

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Maj SIMONE IZABEL VIEIRA DE SANTANA**

**MICROESTRUTURA DE UM AÇO *MARAGING* 350 SUBMETIDO A  
TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS**

**Rio de Janeiro  
2017**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**Maj SIMONE IZABEL VIEIRA DE SANTANA**

**MICROESTRUTURA DE UM AÇO *MARAGING* 350 SUBMETIDO A  
TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em  
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,  
como requisito para a obtenção do título de Doutora em  
Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C.  
Co-orientador: Prof. André Luiz Pinto – D.C.

Rio de Janeiro  
2017

c2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22.290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 Santana, Simone Izabel Vieira de

S232m Microestrutura de um aço maraging 350 submetido a tratamentos termomecânico / Simone Izabel Vieira de Santana; orientada por Luiz Paulo Mendonça Brandão; André Luiz Pinto – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2017.

153p.: il.

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Aços Maraging. 3. Microscopia eletrônica. I. Brandão, Luiz Paulo Mendonça. II. Pinto, André Luiz. III. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**Maj SIMONE IZABEL VIEIRA DE SANTANA**

**MICROESTRUTURA DE UM AÇO *MARAGING* 350 SUBMETIDO A  
TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C.

Co-orientador: Prof. André Luiz Pinto – D.C.

Aprovada em 17 de fevereiro de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C. do IME - Presidente

---

Prof. André Luiz Pinto – D.C. do CBPF

---

Prof<sup>a</sup>. Cristiane Maria Basto Bacaltchuk – Ph.D. do CEFET-RJ

---

Prof. Gilberto Alexandre Castello Branco – Ph.D. do CEFET-RJ

---

Prof<sup>a</sup>. Andersan do Santos Paula – D.C. do IME

---

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C. do IME

Rio de Janeiro  
2017

*“Ao meu esposo e filhas, que tanto amo.”*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me fortalece a cada dia para que eu continue na busca pela realização de meus objetivos, sem Ele nada seria possível. Obrigada Senhor por tudo.

À minha família; meu esposo Ney Angelo por todo amor e companheirismo; e minhas filhas Isabela e Carolina; aos três por todo incentivo e compreensão e por sempre estarem ao meu lado, mesmo em meus momentos de ausência. Amo minha família, minha estrutura.

Aos meus pais Antão e Joana e à minha irmã Márcia, meu muito obrigada por todo amor dispensado a mim, mesmo à distância.

Ao professor Luiz Paulo Mendonça Brandão pela honra de ter sua orientação em meu doutorado. Sou grata pela convivência ao longo desse período e por toda sua contribuição à minha vida acadêmica.

Ao meu co-orientador André Luiz Pinto pela honra de ter sua orientação. Fico muito grata por toda sua amabilidade, dedicação e contribuição à minha vida acadêmica.

Ao professor Rodrigo e à Cilene do CBPF, aos professores Cristiane Maria e Luiz Felipe do CEFET-RJ, ao Flávio e ao Joel do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, ao Leonardo do Laboratório de Ensaio Mecânicos do IME e ao Cel Júlio do IME por todo apoio e gentileza nos momentos em que precisei.

Aos meus amigos Talita, Juciane, Rebeca, Ramón, Eustáquio, Igor, Bárbara, Renato, Bruna, Austin e Rogério por todos os momentos que vivenciamos durante o doutorado e pelas suas colaborações sempre que foi preciso.

