

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME DE ÓXIDO TIPO ESPINÉLIO OBTIDO DURANTE O TRATAMENTO DE ENVELHECIMENTO DO AÇO MARAGING 300 EM ATMOSFERA DE N₂/VAPOR*

Mauro Andres Cerra Florez¹

Ana Beatriz Ferreira Sousa²

Stephany Aparecida Santos da Mata³

Moisés Bastos Neto⁴

Marcelo José Gomes da Silva⁵

Resumo

O tratamento térmico de envelhecimento no aço maraging é de suma importância para que este possa adquirir excelentes propriedades mecânicas, razões de suas aplicações em diversos tipos de indústrias. Na indústria nuclear, motivação inicial deste trabalho, o aço maraging é utilizado em peças da ultracentrífugas para enriquecimento de urânio. À vista disso, este estudo objetivou a produção, durante o tratamento térmico, de um filme de óxido que se comportasse como uma camada protetora para o aço maraging contra o ataque da atmosfera. O envelhecimento foi realizado em um forno de atmosfera controlada (uma combinação de nitrogênio e de vapor de água). Devido às condições termodinâmicas e cinéticas, estes gases reagiram com o aço, produzindo um óxido na superfície. Para realização do experimento foi preciso fazer o estudo metalográfico das amostras. Através das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Difração de Raios-X (DRX), caracterizou-se o filme obtido: um óxido aderente, compacto, com microestrutura de espinélio de Ferro com níquel e cobalto.

Palavras-chave: Aço Maraging; Envelhecimento; Óxido; Espinélio.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN IRON SPINEL-BASED OXIDE FILM OBTAINED DURING THE AGING TREATMENT OF MARAGING 300 STEEL IN N₂/VAPOR ATMOSPHERE

Abstract

The aging treatment in maraging steels is very important for to acquire excellent mechanical properties, reasons of their applications in several types of industries. In nuclear industry, the initial motivation of this investigation, maraging steels are used in ultra-centrifugal parts for uranium enrichment. In view of this, this study aimed to producing, during the heat treatment, an oxide film that behaves as a protective layer for maraging steel against atmospheric attack. Aging was carried out in a controlled atmosphere furnace (a combination of nitrogen and water vapor). Due to the thermodynamic and kinetic conditions, these gases reacted with the steel, producing an oxide on the surface. For the accomplishment of the experiment it was necessary to carry out the metallographic study of the samples. By means of the techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (DRX), the film was characterized as a compact adherent oxide with iron spinel microstructure with nickel and cobalt.

Keywords: Maraging Steel; Aging Treatment; Oxide; Spinel.

¹ Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, Doutorando Engenharia e Ciência de Materiais - Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

- ² Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Graduanda, Bolsista de Iniciação Científica do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.
- ³ Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Graduanda, Bolsista de Iniciação Científica do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.
- ⁴ Doutor em Química, Professor Doutor, Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPA), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.
- ⁵ Doutor em Engenharia Nuclear, Professor Doutor, Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq, Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços maraging são um grupo de aços conhecidos pela ultra-alta resistência, produto da combinação entre o efeito de uma matriz martensítica (“*mar*”) com a precipitação por envelhecimento (“*aging*”) [1]. De maneira geral, a composição destes aços é de 17-19% de níquel (Ni), baixo teor de carbono (C), 7-12% de cobalto (Co), 3-5% de molibdênio (Mo), 0,2 a 1,6% de titânio (Ti) e aproximadamente 0,1% de alumínio (Al) [1][2]. Os elementos de liga provêm ao aço maraging melhores propriedades. O níquel, por exemplo, garante a formação de uma microestrutura martensítica – que pode ser cúbica de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado [1]. O cobalto é responsável pelo aumento da temperatura de transformação da martensita; quando em porcentagens entre 6-9%, aumenta o limite de resistência a tração e diminui a solubilidade do molibdênio na martensita, possibilitando a precipitação dos compostos intermetálicos durante o envelhecimento [2][3][4].

Por sua vez, o molibdênio é o principal elemento formador de compostos intermetálicos, tais como Ni_3Mo , encarregados do endurecimento por envelhecimento [1][4]. O titânio proporciona o aumento do limite de resistência e pode produzir a precipitação de carbonetos que diminuem a resistência do aço [4][5]. E o alumínio aumenta o limite de resistência endurecendo a martensita [3][5]. A microestrutura martensítica proporciona ao aço maraging condições favoráveis para a nucleação e distribuição de compostos intermetálicos produzidos durante o envelhecimento, que é realizado em temperaturas próximas aos 500°C. Entre os principais compostos gerados pela precipitação de finos intermetálicos nos contornos e nas discordâncias da martensita, pode-se destacar o $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ e o $\text{Fe}_2(\text{Ti},\text{Mo})$ [1][6].

