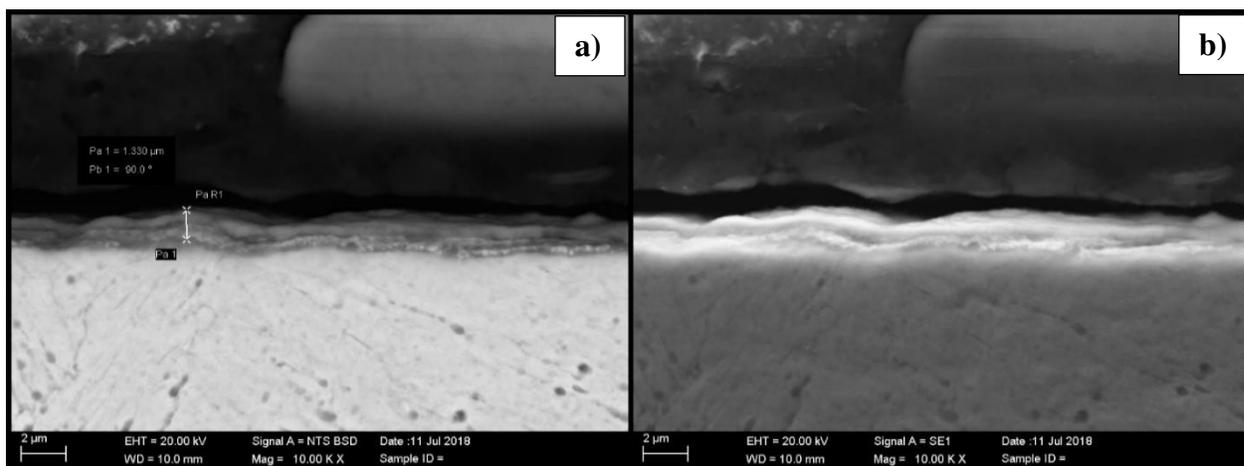


Figura 86 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 9. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

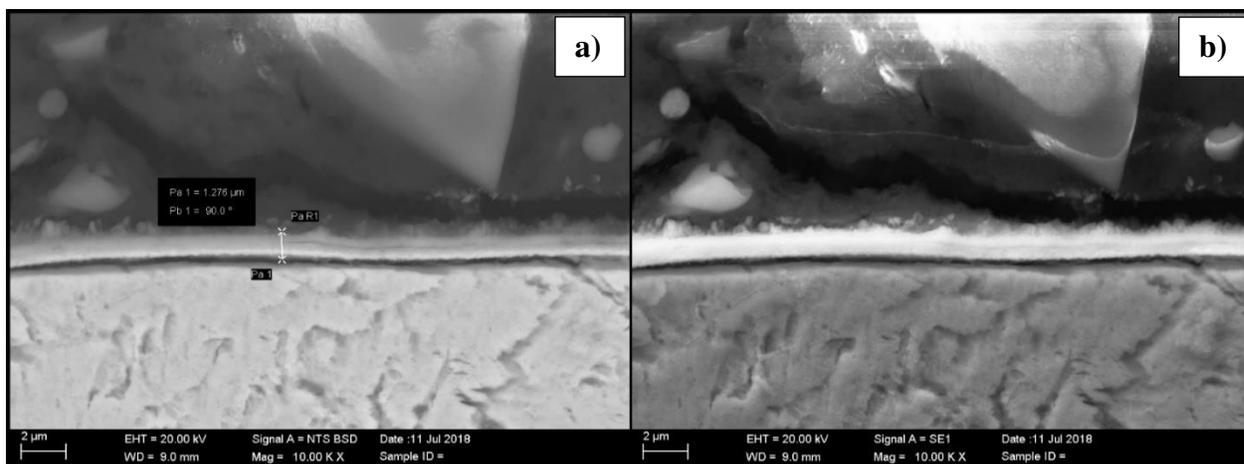


Figura 87 – Imagens de MEV com aumentos de 10.000 vezes para a amostra 10. a) Imagem por BSE; b) Imagem por SE.

O mesmo que foi feito para as imagens obtidas por MEV, foi feito para as imagens obtidas por MO, tomaram-se duas imagens, e em cada imagem medidos 30 pontos (total de 60), e se calculou a média. O valor da média foi tomado como a espessura da camada obtida por MO. As imagens de MO de 88 a 92, para efeitos de comparação, foram colocadas lado a lado, as imagens da camada (seção transversal) obtida por batelada e a por fluxo contínuo.

É possível notar, por exemplo, boa homogeneidade nas amostras formadas por batelada, com exceção da amostra formada por 9 horas, em que mesmo fazendo uma “varredura” por toda a amostra, as melhores regiões encontradas ainda tinham pontos disformes, com regiões sem camada.

Já para as amostras em fluxo contínuo, a amostra formada por 1 hora foi a única que não apresentou homogeneidade semelhante às demais.

É possível notar, por exemplo, que as camadas formadas durante 6 horas de tratamento térmico de envelhecimento, figura 90, tanto em batelada como em fluxo contínuo, apresentam certa similaridade de distribuição entre as fases, isto é, apenas na observação visual por MO. E a homogeneidade das camadas torna possível a observação da mesma distinção entre austenita e óxidos observada nas imagens de MEV.

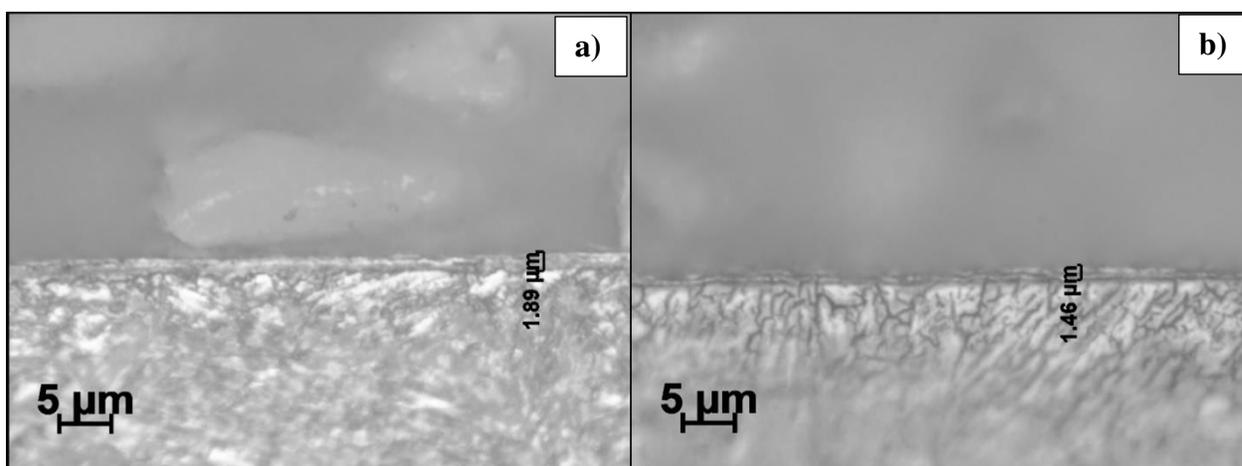


Figura 88 – Imagens de MO das camadas formadas por 1 hora. a) Batelada; b) Fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.

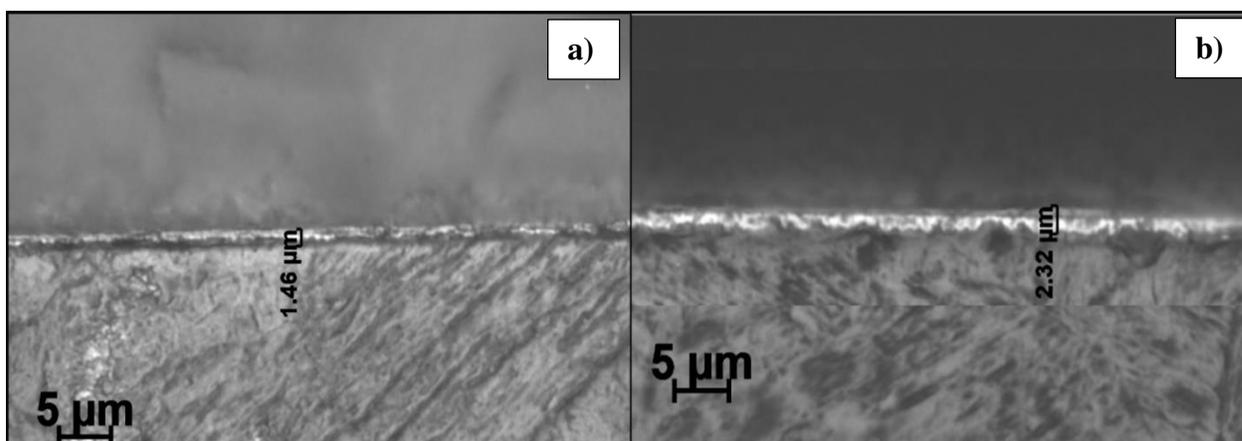


Figura 89 – Imagens de MO das camadas formadas por 3 horas. a) Batelada; b) Fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.

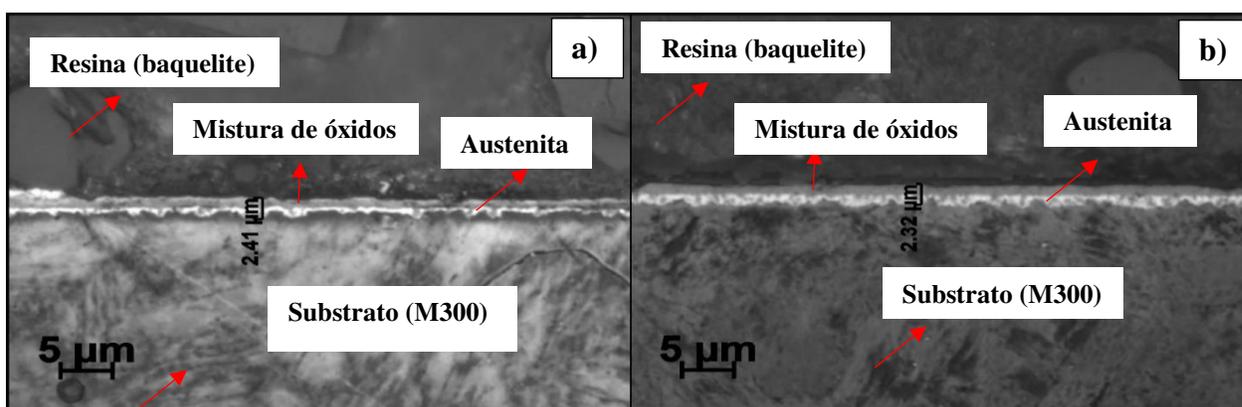


Figura 90 – Imagens de MO das camadas formadas em 6 horas. a) Batelada; b) Fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.

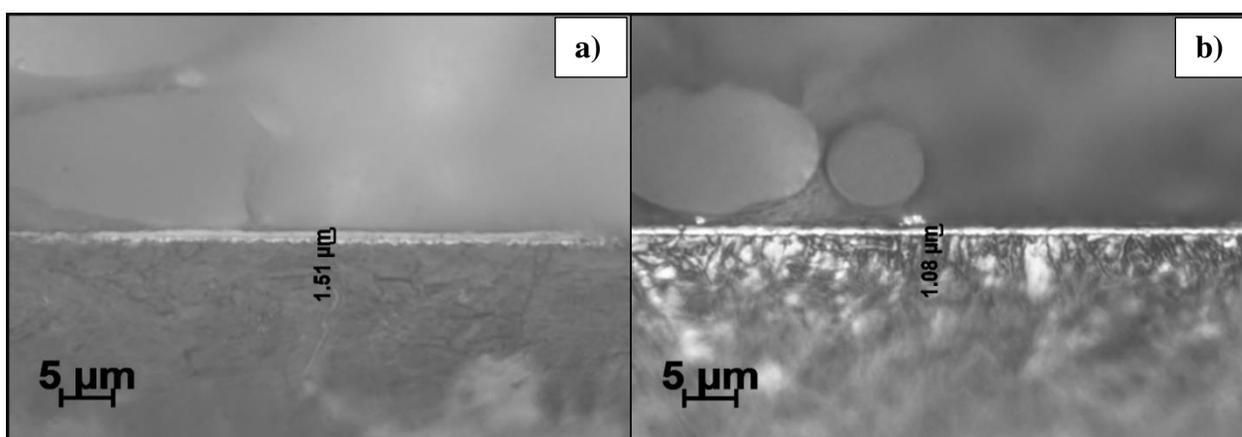


Figura 91 – Imagens de MO das camadas formadas em 9 horas. a) Batelada; b) Fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.

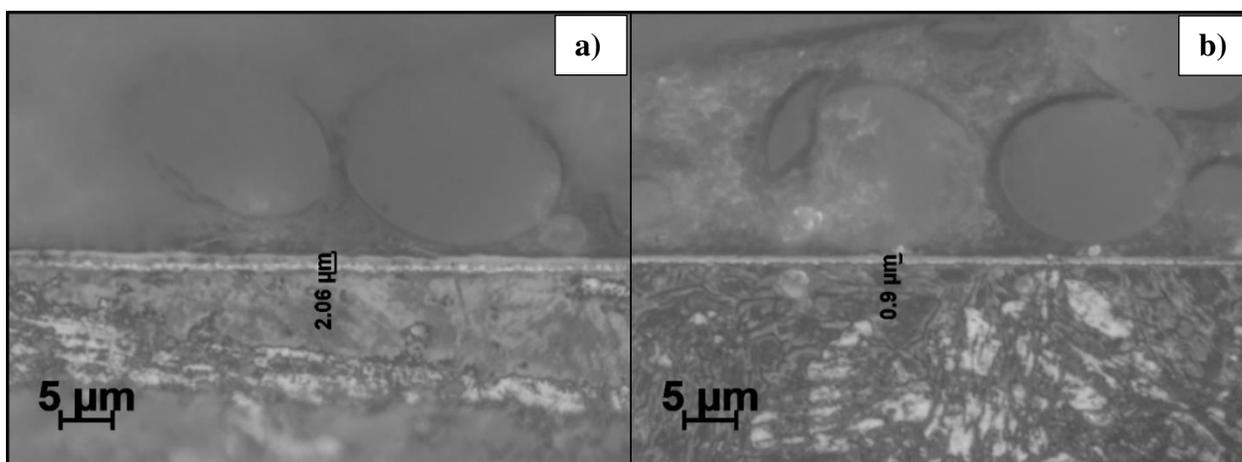


Figura 92 – Imagens de MO das camadas formadas em 12 horas. a) Batelada; b) Fluxo contínuo. Aumentos de 1.500 vezes.

Com o auxílio das imagens de MEV e MO por seção transversal, tem-se uma ideia da uniformidade da camada, bem como uma estimativa de sua espessura. No entanto, a nível de capacidade protetora da camada, não há como de fato se ter uma boa ideia sem visualizar, por exemplo, a morfologia superficial, ou seja, se aparentemente a mesma apresenta muitos poros, ou poucos poros, mas com diâmetros significativos. Outra informação, é o fato de amostras que se apresentam semelhantes em seção transversal, como as camadas formadas durante 6 horas, tanto por batelada quanto fluxo contínuo, não serem tão semelhante assim visualizadas de cima. As figuras de 93 a 97 mostram as imagens lado a lado da morfologia superficial das camadas formadas por batelada e por fluxo contínuo.

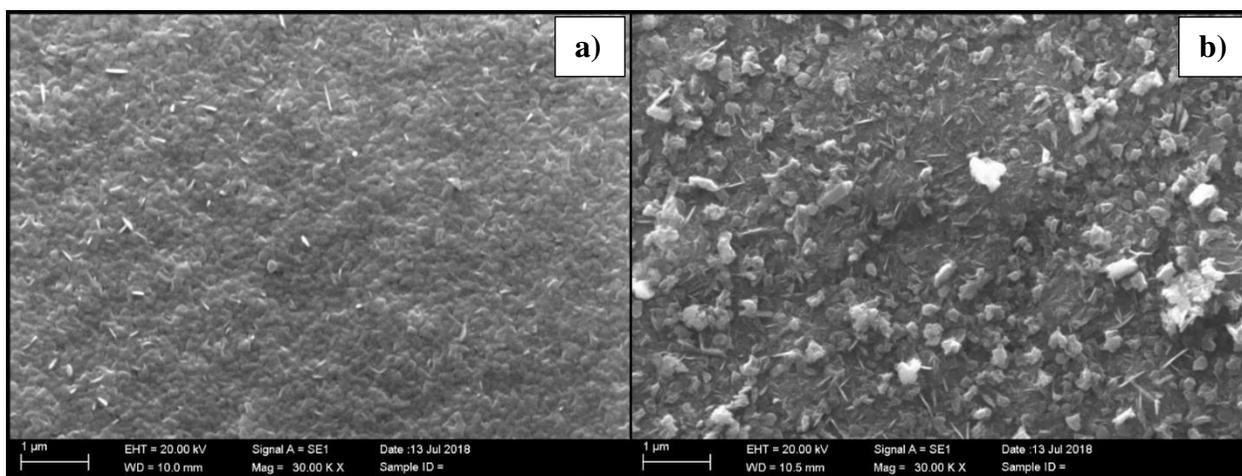


Figura 93 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as amostras envelhecidas por 1 hora. a) Amostra 1; b) Amostra 2.

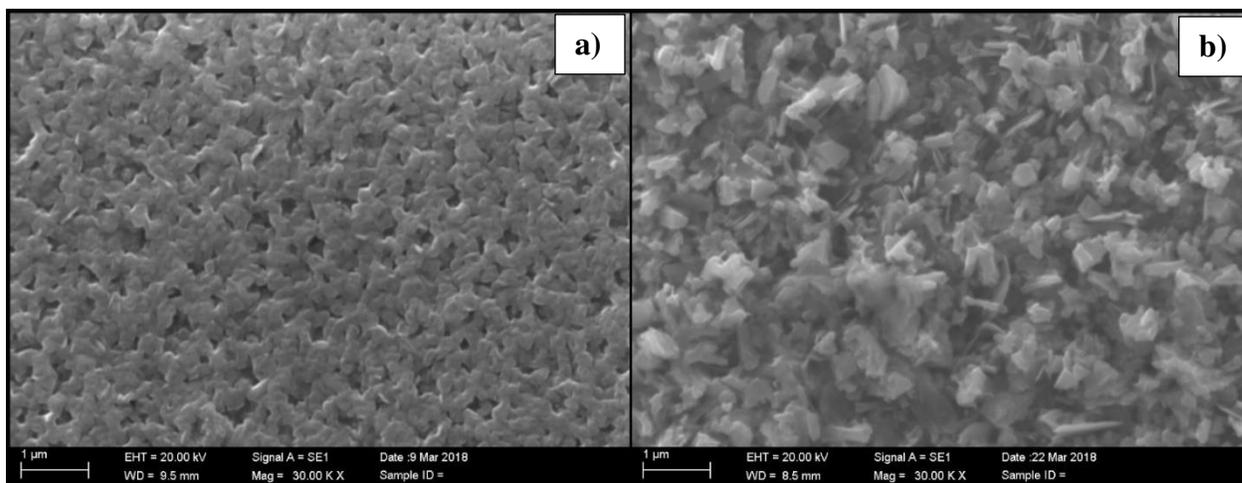


Figura 94 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as amostras envelhecidas por 3 horas. a) Amostra 3; b) Amostra 4.

Nota-se que as camadas formadas durante 1 hora de tratamento são bem diferentes das formadas por 3 horas. As camadas obtidas por batelada demonstram ser mais uniformes que as camadas formadas por FC, isto porque, as camadas formadas por FC aparentam ser uma série de camadas sobrepostas entre si, o que faz sentido, pois à medida que o fluxo de vapor d'água percorre a amostra ocorrem reações químicas concorrentes tanto de oxidação quanto redução e tanto de formação de hematita (Fe_2O_3) quanto de magnetita (Fe_3O_4). Tornando o sistema de certo ponto turbulento e caótico, enquanto que as camadas formadas por batelada têm mais tempo para reagir, e conseqüentemente, conseguem reagir de forma mais lenta e talvez seletiva.

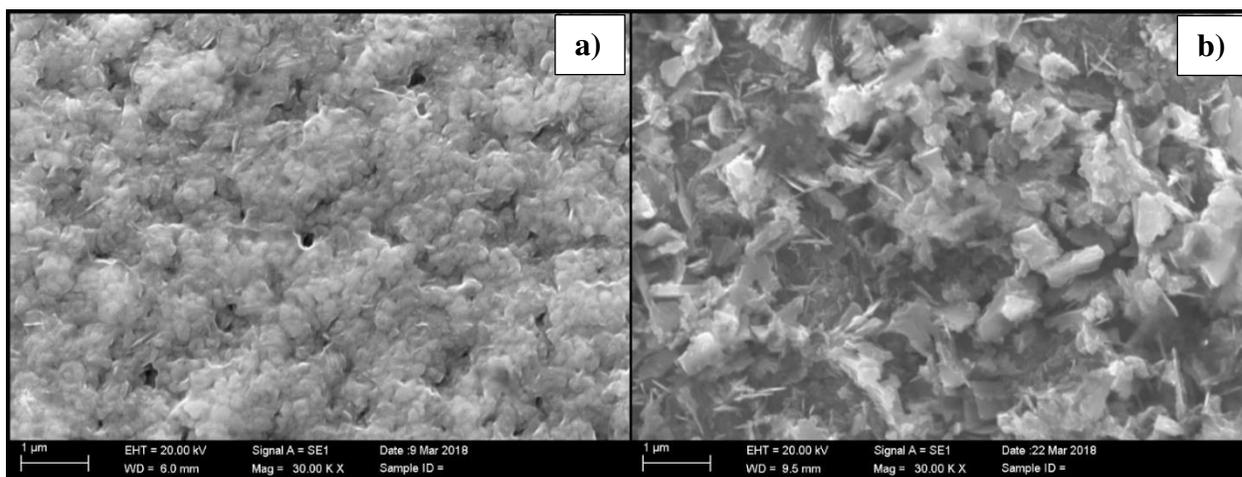


Figura 95 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as amostras envelhecidas por 6 horas. a) Amostra 5; b) Amostra 6.

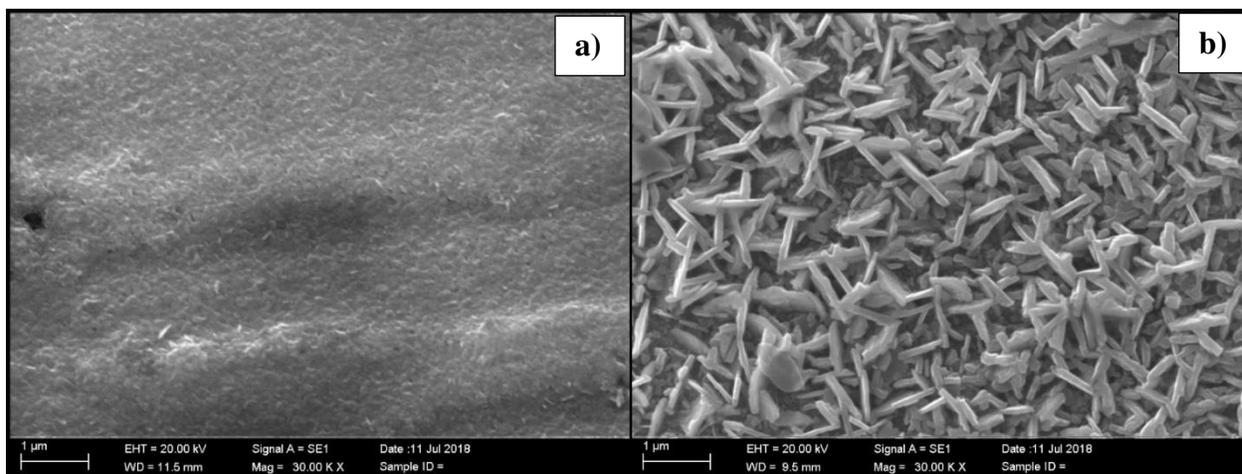


Figura 96 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as amostras envelhecidas por 9 horas. a) Amostra 7; b) Amostra 8.

Assim como observado nas imagens por seção transversal e na própria foto das camadas a olho nu, as camadas formadas durante 9 horas de tratamento são diferentes das demais camadas. É notório que a camada em batelada (96.a) aparenta não ser uniforme, com tendência a certas ondulações, o que pode ser um indicativo de que a camada formada nesta condição não é protetora e pode ser quebradiça. Enquanto que a camada formada por FC, aparenta ser formada por diversas agulhas, enquanto que as demais camadas formadas por FC aparentam ter diversos tipos de empacotamento misturados. No entanto, com relação à camada da amostra 8 (figura 96.b) não é possível se afirmar que a mesma não seja protetora, pois notoriamente, há uma superposição bem uniforme destas “agulhas”.

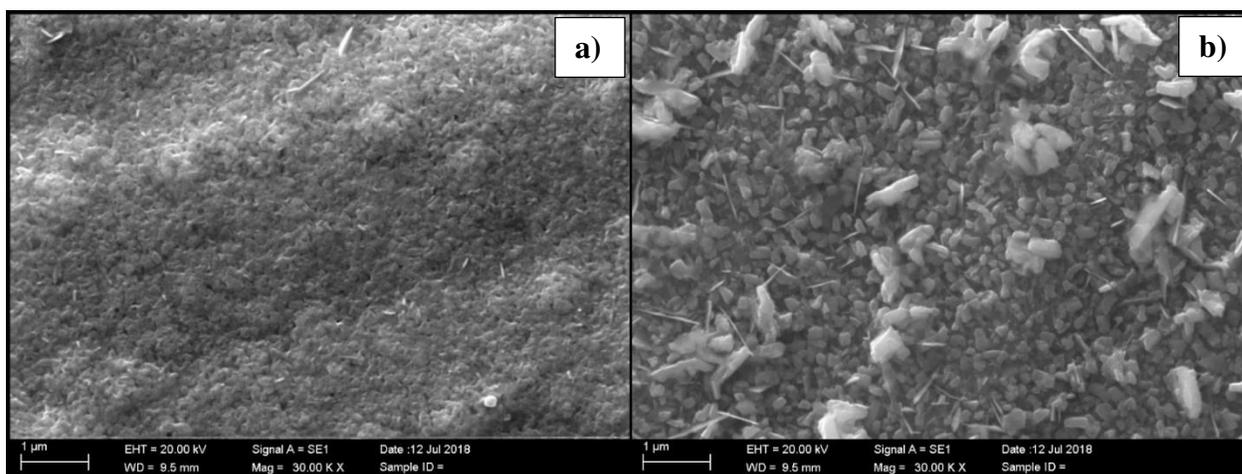


Figura 97 – Imagens de MEV com aumentos de 30.000 vezes para as amostras envelhecidas por 12 horas. a) Amostra 9; b) Amostra 10.

Por fim, o último método de cálculo de espessura foi realizado com o auxílio da difração de raios-X. O método de cálculo consistiu em se obter medidas em que se enxergava o substrato (martensita), mas em pequenas quantidades, ou seja, o foco era ter certeza de que se estava visualizando toda a camada. Com base nisto, as angulações em que foram medidas as amostras com camadas, também foram as angulações em que se mediu a amostra sem camada (apenas o substrato), para que com tais informações, fosse possível saber a área do pico, então se calcular a atenuação.

O fator de absorção, por sua vez, foi obtido com auxílio dos valores de densidade calculados pelo refinamento Rietveld nas medidas de XPD, isto porque, a densidade é uma função do volume da célula unitária, conseqüentemente dos seus parâmetros de rede, cuja geometria de Bragg favorece a indexação dos picos de Bragg.

Foram usadas pelo menos duas medidas (como no caso da amostra 6) para se obter uma média da espessura da camada. Os valores das espessuras, bem como dos parâmetros utilizados para sua determinação estão dispostos na tabela de número 19.

Tabela 19 – Resultados de espessuras calculadas por DRX e parâmetros utilizados para o cálculo.