*Soli Deo Gloria*

*Faça as coisas o mais simples que puder, porém não as mais simples.*

*Albert Einstein*

## RESUMO

Os aços *maraging* são aços martensíticos, de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), de baixíssimo teor de carbono e endurecidos por precipitação de fases intermetálicas. Destinam-se à utilização em áreas em que se necessita de altíssimas resistência mecânica e tenacidade à fratura, e também de elevada relação resistência/peso do material. O objetivo desse trabalho é mensurar e identificar os precipitados formados por envelhecimento da matriz martensítica do material sujeito à redução da espessura a frio. Nesse trabalho foram usadas diversas técnicas complementares à microscopia eletrônica de transmissão: calorimetria exploratória diferencial, análise de dureza, análise de difratometria e de textura cristalográfica, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a utilização do aço *maraging* 350 texturado pode ser empregada para reduzir a espessura dos produtos finais desenvolvidos e para diminuir do tempo em que a liga fica sujeita ao envelhecimento, conservando, ou até mesmo melhorando, as resistência mecânica e tenacidade inerentes a esse material.

## ABSTRACT

*Maraging* steels are martensitic steels, with body centered cubic (BCC) crystalline structure, very low carbon content and hardened by precipitation of intermetallic phases. They are usable in areas where high strengthening and fracture toughness are required, as well as high material strength/weight ratio. The objective of this work is to measure and identify the precipitates formed by aging of the martensitic matrix of the material subject to the reduction of cold thickness. In this work several complementary techniques were used to transmission electron microscopy: differential scanning calorimetry, hardness analysis, diffraction and crystallographic texture analysis, optical microscopy and scanning electron microscopy. The results showed that the use of the textured *maraging* steel 350 may be employed to reduce the thickness of the developed end products and to decrease the time the alloy is subjected to aging while retaining or even improving the strengthening and toughness that the steel already presents.

## SUMÁRIO

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....                                               | 11        |
| LISTA DE TABELAS .....                                                   | 18        |
| LISTA DE SÍMBOLOS .....                                                  | 20        |
| LISTA DE SIGLAS .....                                                    | 21        |
| <br>                                                                     |           |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                | <b>22</b> |
| 1.1 Objetivos .....                                                      | 25        |
| 1.1.1 Objetivos principais.....                                          | 25        |
| 1.1.2 Objetivos específicos.....                                         | 26        |
| <br>                                                                     |           |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                     | <b>27</b> |
| 2.1 Aços Maraging .....                                                  | 27        |
| 2.1.1 Introdução.....                                                    | 27        |
| 2.1.2 Elementos de liga .....                                            | 30        |
| 2.1.3 Propriedades mecânicas .....                                       | 34        |
| 2.1.4 Transformações de fases e tratamentos termomecânicos.....          | 36        |
| 2.1.4.1 Transformação martensítica .....                                 | 37        |
| 2.1.4.2 Envelhecimento da liga e formação de precipitados .....          | 41        |
| 2.1.4.3 Reversão da martensita para a austenita.....                     | 52        |
| 2.2 Textura Cristalográfica.....                                         | 64        |
| 2.2.1 Textura cristalográfica nos aços maraging.....                     | 69        |
| 2.3 Micro-caracterização .....                                           | 73        |
| 2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....                  | 74        |
| 2.3.2 Difração de elétrons em MET .....                                  | 77        |
| 2.4 Análise Térmica por DSC (calorimetria diferencial de varredura)..... | 82        |
| 2.5 Comentários Finais.....                                              | 85        |
| <br>                                                                     |           |
| <b>3 MATERIAL E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS.....</b>                      | <b>87</b> |
| 3.1 Material Estudado .....                                              | 87        |
| 3.2 Processamento das Amostras .....                                     | 88        |
| 3.2.1 Primeiro processamento – Solubilização .....                       | 89        |