Devido às excelentes propriedades mecânicas, magnéticas e boa soldabilidade, a aplicação do maraging é voltada para indústrias aeronáutica, aeroespacial, militar e nuclear. Na indústria nuclear, é utilizado na fabricação de componentes das ultracentrífugas de enriquecimento isotópico de urânio para produção de energia – onde é exposto à uma atmosfera corrosiva. A partir disso, surge motivação inicial deste trabalho, que objetiva a produção, durante o tratamento térmico, de um filme de óxido que se comportasse como uma camada protetora para o aço maraging.

1.1 Produção de óxidos no aço maraging

Nos anos oitenta, foram realizados alguns experimentos visando a produção de óxidos sob a superfície dos aços maraging durante o tratamento de envelhecimento. À vista disso, acredita-se que existam diversos estudos sobre este quesito, contudo o acervo bibliográfico disponível é escasso, devido ao comum sigilo que, muitas vezes, esta aplicação requer. Todavia, as informações reunidas a respeito disso estão resumidas a seguir.

KLEIN *et al* (1981) caracterizaram e estudaram a formação e o crescimento de óxidos nos aços Fe-18Ni-8.5Co e Fe-29Ni-17Co, utilizando ar e vapor superaquecido durante o tratamento térmico de envelhecimento a 485°C por 3 horas. Nos dois aços e em ambas atmosferas se obteve um filme de óxido de entre 2-3mm de espessura, com duas camadas. Através das técnicas de Espectroscopia

de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), encontrou-se uma camada interna com maior concentração de níquel e cobalto, menor conteúdo de oxigênio e ferro, além de uma camada externa com composição oposta à primeira. A caracterização feita por Difração de Raios-X (DRX) mostrou que a camada externa estava composta principalmente por Fe_3O_4 , possibilitando a conclusão de que o crescimento da camada se deve principalmente à migração catiônica do ferro através do óxido [7].

No trabalho de REZEK *et al* (1997), encontra-se o estudo do envelhecimento durante 3 horas do aço maraging 250 em atmosfera de vapor superaquecido e de fluxo variante para a obtenção de um óxido protetor. Neste, a camada obtida com o fluxo menor tinha uma espessura menor do que a camada sintetizada com um fluxo maior [8]. GREYLING *et al* (1990) estudaram a cinética de crescimento de um filme de óxido obtido num aço maraging 300, usando o ar como atmosfera; variando o tempo de 5-180 minutos e a temperatura de 300 a 600°C. As técnicas de AES, Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford (RBS) e Pulverização de Íons de Argônio (PVD – *Physical Vapor Deposition*), determinaram a composição química do óxido formado. Os resultados indicaram que, em temperaturas inferiores a 480°C, o óxido teve um crescimento rápido no começo e quase insignificante à medida que passa o tempo. Além disso, mencionaram que a cinética da oxidação se dá pelo transporte de gás reagente e das espécies metálicas através da camada. E, como esse movimento depende das propriedades condutoras do óxido, os defeitos presentes na rede cristalina serão obstáculos para circulação das espécies [9].

1.2 Espinélio

Espinélio é uma microestrutura de óxidos complexos com características típicas de materiais cerâmicos. A estrutura é uma simetria cúbica de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado que agrupa oito unidades AB_2X_4 , onde A representa um cátion metálico com valência 2, B é um cátion metálico com valência 3 e X é o átomo oxigênio. Os íons metálicos A e B se localizam em posições específicas no centro de tetraedros e octaedros, respectivamente, enquanto o O^{2-} se localiza nos vértices das estruturas. As células do espinélio contém 96 interstícios, dos quais 64 são tetraédricos (oito ocupados por cátions A^{+2}) e 32 octaédricos (16 ocupados cátions B^{+3}) conectados com 32 ânions de O^{2-} . A estrutura tem um empacotamento denso que pode ser normal (AB_2X_4), inverso ($\text{B}[\text{AB}]\text{X}_4$) ou intermediário [10].

Existem alguns tipos de espinélios conhecidos como ferritas, que são cerâmicas ferrimagnéticas, genericamente consideradas como a combinação de hematita (Fe_2O_3) com outros óxidos metálicos – conhecidos pela estabilidade química, propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e resistência à corrosão. Um destes são os espinélios de níquel (NiFe_2O_4), que possuem características advindas dos momentos magnéticos não compensados dos cátions de níquel, Ni^{+2} , nos sítios octaédricos. Também existem os espinélios de cobalto (CoFe_2O_4), que possuem elevada dureza e são resistentes à magnetização e desmagnetização [11].