Amostra	Posição (2 θ)	Área	% Rietveld GIXRD				μ camada (mm ⁻¹)	Atenuação	Radianos				ln(1-A)	t (μ m)
			Martensita	Austenita	Magnetita	Hematita			α	β	β - α	K_{α}		
Amostra 0 (0,8°)	44,527	322,848	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra 0 (1,0°)	44,510	202,463	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra 0 (2,0°)	44,474	393,934	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra 0 (3,0°)	44,463	568,666	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra 0 (4,0°)	44,454	732,384	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra 0 (6,0°)	44,447	1032,203	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra 0 (10,0°)	44,440	1768,274	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra 1 (0,8°)	44,680	3,628	0,93	2,26	30,97	65,83	115,83	0,989	0,014	0,780	0,766	73,064	- 4,488	0,53
Amostra 1 (1,0°)	44,660	4,638	1,92	4,47	37,25	56,83	118,16	0,977	0,017	0,779	0,762	58,747	- 3,776	0,54
Amostra 1 (2,0°)	44,600	67,320	9,12	9,18	36,77	44,92	123,49	0,829	0,035	0,778	0,743	30,131	- 1,767	0,47
Amostra 2 (1,0°)	44,717	1,576	0,35	1,49	31,04	67,12	114,08	0,992	0,017	0,780	0,780	58,746	- 4,856	0,72
Amostra 2 (2,0°)	44,595	34,703	4,51	5,26	30,42	59,81	119,46	0,912	0,035	0,778	0,743	30,131	- 2,429	0,67
Amostra 2 (3,0°)	44,568	84,977	6,84	7,92	33,15	52,09	122,33	0,850	0,052	0,778	0,725	20,614	- 1,901	0,75
Amostra 3 (1,0°)	44,690	2,818	0,72	1,83	24,13	73,32	115,88	0,986	0,017	0,780	0,762	58,746	- 4,273	0,63
Amostra 3 (2,0°)	44,638	50,523	5,73	6,30	27,63	60,33	120,54	0,871	0,035	0,780	0,744	30,130	- 2,053	0,56
Amostra 3 (3,0°)	44,613	128,416	11,72	8,76	29,77	49,74	123,66	0,778	0,052	0,780	0,726	20,163	- 1,506	0,59
Amostra 4 (3,0°)	44,634	2,501	0,19	0,80	65,98	33,03	115,40	0,995	0,052	0,779	0,727	20,612	- 5,413	2,27
Amostra 4 (4,0°)	44,603	12,643	0,58	1,82	67,39	30,20	116,43	0,983	0,070	0,778	0,709	15,872	- 4,059	2,20
Amostra 4 (6,0°)	44,557	60,251	2,15	4,54	67,20	26,10	119,13	0,942	0,105	0,778	0,673	11,171	- 2,841	2,13
Amostra 5 (2,0°)	44,607	1,696	0,157	2,12	45,64	52,09	116,116	0,996	0,035	0,778	0,744	30,131	- 5,448	1,56
Amostra 5 (3,0°)	44,650	13,588	1,051	4,78	49,23	44,94	118,823	0,976	0,052	0,779	0,727	20,612	- 3,720	1,52
Amostra 5 (4,0°)	44,622	45,228	2,479	7,47	51,23	38,81	121,617	0,938	0,070	0,779	0,709	15,871	- 2,785	1,44
Amostra 6 (6,0°)	44,560	11,733	0,21	1,93	67,21	30,65	116,474	0,989	0,105	0,778	0,674	11,169	- 4,534	3,48
Amostra 6 (10,0°)	44,599	87,450	1,31	6,34	67,56	24,79	120,820	0,950	0,174	0,778	0,604	7,520	- 3,007	3,31
Amostra 7 (1,0°)	44,696	20,769	4,82	6,90	15,32	72,96	120,028	0,894	0,017	0,780	0,763	58,746	- 2,243	0,32
Amostra 7 (2,0°)	44,644	102,782	14,80	9,73	11,95	63,51	123,959	0,734	0,035	0,779	0,779	30,130	- 1,325	0,35
Amostra 7 (4,0°)	44,618	342,931	25,64	8,68	19,30	46,39	124,410	0,538	0,070	0,779	0,779	15,872	- 0,773	0,39
Amostra 8 (3,0°)	44,611	8,555	0,70	2,73	77,41	19,16	117,569	0,985	0,052	0,779	0,726	20,613	- 4,197	1,73
Amostra 8 (4,0°)	44,588	22,000	1,63	3,79	67,97	26,61	118,439	0,970	0,070	0,778	0,778	15,873	- 3,519	1,87
Amostra 8 (6,0°)	44,564	98,815	4,07	6,56	72,03	17,33	121,413	0,906	0,105	0,778	0,673	11,171	- 2,362	1,74
Amostra 9 (1,0°)	44,741	12,197	5,10	10,70	20,30	63,90	124,699	0,938	0,017	0,781	0,763	58,745	- 2,775	0,38
Amostra 9 (2,0°)	44,658	84,898	13,61	10,91	17,52	57,97	125,956	0,781	0,035	0,779	0,745	30,129	- 1,516	0,40
Amostra 9 (3,0°)	44,632	174,932	20,84	12,11	18,86	48,19	128,595	0,692	0,052	0,779	0,727	20,613	- 1,179	0,44
Amostra 10 (4,0°)	44,610	17,302	1,25	3,12	61,67	33,97	117,556	0,977	0,070	0,070	0,709	15,872	- 3,760	2,01
Amostra 10 (6,0°)	44,580	74,278	4,44	7,17	59,27	29,12	121,707	0,929	0,105	0,105	0,778	11,170	- 2,647	1,95
Amostra 10 (10,0°)	44,556	278,575	9,74	11,93	61,42	16,91	127,324	0,842	0,175	0,778	0,778	7,552	- 1,848	1,93

Diante de tais resultados de espessuras, os valores finais obtidos estão dispostos na tabela 20. A fim de ser ter uma noção da diferença de espessura entre as técnicas, calculou-se a porcentagem das diferenças entre as técnicas.

Nota-se que a menor diferença é entre DRX/MEV (5 medidas) para metade das medidas, seguida por MO/MEV (4 medidas).

Tabela 20 – Resultados das medidas de espessura e diferença entre os métodos.

Amostra	Medidas de Espessura			% Diferenças		
	DRX	MEV	MO	DRX/MEV	DRX/MO	MO/MEV
1	0,52	0,92	1,55	43,5	66,5	68,5
2	0,72	1,34	1,50	46,3	52,0	11,9
3	0,59	1,17	1,36	49,6	56,6	16,2
4	2,20	2,61	2,22	15,7	0,9	14,9
5	1,51	1,85	2,05	18,4	26,3	10,8
6	3,38	2,85	2,27	18,6	48,9	20,4
7	0,35	0,84	1,55	58,3	77,4	84,5
8	1,78	1,58	1,14	2,7	56,1	27,8
9	0,41	1,84	1,92	77,7	78,6	4,3
10	1,96	1,83	1,00	7,1	96,0	45,4

Fonte: PRÓPRIA, 2019.

O fato de estimar a espessura das camadas por DRX possibilita a obtenção da média de toda a amostra, enquanto as medidas por microscopia, embora se tenham feito imagens de vários pontos e realizadas diversas medidas, a técnica ainda é pontual, dependendo da região de onde foi tirada a foto da camada. Se a camada da amostra 9, que foi uma das mais disformes, tiver sido medida por MO ou MEV em uma região boa, não seria possível identificar que a mesma apresentou regiões em que nem sequer havia camada. A técnica de DRX tomou uma média dessa amostra, por exemplo, reconhecendo suas regiões com e sem camada.

4.3 PARTE III – ESTUDO CINÉTICO

Nesta seção serão realizados os estudos cinéticos para as camadas nos dois casos de estudo: quando estas são crescidas por batelada (atmosfera levemente pressurizada com a mistura $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ + $\text{Ar}_{(g)}$) e quando são crescidas por fluxo contínuo da mistura $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ + $\text{Ar}_{(g)}$, que serão respectivamente divididos nas subseções 4.3.1 e 4.3.2

Antes da apresentação dos gráficos e funções cinéticas com dados tratados, observou-se certa tendência nas amostras quando plotadas em gráficos de espessura em função do tempo. Tais gráficos estão dispostos na figura 98. Em todos os gráficos é visível que a espessura da camada cresce à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico, isto é, nas primeiras 6 horas, independentemente do tipo de tratamento, se em batelada ou FC.

No entanto, novamente em todos os gráficos, nota-se um decaimento da espessura no tempo de 9 horas (540 min) e, em alguns casos, leve aumento ou constância no tempo de 12 horas (720 min). Tais comportamentos indicam, por exemplo, que não há um único tipo de reação química ocorrendo no sistema, obviamente, aqui não se tratam das diversas reações de formação sejam de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ou ainda FeO , mas das reações de oxidação que levam à formação destes compostos. Fortalecendo-se a ideia de que Fe_2O_3 não se forma apenas pela oxidação do Fe em atmosfera de vapor d'água como descrito pela equação 27, mas também pela reação de redução da magnetita (Fe_3O_4) descrita pela equação 28 e especulando-se que as reações de formação dos dois óxidos presentes nas camadas observadas e da própria austenita possam ser reações reversíveis (SVOBODA et al., 2007; ROBERGE, 1999).

Para todas as técnicas de medição de espessura das camadas (MO, MEV e DRX) o ponto máximo de espessura foi encontrado para 6 horas de tratamento (360 min). Comparando-se as espessuras crescidas pelo sistema de batelada, é possível corroborar a ideia de que as reações podem ser reversíveis e que a hematita também pode ser formada pela reação de redução da magnetita a partir do hidrogênio residual da molécula de vapor d'água, tomando-se dos dados dispostos na parte II deste trabalho, especificamente para amostra 7 (batelada, 9 horas). Se na amostra 7 houver maior quantidade de hematita, tais afirmações são sustentadas, pois neste ponto se a camada está diminuindo sua espessura é porque imperam reações de redução, o que de fato ocorre, conforme resultados expressos na tabela 15 pelo refinamento Rietveld da amostra com geometria de Bragg-Brentano e na tabela 16 com geometria de incidência rasante. Portanto

aumentando as reações de redução no sistema. Isto porque grande parte do oxigênio residual e do produzido pela quebra da molécula de $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ foram consumidos nas primeiras 6 horas de tratamento, aumentando-se a concentração do gás hidrogênio. Observações semelhantes são encontradas no trabalho de Goto et al. 2017, em que se buscavam as melhores condições de produção de hidrogênio a partir da oxidação do ferro com vapor d'água.

Isto ocorre tão somente para cerca do tempo de 9 horas e a camada não permanece diminuindo, porque há o consumo de $\text{H}_{2(g)}$ e novamente as condições de oxidação são superiores às de redução.

No entanto, apesar de hematita ser a fase com maior concentração na camada para o tempo de 9 horas de tratamento no sistema de tratamento térmico em batelada, o mesmo não ocorre com as camadas formadas por fluxo contínuo. Ainda há uma diminuição da espessura neste tempo, mas a maior concentração é de magnetita, vide tabela 16 da parte II dos resultados e discussão, com concentração de 52,89 % para 2,0° de incidência. Isto porque, em batelada, as reações ocorrem sem interferências de novos compostos ao sistema, enquanto que para o sistema de FC há perturbação.

Novamente, tomando-se dos dados expostos na parte II deste trabalho, observando-se as morfologias superficiais das camadas, especificamente a figura 96, em que se comparam as amostras 7 (96.a) e 8 (96.b)). Nota-se que a amostra 7 apresenta uma topografia de camada mais compacta, enquanto que a amostra 8 aparenta ser uma camada com diversas subcamadas sobrepostas. Diante deste aspecto, e tomando-se também de informações do número PB para Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , respectivamente 2,14 e 2,10 (ROBERGE, 1999; GENTIL, 1996), indicando-se que a hematita é menos porosa que a magnetita e levemente mais protetora, é possível se chegar à algumas conclusões. Uma delas, por exemplo, intuem que nas camadas sobrepostas ficou armazenada certa concentração de hidrogênio residual, que ao atingir um certo limite começou a reagir e reduzir as fases que estavam mais internamente à camada, enquanto que a parte mais externa continuara recebendo $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ e produzindo Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . No entanto, além do fato de a camada ter diminuído de tamanho, é possível observar também que a transição de composição é notável, da camada 6 (FC, 6 h) para camada 8 (FC, 9 h) houve aumento da concentração de magnetita. Observando-se o diagrama de Ellingham disposto na figura 12 da revisão da literatura, nota-se que o fluxo contínuo de $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ na temperatura de 480 °C, torna preferencial a reação de formação de magnetita à de hematita, pois demanda menor energia livre de Gibbs. Este é um dos motivos, por exemplo, de que todas as camadas formadas pelo sistema de fluxo contínuo, com

exceção da primeira camada (que provavelmente não atingira às condições de reação que prevalecem para os demais tempos), possuem maior quantidade de magnetita que de hematita.

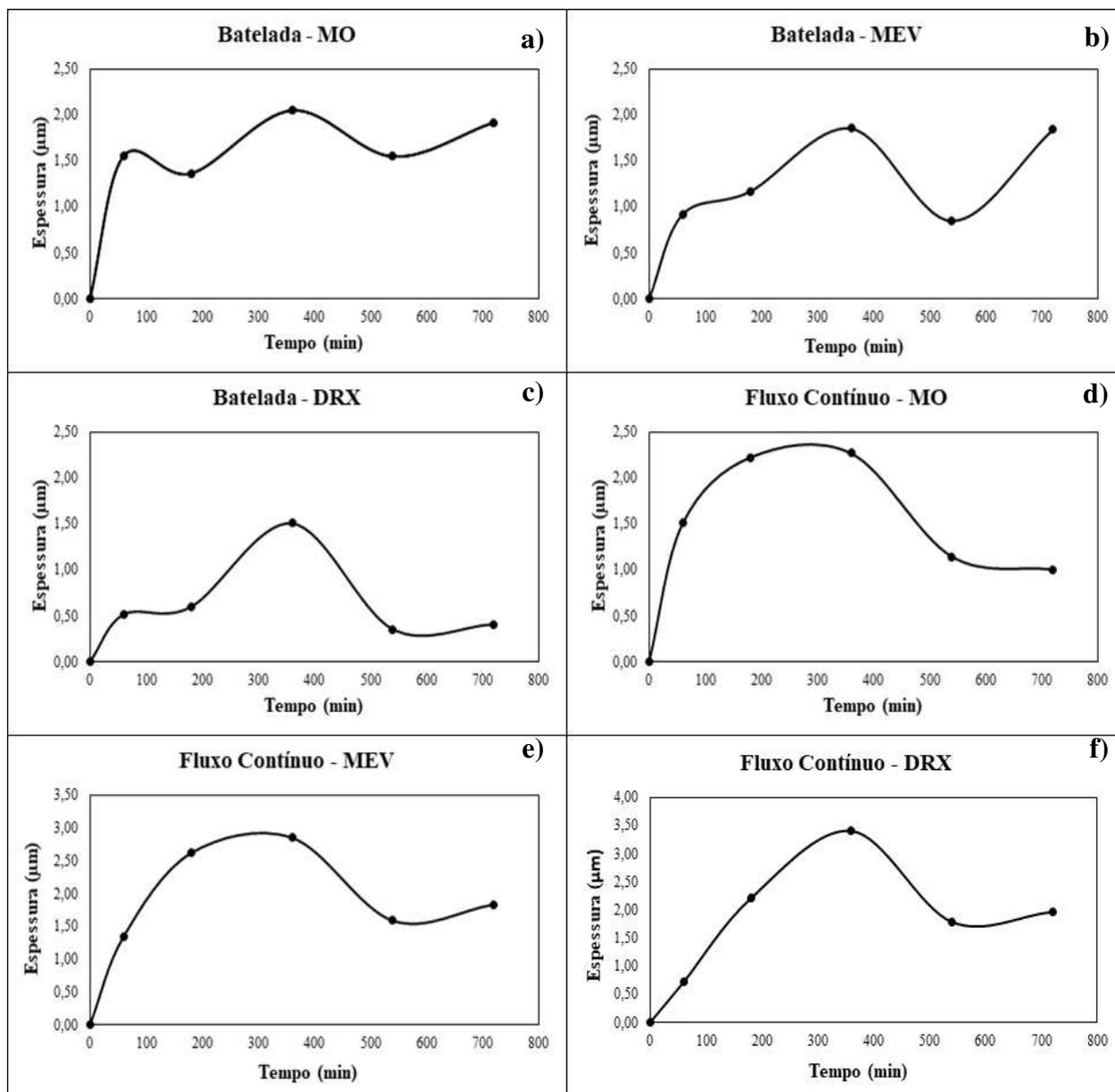


Figura 98 – Gráficos dos resultados das tendências de crescimento das espessuras das camadas de óxidos em batelada medidas por a) MO, b) MEV e c) DRX; e em Fluxo Contínuo medidas por: d) MO, e) MEV e f) DRX.

4.3.1 Estudo cinético para as camadas formadas pelo sistema de batelada

Realizaram-se regressões por mínimos quadrados para todos os dados obtidos de espessura (MO, MEV e DRX) e adequaram-se os dados às funções das leis de oxidação metálica. As aproximações foram feitas de duas formas: a primeira com todos os dados experimentais, e a segunda com os dados em que prevalecem as reações de oxidação. Isto porque as leis cinéticas aplicadas neste trabalho são para uso específico de oxidação metálica, ou ainda, de prevalência de reações de oxidação, e quando isto não ocorre, há inconsistência matemática e, portanto, neste caso estão expressos somente os resultados de linearização para as primeiras seis horas de tratamento.

Linearizar todos os dados às leis cinéticas de oxidação metálica não é errôneo, pois apesar de que no ponto de 9 horas de tratamento térmico há prevalência da reação de redução, ainda assim há reações de oxidação, mas em menores quantidades. Assim, nas primeiras 6 horas de tratamento, prevalecem as reações de oxidação. Portanto, durante todo o tratamento as reações ocorrem consecutivamente, ou seja, há certa competição reacional. Na tabela 21, estão dispostas as funções obtidas por linearização. E na tabela 22 estão dispostos os valores das constantes cinéticas “K”. A partir de tais dados estão dispostos os gráficos que melhor ajustaram seus dados às funções originais. Nas figuras de 99 a 101 estão dispostos os gráficos das funções das leis cinéticas com os dados experimentais para batelada.

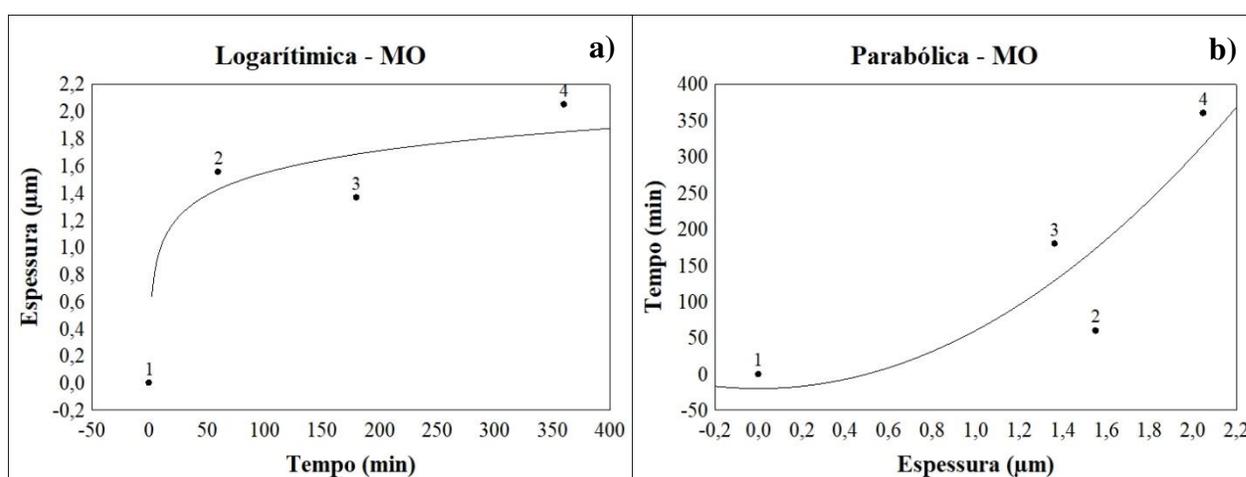


Figura 99 – Gráficos de cinética a) Logarítmica; b) Parabólica. Ambos para os dados das primeiras seis horas de tratamento, ou seja, com prevalência das reações de oxidação metálica para batelada medidos por Microscopia Ótica.

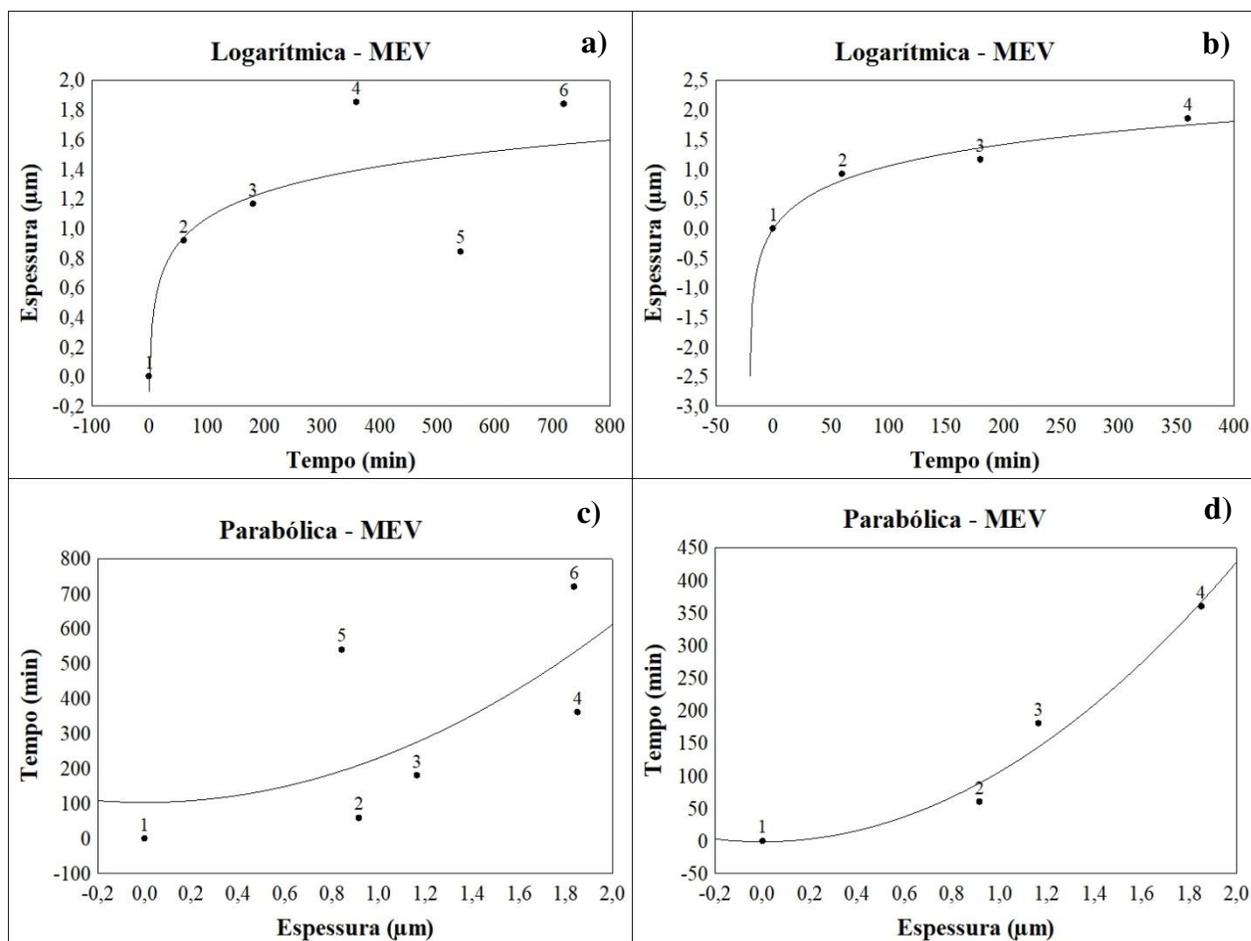


Figura 100 – Gráficos de cinética a) Logarítmica (T); b) Logarítmica (O); c) Parabólica (T); d) Parabólica (O). Em que (T) indica todos os dados experimentais; (O) Primeiras seis horas de tratamento, prevalência de reações de oxidação. Todos os casos para batelada medidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.

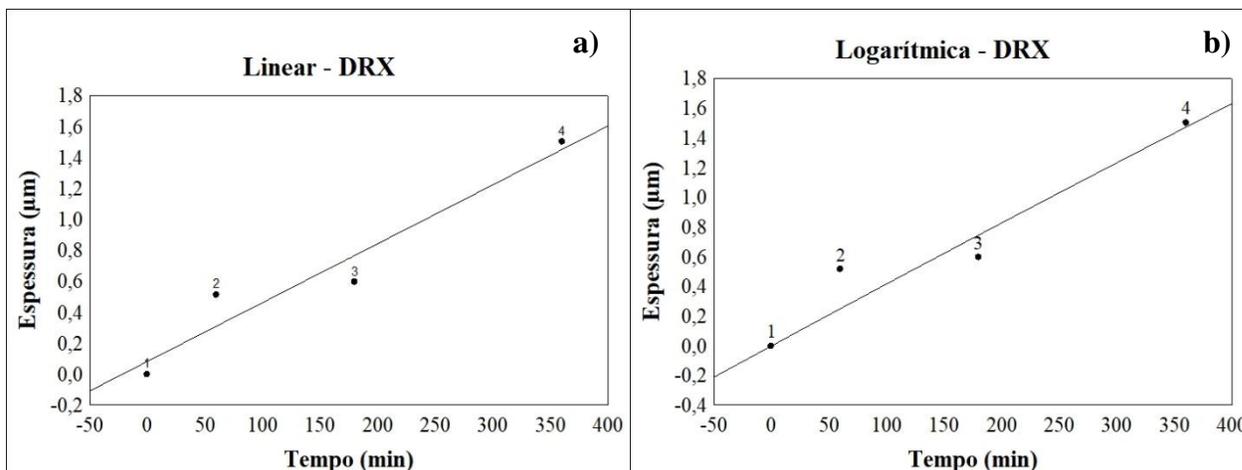


Figura 101 – Gráficos de cinética a) Linear; b) Logarítmica. Ambos para os dados das primeiras seis horas de tratamento, ou seja, com prevalência das reações de oxidação metálica para batelada medidos por Difração de Raios X.

Tabela 21 – Resultados das funções obtidas a partir dos dados experimentais por mínimos quadrados.

	MO	MEV	DRX
Modelo	Função	Função	Função
Linear (T)	$Y = 0,0017 \cdot t + 0,8769$	$Y = 0,0016 \cdot t + 0,5904$	$Y = 0,000295 \cdot t + 0,4713$
Linear (O)	$Y = 0,0044 \cdot t + 0,5839$	$Y = 0,0045 \cdot t + 0,3068$	$Y = 0,0038 \cdot t + 0,0084$
Logarítmico (T)	-	$Y = 0,2546 \cdot \ln\left(\frac{t}{1,5202} + 1\right)$	-
Logarítmico (O)	$Y = 0,2360 \cdot \ln\left(\frac{t}{0,1416} + 1\right)$	$Y = 0,6019 \cdot \ln\left(\frac{t}{20,931} + 1\right)$	$Y = 27,474 \cdot \ln\left(\frac{t}{6536,3} + 1\right)$
Parabólico (T)	$Y^2 = 0,0076t - 0,04925$	$Y^2 = 0,00785t + 0,8145$	$Y^2 = 0,03764t + 11,13857$
Parabólico (O)	$Y^2 = 0,0124t - 0,2485$	$Y^2 = 0,00465t - 0,00895$	$Y^2 = 0,007t + 0,3304$

Com base nos resultados apresentados nos gráficos expressos da figura 99 a 101 e nas funções obtidas, inferem-se algumas conclusões. Para auxiliar no entendimento, o resumo dos valores das constantes cinética (K) e dos valores da qualidade de ajuste da regressão (R^2) está disposto na tabela 22. Ressalta-se as unidades de K para cinética linear e logarítmica é de $K = \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto que para cinética parabólica é de $K = \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 22 – Resumo dos resultados do estudo cinético para batelada.

Modelo	MO		MEV		DRX	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
Linear (T)	0,002	0,630	0,002	0,451	0,0003	0,027
Linear (O)	0,004	0,430	0,004	0,876	0,004	0,932
Logarítmico (T)	-	-	0,254	0,707	-	-
Logarítmico (O)	0,236	0,934	0,602	0,966	27,474	0,921
Parabólico (T)	0,004	0,467	0,004	0,425	0,019	0,006
Parabólico (O)	0,006	0,764	0,005	0,972	0,003	0,872

Fonte: PRÓPRIA, 2019.

São possíveis duas análises para os resultados de cinética obtidos, considerando-se o conjunto de todos os pontos ou apenas os resultados em que se prevalecem as reações de oxidação. Optou-se por analisar apenas a segunda condição, visto que, o conjunto de todos os dados experimentais quando linearizados às funções de leis de oxidação metálica nem sempre demonstravam resultados concretos, ou seja, não era possível a linearização por mínimos quadrados aplicando-se o método matemático de Gauss-Newton. O que de fato já era inclusive previsto, pois tais leis cinéticas foram desenvolvidas e baseadas para reações de oxidação e quando se assume o conjunto completo de dados, linearizam-se também os pontos em que prevalecem as reações de redução.

Com base nisto, para escolher o modelo que melhor se adequa à cinética de crescimento da camada de óxido, utilizou-se do parâmetro de ajuste “R²”. Para os dados de espessura medidos por MO e DRX, o modelo que melhor se ajustou foi o logarítmico, enquanto que para os dados medidos por MEV, foi o parabólico. Os resultados de maior “R²” estão em negrito na tabela 22.

As constantes cinéticas exprimem tão somente o quanto de camada está crescendo no substrato por unidade de tempo.

Os gráficos expressos na figura 101.a) e 101.b) são de suma importância no entendimento da possível ordem reacional de crescimento das camadas. Note-se que esta generalização é para toda a camada, pois em um estudo mais aprofundado a formação de cada óxido muito provavelmente apresentaria uma ordem de reação, que poderiam ou não serem iguais. No entanto, no caso de consideração de uma camada compacta, o fato do gráfico obtido a partir da minimização

dos quadrados a partir de uma lei logarítmica demonstra indícios de que a reação não é de segunda ordem, visto que, reações de segunda ordem não apresentam gráficos lineares em funções logarítmicas.

É importante ressaltar que assim como citado na parte II dos resultados e discussão, o principal motivo de se utilizar da técnica de DRX para medição de espessura foi o fato da radiação “enxergar” uma média da peça em análise. A baixa angulação de incidência de raios X, por exemplo, facilita um maior caminho a ser percorrido por dentro da camada e assim, o resultado obtido da espessura é uma média de toda a peça. Enquanto que as demais técnicas de medição, não menos importantes, facilitam uma visualização rápida da qualidade da camada e uma estimativa razoável de sua espessura, demonstrando apenas uma medida pontual. Embora para este trabalho tenham sido tomados 30 pontos diferentes para medição de espessura da camada (tanto para MO quanto para MEV), e o resultado retornado tenha sido a média desses 30 pontos, ainda assim, a técnica é de medição pontual, e exprime tão somente os resultados das regiões analisadas, e neste aspecto, a técnica de DRX tem maior quantidade de regiões analisadas.

Portanto, assume-se a lei cinética de oxidação logarítmica como a que melhor se adequa aos dados experimentais em que prevalecem as reações de oxidação (primeiras 6 horas de tratamento térmico de envelhecimento), isto porque os dados de DRX e MO apresentam melhor qualidade de ajuste. No entanto, apesar dos dados de MEV demonstrarem um melhor ajuste para a cinética parabólica (0,972), o ajuste para o modelo logarítmico também é bom (0,966).