|          |                                                                         |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.2    | Segundo processamento – Laminação a Frio .....                          | 90         |
| 3.2.3    | Terceiro processamento – Envelhecimento.....                            | 92         |
| 3.3      | Preparação das Amostras .....                                           | 92         |
| 3.4      | Caracterização do Material.....                                         | 95         |
| 3.4.1    | Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....                        | 95         |
| 3.4.2    | Dureza .....                                                            | 96         |
| 3.4.3    | Difração de raios X (DRX) e textura cristalográfica.....                | 96         |
| 3.4.4    | Análises microestruturais .....                                         | 98         |
| 3.4.4.1  | Microscopia óptica (MO) .....                                           | 98         |
| 3.4.4.2  | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                         | 99         |
| 3.4.4.3  | Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....                       | 100        |
| 3.4.5    | Outras observações.....                                                 | 100        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                     | <b>102</b> |
| 4.1      | Medidas de DSC, de Dureza, de Raios X e de Textura Cristalográfica..... | 102        |
| 4.1.1    | Medidas de DSC.....                                                     | 102        |
| 4.1.2    | Medidas de dureza.....                                                  | 108        |
| 4.1.3    | Medidas de difração de raios X e de textura cristalográfica .....       | 112        |
| 4.2      | Microscopias .....                                                      | 120        |
| 4.2.1    | Microscopia óptica .....                                                | 120        |
| 4.2.2    | Microscopia eletrônica de varredura .....                               | 123        |
| 4.2.3    | Microscopia eletrônica de transmissão .....                             | 127        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO .....</b>                                                  | <b>140</b> |
| <b>6</b> | <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>                            | <b>142</b> |
| <b>7</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                 | <b>143</b> |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIG.1.1  | Gráfico das curvas de endurecimento pelo molibdênio e pelo cobalto nas ligas Fe-(18,5 a 20,1%Ni) –(a) ligas sem cobalto, recozidas por 1 h a 700°C e resfriadas ao ar; (b) ligas com (7%) e sem cobalto, envelhecidas de 3 a 10 h entre 420 e 480 °C. Adaptado de (DECKER, R.F. et al., 1962). ..... | 23 |
| FIG.1.2  | Lugar geométrico de escoamento para um material isotrópico (elipse central) e anisotrópico (elipses encurtada e alongada). Adaptado de (BACKOFEN, W.A., 1972).....                                                                                                                                   | 25 |
| FIG.2.1  | Curvas de limite de resistência à tração versus tenacidade à fratura de aços maraging e de outros aços de alta resistência. Adaptado de (RAO, M.N., 2006).....                                                                                                                                       | 35 |
| FIG.2.2  | Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Ni. Adaptado de (SWARTZENDRUBER, L.J. et al., 1991). .....                                                                                                                                                                                             | 36 |
| FIG.2.3  | Diagrama de fases metaestável Fe-Ni. Adaptado de (VERHOEVEN, J.D., 1975).                                                                                                                                                                                                                            | 39 |
| FIG.2.4  | (a) Imagem de microscopia óptica de aço maraging 18% Ni e (b) ilustração esquemática da micrografia da martensita em ripas. Adaptado de (TAMURA, I. et al., 1982) e (MORITO, S. et al., 2003), respectivamente.....                                                                                  | 41 |
| FIG.2.5  | Difratograma do aço maraging 350 solubilizado e deformado. Adaptado de (TAVARES, S.S.M. et al., 2003). .....                                                                                                                                                                                         | 41 |
| FIG.2.6  | Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo mostrando os tratamentos térmicos de encharque e de envelhecimento para o processo de endurecimento por precipitação. Adaptado de (CALLISTER JR, W.D., 2007). .....                                                                            | 42 |
| FIG.2.7  | Curva de envelhecimento a 455°C para aços maraging com (o) e sem (●) cobalto a partir da condição inicial como solubilizado. Adaptado de (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990). .....                                                                                                                    | 43 |
| FIG.2.8  | Diagrama TTT correspondente à precipitação de compostos intermetálicos. Adaptado de (TEWARI, R. et al., 2000). .....                                                                                                                                                                                 | 44 |
| FIG.2.9  | Resposta de um endurecimento do material sujeito a envelhecimento isotérmico a diferentes temperaturas Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 1993).....                                                                                                                                             | 46 |
| FIG.2.10 | Variação dos parâmetros de rede da fase martensítica e quantidade da fase austenítica formados como função de temperaturas de envelhecimento. Adaptado de (HABIBY, F. et al., 1996). .....                                                                                                           | 48 |