O espinélio de Ferro, denominado magnetita (Fe_3O_4), tem uma composição real $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Os íons O^{2-} formam uma estrutura de empacotamento cúbico denso de face centrada (CFC); os cátions Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e uma mistura 50:50 de Fe^{2+} e Fe^{3+} se localiza em sítios octaédricos. Tal espinélio tem propriedades especiais e é utilizada em aplicações biotecnológicas, magnéticas,

elétricas, entre outras. Os autores comentam que a magnetita é susceptível a condições ambientais por ser constituída pelos dois tipos de íons de ferro, podendo sofrer oxidação facilmente do Fe^{2+} para Fe^{3+} , levando à segregação da fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que é metaestável e que se transforma em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em temperaturas entre 370°C e 600°C [12][13].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

2.1.1 Caracterização e preparação das amostras

Amostras do aço maraging 300 com dimensões 2x1x0.5cm foram cortadas e lixadas para a realização dos ensaios. No equipamento Rigaku, modelo ZSX Mini II, realizaram-se as medidas de Fluorescência de Raios-X para a confirmação da composição química do aço. Além disso, realizou-se uma simulação termodinâmica no software Thermo-Calc®, banco de dados TCFE6, que permitiu a obtenção de diagramas de fração em massa das fases presentes no aço através de cálculos de equilíbrio termodinâmico com a elaboração de diagramas de fases. A análise de tal diagrama implicou a escolha da temperatura de 840°C para solubilizar as amostras durante 1 (uma) hora.

Para determinar as fases presentes no material, foi feita análise de Difração de Raios-X no equipamento *Philips X'Pert*, usando a radiação $\text{CoK}\alpha$, de comprimento de onda (λ) de 1,7890nm, com monocromador. O intervalo angular 2θ foi de 10° a 90°, com passo angular de 0,02° por varredura e tempo de contagem de 3 segundos. A tensão e corrente utilizadas foram de 40 kV e 45mA, respectivamente. E, a fim de observar a distribuição dos elementos na superfície do aço, realizou-se a análise superficial das amostras no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Quanta 450 FEG – FEI, com detector de EDS.

2.1.2 Formação e caracterização do óxido

O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado em um forno tipo mufla conectado a um gerador de vapor. As amostras foram aquecidas até 500°C em uma atmosfera de N_2 por 2 horas. Quando a temperatura de 500°C foi atingida, utilizou-se uma atmosfera combinada de vapor aquecido e N_2 (1:1), durante 3 horas. Então, iniciou-se o processo de resfriamento dentro do forno até temperatura ambiente com passo de N_2 para evitar que o oxigênio presente se oxidasse sobre as amostras.

Logo após, através do MEV com detector de EDS, observou-se a morfologia e a espessura do filme para obtenção da composição química em pontos específicos da camada para a confecção de mapas de distribuição dos elementos. E, para obter a composição química do óxido, sucederam-se medições de DRX nas condições especificadas anteriormente.

2.2 Resultados e Discussões

2.2.1 Caracterização da amostra

Os resultados do ensaio de Fluorescência de Raios-X, apresentados na Tabela 1, mostram a composição química do aço maraging classe 300. É observada a quantidade de Níquel de ~18% e de elementos de liga importantes, como o Cobalto ~9%, Molibdênio ~4,8% e Titânio ~0,8%, valores estes que coincidem com a literatura disponível em PARKINSON e LIMA FILHO [14] [15].

Tabela 1. Composição química do aço maraging 300

Elemento:	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Cr	V	Si	Al	Cu	Mn	C
(%p):	Bal.	18,28	9,51	4,80	0,73	0,12	0,10	0,08	0,07	0,05	0,03	<0,01

Fonte: autor.

A partir daí, realizou-se a análise termodinâmica através do software ThermoCalc®. O diagrama de fração em massa gerado é apresentado na Figura 1. Neste, destacam-se as curvas que representam as fases termodinamicamente presentes e, também, identificam-se as áreas de estabilidade destas.

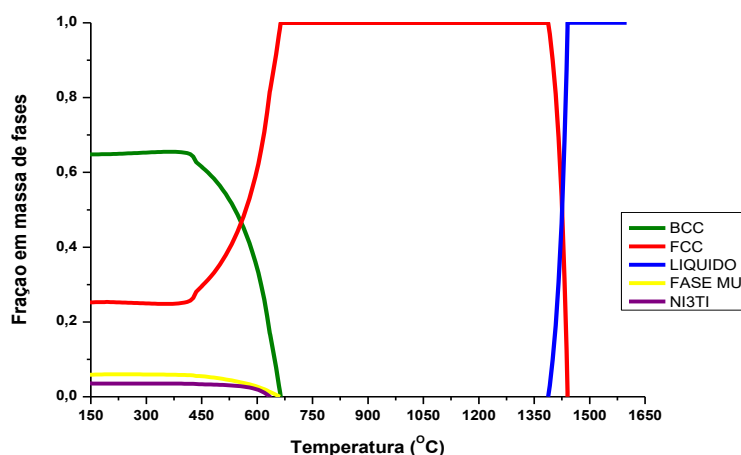


Figura 1. Diagrama de fração em massa do aço maraging 300. Fonte: Autor.

Em temperaturas entre 670-1380°C, a austenita (FCC) é a única fase presente no aço; em temperaturas maiores se produz o líquido e, em temperaturas inferiores, tem-se a formação de ferrita (BCC) e a segregação das fases Mu e Ni₃Ti. À medida que em temperatura diminui, a quantidade de ferrita aumenta, enquanto a de austenita diminui. As fases segregadas chegam à uma quantidade máxima que se mantém fixa até a temperatura ambiente, tendo uma exceção: a fase Mu é levemente maior que a fase de nitrito de titânio.