4.3.2 Estudo cinético para as camadas formadas pelo sistema de fluxo contínuo

Do mesmo modo que para os dados do sistema em batelada, foram plotados gráficos obtidos a partir das funções de linearização por mínimos quadrados das leis cinéticas de oxidação metálica com os dados medidos por MO, MEV e DRX, tanto para todo o conjunto de dados completos (de 0 a 12 horas), quanto para os dados em que prevalecem as reações de oxidação, ou seja, as primeiras 6 horas de tratamento térmico de envelhecimento.

Os resultados estão dispostos nas figuras de 102 a 104.

Tabela 23 – Resultados das funções obtidas a partir dos dados experimentais por mínimos quadrados.

	MO	MEV	DRX
Modelo	Função	Função	Função
Linear (T)	$Y = 0,000306 \cdot t + 1,261$	$Y = 0,001458 \cdot t + 1,2513$	$Y = 0,001458 \cdot t + 1,2513$
Linear (O)	$Y = 0,005488 \cdot t + 0,690$	$Y = 0,0073 \cdot t + 0,5988$	$Y = 0,009463 \cdot t + 0,1609$
Logarítmico (T)	-	-	$Y = 0,5048 \cdot \ln\left(\frac{t}{5,1476} + 1\right)$
Logarítmico (O)	$Y = 0,4496 \cdot \ln\left(\frac{t}{1,8761} + 1\right)$	$Y = 0,9497 \cdot \ln\left(\frac{t}{16,257} + 1\right)$	$Y = 3,7314 \cdot \ln\left(\frac{t}{238,3517} + 1\right)$
Parabólico (T)	-	$Y^2 = 0,04722t + 10,8727$	$Y^2 = 0,0408t + 8,6309$
Parabólico (O)	$Y^2 = 0,01741t - 0,4730$	$Y^2 = 0,02611t - 0,2694$	$Y^2 = 0,03396t + 0,8620$

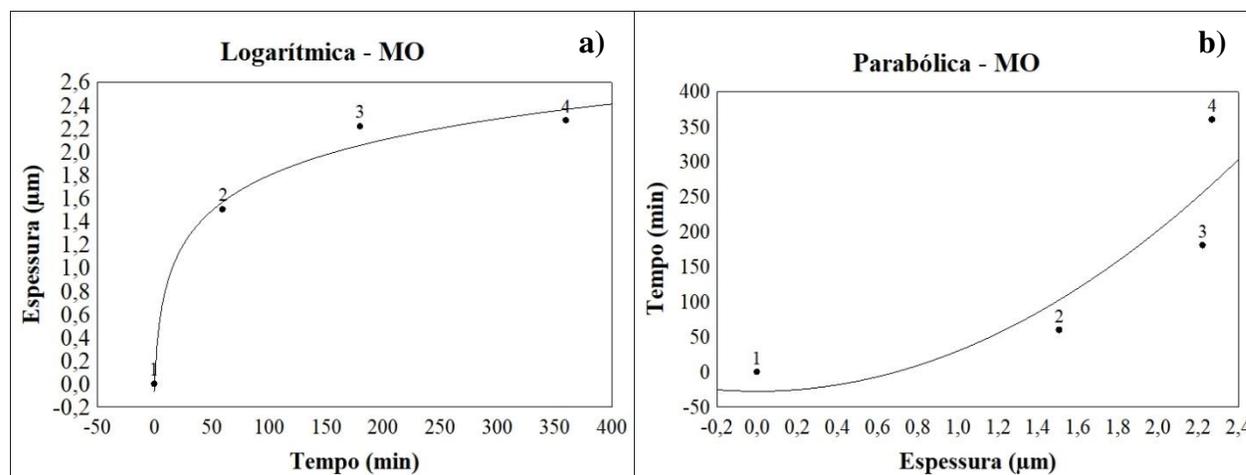


Figura 102 – Gráficos de cinética a) Logarítmica; b) Parabólica. Ambos para os dados das primeiras seis horas de tratamento, ou seja, com prevalência das reações de oxidação metálica para Fluxo Contínuo medidos por Microscopia Ótica.

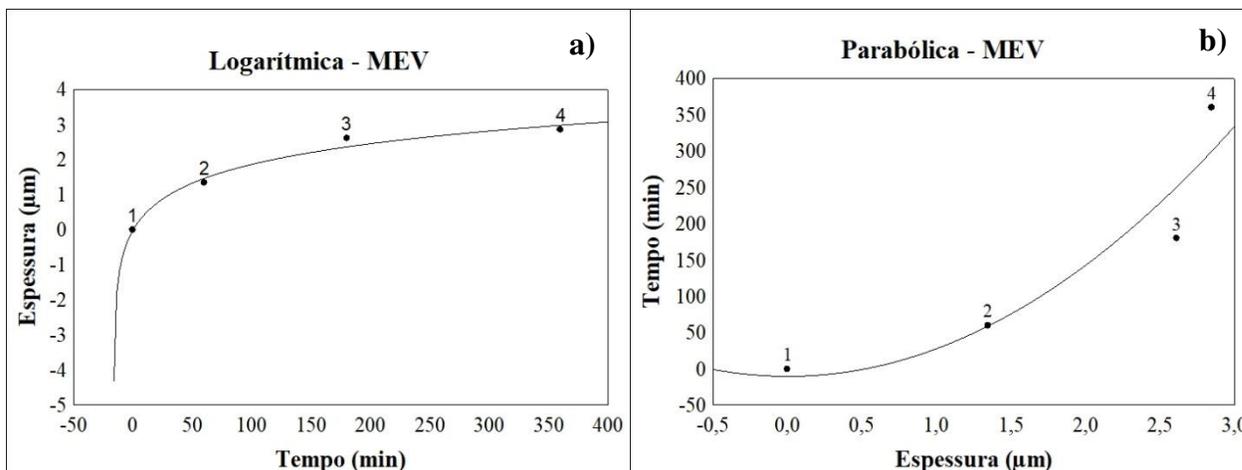


Figura 103 – Gráficos de cinética a) Logarítmica; b) Parabólica. Ambos para os dados das primeiras seis horas de tratamento, ou seja, com prevalência das reações de oxidação metálica para Fluxo Contínuo medidos por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Na tabela 24 está apresentado o resumo dos resultados de constante cinética (K) e qualidade do ajuste (R^2) para os dados do sistema em fluxo contínuo. Ressalta-se que as unidades da constante cinética são $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ para os modelos cinético linear e logarítmico, e $\mu\text{m}^2\cdot\text{min}^{-1}$ para o modelo parabólico.

Assim como feito para os dados em batelada, a discussão será baseada nos resultados em que prevalecem as reações de oxidação, até mesmo porque para o conjunto completo de dados, os modelos logarítmico e parabólico não seriam completamente analisados, pois não foi possível ajustar por mínimos quadrados suas funções para tais dados experimentais.

Observando-se os resultados dos modelos cinéticos em que prevalecem as reações de oxidação (primeiras 6 horas de tratamento, 360 min), verifica-se que unanimemente o modelo logarítmico apresenta melhor ajuste de sua função para com os dados experimentais (resultados em negrito).

Portanto, em uma análise conjunta, tanto as camadas formadas pelo sistema em batelada quanto pelo sistema em fluxo contínuo, apresentaram melhor ajuste de modelo logarítmico para a cinética de crescimento da camada de óxidos.

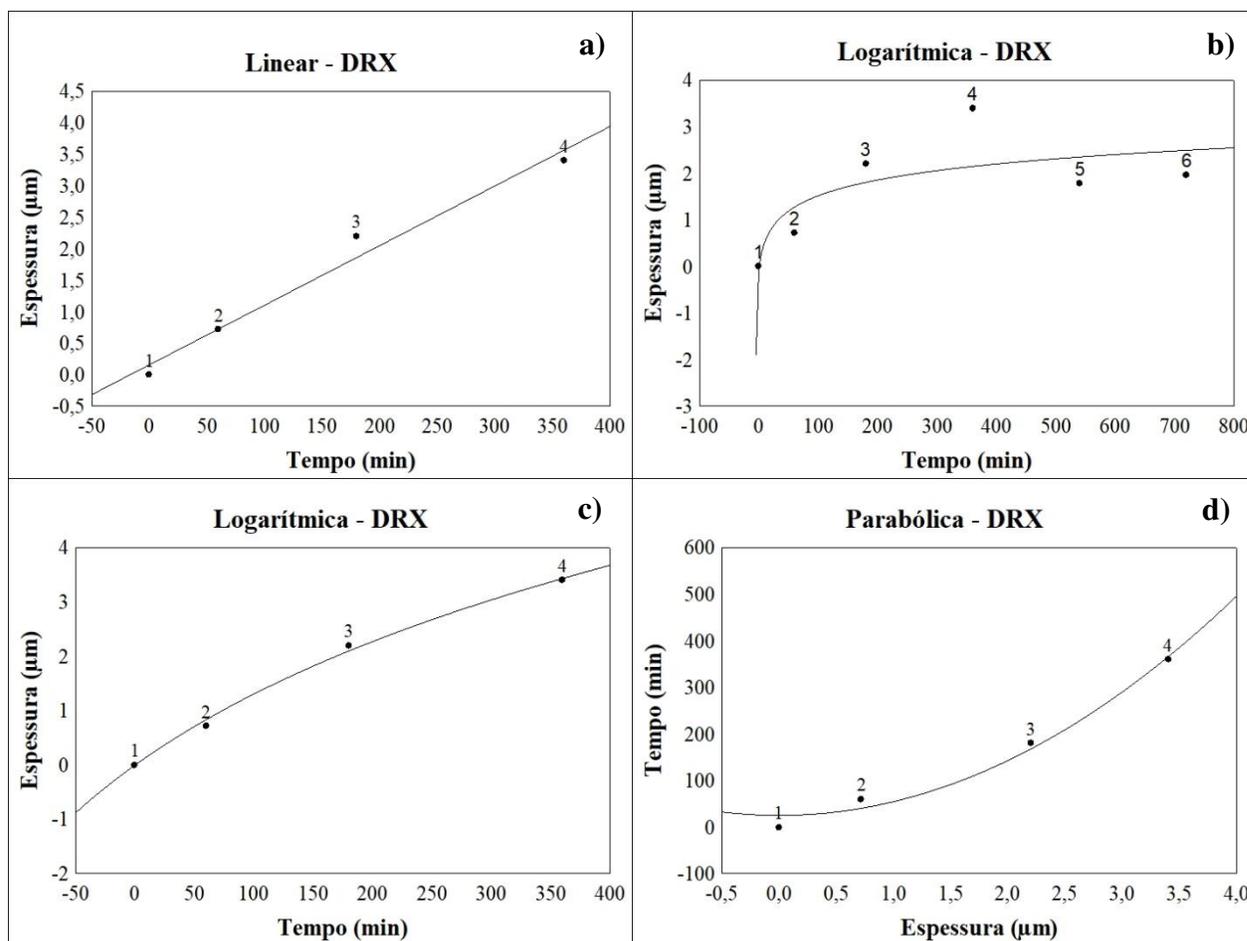


Figura 104 – Gráficos de cinética a) Linear (O); b) Logarítmica (T); c) Logarítmica (O); d) Parabólica (O). Em que (T) indica todos os dados experimentais; (O) Primeiras seis horas de tratamento, prevalência de reações de oxidação. Todos os casos são dos experimentos em Fluxo Contínuo e medidos por Difração de Raios X.

Há deficiência na literatura acerca de estudos cinéticos de crescimento de camadas protetoras. Um dos poucos trabalhos que relatam algum tipo de estudo cinético nos aços *maraging* é de Carvalho et al. 2013, no entanto, seu objetivo foi estudar a cinética de precipitação e o modelo utilizado para ajuste foi de JMAK, um modelo comumente utilizado para ligas metálicas, principalmente aços. Tomando-se de raciocínios semelhantes aos abordados por Carvalho et al. 2013 no âmbito da cinética, o trabalho de Goto et al. (2017) estudou a produção de hidrogênio a partir do ferro, o que se torna mais próximo do trabalho desenvolvido nesta dissertação, pois a produção do hidrogênio era feita a partir da oxidação do ferro em temperaturas elevadas na presença de vapor d'água. Goto et al. (2017) utilizou o aço SAE 1020 para seus experimentos e

como Carvalho et al. (2013) iniciou seus ajustes por mínimos quadrados a partir da equação de JMAK.

Tabela 24 – Resumo dos resultados do estudo cinético para batelada.

Modelo	MO		MEV		DRX	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
Linear (T)	0,0003	0,010	0,001	0,163	0,001	0,164
Linear (O)	0,005	0,653	0,007	0,790	0,009	0,976
Logarítmico (T)	-	-	-	-	0,505	0,626
Logarítmico (O)	0,450	0,9878	0,950	0,9816	3,731	0,999
Parabólico (T)	-	-	0,024	0,054	0,020	0,131
Parabólico (O)	0,009	0,778	0,013	0,884	0,170	0,984

Fonte: PRÓPRIA, 2019.

No entanto, Goto et al. (2017) se deparou com alguns óxidos metálicos que após certo tempo de tratamento impediam a corrosão do aço. Como neste trabalho, o principal componente do substrato era o ferro, e, portanto, observou Fe_2O_3 e Fe_3O_4 e identificou que as funções que melhor atendiam o caso em questão eram as leis cinéticas de oxidação metálica. Diferente do abordado neste trabalho, Goto et al. (2017) observou que o modelo cinético que melhor se ajustava ao seu substrato era o modelo parabólico. No entanto, não foram observados em tal trabalho ajustes para o modelo logarítmico.

Com base em tais informações, é possível inferir que de fato o modelo parabólico apresenta bons ajustes para a cinética de crescimento dos óxidos protetores (Fe_2O_3 e Fe_3O_4), no entanto, ao se comparar com os modelos logarítmicos, estes por sua vez, são mais bem ajustados por mínimos quadrados.

5 CONCLUSÕES

Diante de tal trabalho, foi possível observar que a cinética de crescimento que melhor se adequa para a camada de óxidos utilizada como uma alternativa de proteção aos aços *maraging* durante seus diversos tipos de exposição, de acordo com sua empregabilidade, é a cinética de oxidação logarítmica. No entanto, foi possível observar com o auxílio das etapas de caracterização, que as camadas formadas eram todas diferentes entre si, e que o fato de se poder estudar o crescimento destas em uma atmosfera com o mínimo de interferências possível, facilitaria o processo de estudo.

Com isto, os resultados preliminares das amostras em batelada para cinética, demonstraram-se que não havia apenas reações de oxidação, portanto, a cinética que melhor se adequasse ao sistema não seria uma função que poderia descrever todo o sistema em seus diversos aspectos. Portanto, um estudo mais aprofundado e com a junção dos resultados em fluxo em contínuo, demonstrou que mesmo nas amostras em FC, havia também a presença de outras reações que não apenas as de oxidação, e verificou-se que ambos os sistemas eram formados por consecutivas reações de oxidação e redução, e que a depender do tempo de tratamento térmico de envelhecimento, as reações que prevalecessem indicariam a cinética de crescimento da camada de óxidos.

Então, verificou-se que a cinética de oxidação logarítmica prevalecia para os sistemas em batelada e em fluxo contínuo, apenas quando as reações principais eram de oxidação, ou seja, nas primeiras 6 horas de tratamento.

Observou-se também que apesar de haver muitas diferenças entre os métodos de medida de espessura das camadas, que foram os parâmetros utilizados para determinar o modelo cinético de melhor ajuste, entre si, os modelos apresentam concordância. Para as três técnicas, houve concordância de modelos cinéticos. Uma observação persistente e interessante foi o método de DRX, já utilizado na literatura para medir espessura de filmes finos, em geral depositados sob um substrato, ser de extrema importância e também concordância para medição de espessura de camadas crescidas por reações químicas, ou seja, com baixa homogeneidade se comparadas às camadas depositadas.

Além disso, foi notório que apesar das peças terem os mesmos tamanhos, serem feitas nas mesmas condições (em casos de triplicata) não houve reprodutibilidade, do ponto de vista que não possuíam nem mesmo as mesmas concentrações de fases formadas. Tais diferenças em suas

composições e conseqüentemente morfologias superficiais indicaram que ainda assim as fases formadas eram as mesmas, mas que os graus de proteção variam.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora as conclusões do trabalho tenham sido extremamente satisfatórias, principalmente do ponto de vista do conhecimento adquirido para a literatura acerca de camadas crescidas por reações químicas e utilizadas como protetoras a substratos, a conclusão de que as leis cinéticas de oxidação metálicas são válidas até certo ponto reacional, despertaram o interesse de qual realmente seria a cinética para o material específico.

Ou seja, sugere-se para que sejam realizados mais tratamentos térmicos de envelhecimento com consecutivos crescimentos de camadas, em tempo menores, de 1 em 1 hora, e de espaços de tempo maiores, como dias. Isto porque, foi realizado um teste com todos os dados experimentais de batelada e ajustou-se com auxílio do software geogebra uma função senoidal ($f(x) = 1,44 + 0,75 \text{ sen } (0,01x - 1,53)$), o que pode ser indicativo de possíveis leis cinéticas específicas para o material.

Além disto, como o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de crescimento da camada de óxidos, não houve tempo para que fossem realizados ensaios de corrosão, e realizar ensaios de corrosão para poder se observar quais são as condições em que a camada formada é mais protetora seria de extrema importância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, T. J. B.; NUNES, G. C. S.; TUPAN, L. F. S.; SARVEZUK, P. W. C.; IVASHITA, F. F.; OLIVEIRA, C. A. S.; PAESANO, A. Jr. Aging-Induced Transformations of Maraging-400 Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 49, 2018.

ASM, America Society for Metals International. **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**. 2ª Ed. ASM, International, v. 13 A, 2003.

ASSUNÇÃO, F. C. R. (Org.). **Materiais Avançados 2010-2022**. Brasília, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 360 p., 2010.

ASTM – American Society of Testing Materials, 384/89. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. Annual book of ASTM Standard, USA, 2013.

ASTM – American Society of Testing Materials, 384/89. **Standard Test Methods for Micro hardness of Materials**. Annual book of ASTM Standard, USA, 1990.

ASTM (American Society of Testing Materials) E92-82. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**. Annual Book of ASTM Standard, USA, 1992.

ATKINSON, A. Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, n.2, p.437 – 470, 1985.

AZÁROFF, L. V., BUERGER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, 1958.

BELEZEROV, E.V.; SAGARADZE, V.V.; POPOV, A.G.; PASTUKHOV, A.M.; PECHERKINA, N.L. Formation of Magnetic Texture in a High-Strength Maraging Steel. **The Physics of Metal and Metallography**. Vol. 79 N°. 6. 606-613, 1995.

BIRKHOLZ, M. **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. Germany, 2006.

BIRKS, N., MEIER, G. H. **Introduction to High Temperature Oxidation of Metals**, London, Edward Arnold, 1983.

BLAND, J.; THOMAS, M. F.; WELLS, M. R.; WARD, R. C. C. A Mössbauer Study of DyFe₂, YFe₂ and HoFe₂ thin films and multilayers. **Physica Status Solidi**, 189: 919 – 921, 2002.

BRUKER, AXS GmbH. **Technical Reference**. Karlsruhe, Alemanha, 2009.

BUTLER, R. B. **Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes**. Ed. 1, Blackwell Science, New Jersey, 1991.

CABRERA, N; MOTT, N. F. Theory of the oxidation of metals. **Reports on Progress in Physics**, v. 12, n. 1, p. 163 – 184, 1948.

CALLIGARIS, G. A. **Estudo de Defeitos Induzidos pela Implatação/Irradiação de íons em Si (001) por Difração de Raios X de n-feixes**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, São Paulo, 2014.

CALLIGARIS, G. A. **Modificação de Hábito e Análise Estrutural de Monocristais Quase Perfeitos de NaBrO₃ Dopados com S₂O₆ por Difração de Raios X de n-feixes e Absorção**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, São Paulo, 2018.

CALLISTER, Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª edição, 2000.

CARVALHO, L. G.; ANDRADE, M. S.; PADILHA, A. F. **Análise cinética da transformação martensítica em um aço maraging da série 350**. In: 68º Congresso Anual da ABM, 2013, Belo Horizonte. Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil. 2013. p. 981-990.

CARVALHO, L. G. **Um Estudo Cinético da Precipitação de Compostos Intermetálicos e da Reversão da Martensita em Aços Maraging 300 e 350**. Tese (Doutorado em Ciências no Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade de São Paulo - USP). São Paulo, 2016.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7ª ed.: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2002.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4ª edição - São Paulo: Blucher, 2008.

COOK, D. C. Application of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Corrosion. **Hyperfine Interactions**: 153: 61 – 82, 2004.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. Ed. 1. Wiley-VCH, Berlin, 1997.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3th Edition, Prentice Hall, 2001.

DAISUKE, H.; YOSHIKAWA, T.; MOCHIZUKI, K.; SUZUKI, K.; SAKAI, Y. Formation of brownmillerite type calcium ferrite (Ca₂Fe₂O₅) and catalytic properties in propylene combustion. **Catalysis Letters**, v. 110, n. 1 – 2, p. 155 – 160, 2006.

DECKER, R. F. Notes on the development of maraging steels. **Source book on maraging steels**, ASM, p. xi-xv, 1979.

DECKER, R. F.; FLOREEN, S. Maraging steels – the first 30 years. In: WILSON, R. K. (Org.). **Maraging steels: recent developments and applications**. Warrendale: TMS, 1988. P. 1-38.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos e Semicondutores**. Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, 2007.

DUNLOP, D. J.; ÖZDEMİR, Ö. **Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers**. Ed. 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F. F.; WELCH, A. J. **The Physical Society**. **15**, 1952.

FAROOQ, M., UL HAQ, A., HASHMI, F. H., KHAN, A. Q. Microscopic determination of austenite in 18% Ni maraging steel. **Metallography**, v. 20, p. 377-383, 1987.

FLEWIT, P. E. J.; WILD, R. K. **Physical Methods for Materials Characterization**. 1th ed. Bristol: Institute of Physics, p. 230-239, 1994.

FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steel. **Metallurgical Reviews**, p. 115-1289, 1968.

FLOREEN, S.; BAYER, A. M. Development and commercialization of cobalto-free maraging steels. In: Wilson, R. K. (Org.). **Maraging steels: recente developments and applications**. Warrendale: TMS, 1988. p. 39-54.

FLOREEN, S. **Maraging Steels**. Metals Handbook, ASM, v. 1, 9th Edition, p. 445-452, 1978.

FLOREEN, S.; G., R. S. Some observations strength and toughness of maraging steels. In: **Source book on maraging steels**. [S.l.]: [s.n.], 1979. p. 327-336.

FLOREZ, J. M.; MAZO-ZULUAGA, J.; RESTREPO, J. Local Structural order in nanostructured Hematite. **Hyperfine Interact**, v. 165, n. 1 – 4, p. 253 – 259, 2006.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**, 3^a Ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1987.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3^a Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

GIBB, T. C. **Principles of Mössbauer Spectroscopy**. Chapman and Hall, 1976.

GOTO, T. G.; MOURAO, M. B. ; SIMOES-MOREIRA, J. R. . Experimental Investigation of iron oxidation to produce hydrogen. In: ECOS 2017 - **30th International Conference on Efficiency, Cost, Optimisation, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems**, 2017.

GÜTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X. **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications**. Springer: Heidelberg, Germany, 2011.

HAŠEK, J. **X-Ray and Neutron Structure Analysis in Materials Science**. Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovakia, 1989.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.

HUNTZ, A.M.H., RECKMANN, A., HAUT, C., SÉVÉRAC, C., HERBST, M., RESENDE, F.C.T., SABIONI, A.C.S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 447(1-2), 266 – 276, 2007.

HUET, S. D. P. **Estudo de interações hípefinas em nanopartículas de Fe₃O₄ e Fe₃O₄ dopadas com gadolínio pela espectroscopia de correlação angular perturbada**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). IPEN, São Paulo, 2014.

INCO. The 18 per cent nickel maraging steels: engineering properties. **Source book on maraging steels**, ASM, p. 351-377, 1979.

JOHNSON, C. E.; RIDOUT, M. S.; CRANSHAW, T. E. The Mössbauer Effects in Iron Alloys. **Proc. Phys. Soc.**, v. 81, 1963.

JONES, D. A. **Atmospheric Corrosion and Elevated Temperature Oxidation**. Macmillan. p.398-436, 1992.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**, Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 1996.

KINAST, E. J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaio com o Programa FullProf**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2000.

KLUG H.; ALEXANDER L. **X-Ray Diffraction Procedures – For Polycrystalline and Amorphous Materials** Mellon Institute of Science, Carnegie-Mellon University, New York, 1974.

LE BAIL, A. Monte Carlo indexing with McMaille. **Powder Diffraction**, v. 19, n. 3, p. 249-254, 2004.

LI, X. D.; YIN, Z. D.; LI, H. B.; LEI, T. C.; LIU, M. L.; LIU, X. W.; JIN, M. Z. Mössbauer study of the early stages of aging in 18Ni(350) maraging steel. **Materials Chemistry and Physics**, 1993. 277-280.

LI, X. D. ; YIN, Z. Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni(350) maraging steel. **Materials Letters**, Julho 1995. 235-238.

LI, X.; YIN, Z.; LI, H. Mössbauer study of the 430 °C decomposition of 18Ni(350) maraging steel. **Journal of Materials Science Letters**, 1996. 314-316.

LLEWEUYN, D. T.; HUDD, C. **Steels: Metallurgy & Applications**. 3^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 1998.

LOPES, J. C. O. Os Aços **Maraging**. Instituto de Logística da Aeronáutica, Subdivisão de Ensino Presencial. Guarulhos, 2007.

LUZ, E.C. **Estudo Comparativo do Comportamento dos Aços Inoxidáveis AISI 304 sob Oxidação a Altas Temperaturas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). REDEMAT-UFOP, 2002.

MAGNÉE A., et al. **Cobalt Containing High-Strength Steels**. Bruxelles: Centre D'information du Cobalt, 1974. 128 p.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MASSALSKI, T. B. Binary alloys phase diagrams. **American Society Metals**, 1986.

MEI, P. R.; COSTA E SILVA, A. L. D. **Aços e ligas especiais**. 2ª. ed. Sumaré, SP: Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.

MÉNDEZ, D. Uma Revisión de os Aceros Maraging, **Revista Ciência Abierta**, n. 28, Chile (2000).

NAVAL, Marinha na LAAD 2017. **Ciclo do Combustível Nuclear**. Disponível em <<http://www.naval.com.br/blog/2017/04/05/marinha-na-laad-2017/>>. Acesso em 15 de novembro de 2017.

NOMURA, K.; UJIHIRA, Y.; VERTES, A. Applications of Conversion Electron Mössbauer Spectrometry (CEMS), a Review. **Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry**, v. 202, Nos 1 – 2: 103 – 109, 1996.

NUNES, G. C. S. **Síntese e Caracterização do Aço Maraging-350 Tratado Termicamente sob Diferentes Condições**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá – UEM. Paraná, 2015.

NUNES, G. C. S.; SARVEZUK, P. W. C.; BIONDO, V.; BLANCO, M.C.; NUNES, M. V. S.; ANDRADE, A. M. H.; PAESANO, A. Jr. Structural and magnetic characterization of martensitic Maraging-350 steel. **Journal of Alloys and Compounds**. 646; 321 – 325, 2015;

NUNES, G. C. S.; SARVEZUK, P W. C.; ALVES, T. J. B.; BIONDO, V.; IVASHITA, F. F.; PAESANO, A. Jr. Maraging-350 steel: Following the aging through diffractometric, magnetic and hyperfine analysis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 421; 457 – 461, 2017.

OVCHINNIKOV, V. V. **Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys**. Cambridge International Science Publishing, 2006.

OZALAS, K., HAJEK, B. F. X-Ray diffraction analysis of thin clay film from dilute suspensions using glancing incidence diffraction. **Clays and Clay Minerals** 44 (6); 811 – 817, 1996.

PADIAL, A. G. F. **Caracterização Microestrutural do aço maraging de grau 400 de resistência mecânica ultra-elevada**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2002.

PADILHA, A. F. **Materiais para Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 2000.

PANTANO FILHO, R., PANTANO, P. M. Microscopia Óptica: Determinação de Tamanho de Grão. **Revista do Grupo Polis Educacional: Intellectus**, Ano VII, Nº 8. ISSN: 1679-8902, 2010.

PARDAL, J. M. **Propriedades Mecânicas e Magnéticas do Aço Maraging Classe 300 em Diversas Condições de Tratamento Térmico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal Fluminense – UFF. Niterói, Rio de Janeiro, 2004.

PIETSCH, U., HOLÝ, V., BAUMBACH, T. **High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures**, Springer, New York, 1999.

PILLING, N. B.; BEDWORTH, R. E. *Journal Instrumentals Metals*. v.63, 1968, p. 21 – 29.

RAABE, D. et al. Designing ultrahigh strength with good ductibility by combining transformation induced plasticity and martensite aging. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 7, p. 547-555, 2009.

RAMOS, R. P. B. **Difusão Iônica em Filmes de Cr₂O₃ e sua Relação com a Taxa de Oxidação do Aço Inoxidável Austenítico AISI 304**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Minas Gerais, 2014.

RECHENBERG, H. R. **Introdução à Espectroscopia Mössbauer**. São Paulo: IUFSP, 1995.

REZEK, J., KLEIN, I. E., YAHALOM, J. Structure and corrosion of oxides grown on maraging steel in steam at elevated temperatures. **Applied Surface Science**. 108, 159 – 165, 1997.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetics structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65 – 71, 1969.

ROHRBACH, K., SCHMIDT, M. Maraging Steels. In: **Metals Handbook**. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. 10th ed. Materials Park: ASM, 1990. p. 1225-1237.

ROBERGE, P. **Handbook of Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Professional, 1999.

RÓZ, A. L., LEITE, F. L., FERREIRA, M., OLIVEIRA Jr., O. N. **Técnicas de Nanocaracterização**. Coleção Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações. Volume 3, 1^a Edição, Elsevier, Rio de Janeiro, 2015.

SANDERSON, T. H. **Heat Treatment metals**. V. 2, (109), 1975.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. Ed. New York; Chichester; Brisbane: John Wiley, 1996.

SHA, W.; GUO, Z. **Maraging Steels: modeling of microstructure, properties and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited 1st edition, 2009. 203 p.