|          |                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIG.2.11 | Padrões de difração do aço maraging 350 solubilizado, temperado e envelhecido a: (a) 400 °C por 1 h; (b) 400 °C por 3 h; (c) 430 °C por 6,5 h; (d) 430 °C por 25 h. Adaptado de (TEWARI, R. et al., 2000). .....                 | 49 |
| FIG.2.12 | Modelo de Orowan para a movimentação de discordâncias entre precipitados. Adaptado de (MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K., 2009). .....                                                                                                  | 50 |
| FIG.2.13 | Variação da dureza em função das temperaturas de envelhecimento. Adaptado de (HABIBY, F. et al., 1996). .....                                                                                                                    | 54 |
| FIG.2.14 | Crescimento da austenita revertida em placas dentro das ripas de martensita. Adaptado de (ASTMON, N.; ROSEN, A., 1981). .....                                                                                                    | 55 |
| FIG.2.15 | Imagem de microscopia óptica da liga (a) submetida a cinco ciclos de envelhecimento a 510 °C por 3 h e (b) diretamente envelhecida a 510 °C por 3 h, depois de solubilizada. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 1996). ..... | 56 |
| FIG.2.16 | Imagens de campo claro para a liga (a) submetida a cinco ciclos de envelhecimento a 510 °C por 3 h e (b) diretamente envelhecida a 510 °C por 3 h, depois de solubilizada. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 1996). .....   | 57 |
| FIG.2.17 | (a) Tensão de escoamento e (b) ductilidade da liga submetida a um ciclo térmico como função do teor de austenita. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 1996). .....                                                            | 58 |
| FIG.2.18 | Imagens de microscopia óptica da liga (a) no pico de envelhecimento a 510 °C por 3 h, (b) envelhecida a 640 °C por 2 h e (c) envelhecida a 640 °C por 8 h. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 2005). .....                   | 58 |
| FIG.2.19 | Imagens de MET de uma amostra envelhecida a 640 °C por 2 h: (a) imagem de campo claro e (b) imagem de campo escuro. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 2005). .....                                                          | 59 |
| FIG.2.20 | Imagens de MET de um aço maraging 350 envelhecido a 640 °C por 8 h, mostrando austenita revertida: (a) Widmanstätten, (b) recristalizada, e (c) globular. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 2005). .....                    | 60 |
| FIG.2.21 | Fração volumétrica de equilíbrio da austenita em função da temperatura. Adaptado de (GUO, Z. et al., 2004). .....                                                                                                                | 61 |
| FIG.2.22 | Imagens de microscopia (a) óptica e (b) eletrônica de transmissão do material atacado com Nital a 15%. Adaptado de (SHAMANTHA, C.R. et al., 2000). .....                                                                         | 63 |