Com a ajuda dos diagramas termodinâmicos assim como da bibliografia estudada, escolheu-se a temperatura de 840°C para o tratamento térmico de solubilização, como foi informado anteriormente. Após este processo, as amostras foram lixadas e ocorreu a análise por Difração de Raios-X para a determinação das fases presentes. Na Figura 2, mostra-se o difratograma do aço maraging 300 e nota-se que os picos existentes correspondem à fase martensita α' , cúbica de base centrada (BCC), que é característica deste material, com orientação {110}, {211} e {220}. É importante observar como as simulações termodinâmicas indicam a formação de uma fase austenítica, cúbica de face centrada (FCC), mas, na

realidade, forma-se a martensita (CCC). Esta transformação se deve ao alto teor de Níquel, à baixa quantidade de Carbono e ao fenômeno de cisalhamento. E é uma modificação estrutural que se dá em qualquer taxa de resfriamento. A martensita formada é mais macia e resistente do que martensita tetragonal (TCC) [14] [15] [16].

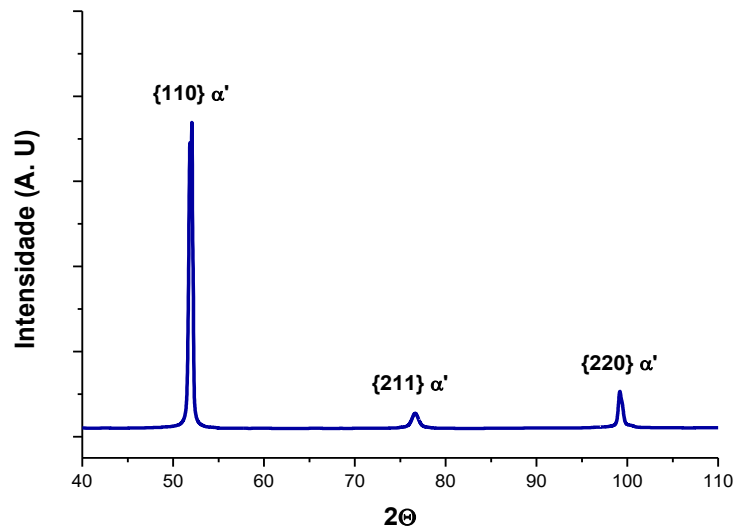


Figura 2. Padrão de DRX da amostra de aço maraging solubilizada a 840°C, mostrando os picos da Martensita. Fonte: Autor.

Os resultados da análise da superfície se apresentam na Figura 3; na parte a) se observa a imagem gerada por MEV do aço maraging 300 após lixamento, e na parte b) mostra-se a distribuição uniforme dos elementos.

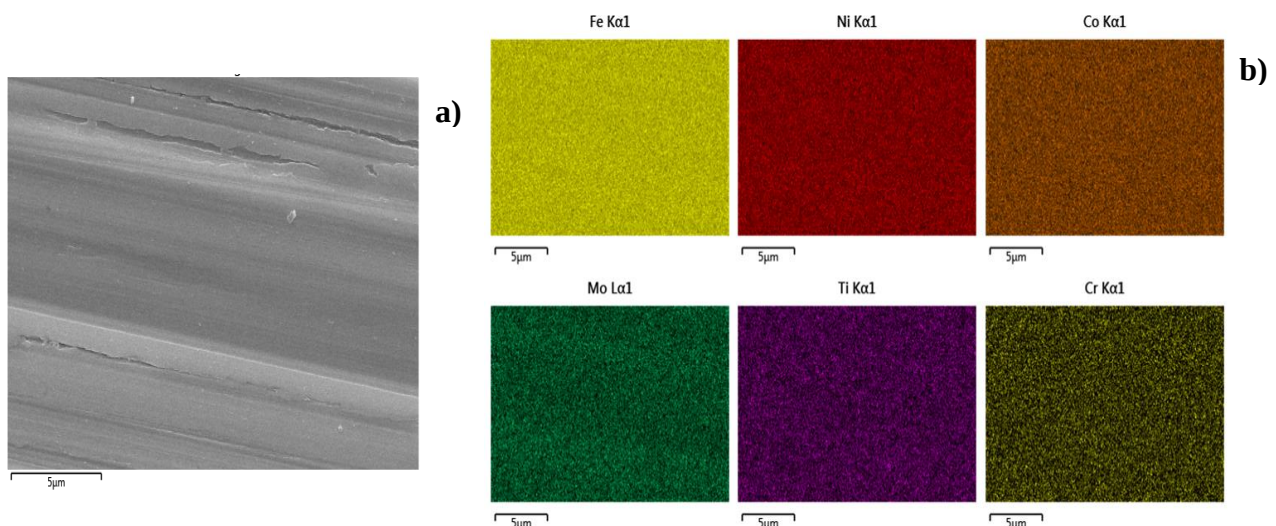


Figura 3. a) Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da amostra lixada e b) Análise de mapa de elementos por EDS contendo (Fe, Ni, Co, Mo, Ti e Cr). Fonte: Autor.