SCHAAF, P., CARPENE, E., KAHLE, M., HAN, M. Rapidly Produced thin Films: Laser-Plasma Induced Surface Reactions. **Advances in Solid State Physics**, v. 42, 219 – 231, 2002.

SHA, W.; LEITNER, H.; GUO, Z.; XU, W. **Phase transformations in maraging steels: Diffusionless transformations, high strength steels, modelling and advanced analytical techniques**. Vol. 2, Metals and Surface Engineering, vol. 2, Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, pp. 332-362.

SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat Treating of Maraging Steels. In: MENEZES, R. N., et al. **ASM Handbook: Heat Treating**. [S.l.]: [s.n.], v. IV, 1991. p. 528-5.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**, 3^a Ed. Bookman: Porto Alegre, 2003.

SILVA, J. J. M. **Análise de Textura e Propriedades Magnéticas em Aços Maraging 300 e 350 em Várias Condições de Tratamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.

SILVA, O. L., MARQUES, A. L. F. Enriquecimento de Urânio no Brasil: desenvolvimento da tecnologia de ultracentrifugação. **Economia e Energia**, n. 54, p. 3-9, 2006.

SIMMS, H.G. **Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steel at High Temperature in Supercritical Plant**. University of Birmingham, 113 p., 2011.

SOUZA, P. B. **Caracterização Estrutural, Morfológica e Estequiométrica de Filmes Finos de Óxidos de Vanádio**. Monografia (Bacharelado em Física). Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Rio Grande do Sul, 2010.

STEVENS, J. G.; SHENOY, G. K. Mössbauer Spectroscopy and Its Applications. Washington, D.C. **Advanced in Chemistry Series**, p. 194, 1981.

SVOBODA, K; SLOWINSKI, G.; ROGUT, J; BAXTER, D. Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 12, p. 3063 – 3073, 2007.

TAVARES, S.S.M.; NETO, J.M.; DA SILVA, M.R.; ABREU, H.F.G.; PARDAL, J.M. Propriedades Magnéticas e Mecânicas de um Aço *Maraging* 18Ni-Co-Mo-Ti Classe 350. In: **Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, 59, 2004, São Paulo. Anais. São Paulo: ABM, 2004. 4999. Cap. 9 “Materiais Elétricos e Magnéticos”, 1768 - 1775.

TEWARI, R., MAZUMDER, S., BATRA, I. S., DEY, G. K., BANERJEE, S. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1187 – 1200, 2000.

THOMAS, M. F.; BLAND, J.; CASE, G. S.; HUTCHINGS, J. A.; NIKOLOV, O. Magnetic Anisotropy in Multilayers. **Hyperfine Interactions**, 126: 377 – 386, 200.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*. **21**, 67-70, (2006).

VINCZET, I.; CAMPBELL, J. Mossbauer measurements in iron based alloys with transition metals. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. III, March 1973.

VISWANATHAN, U. K.; KISHORE, R.; ASUNDI, M. K. Effect of Thermal Cycling on the Mechanical Properties of 350-Grade Maraging Steel. **Metalurgical and Materials Transactions**. Vol. 27A. 757-761, 1996.

WAGNER, C.; GRUNEWALD, K. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 369, p. 455, 1938.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray diffraction crystallography: Introduction, examples and solved problems**. Springer, 2011.

WIESNER, M. R.; BOTTERO, J. Y. **Environmental Nanotechnology: Applications and impacts of nanomaterials**. McGraw-Hill, New York, USA, 2007.

Young, R. A. *The Rietveld Method*. (Oxford University Press, 1993).

APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS DE ÂNGULOS DE INCIDÊNCIAS RASANTES

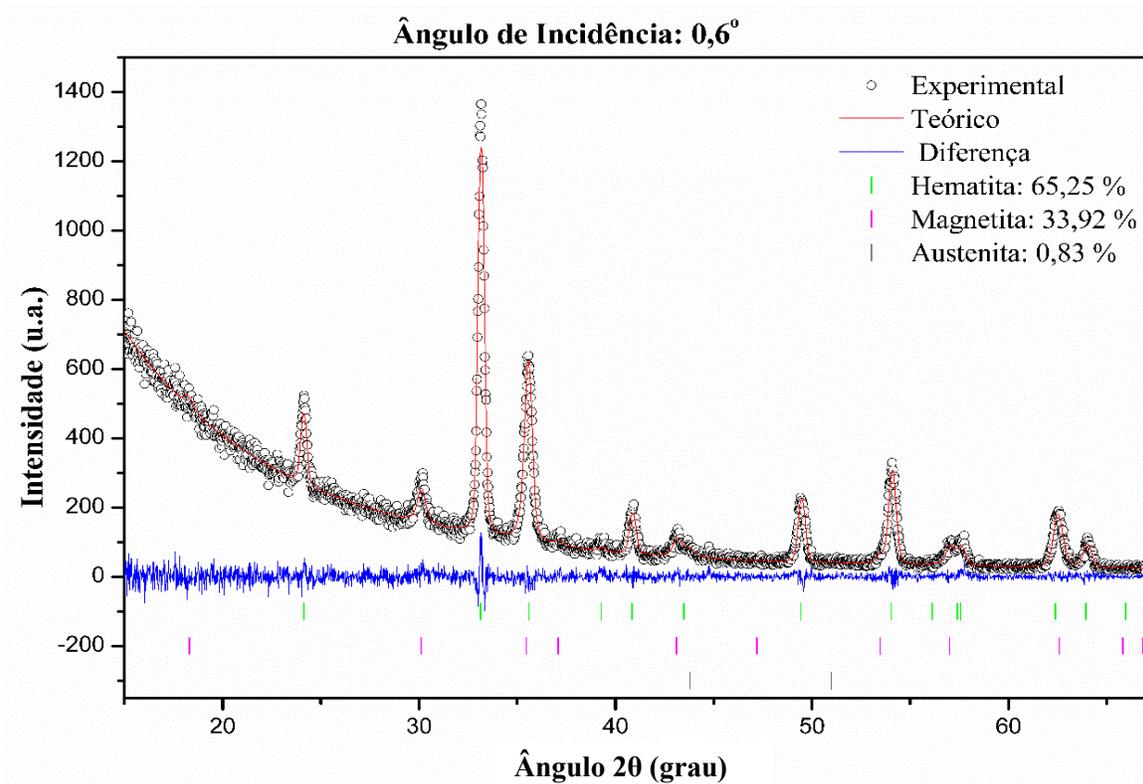


Figura A.1 – Difratoograma da amostra 1 com incidência de 0,6°.

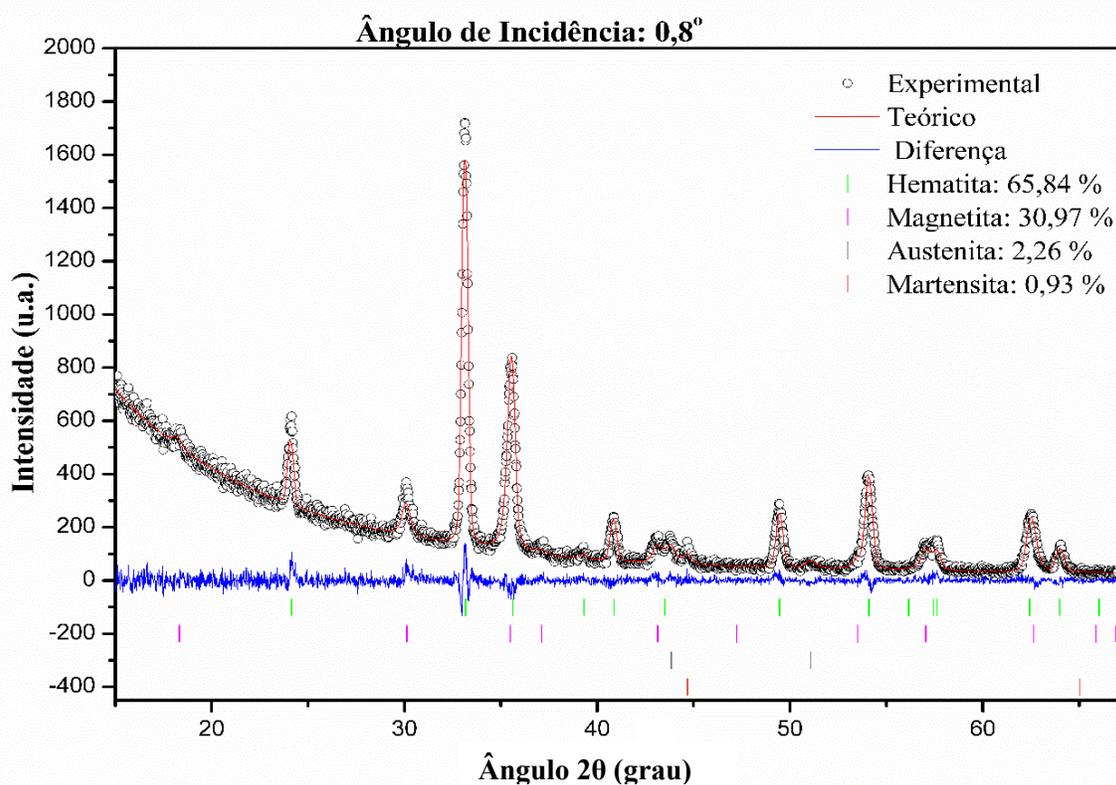


Figura A.2 – Difratoograma da amostra 1 com incidência de 0,8°.

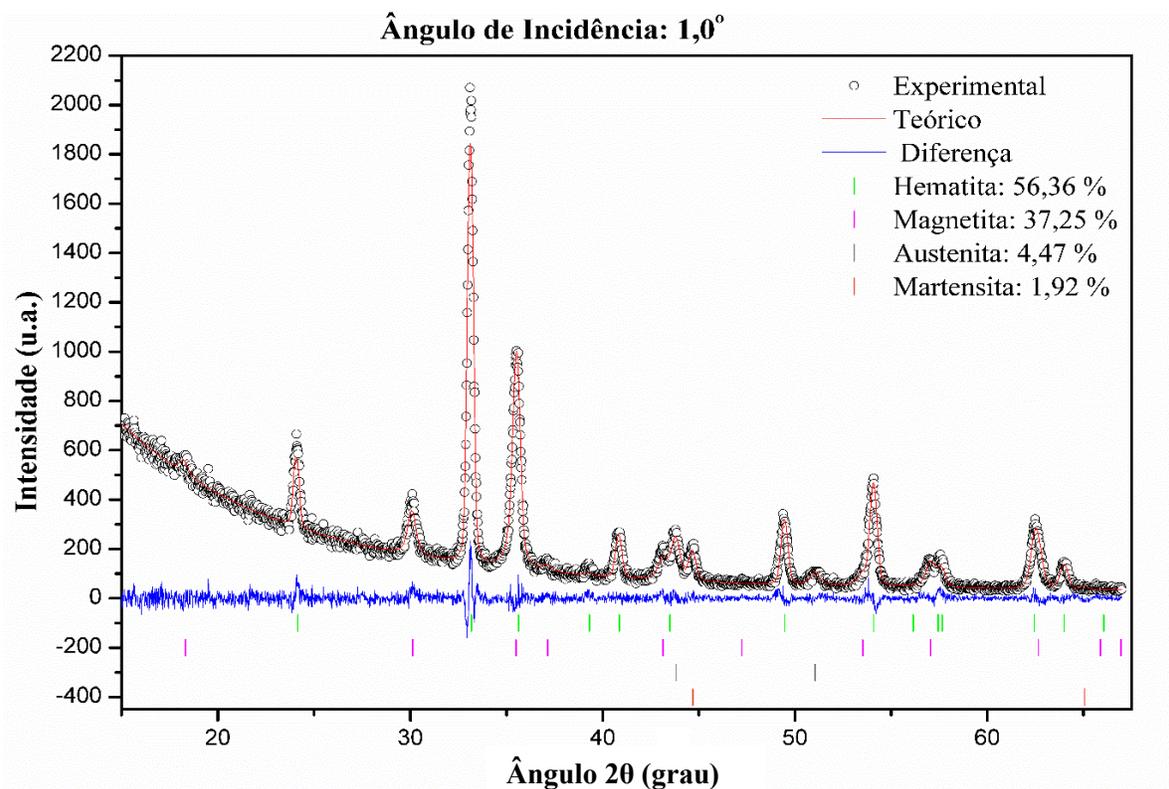


Figura A.3 – Difratoograma da amostra 1 com incidência de 1,0°.

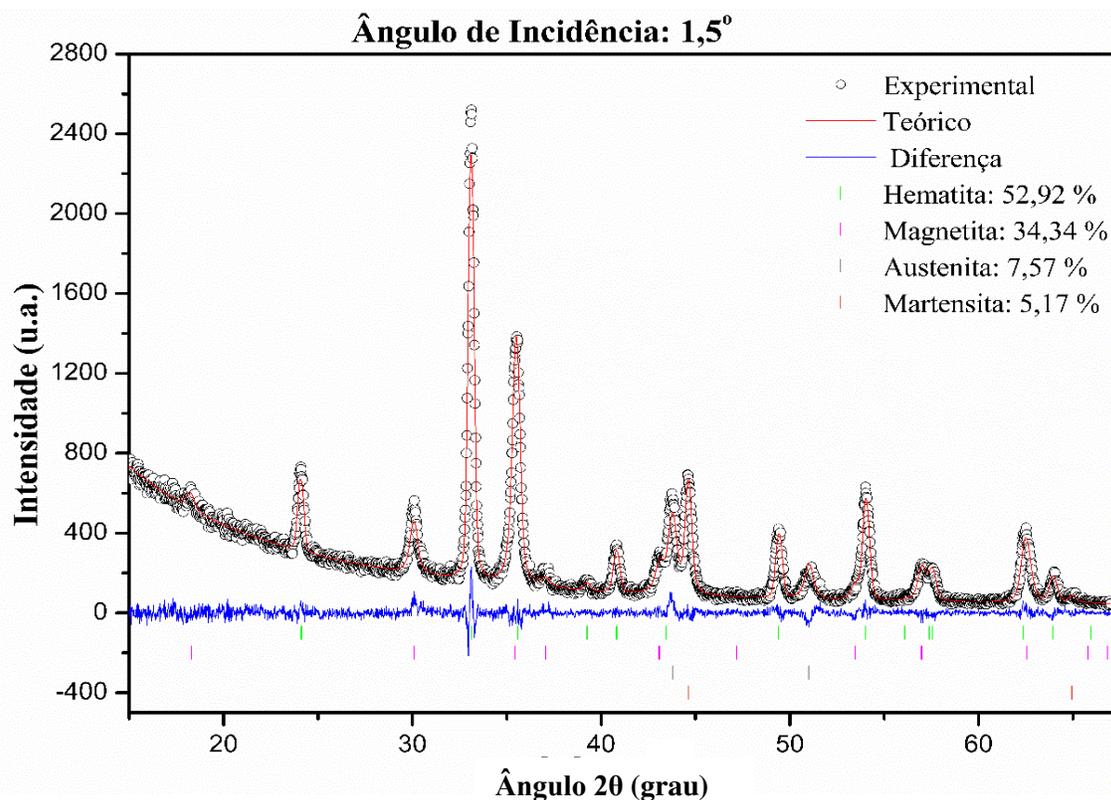


Figura A.4 – Difratoograma da amostra 1 com incidência de 1,5°.

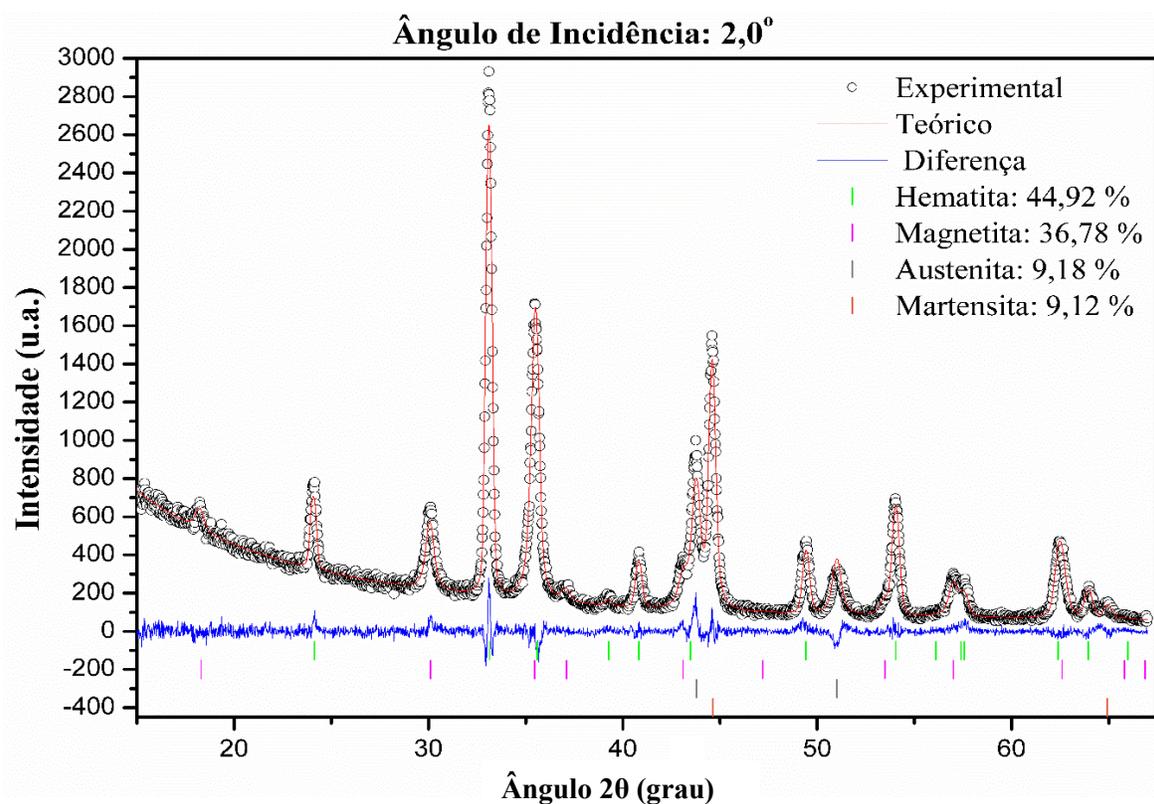


Figura A.5 – Difratograma da amostra 1 com incidência de 2,0°.

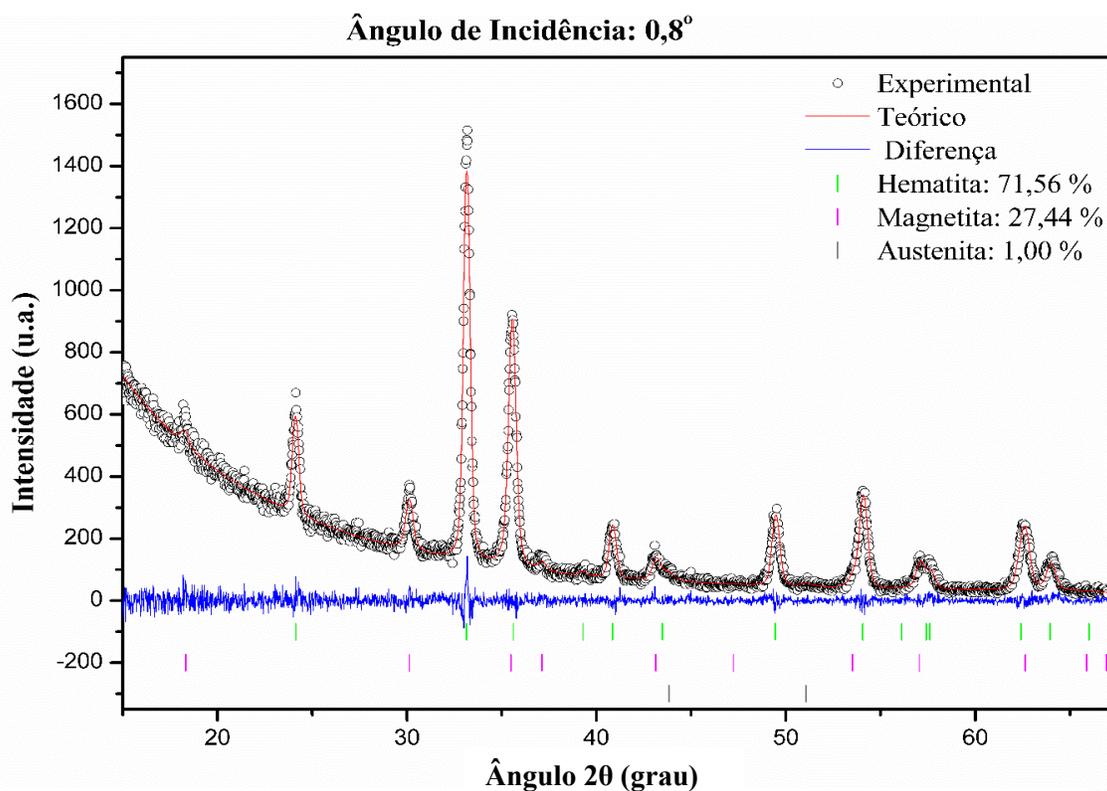


Figura A.6 – Difratograma da amostra 2 com incidência de 0,8°.

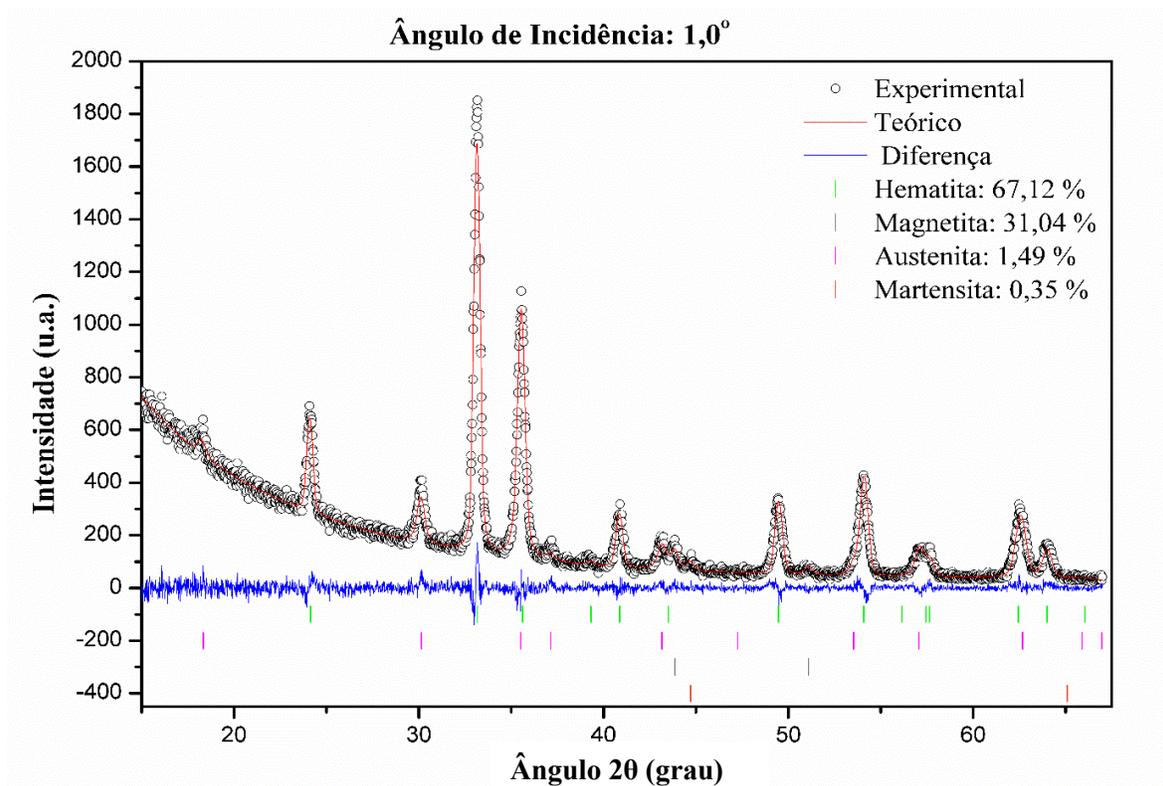


Figura A.7 – Difratograma da amostra 2 com incidência de 1,0°.

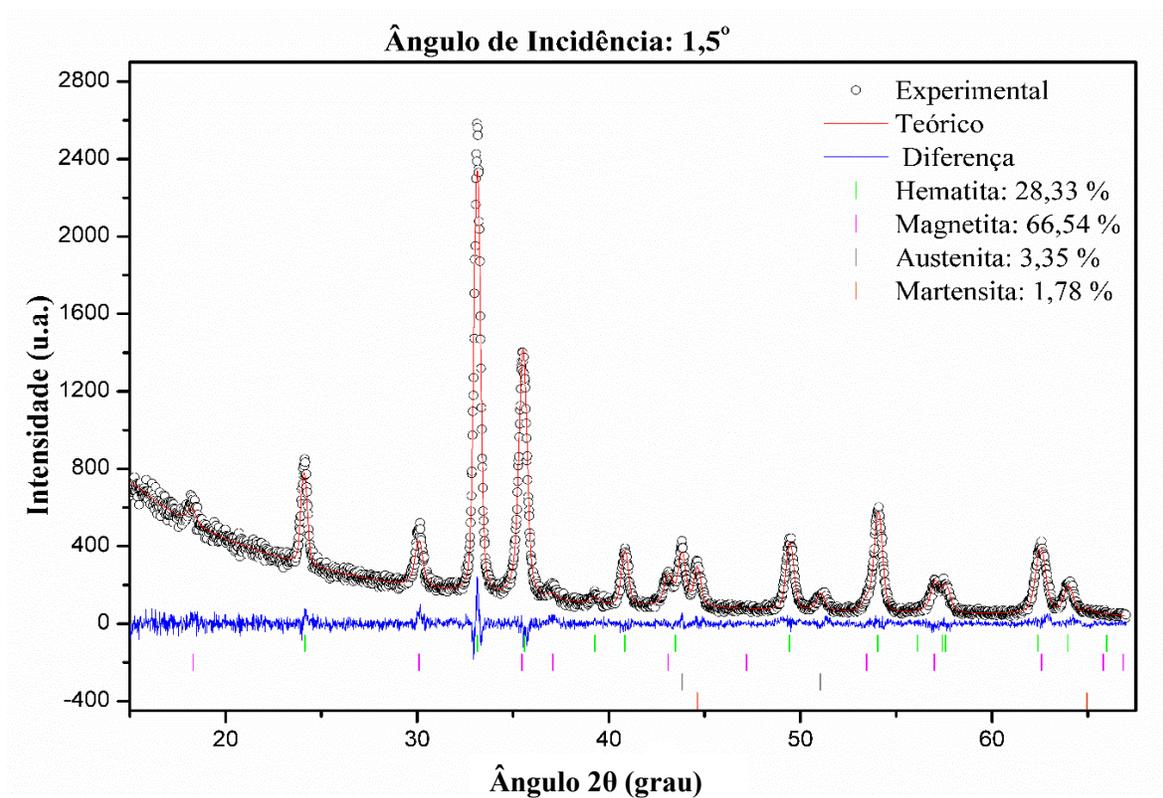


Figura A.8 – Difratograma da amostra 2 com incidência de 1,5°.

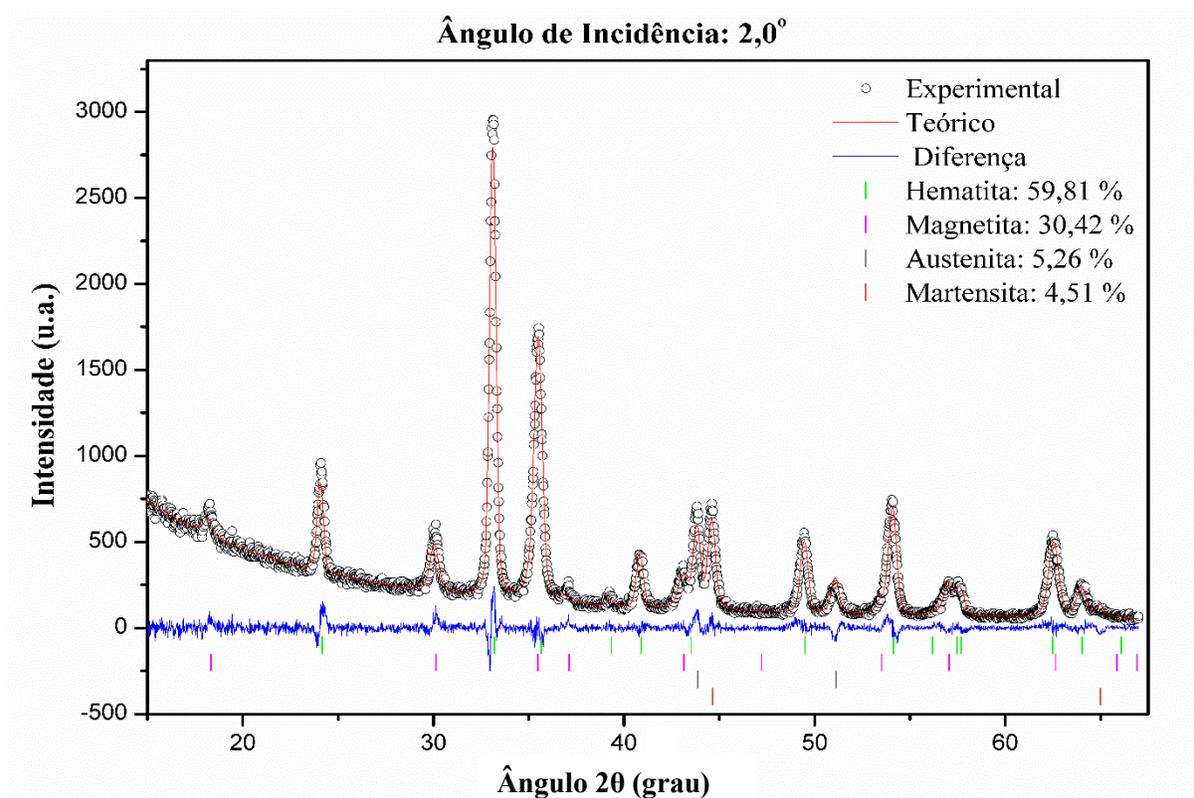


Figura A.9 – Difratoograma da amostra 2 com incidência de 2,0°.