|          |                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIG.2.23 | Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento para o aço maraging 350, em que a taxa de aquecimento é de 1 °C/s. Adaptado de (CARVALHO, L.G. et al., 2013).....                                                               | 64 |
| FIG.2.24 | (a) Material sem textura, (b) material com textura cristalográfica e (c) material com textura morfológica. Adaptado de (VERLINDEN, B. et al., 2007). ....                                                                         | 65 |
| FIG.2.25 | Definição dos ângulos de Euler $\phi_1$ , $\Phi$ e $\phi_2$ , segundo a convenção de Bunge. Adaptado de (VERLINDEN, B. et al., 2007).....                                                                                         | 66 |
| FIG.2.26 | Representação do espaço de Euler por meio de valores fixos de $\phi_2$ . Adaptado de (ROLLETT, A.D.; WRIGHT, S.I., 1998). ....                                                                                                    | 67 |
| FIG.2.27 | Ábaco do espaço de Euler para $\phi_2 = 45^\circ$ com as principais orientações para análise das FDOC. Adaptado de (HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M., 2004). ....                                                                    | 67 |
| FIG.2.28 | (a) Secção para $\phi_2 = 45^\circ$ da FDOC de um aço IF laminado a frio; (b) ábaco do espaço de Euler com as principais componentes de textura. Adaptado de (HUMPHREYS, F.J., HATHERLY, M., 2004).....                           | 69 |
| FIG.2.29 | Secção para $\phi_2 = 45^\circ$ da FDOC de um aço maraging 350 após laminação a frio com (a) 80% de redução a frio e (b) 90% de redução a frio. Adaptado de (SILVA, J.J.M., 2005).....                                            | 70 |
| FIG.2.30 | FDOC para $\phi_2 = 45^\circ$ das amostras de aço 18Ni350 após laminação a frio. (a) 40%, (b) 60%, (c) 80%, (d) 90% de redução de espessura. Adaptado de (ABREU, H.F.G. et al., 2004).....                                        | 71 |
| FIG.2.31 | FDOC para $\phi_2 = 45^\circ$ das amostras de aço 18Ni350 após laminação a frio e envelhecidas a 480 °C por (a) 3 h, (b) 6 h. Adaptado de (ABREU, H.F.G. et al., 2004).....                                                       | 72 |
| FIG.2.32 | FDOC do aço 18Ni350 laminado a frio 80% e solubilizado a 820 °C e (a) envelhecido a 480 °C (b) por 3 h e (c) por 6 h. Adaptado de (ABREU, H.F.G. et al., 2004).....                                                               | 73 |
| FIG.2.33 | Sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996). ....                                                                                  | 74 |
| FIG.2.34 | Diagrama do microscópio eletrônico de transmissão nos modos de operação (a) imagem e (b) difração. Adaptado de (NAUNDORF, I.).....                                                                                                | 76 |
| FIG.2.35 | Reflexão dos ângulos de Bragg partir de planos cristalinos. Relação entre feixe incidente, transmitido e difratado. (a) Diagrama vetorial descrevendo (b) o processo de espalhamento. Adaptado de (GOODHEW, P. et al., 2002)..... | 78 |

|          |                                                                                                                                                  |     |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIG.2.36 | Construção da esfera de Ewald sobre a rede recíproca. Adaptado de (GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, F.J., 1988). .....                                  | 79  |
| FIG.2.37 | Modelos de padrão de difração para materiais CCC. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).....                                          | 80  |
| FIG.2.38 | Modelos de padrão de difração para materiais CFC. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).....                                          | 81  |
| FIG.2.39 | Modelos de padrão de difração para materiais HCP. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).....                                          | 82  |
| FIG.2.40 | (a) Diagrama de blocos de um instrumento de DSC. (b) Elementos essenciais de uma célula de DSC. Adaptado de (PAULA, A.S., 2006).....             | 83  |
| FIG.2.41 | Análise térmica por DSC de um aço maraging 250. Adaptado de (GUO, Z.et al., 2004).....                                                           | 84  |
| FIG.3.1  | Peças utilizadas nos ensaios.....                                                                                                                | 88  |
| FIG.3.2  | Processamento termomecânico.....                                                                                                                 | 89  |
| FIG.3.3  | Forno Mufla Microprocessado (QUIMIS, 2016).....                                                                                                  | 89  |
| FIG.3.4  | Laminador FENN MFG. Co., modelo: D-51710: 1973. Adaptado de (BOTELHO, R.A., 2012). .....                                                         | 90  |
| FIG.3.5  | Diagrama esquemático do processo de laminação utilizado. ....                                                                                    | 91  |
| FIG.3.6  | Esquema ilustrando o efeito dos cilindros na formação de câmber nas amostras.                                                                    | 91  |
| FIG.3.7  | Forno Mufla F-3000 EDG (EDG, 2016). ....                                                                                                         | 92  |
| FIG.3.8  | Minitom, Struers (STRUERS, 2016).....                                                                                                            | 93  |
| FIG.3.9  | TenuPol-5, Struers (STRUERS, 2016).....                                                                                                          | 94  |
| FIG.3.10 | DSC 404 F1 Pegasus, NETZSCH (NETZSCH, 2016).....                                                                                                 | 95  |
| FIG.3.11 | Durômetro Wilson. ....                                                                                                                           | 96  |
| FIG.3.12 | Difratômetro de Raios-X X'PERT PRO MPD, PANalytical (PANALYTICAL, 2016).....                                                                     | 97  |
| FIG.3.13 | Microscópio Óptico OLYMPUS-BX60M (OLYMPUS, 2016). .....                                                                                          | 99  |
| FIG.3.14 | Microscópio Eletrônico de Varredura com Fonte de Emissão de Campo QUANTA FEG 250 (FEI, 2016).....                                                | 99  |
| FIG.3.15 | Microscópio de transmissão da JEOL JEM-2010.....                                                                                                 | 100 |
| FIG.4.1  | Curva obtida por análise de DSC da amostra como recebida. ....                                                                                   | 103 |
| FIG.4.2  | Comparação entre os comportamentos das curvas obtidas por análise de DSC das amostras como recebida, temperada em água (Têmpera W) e ao ar. .... | 104 |