2.2.2 Caracterização do óxido

Após o tratamento térmico de envelhecimento, as amostras apresentaram uma camada aderente, obscura e brilhosa a simples vista. Depois foram levadas ao MEV com detector de EDS para observação da morfologia, da distribuição dos elementos no óxido e medição da espessura da camada. Na Figura 4, apresenta-se uma imagem do perfil da amostra, onde é possível diferenciar a matriz metálica do filme de óxido. Foram realizadas diversas medições, que resultaram em valores de espessura da camada entre 2 e 4mm.

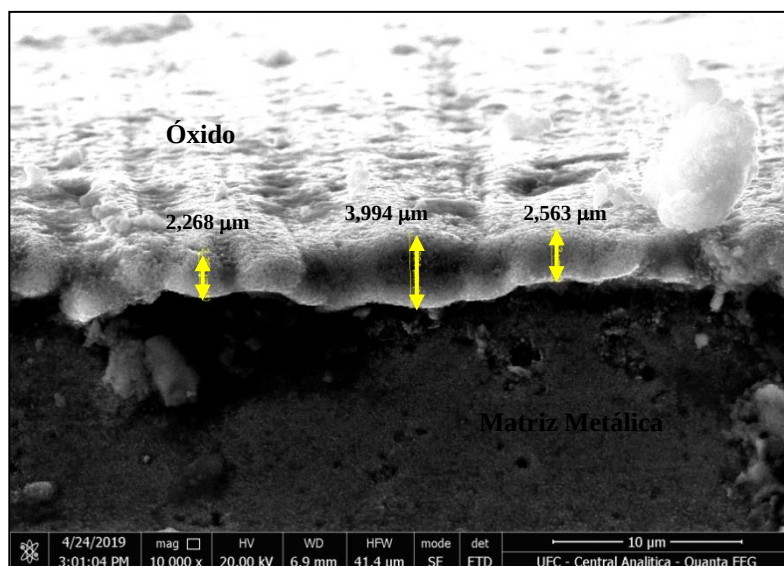


Figura 4. Imagens MEV do óxido formado no aço maraging 300 com medida da espessura da camada de óxido após o tratamento de envelhecimento em atmosfera de vapor de água/N₂.
Fonte: Autor.

Com a ajuda dos mapas de EDS foi possível verificar a composição química elemental do óxido formado. Na Figura 5^a, observa-se uma camada uniforme de óxido com algumas irregularidades (buracos) na superfície; na Figura 5b, mostra-e a indicação A1 ampliada com uma linha vermelha, que indica a análise de composição linear (line scanning). Na Figura 5c, visualiza-se o resultado da composição linear. Na camada próxima aos buracos, há se uma composição química com quantidades uniformes de Ferro, Oxigênio, Níquel, Cobalto, Molibdênio e Titânio, e, dentro destes, o óxido contém alta quantidade de Molibdênio e Titânio e baixa concentração dos outros elementos, valores confirmados no mapa de elementos da Figura 5d.

De acordo com os resultados anteriores, é possível concluir que os buracos são compostos principalmente de molibdênio e titânio, enquanto o resto da camada de óxido apresenta grandes quantidades de ferro, oxigênio, cobalto e níquel.

A análise dos resultados do DRX do óxido (identificadas as fases presentes) foi realizado através do programa X'PertHighScore Plus®, fornecido pela Panalytical®, com licença pertencente à Universidade Federal do Ceará. A determinação precisa da posição 2θ de difração de cada pico (ângulo de Bragg), as distâncias inter-planares para cada conjunto de {hkl} e os valores precisos da intensidade foram feitos neste programa. Os resultados de DRX foram comparados com os padrões disponíveis no banco dados ICDD database. Na Figura 6, mostra-se

o resultado do DRX. Foram obtidos vários picos, que confirmaram a formação de Magnetita (Fe_3O_4), identificada pelo arquivo COD- 96-900-2327, Hematita (Fe_2O_3), identificada mediante o arquivo COD-96-153-2120, e também a formação de TiO_2 , identificada pelo arquivo COD-96-152-8779.