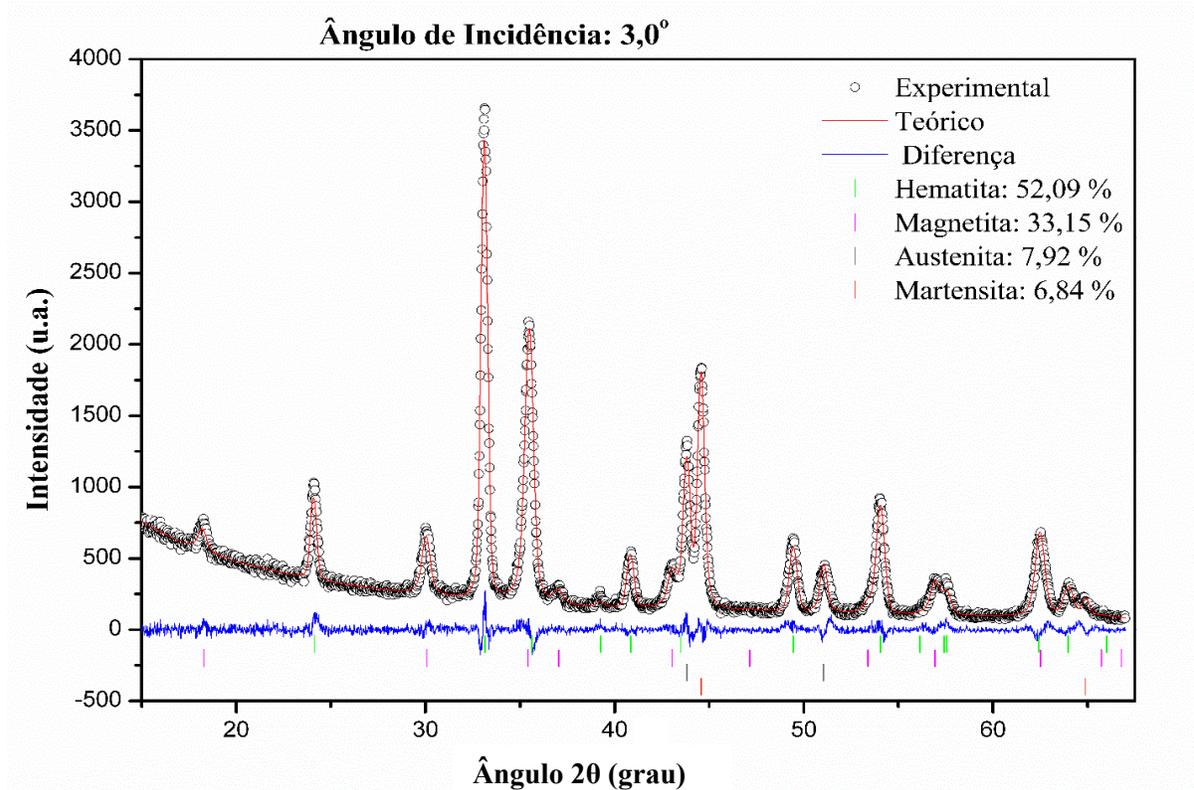


Figura A.10 – Difratoograma da amostra 2 com incidência de 3,0°.

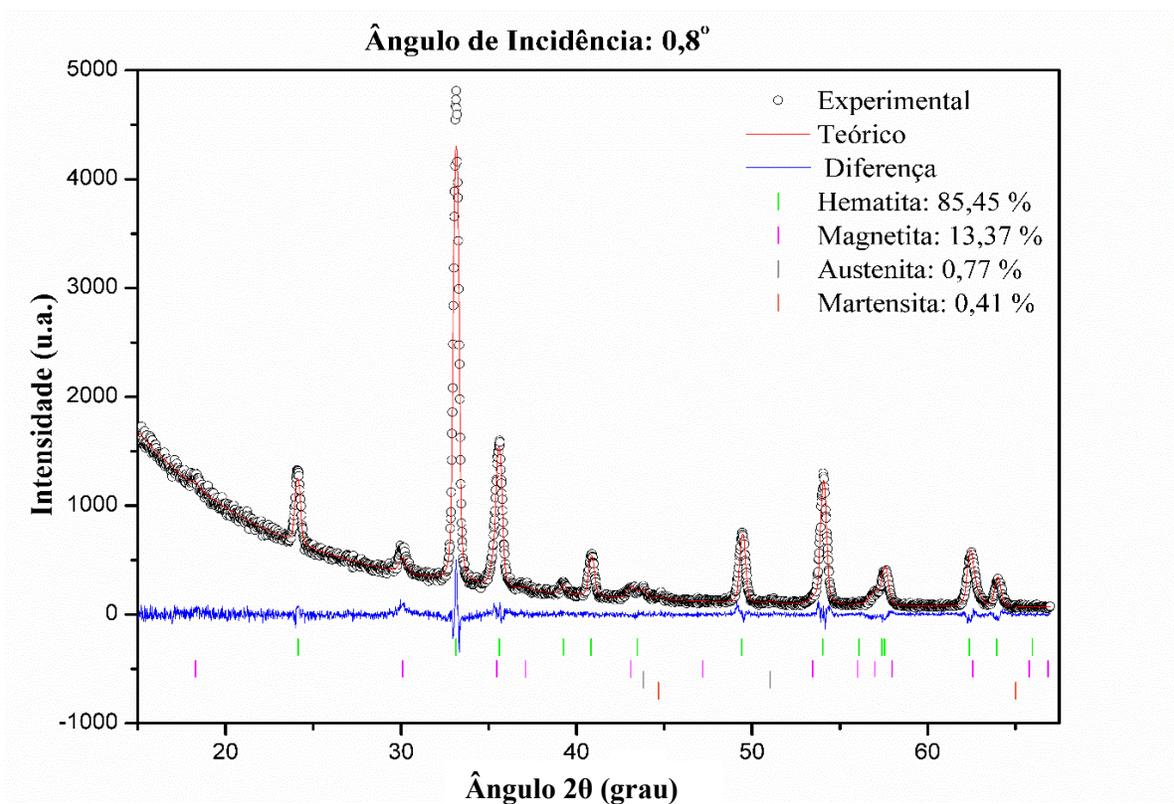


Figura A.11 – Difratoograma da amostra 3 com incidência de 0,8°.

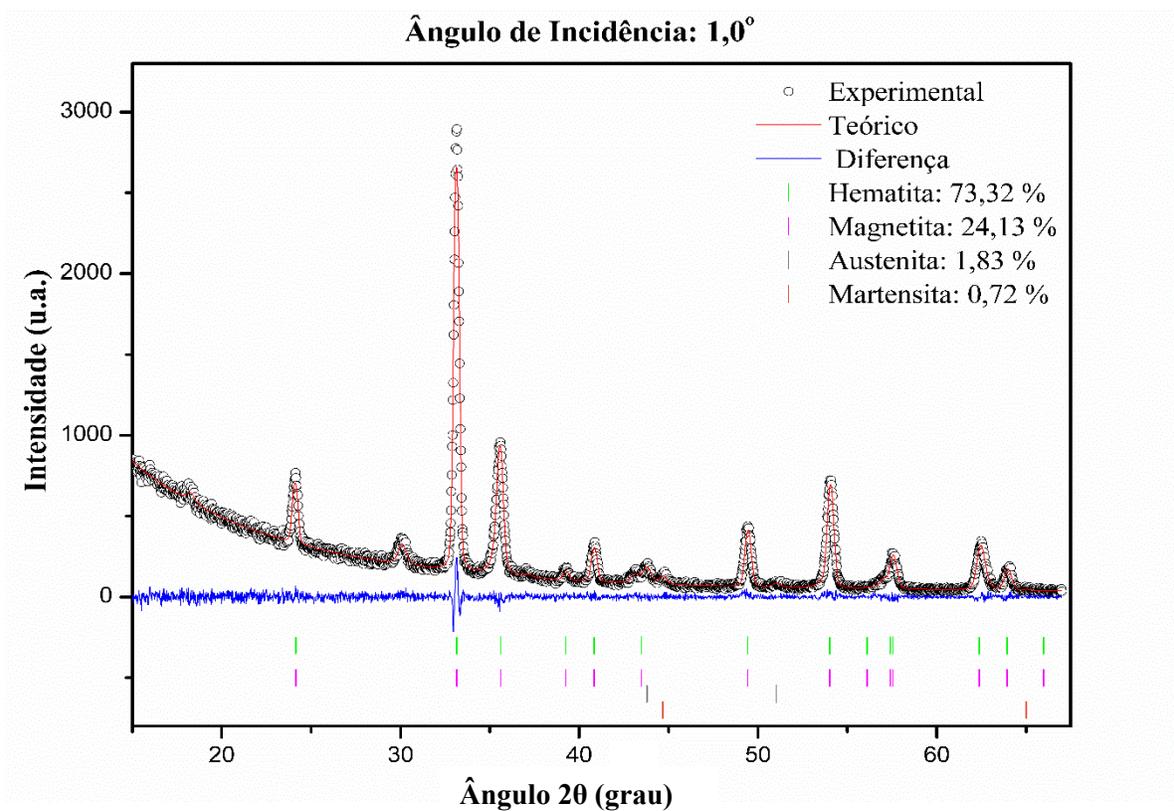


Figura A.12 – Difratoograma da amostra 3 com incidência de 1,0°.

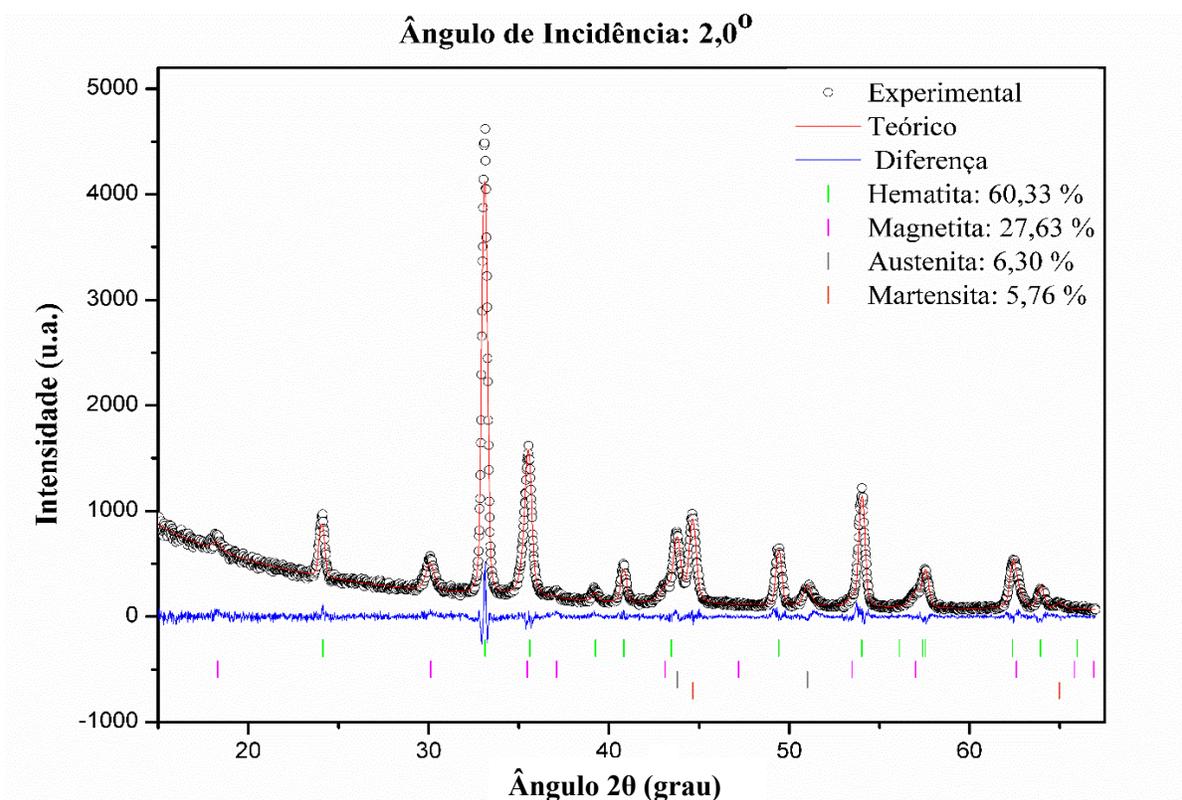


Figura A.13 – Difratoograma da amostra 3 com incidência de 2,0°.

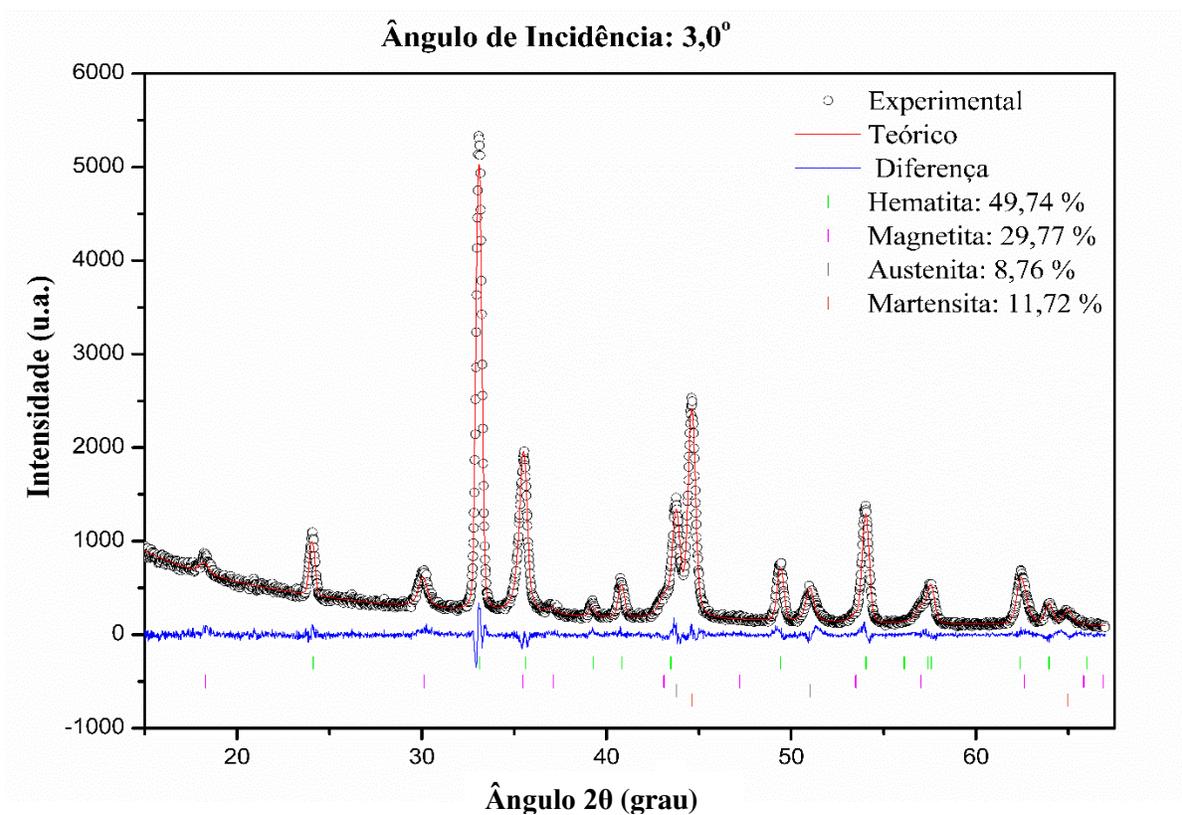


Figura A.14 – Difratoograma da amostra 3 com incidência de 3,0°.

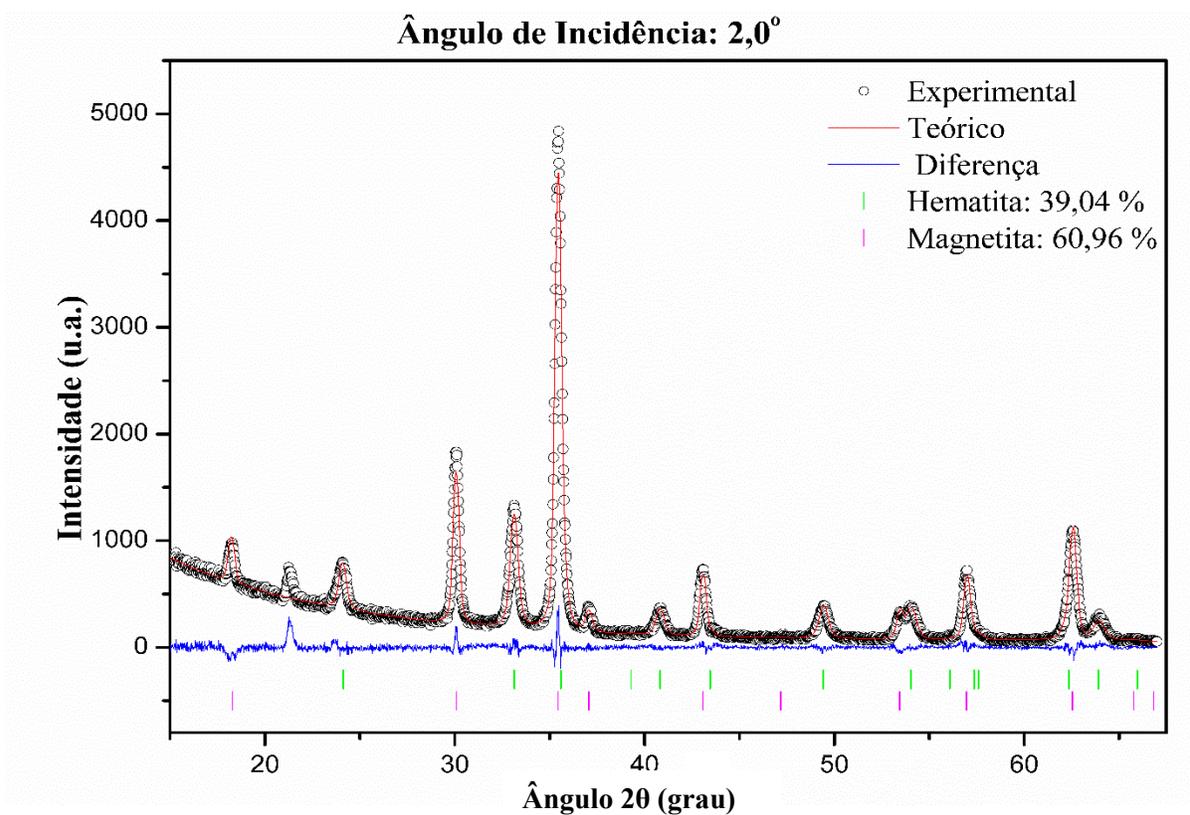


Figura A.15 – Difratoograma da amostra 4 com incidência de 2,0°.

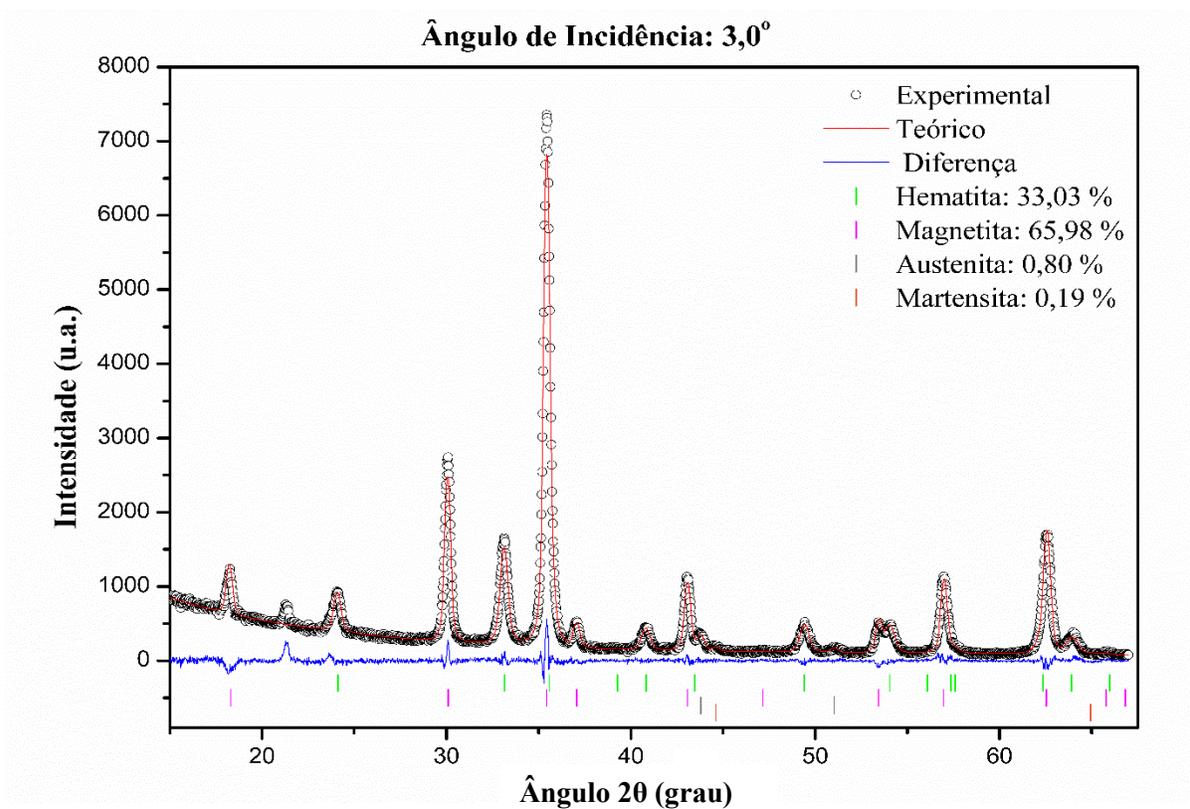


Figura A.16 – Difratoograma da amostra 4 com incidência de 3,0°.

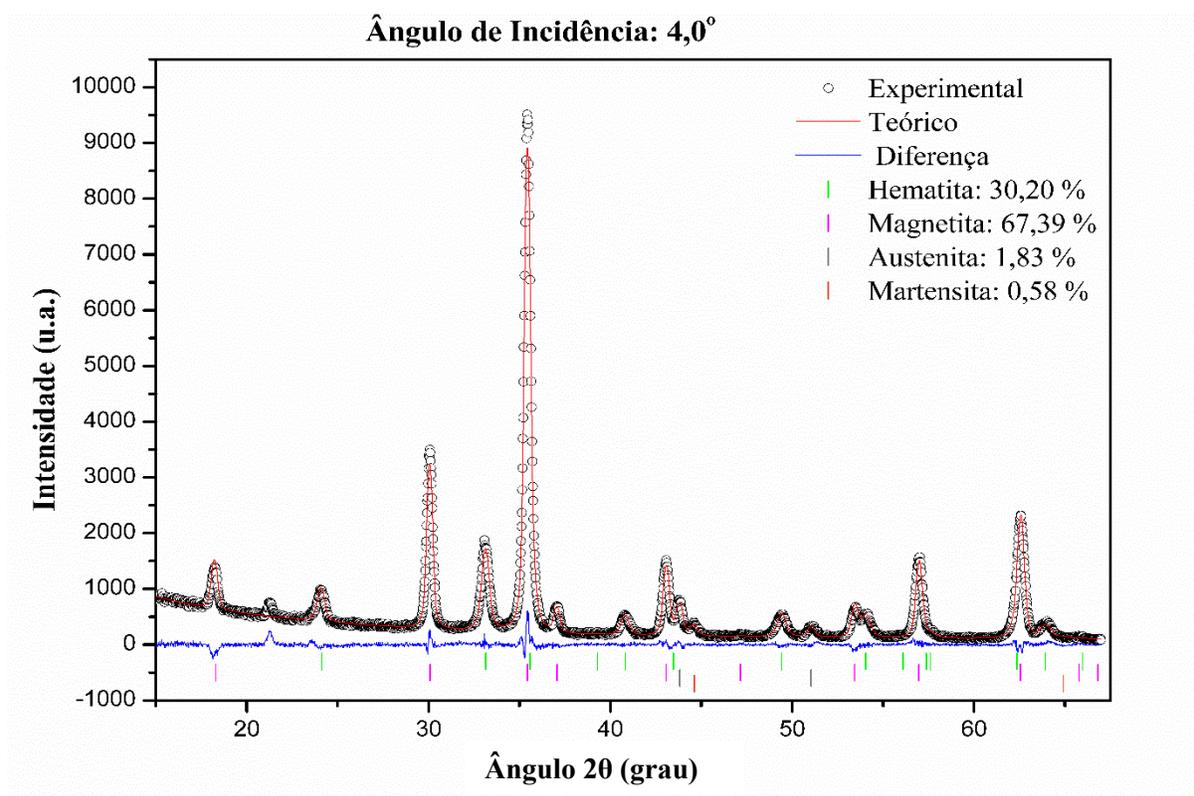


Figura A.17 – Difratoograma da amostra 4 com incidência de 4,0°.

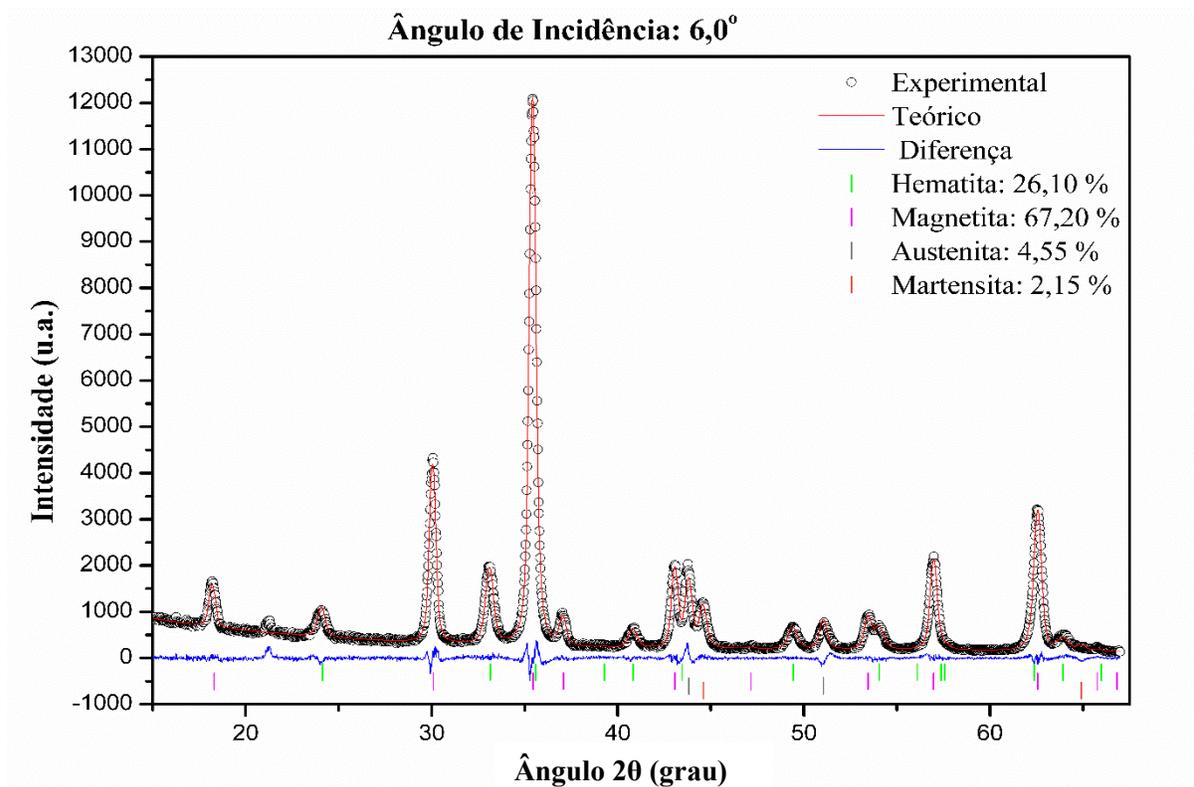


Figura A.18 – Difratoograma da amostra 4 com incidência de 6,0°.

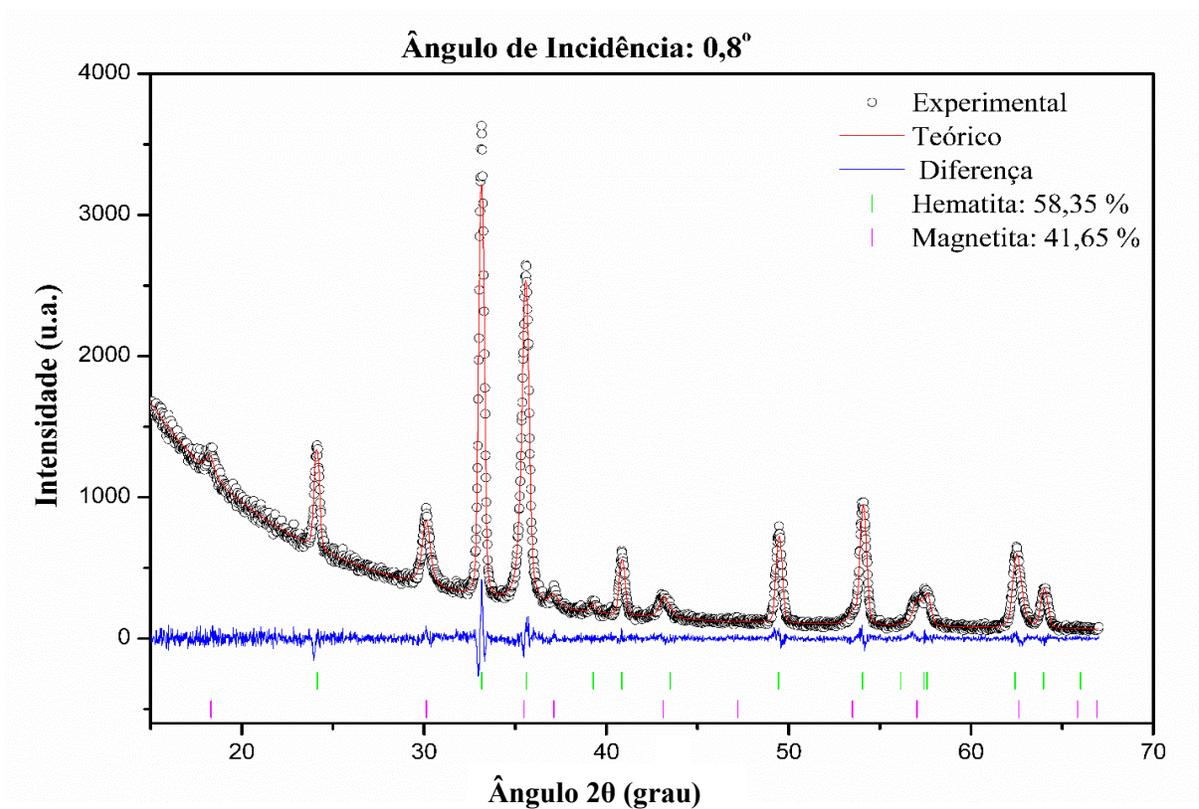


Figura A.19 – Difratoograma da amostra 5 com incidência de 0,8°.

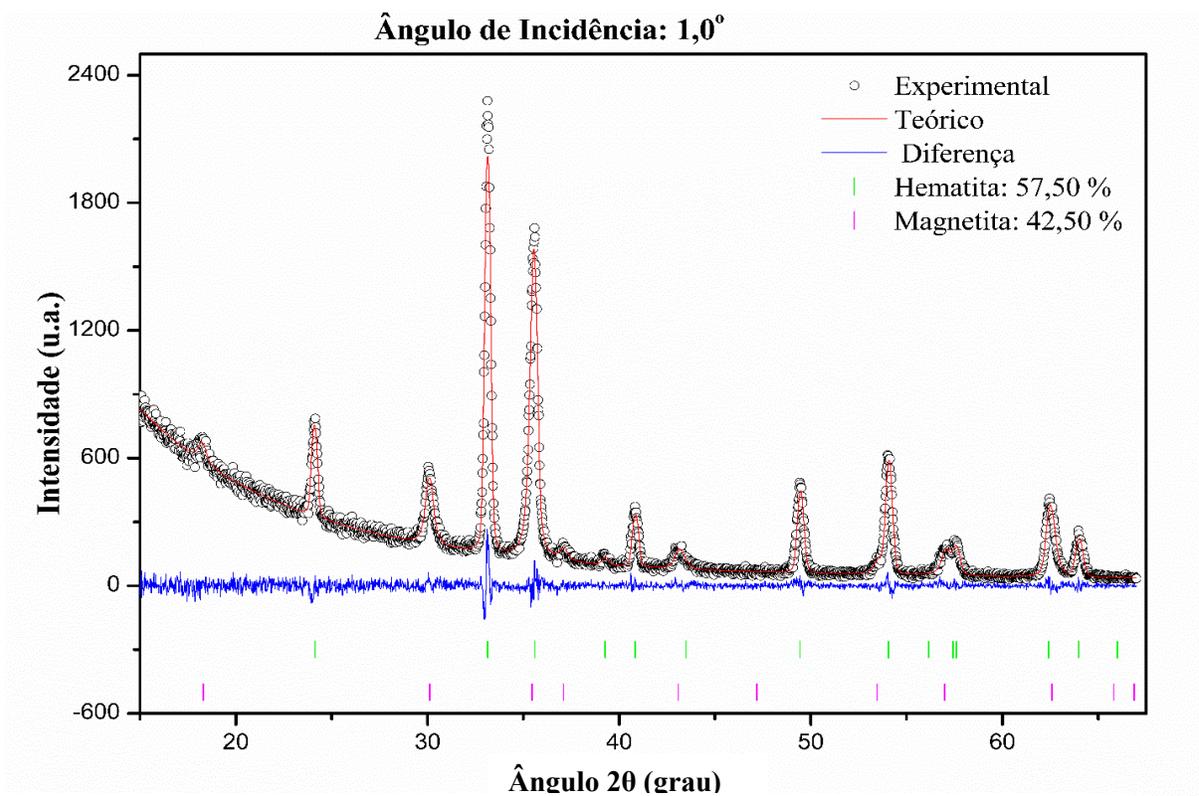


Figura A.20 – Difratoograma da amostra 5 com incidência de 1,0°.

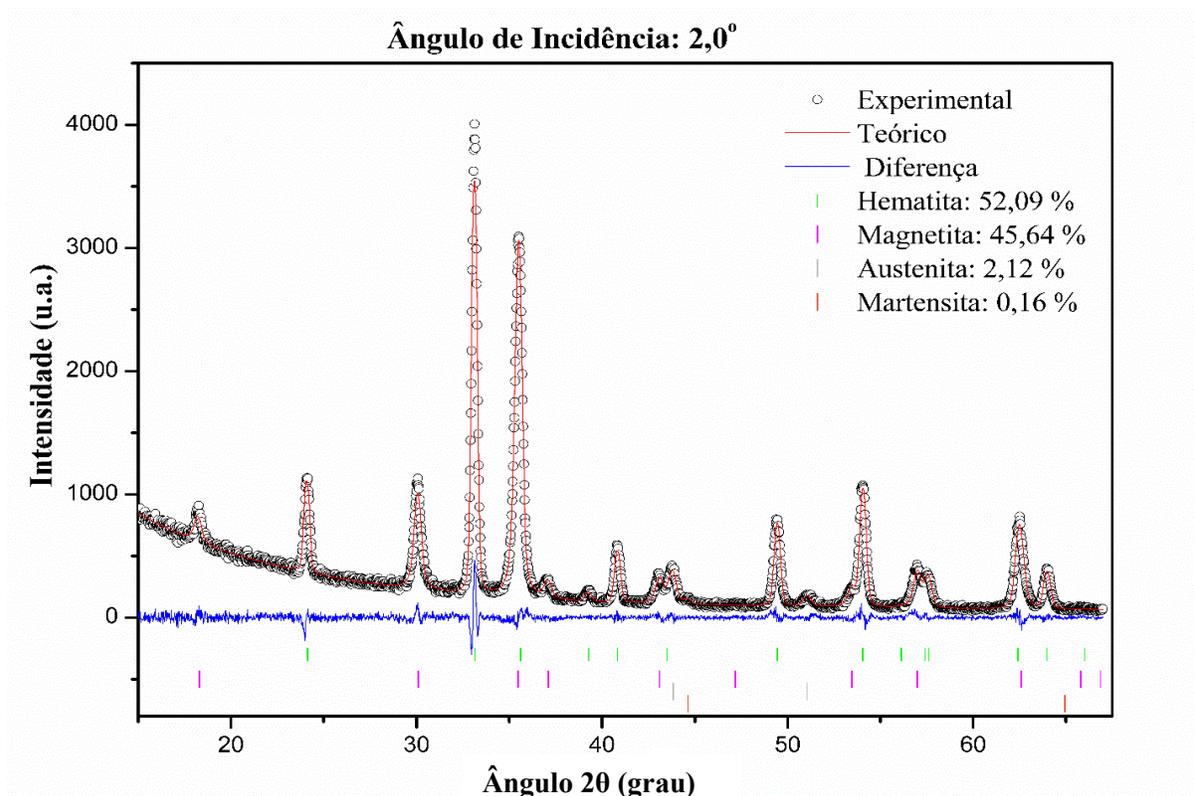


Figura A.21 – Difratoograma da amostra 5 com incidência de 2,0°.

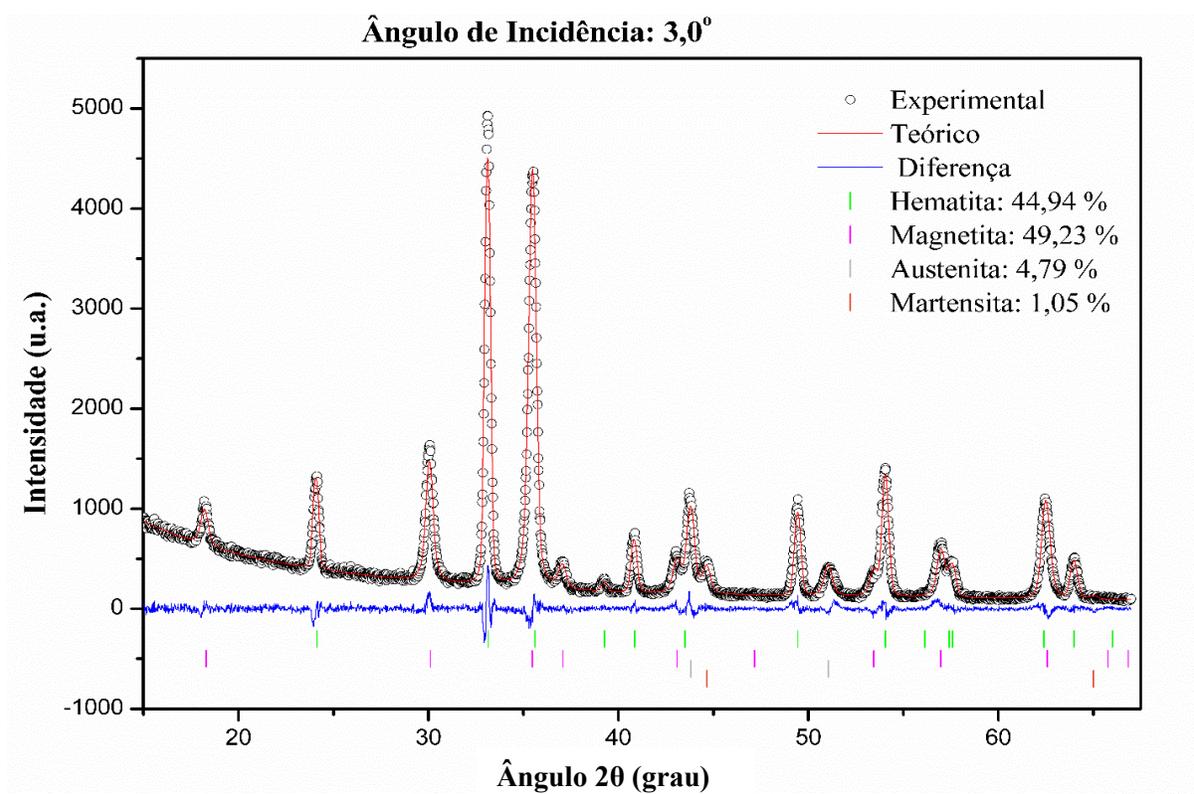


Figura A.22 – Difratoograma da amostra 5 com incidência de 3,0°.

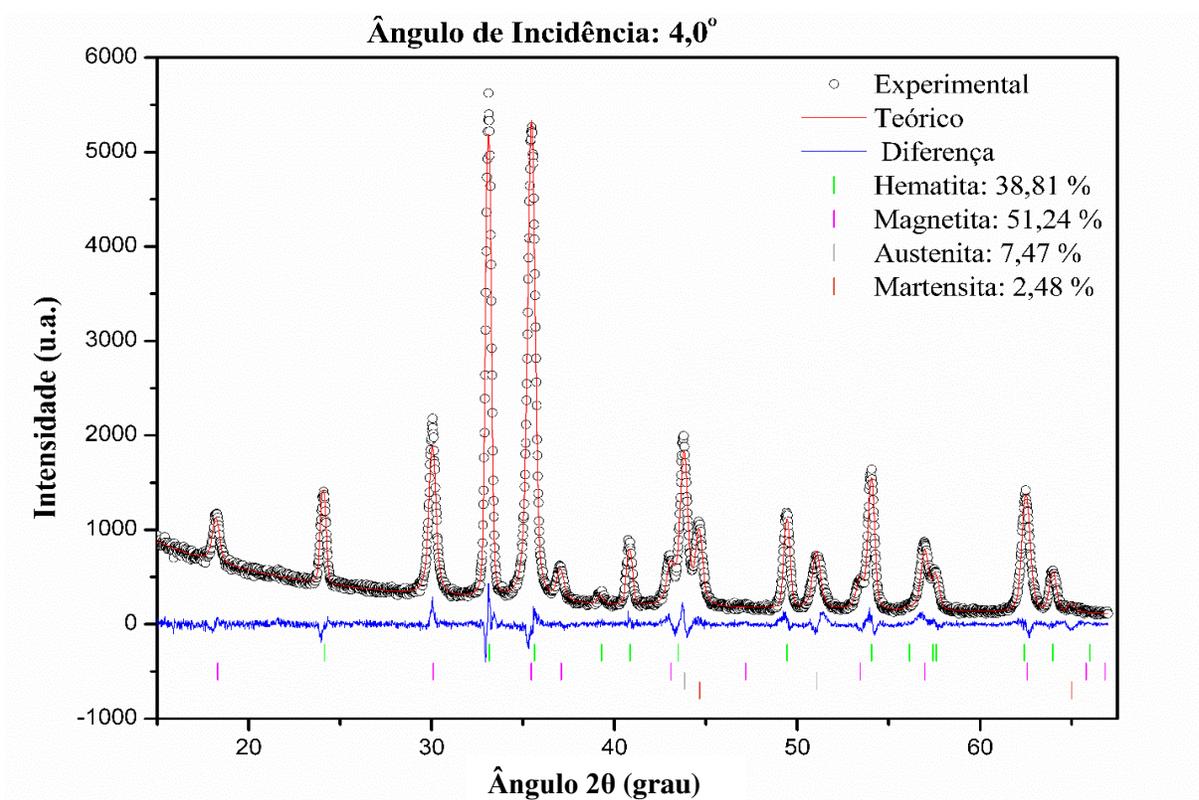


Figura A.23 – Difratoograma da amostra 5 com incidência de 4,0°.

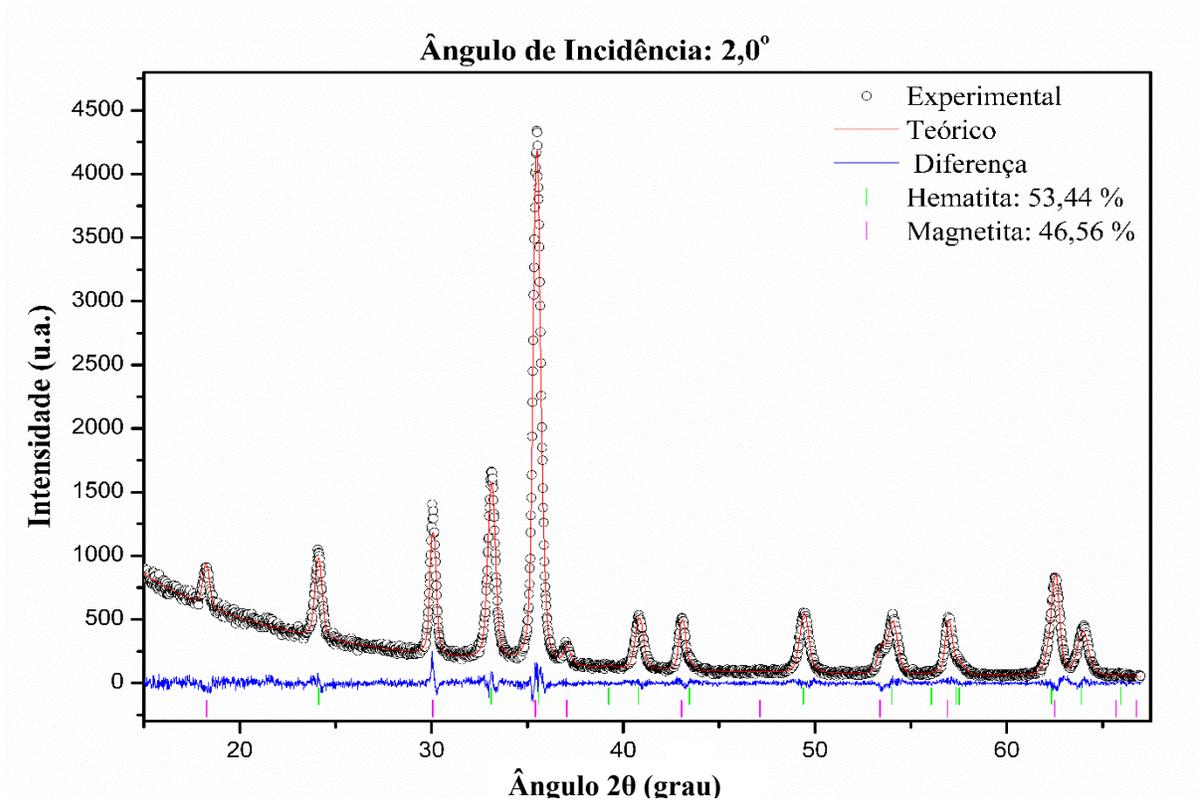


Figura A.24 – Difratoograma da amostra 6 com incidência de 2,0°.

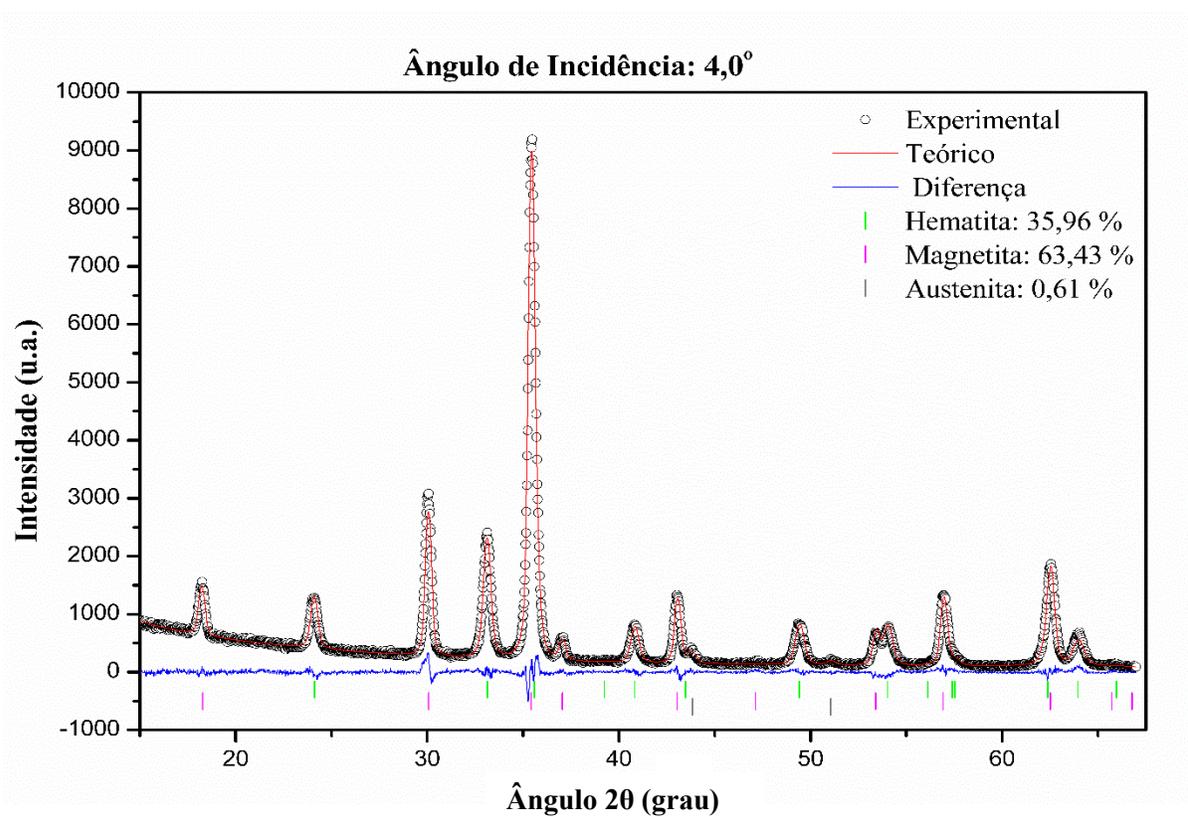


Figura A.25 – Difratoograma da amostra 6 com incidência de 4,0°.

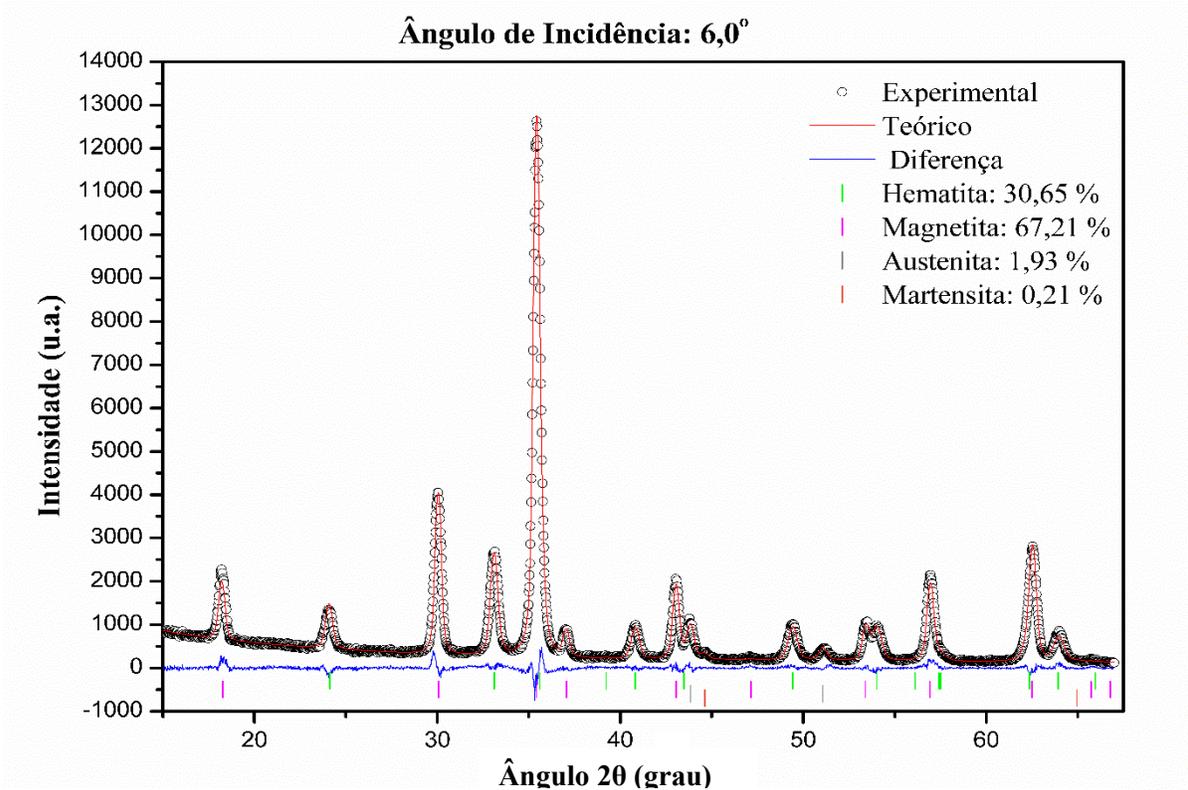


Figura A.26 – Difratoograma da amostra 6 com incidência de 6,0°.

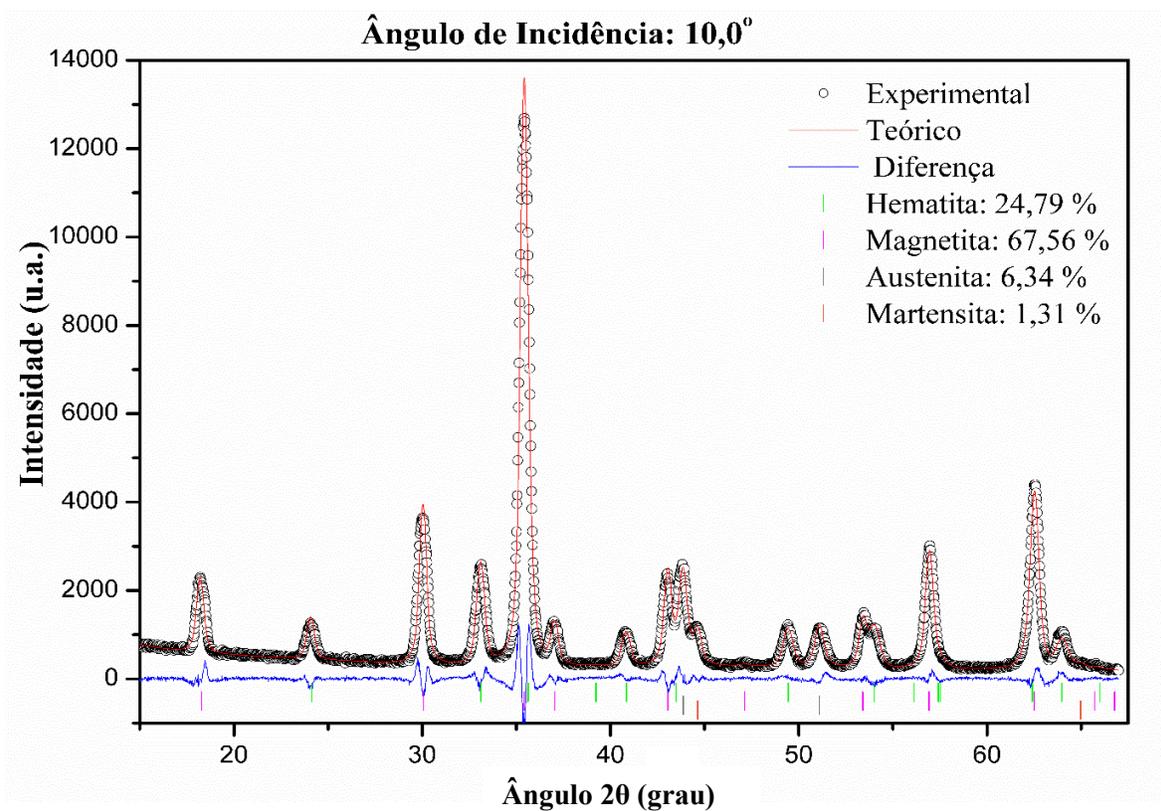


Figura A.27 – Difratoograma da amostra 6 com incidência de 10,0°.

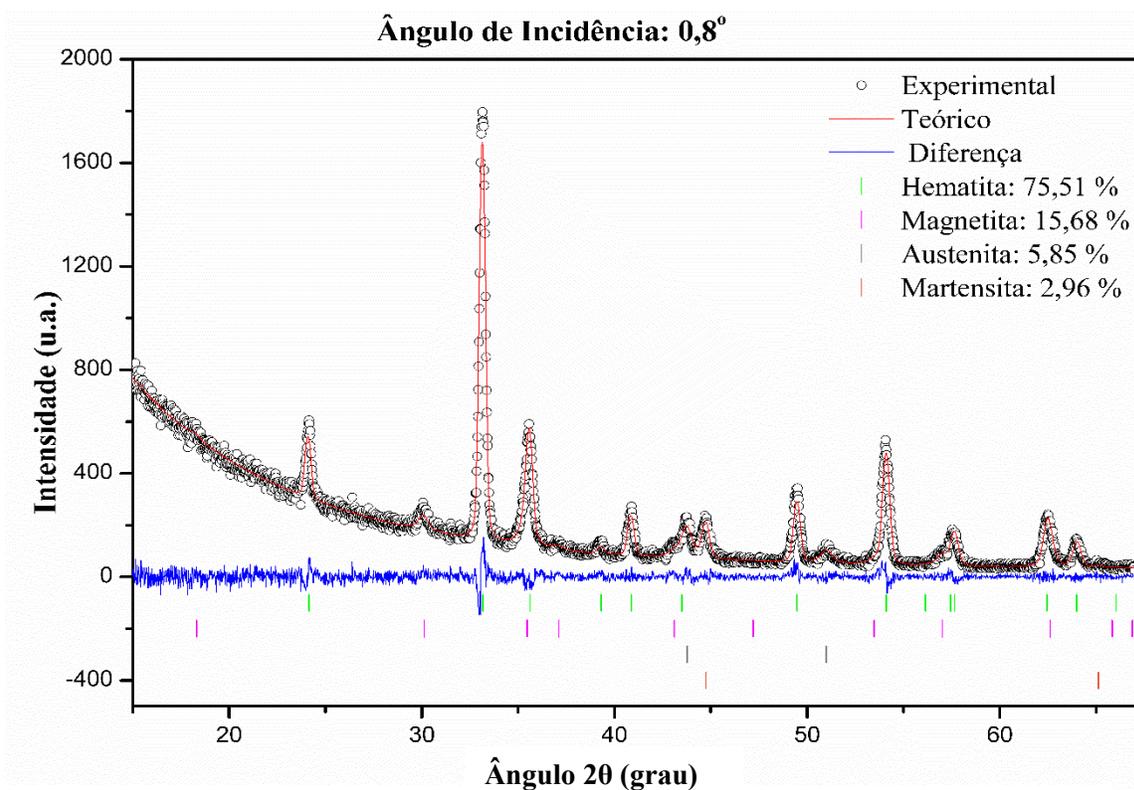


Figura A.28 – Difratoograma da amostra 7 com incidência de 0,8°.