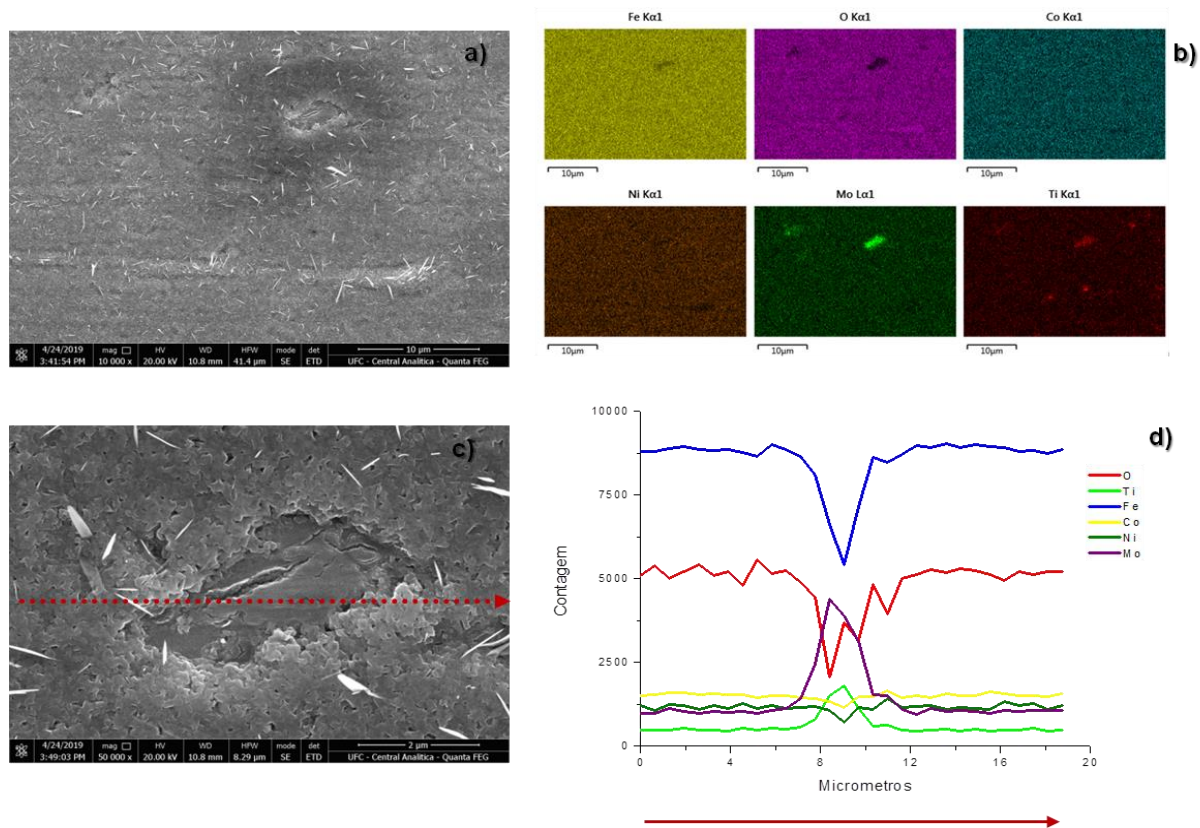


Figura 5. Imagem no MEV a) da superfície da amostra após o envelhecimento a 10.000 aumentos, b) resultado mapeamento lineal de EDS, c) ampliação do buraco encontrado em 50.000 aumentos e d) análise de mapa de elementos por EDS contendo (Fe, O, Co, Ni, Mo e Ti). Fonte: Autor.

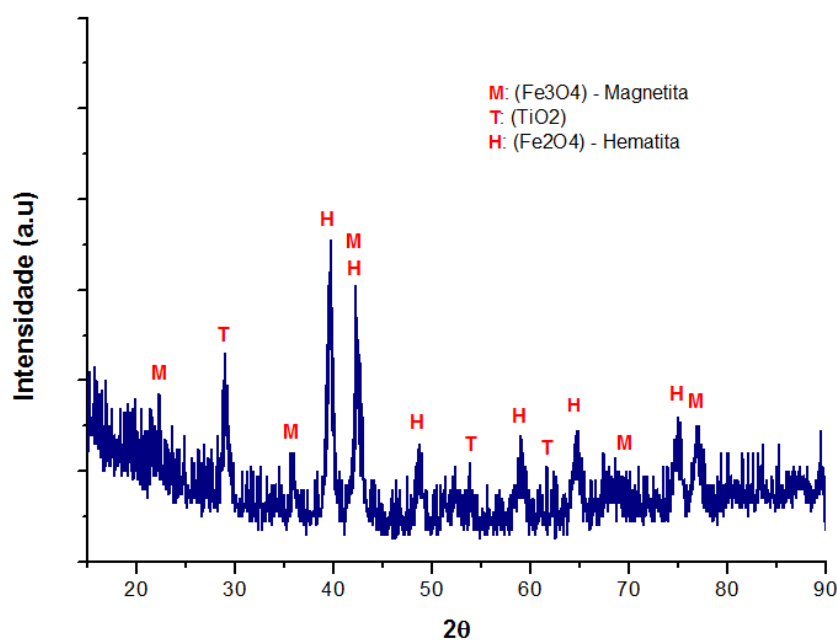


Figura 6. DRX do óxido formado sob o aço maraging 300. Fonte: Autor.

O processo de oxidação deste aço é explicado pelo efeito altamente oxidante do vapor de água em temperaturas superiores a 300°C [17]. A formação do óxido no aço maraging nas condições do ensaio tem as seguintes etapas: a decomposição do H₂O em gases mistos, a adsorção do Oxigênio dissociado na superfície do aço e a reação entre os íons de Oxigênio com os íons metálicos [21] [22].