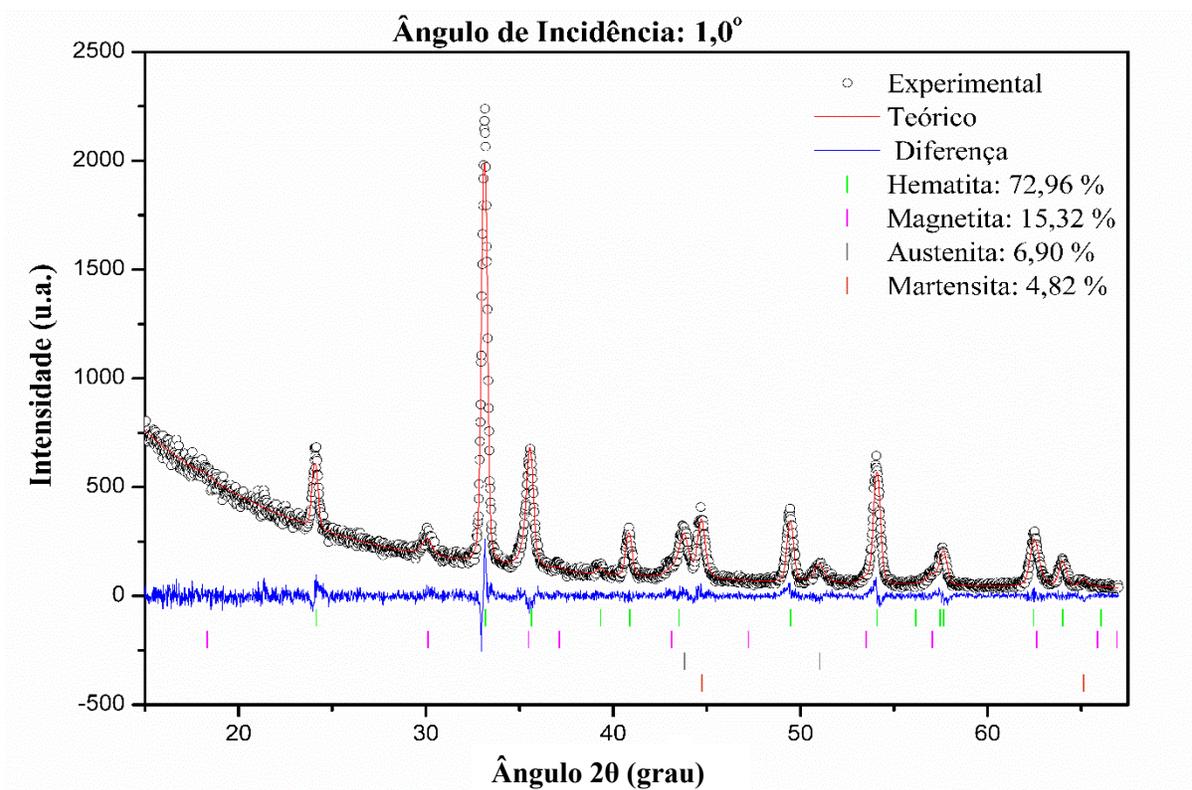


Figura A.29 – Difratoograma da amostra 7 com incidência de 1,0°.

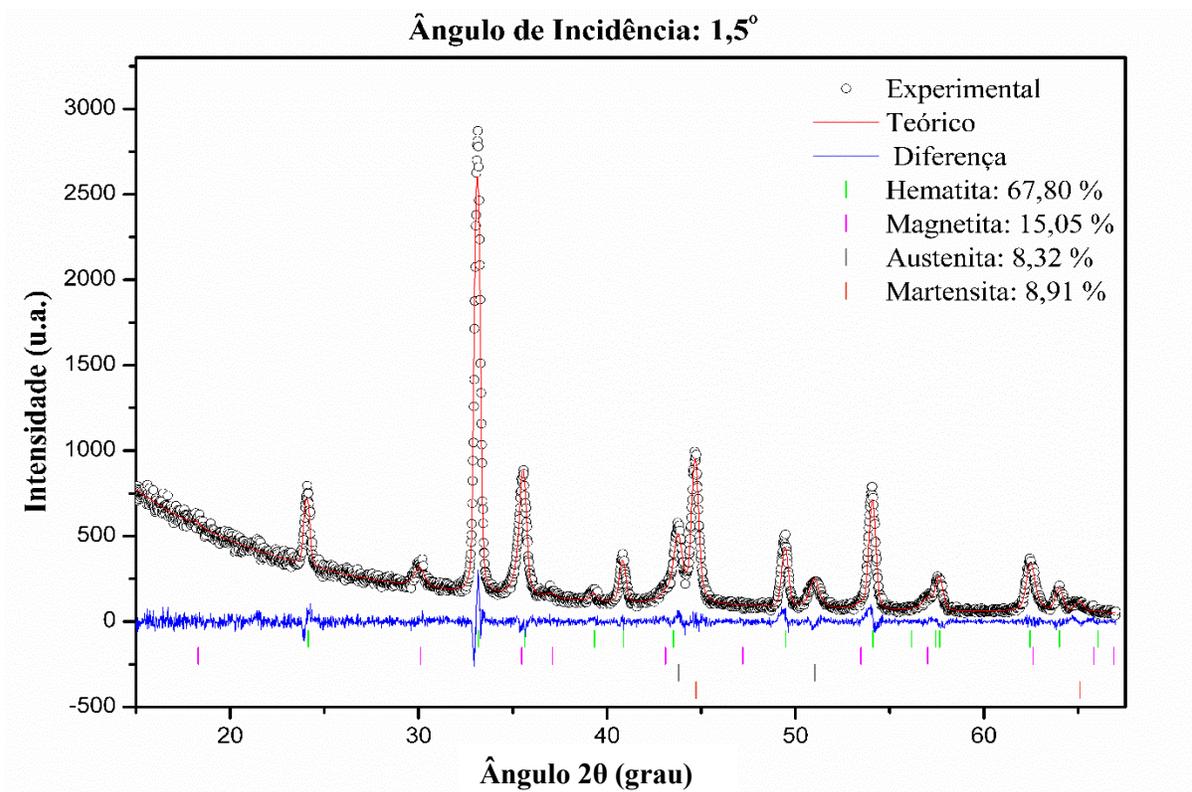


Figura A.30 – Difratoograma da amostra 7 com incidência de 1,5°.

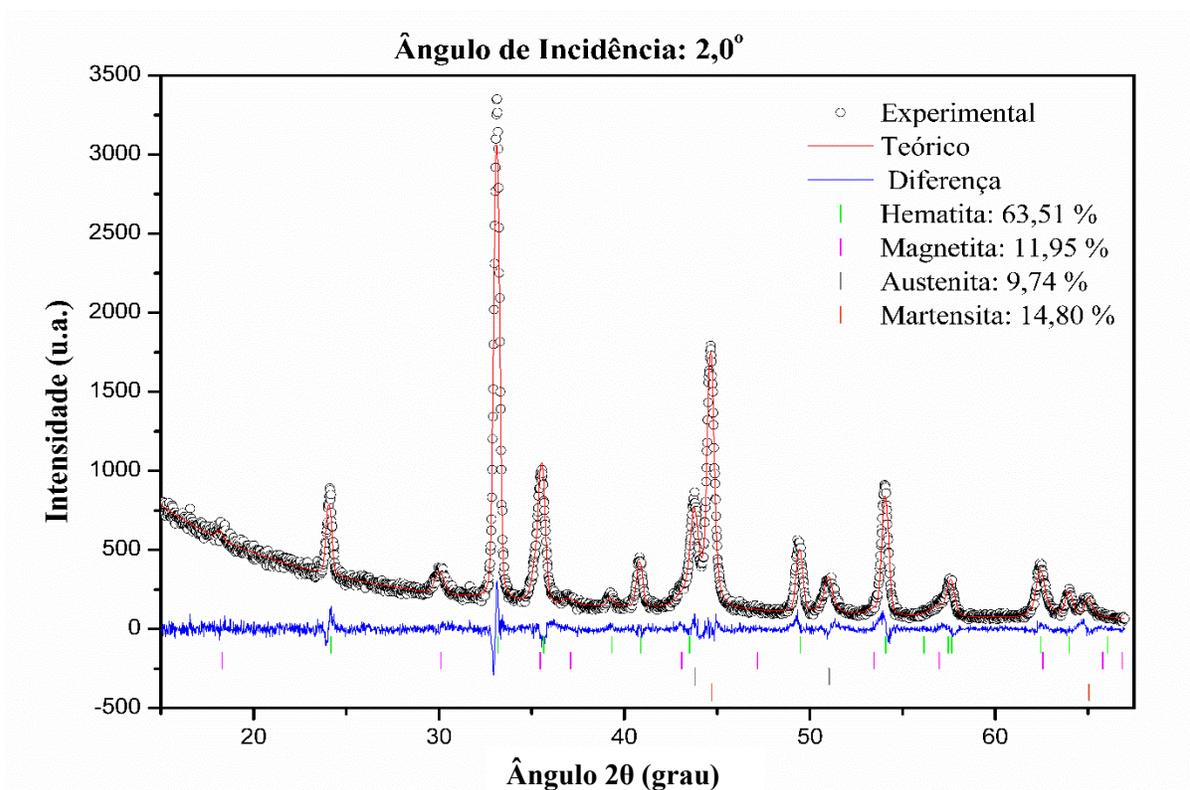


Figura A.31 – Difratoograma da amostra 7 com incidência de 2,0°.

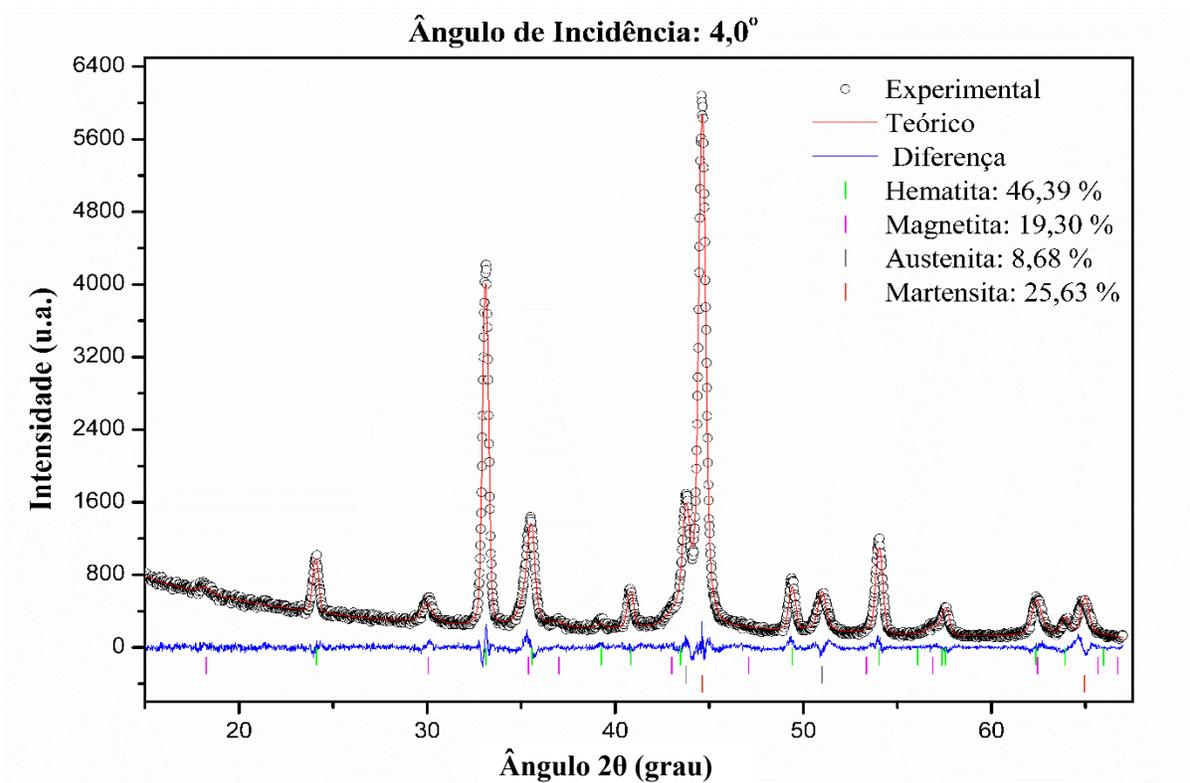


Figura A.32 – Difratoograma da amostra 7 com incidência de 4,0°.

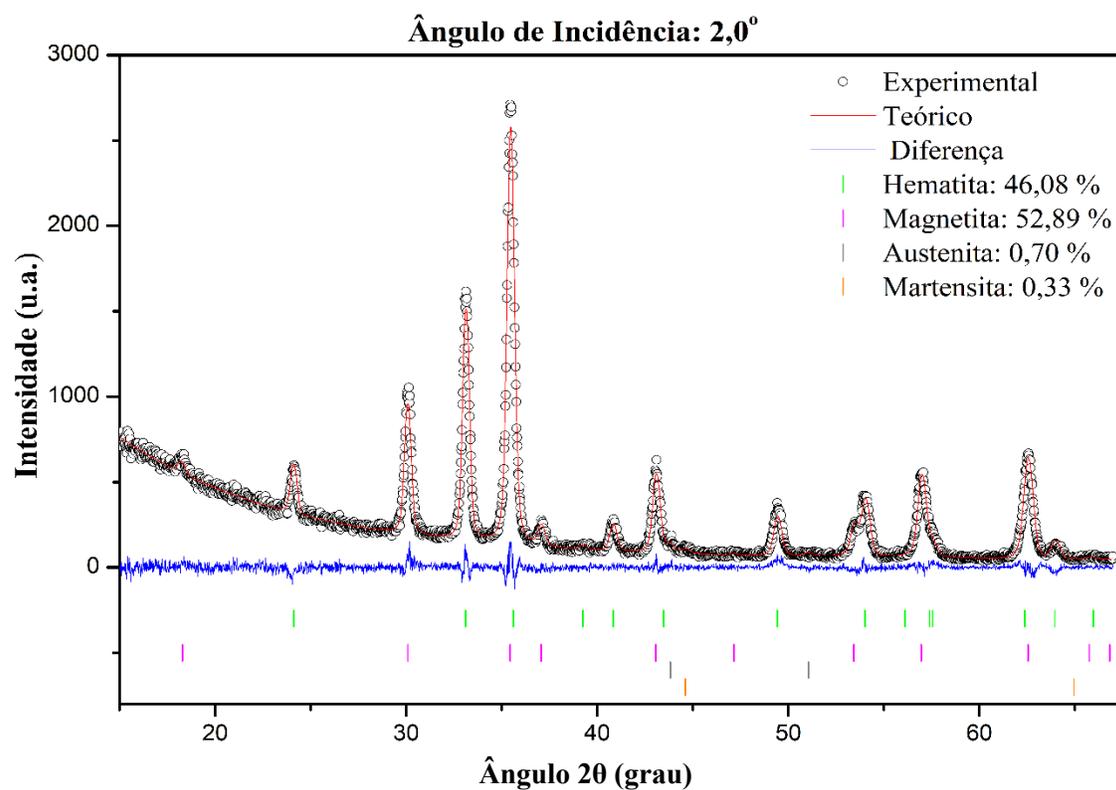


Figura A.33 – Difratoograma da amostra 8 com incidência de 2,0°.

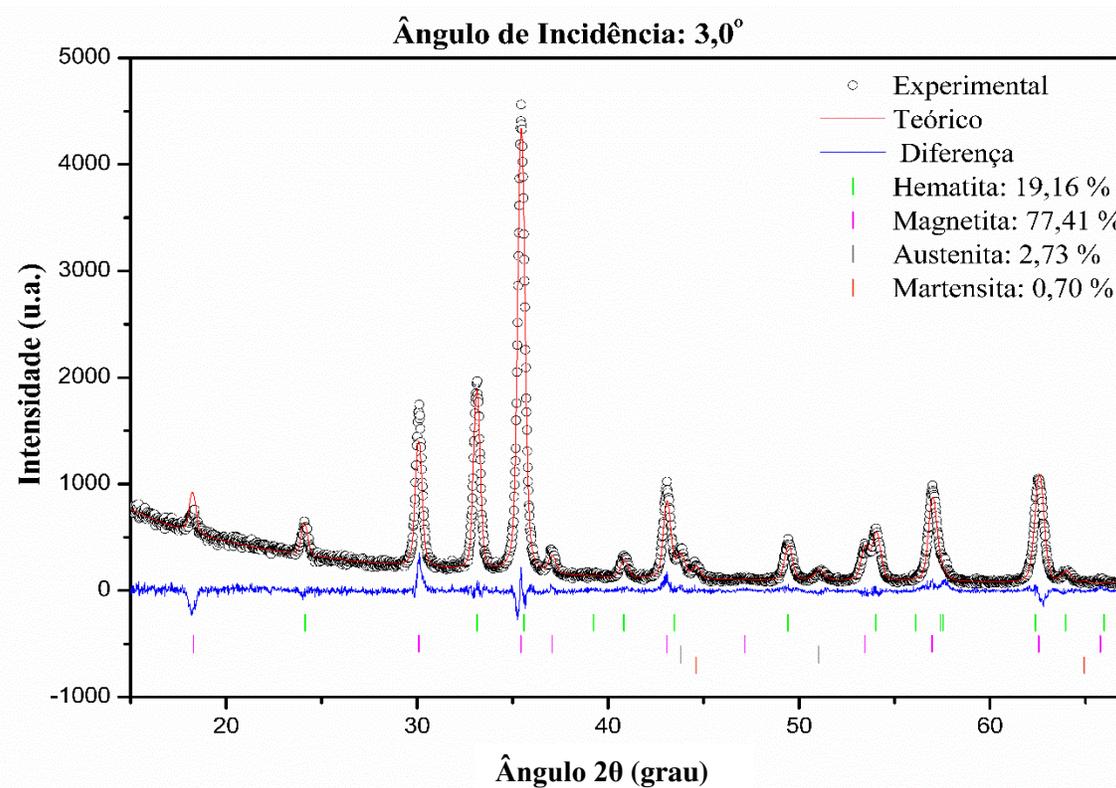


Figura A.34 – Difratoograma da amostra 8 com incidência de 3,0°.

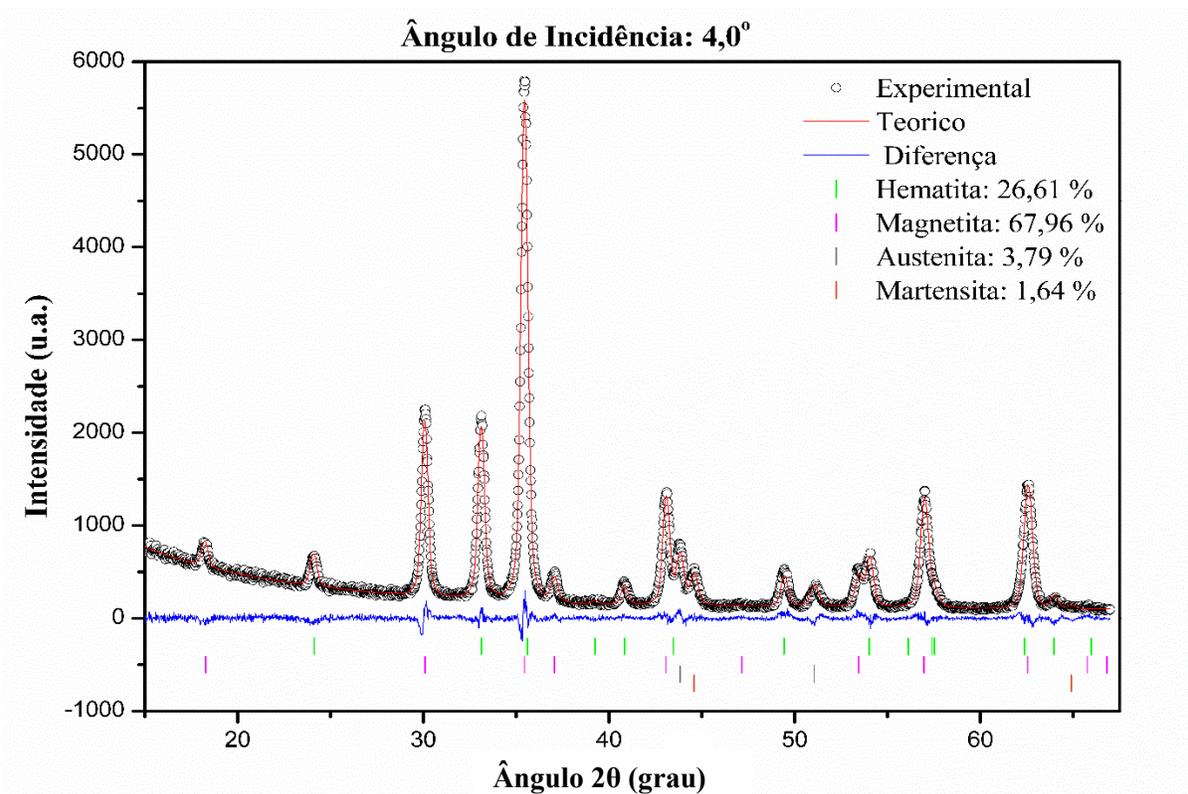


Figura A.35 – Difratoograma da amostra 8 com incidência de 4,0°.

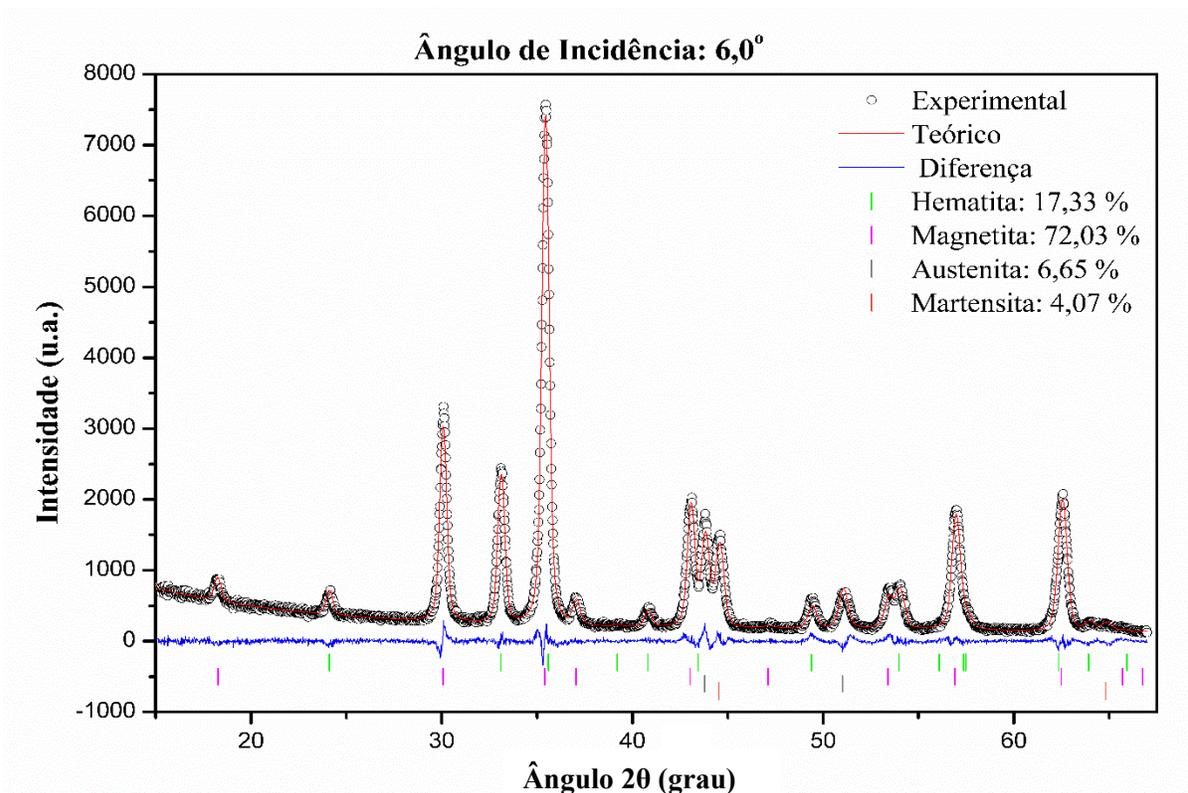


Figura A.36 – Difratoograma da amostra 8 com incidência de 6,0°.

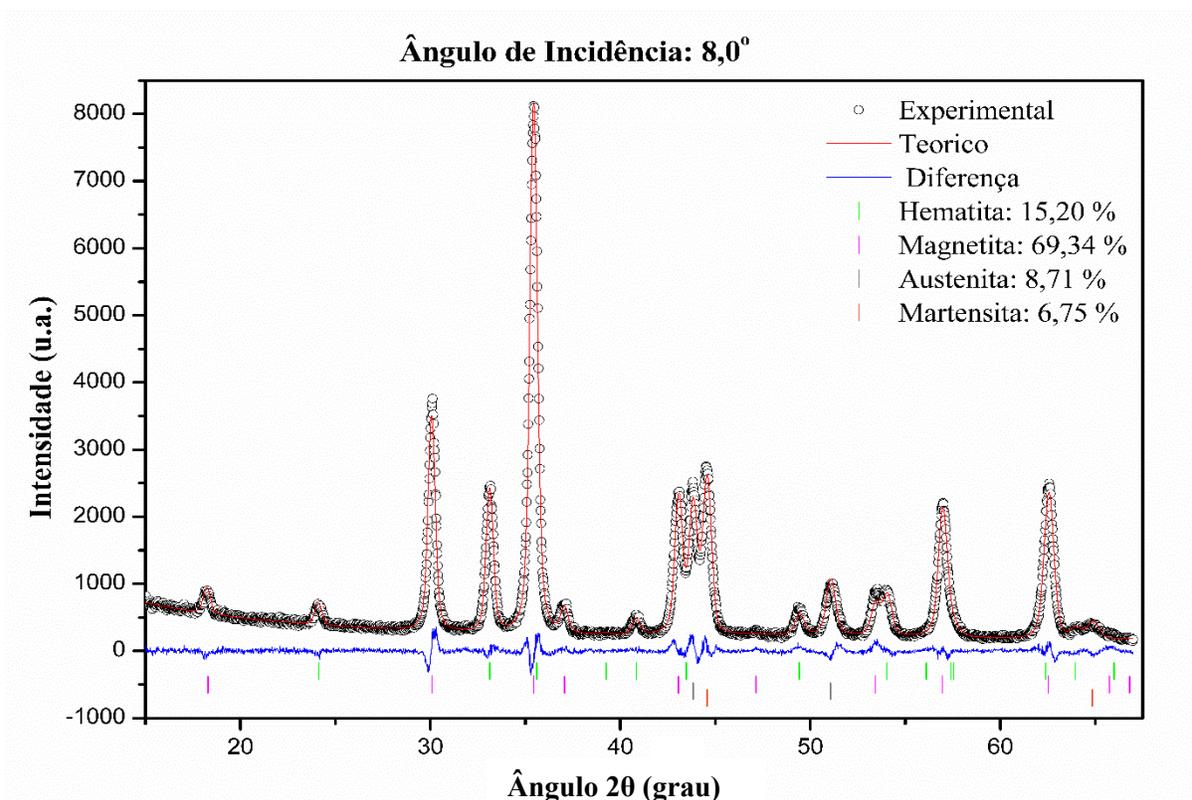


Figura A.37 – Difratoograma da amostra 8 com incidência de 8,0°.

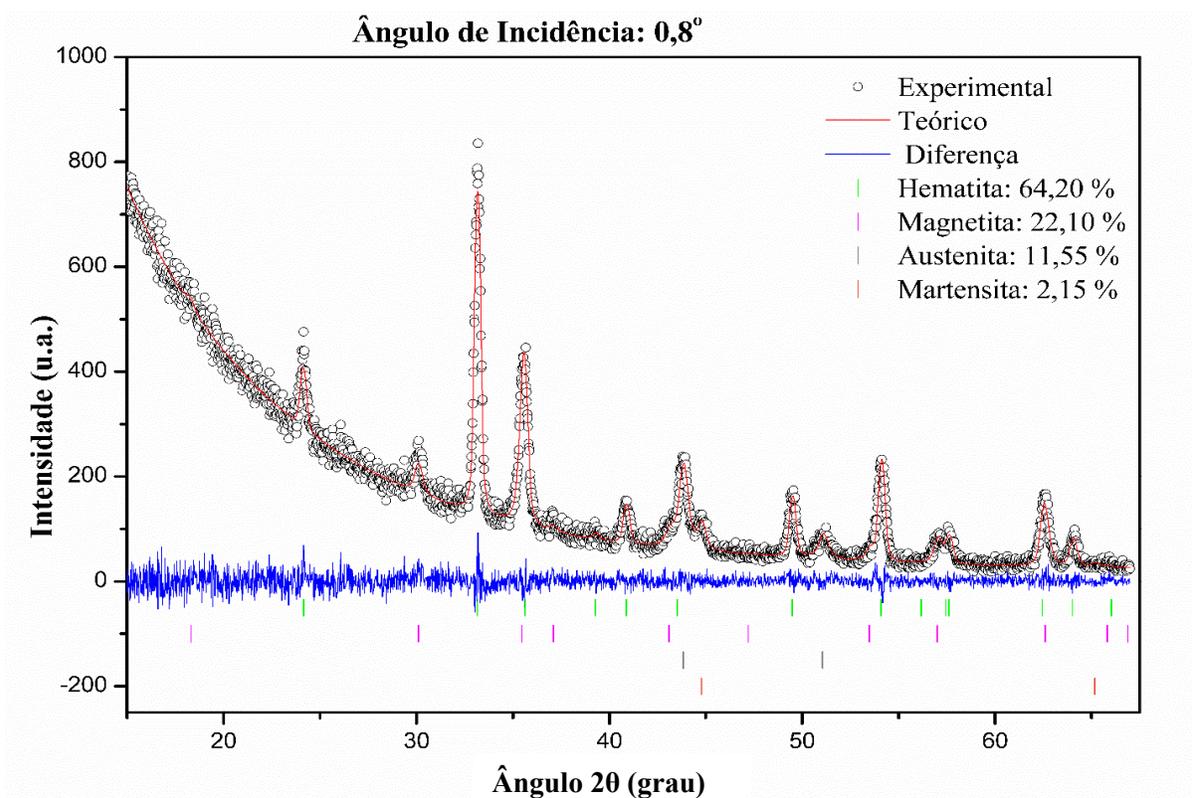


Figura A.38 – Difratoograma da amostra 9 com incidência de 0,8°.