No estágio inicial da oxidação, os átomos metálicos se transformam em íons e elétrons os quais difundem rapidamente e reagem com o Oxigênio para formação da camada. [19] e [20] identificam em gráficos e tabelam os valores das energias de formação de óxidos de Ferro, Níquel, Cobalto, Molibdênio e Titânio em atmosferas contendo vapor de água, eles mencionam que estes elementos se oxidam ao mesmo tempo no estágio inicial. No caso do Titânio [19] comenta que ele tem maior energia de formação que os outros elementos e que provavelmente pela maior reatividade nessas condições a oxidação das outras espécies acontece após a formação de TiO₂. O Molibdênio, Cobalto, Ferro e Níquel formam inicialmente os óxidos: MoO₃, CoO, FeO e NiO respectivamente; mais devido à limitação na velocidade de difusão dos íons de Titânio, Molibdênio, Cobalto e Níquel, os óxidos formados são cobertos pelo óxido de Ferro; também se menciona que este óxido atua como barreira para a migração dos íons de Molibdênio e Titânio [19] [20], fenômeno que explica a formação de buracos na camada geral do óxido que revelam a formação de óxidos de Molibdênio e Titânio.

O crescimento da camada depende da pressão parcial do Oxigênio, do transporte das espécies iônicas e dos elétrons a traves da camada formada [18]. Tem sido explicado por [7], [9] e [18] que o crescimento do óxido nos aços maraging depende principalmente pelo movimento dos íons metálicos a traves da camada de FeO, isso é, ele cresce na interface óxido/gás. Pelo movimento dos íons se criam condições termodinâmicas e cinéticas que favorecem a formação de gradientes de composição na interface óxido/gás, que privilegiam a formação preferencial do espinélio de Ferro Fe₃O₄ [7] [17] [18], e que quantidades de Cobalto e Níquel podem ser encontrados no óxido (como as encontradas nos mapas de EDS), devido à afinidade destes elementos de formar combinações substitucionais na microestrutura do espinélio do tipo Fe(Co, Ni)₃O₄ [9] [18] [19]. BLIEM *et al* [23] como indicado no [24], sugerem que dentro da matriz do espinélio Fe₃O₄, é possível encontrar íons de Níquel e Cobalto substituindo o Ferro nos sítios octaédricos, como é no nosso caso.

3 CONCLUSÕES

Em suma, pôde-se obter um filme de óxido com microestrutura de espinélio sobre o aço maraging 300 durante o tratamento térmico de envelhecimento a 500°C por 3 horas em uma atmosfera de N₂/Vapor.

De acordo com a caracterização das amostras, confirmou-se a composição química típica destes aços; este resultado foi base da simulação termodinâmica, realizada no software Thermo-Calc®, que mostrou, no diagrama de fração em massa, as áreas de estabilidade das fases, possibilitando a definição da temperatura de solubilização.

Através da análise do DRX, encontrou-se que a microestrutura deste aço é completamente martensítica, com a particularidade de que esta fase possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado α' , diferindo do previsto pela simulação computacional. Isto advém do fato do Thermo-Calc® apenas fornecer informações no equilíbrio e este não é o caso da martensita, que é uma fase metaestável.

Após o tratamento de envelhecimento, com a caracterização do óxido formado, conclui-se que o filme apresenta imperfeições superficiais (porosidades). Os mapas de EDS possibilitaram a suposição da distribuição dos elementos na camada de óxido, verificando-se que a composição dos maiores poros é de, principalmente, molibdênio, titânio e oxigênio, sugerindo a formação de óxidos destes elementos, que dificultam a formação do espinélio.

O DRX mostrou que o filme de óxido possui vários compostos, como o espinélio de ferro. Também foi confirmada a formação de Hematita e TiO_2 , devido às condições cinéticas e termodinâmicas durante o processo – especificamente as condições atmosféricas, visto que ocorreu a entrada de ar, acarretando um excesso de oxigênio e permitindo a formação de Hematita.

À vista dos resultados obtidos e com base no descrito na literatura disponível, pode-se concluir que o filme de óxido produzido através desta metodologia conferiria boas propriedades anticorrosivas ao aço maraging 300.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Fundação de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) do Estado do Ceará, assim como pela Central Analítica, pelo Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO_2 e pelo Laboratório de Caracterização de Materiais, que pertencem à Universidade Federal do Ceará.

REFERÊNCIAS

- 1 MAGNÉE A., DRAPIER J.M., DUMONT J., COUTSOURADIS D., HABRAKEN L. *Cobalt Containing High-Strength Steels*. Bruxelles – Belgique: Centre D'information du Cobalt, 1974. 128p.
- 2 NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE (Org.). *18 Percent Nickel Maraging Steels*. Engineering Properties. N° 4419. p. 29. 1976. Disponível em: <http://www1.diccism.unipi.it/Valentini_Renzo/slides%20lezione%20met.%20meccanica/18_NickelMaragingSteel_EngineeringProperties_4419_.pdf>. Acesso em: 10/02/2019.
- 3 SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. *Heat Treatment in Maraging Steels*. Metals Handbook. 10a ed. ASM. Metals Park. v. 4. p. 219-228. 1991.
- 4 KOVESI, P. & ALLEN, G.B. *Controlled Transformation and Maraging Steels*. In: PETTY, E.R. Martensite fundamental and technology. London, Longman, 1970 .p .161- 99.
- 5 KALISH, D. RACK, H. *The Strength and Fracture Toughness of 18 Ni (350) Maraging Steel*. Metallurgical and Materials Transactions B. November 1971, Volume 2, Issue 11, pp 3011–3020.
- 6 VISWANATHAN, U.K.; DEY, G.K.; ASUDI, M.K. *Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel*. Metallurgical Transactions A. v. 24A. p. 2429-2442. 1993.
- 7 KLEIN, I. YANIV, A. SHARON, J. *The Oxidation Mechanism of Fe-Ni-Co Alloys*. Oxidation of Metals, Vol. 16, Nos. 1/2, 1981.