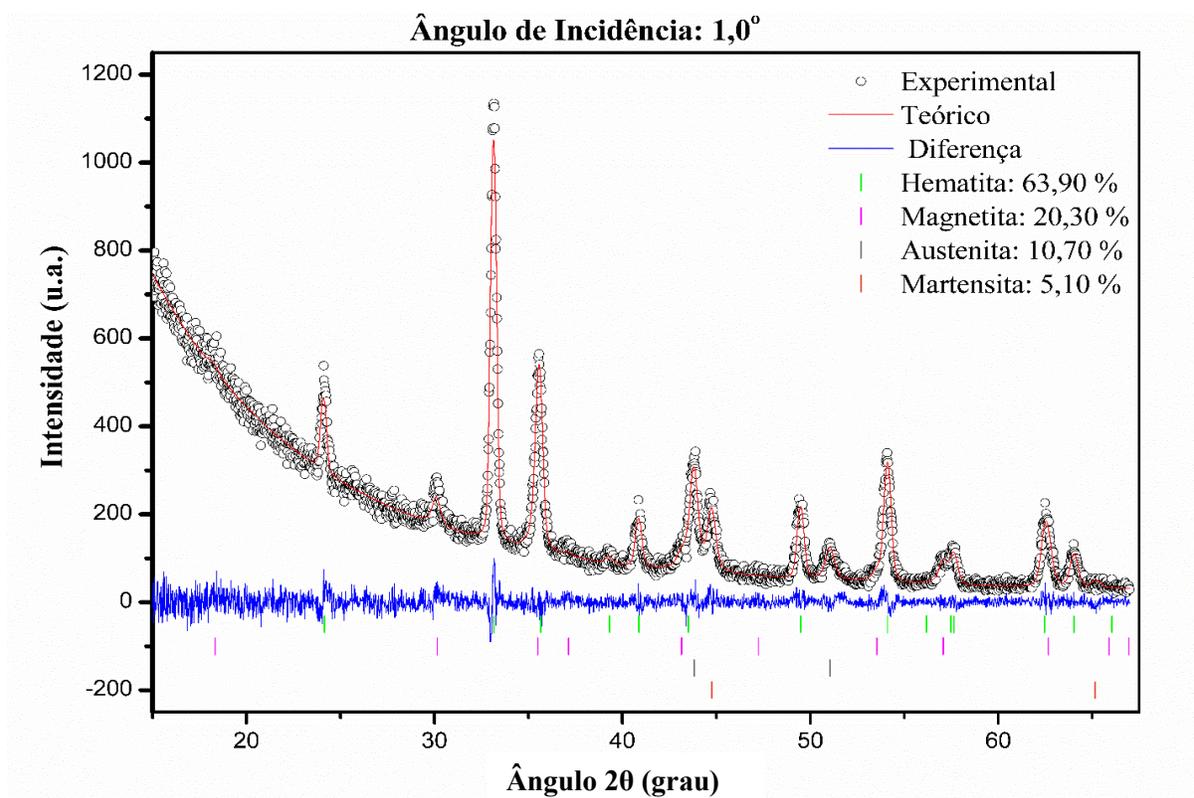


Figura A.39 – Difratoograma da amostra 9 com incidência de 1,0°.

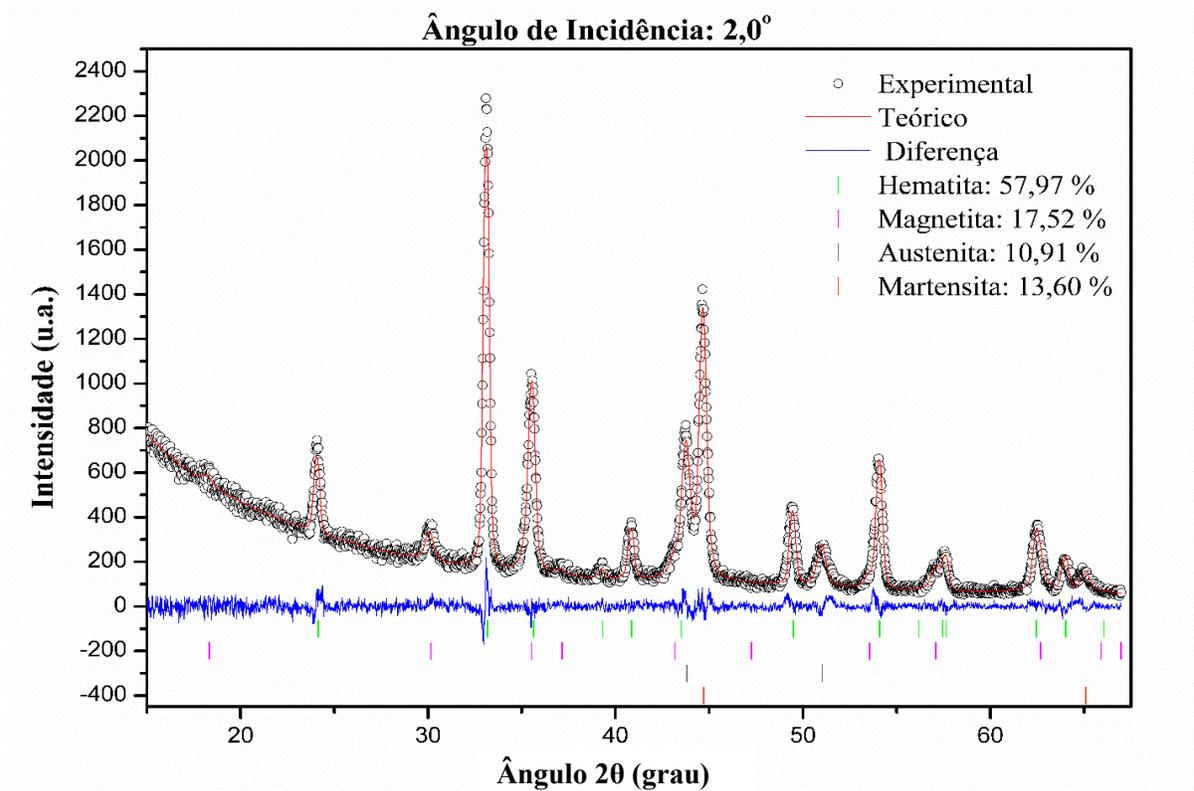


Figura A.40 – Difratoograma da amostra 9 com incidência de 2,0°.

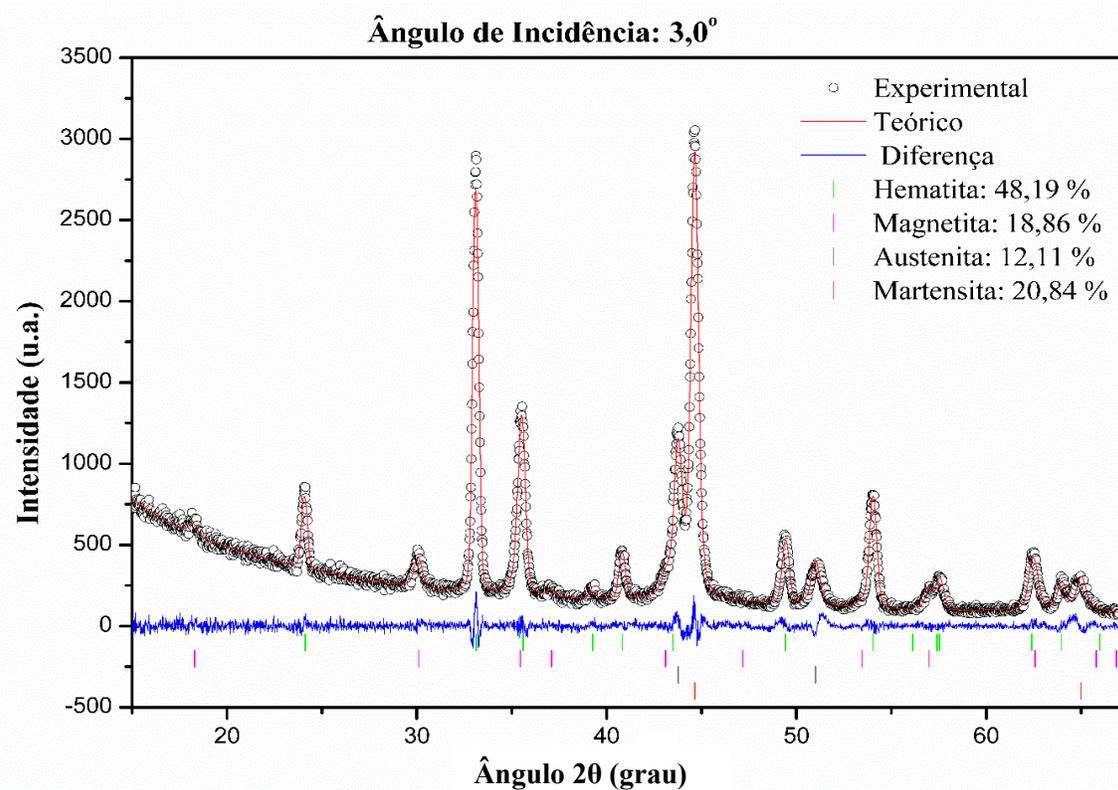


Figura A.41 – Difratoograma da amostra 9 com incidência de 3,0°.

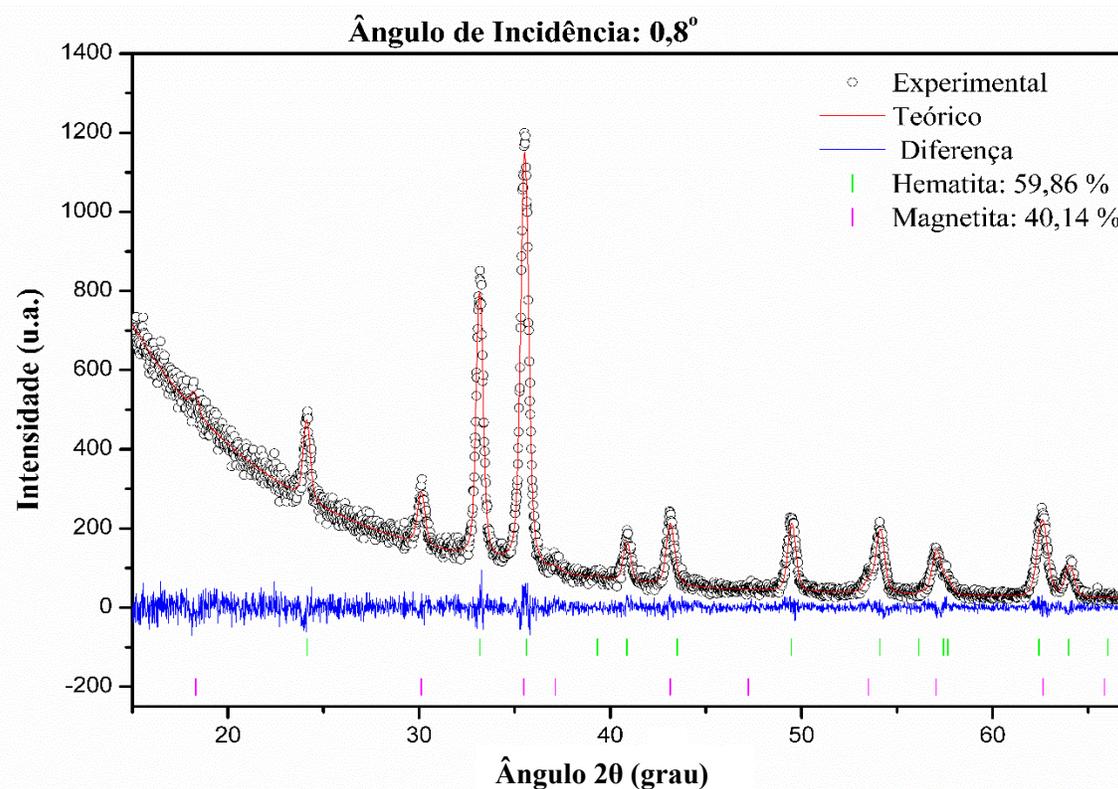


Figura A.42 – Difratoograma da amostra 10 com incidência de 0,8°.

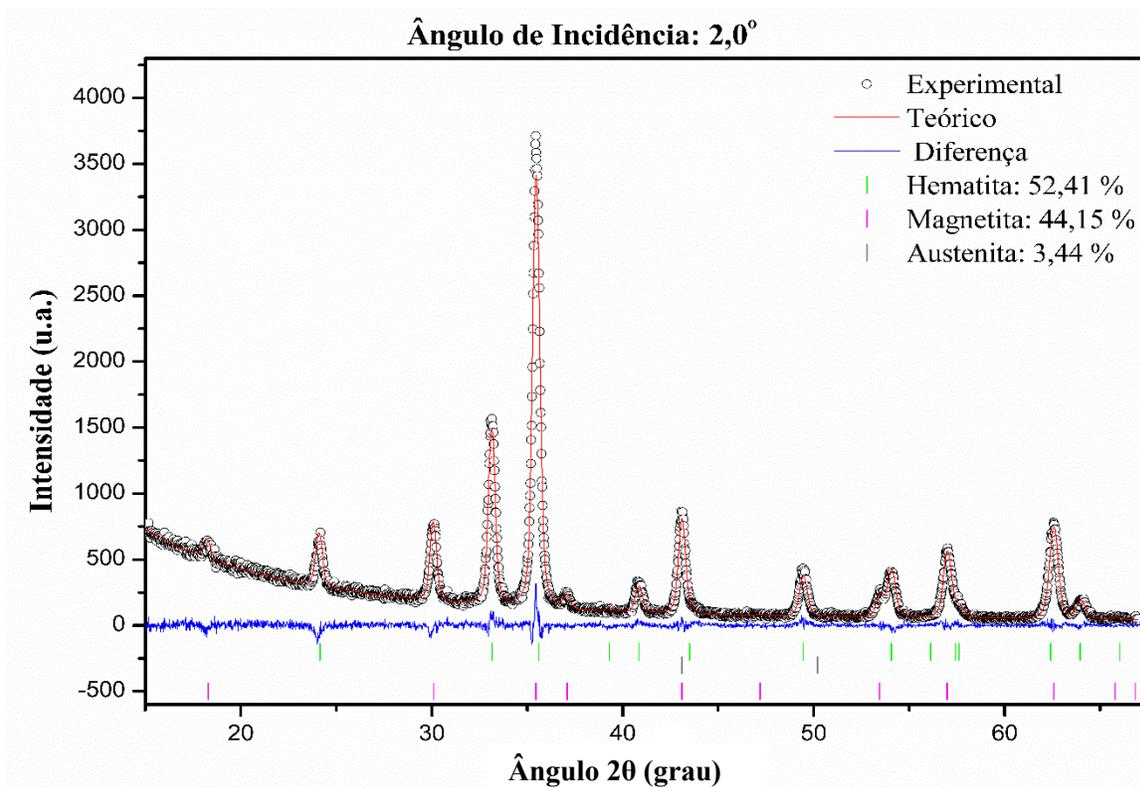


Figura A.43 – Difratoograma da amostra 10 com incidência de 2,0°.

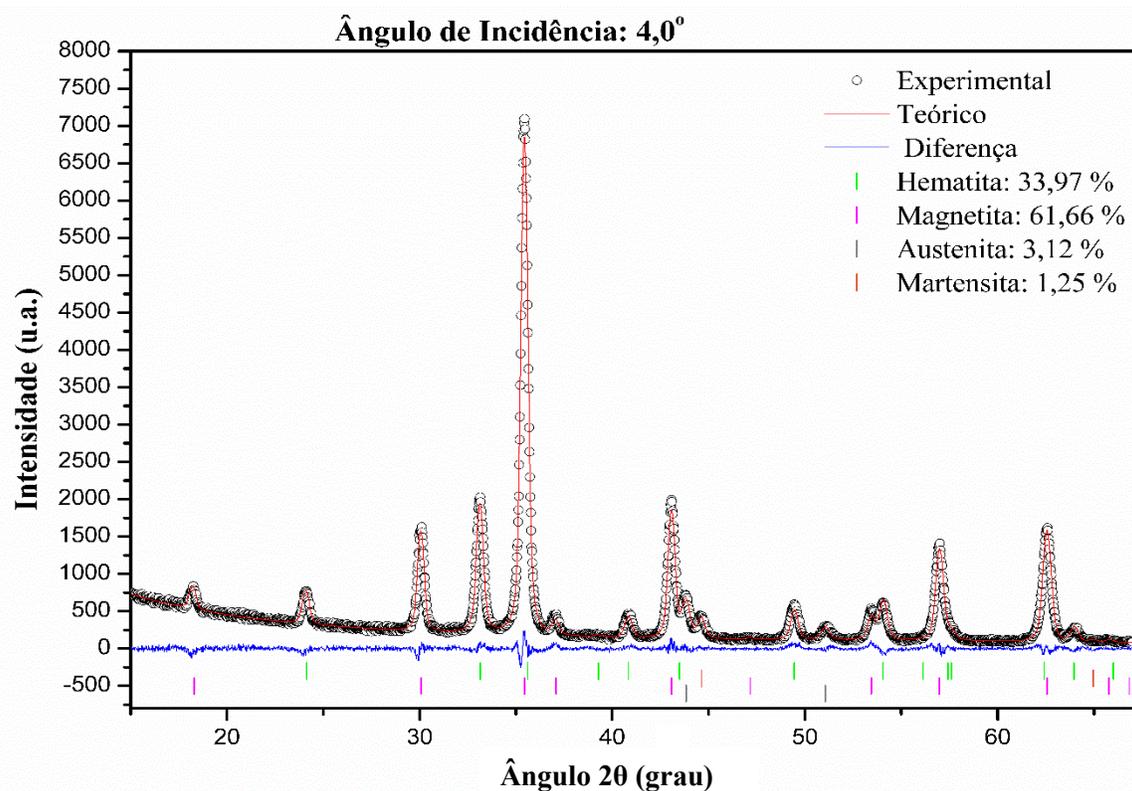


Figura A.44 – Difratoograma da amostra 10 com incidência de 4,0°.

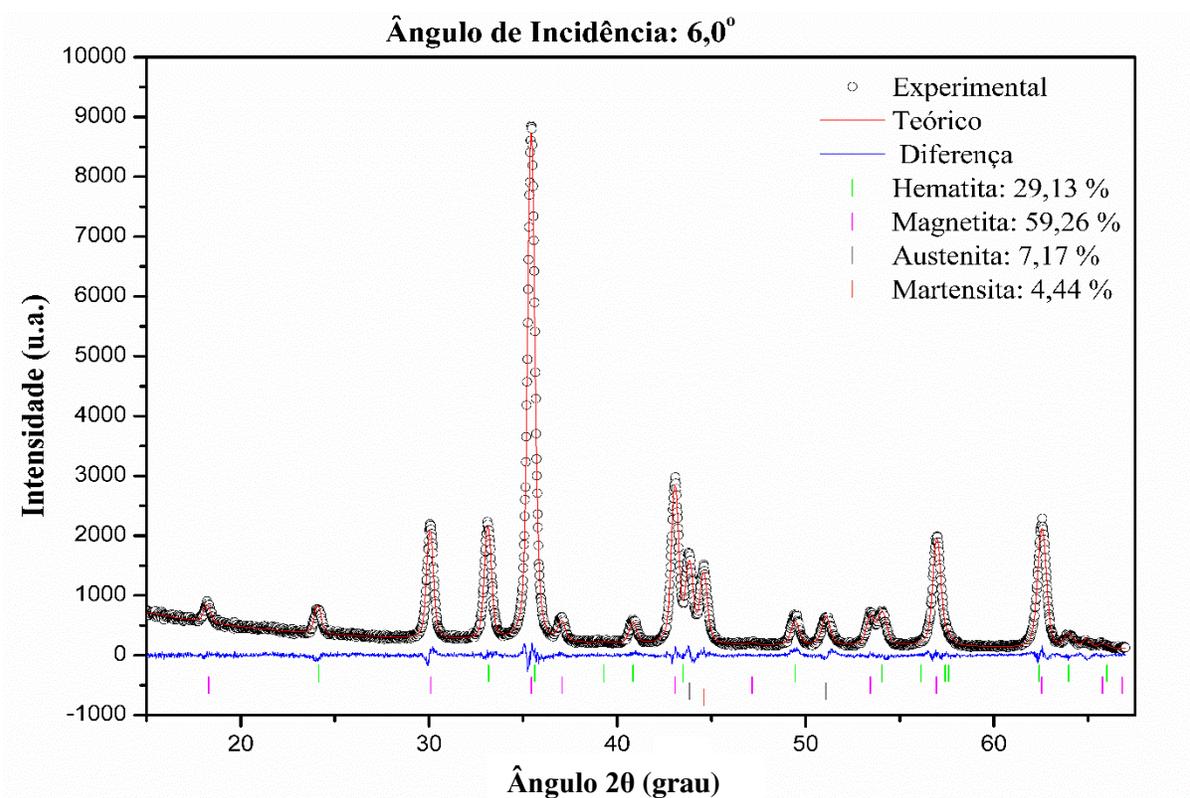


Figura A.45 – Difratoograma da amostra 10 com incidência de 6,0°.

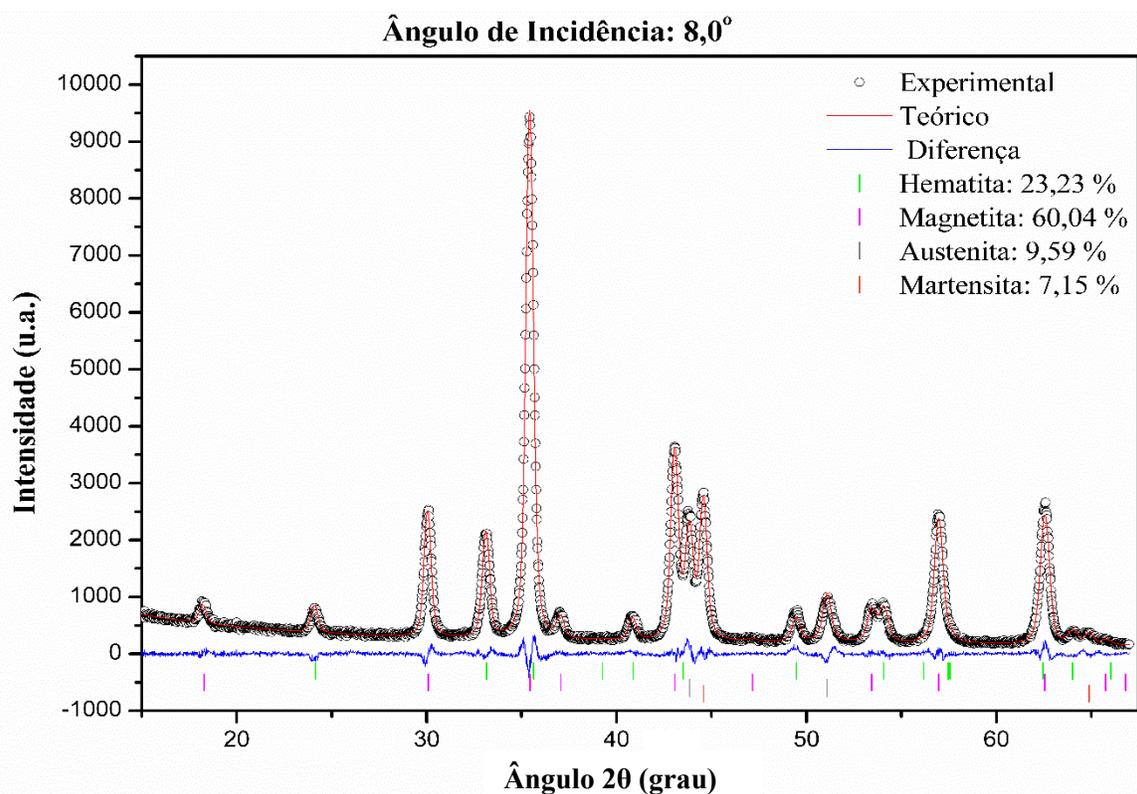


Figura A.46 – Difratoograma da amostra 10 com incidência de 8,0°.

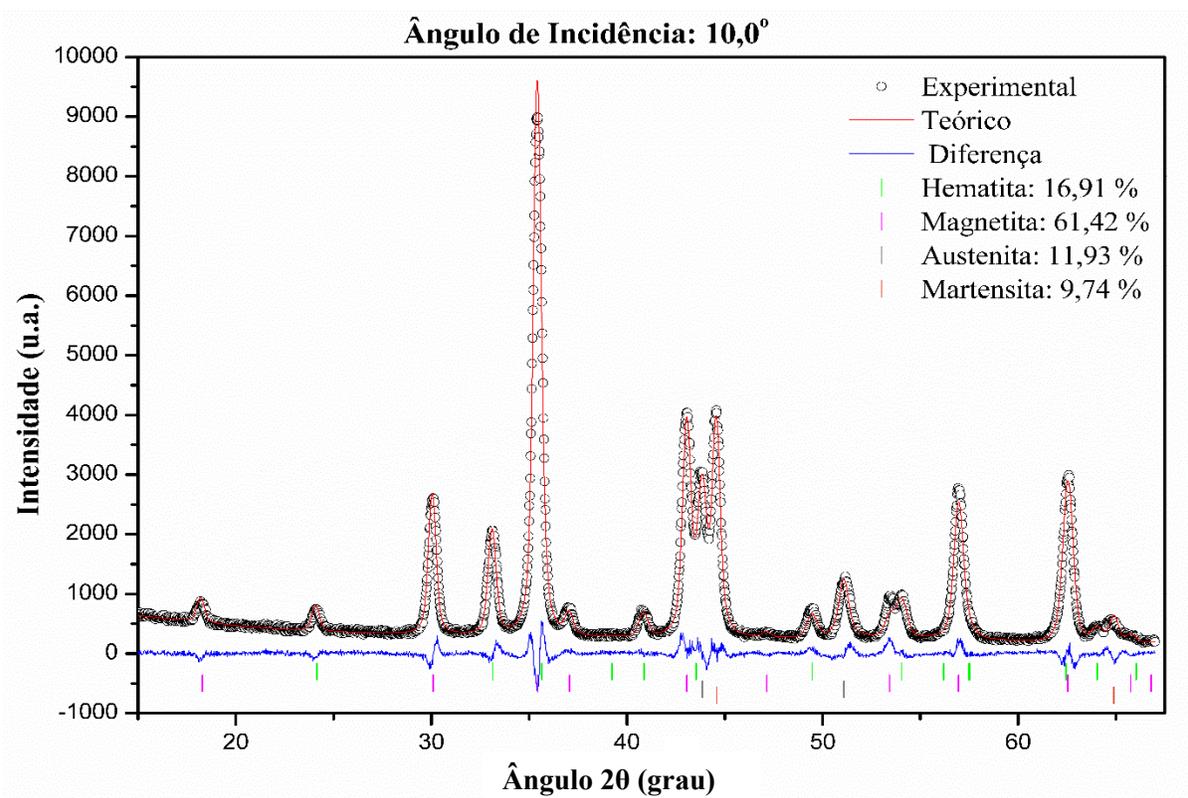


Figura A.47 – Difratoograma da amostra 10 com incidência de 10,0°.

ANEXOS

Tabela A.1 – Tabela 4 da ASTM E112-13 para cálculo da obtenção do diâmetro médio do grão.

Grain Size No. G	N_A Grains/Unit Area		\bar{A} Average Grain Area		\bar{d} Average Diameter		$\bar{\ell}$ Mean Intercept		N_L No./mm
	No./in. ² at 100X	No./mm ² at 1X	mm ²	μm ²	mm	μm	mm	μm	
00	0.25	3.88	0.2581	258064	0.5080	508.0	0.4525	452.5	2.21
0	0.50	7.75	0.1290	129032	0.3592	359.2	0.3200	320.0	3.12
0.5	0.71	10.96	0.0912	91239	0.3021	302.1	0.2691	269.1	3.72
1.0	1.00	15.50	0.0645	64516	0.2540	254.0	0.2263	226.3	4.42
1.5	1.41	21.92	0.0456	45620	0.2136	213.6	0.1903	190.3	5.26
2.0	2.00	31.00	0.0323	32258	0.1796	179.6	0.1600	160.0	6.25
2.5	2.83	43.84	0.0228	22810	0.1510	151.0	0.1345	134.5	7.43
3.0	4.00	62.00	0.0161	16129	0.1270	127.0	0.1131	113.1	8.84
3.5	5.66	87.68	0.0114	11405	0.1068	106.8	0.0951	95.1	10.51
4.0	8.00	124.00	0.00806	8065	0.0898	89.8	0.0800	80.0	12.50
4.5	11.31	175.36	0.00570	5703	0.0755	75.5	0.0673	67.3	14.87
5.0	16.00	248.00	0.00403	4032	0.0635	63.5	0.0566	56.6	17.68
5.5	22.63	350.73	0.00285	2851	0.0534	53.4	0.0476	47.6	21.02
6.0	32.00	496.00	0.00202	2016	0.0449	44.9	0.0400	40.0	25.00
6.5	45.25	701.45	0.00143	1426	0.0378	37.8	0.0336	33.6	29.73
7.0	64.00	992.00	0.00101	1008	0.0318	31.8	0.0283	28.3	35.36
7.5	90.51	1402.9	0.00071	713	0.0267	26.7	0.0238	23.8	42.04
8.0	128.00	1984.0	0.00050	504	0.0225	22.5	0.0200	20.0	50.00
8.5	181.02	2805.8	0.00036	356	0.0189	18.9	0.0168	16.8	59.46
9.0	256.00	3968.0	0.00025	252	0.0159	15.9	0.0141	14.1	70.71
9.5	362.04	5611.6	0.00018	178	0.0133	13.3	0.0119	11.9	84.09
10.0	512.00	7936.0	0.00013	126	0.0112	11.2	0.0100	10.0	100.0
10.5	724.08	11223.2	0.000089	89.1	0.0094	9.4	0.0084	8.4	118.9
11.0	1024.00	15872.0	0.000063	63.0	0.0079	7.9	0.0071	7.1	141.4
11.5	1448.15	22446.4	0.000045	44.6	0.0067	6.7	0.0060	5.9	168.2
12.0	2048.00	31744.1	0.000032	31.5	0.0056	5.6	0.0050	5.0	200.0
12.5	2896.31	44892.9	0.000022	22.3	0.0047	4.7	0.0042	4.2	237.8
13.0	4096.00	63488.1	0.000016	15.8	0.0040	4.0	0.0035	3.5	282.8
13.5	5792.62	89785.8	0.000011	11.1	0.0033	3.3	0.0030	3.0	336.4
14.0	8192.00	126976.3	0.000008	7.9	0.0028	2.8	0.0025	2.5	400.0

Fonte: ASTM, 2013.