- 8 REZEK, J. KLEIN, I. YAHALOM, J. *Structure and Corrosion Resistance of Oxides Grown on Maraging Steel in Steam at Elevated Temperatures*. Applied Surface Science 108 (1997) 159-165.
- 9 GREYLING, C. KOTZI, A. VILJOEN, P. *The Kinetics of Oxide Film Growth on Maraging Steel as Described by Space-charge Effects*. Surface And Interface Analysis, Vol. 16, 293-298 (1990).
- 10 DA SILVA, FELIPE. *Síntese e Caracterização de Óxidos Ternários de Ni-Co-Mn com Estrutura Espinélió*. 2016. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Metalúrgica e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC.
- 11 RODRIGUES, A. GOMES, D. ARAÚJO, J. MELO, D. OLIVEIRA, N. BRAGA, R. *Nanoferrites of Nickel Doped with Cobalt: Influence of Co²⁺ on the Structural and Magnetic Properties*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 374, p. 748-754, 2015.
- 12 DINIZ, V. DANTAS, B. FIGUEIREDO, A. CORNEJO, D. COSTA, A. *Avaliação Microestrutural e Magnética de Fe₃O₄ Sintetizada pelo Método de Reação de Combustão*. Cerâmica 61 (2015) 298-302.
- 13 PARKINSON, G. *Iron Oxide Surfaces*. Surface Science Reports 71 (2016) 272–365.
- 14 LIMA FILHO, V. BARROSA, I. GOMES DE BAREU, H. *Influence of Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Maraging 300 Steel*. Materials Research. 2017; 20(1): 10-14.
- 15 SANTOS, L.P.M. BÊRES, M. BASTOS, I.N. TAVARES, S.S.M. ABREU, Abreu. GOMES DA SILVA, M.J. Silva. *Hydrogen Embrittlement of Ultra High Strength 300 Grade Maraging Steel*. Corrosion Science 101 (2015) 12–18.
- 16 MASOUMI, M. DE BARROS, I. HERCULANO, L. COELHO, H. GOMES DE ABREU, H. *Effect of Microstructure and Crystallographic Texture on the Charpy Impact Test for Maraging 300 Steel*. Materials Characterization 120 (2016) 203–209.
- 17 SURMAN, P.L. *The Oxidation of Iron at Controlled Oxygen Partial Pressures--I. Hydrogen/Water Vapour*. Corrosion Science, 13, 113 (1973).
- 18 KLEIN, I. SHARON, J. YANIV, A. *A Mechanism of Oxidation of Ferrous Alloys by Super-heated Steam*; Oxidation of Metals, Vol. 16, Nos. 1/2, 1981.
- 19 LUO, D.W. SHEN, Z.S. *Oxidation Behavior of Kovar Alloy in Controlled Atmosphere*. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), Vol.21 No.6 pp409-418 Dec. 2008.
- 20 KLEIN, I. YANIV, A. SHARON, J. *The Mechanism of Oxidation of Fe-Ni-Co Alloys; the Role of Ti and Mo*. Applications of Surface Science 14(1982—83), 35 1—358.
- 21 JEON, B. VAN OVERMEERE, Q. VAN DUIN, A. RAMANATHAN, S. *Nanoscale Oxidation and Complex Oxide Growth on Single Crystal Iron Surfaces and External Electric Field Effects*, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 1821–1830.
- 22 SUBBARAMAN, R. DESHMUKH, S.A. SANKARANARAYANAN, S.K.R.S. *Atomistic Insights Into Early Stage Oxidation and Nanoscale Oxide Growth on Fe (100), Fe(111) and Fe(110) Surfaces*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 5195–5207.
- 23 BLIEM, R. PAVELEC, J. GAMBA, O. McDERMOTT, E. WANG, Z. GERHOLD, S. WAGNER, M. OSIECKI, J. SCHULTE, K. SCHMID, M. BLAHA, P. DIEBOLD, U. PARKINSON, G. S. *Adsorption and Incorporation of Transition Metals at the Magnetite Fe₃O₄ (001)*, Surface, Phys. Rev. B 92 (2015) 075440.
- 24 PARKINSON, G. S. *Iron Oxide Surfaces*. Surface Science Reports 71 (2016) 272–365.