|           |                                                                                                                                                                                    |           |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| FIG.4.3   | Comparação entre os comportamentos das curvas obtidas por análise de DSC das amostras temperadas em água e daquelas laminadas a 60, 75 e 90% para os eventos (a) 1, 2 e (b) 3..... | 105       |
| FIG.4.4   | Comparação entre os comportamentos das curvas obtidas por análise de DSC das amostras temperadas ao ar e daquelas laminadas a 60, 75 e 90% para os eventos (a) 1, 2 e (b) 3.....   | 105       |
| FIG.4.5   | Análise térmica por DSC de um aço maraging 250. Adaptado de (GUO, Z.et al., 2004).....                                                                                             | 107       |
| FIG.4.6   | Varição da dureza HV nas amostras como recebida, solubilizadas e temperadas, e laminadas conforme tratamento termomecânico empregado.....                                          | 109       |
| FIG 4.7:  | Curvas dos ensaios de dureza para as amostras envelhecidas.....                                                                                                                    | 112       |
| FIG.4.8   | Difratograma da amostra como recebida.....                                                                                                                                         | 113       |
| FIG.4.9   | Difratogramas das amostras como recebida, e temperadas em água e ao ar.....                                                                                                        | 114       |
| FIG.4.10  | Comparação dos difratogramas das amostras laminadas a 60, 75 e 90% e anteriormente temperadas em água com a amostra só temperada em água sem laminação.....                        | 114       |
| FIG.4.11  | Comparação dos difratogramas das amostras laminadas a 60, 75 e 90% e anteriormente temperadas ao ar com a amostra só temperada ao ar sem laminação.....                            | 115       |
| FIG. 4.12 | Difratogramas das amostras laminadas a 60, 75 e 90% em água e ao ar.....                                                                                                           | 115       |
| FIG.4.13  | Difratogramas das amostras envelhecidas a diversos tratamentos.....                                                                                                                | 116 e 117 |
| FIG.4.14  | Secção para $\varphi_2 = 45^\circ$ da FDOC do aço maraging 350 temperado em água e com (a) 60%, (b) 75% e (c) 90% de redução a frio.....                                           | 119       |
| FIG.4.15  | Secção para $\varphi_2 = 45^\circ$ da FDOC do aço maraging 350 temperado ao ar e com (a) 60%, (b) 75% e (c) 90% de redução a frio.....                                             | 119       |
| FIG.4.16  | Ábaco do espaço de Euler para $\varphi_2 = 45^\circ$ com as principais orientações para análise das FDOC. Adaptado de (HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M., 2004).....                   | 120       |
| FIG.4.17  | Imagem óptica da amostra de aço maraging 350 no estado como recebido com um aumento de 200 vezes.....                                                                              | 121       |
| FIG 4.18  | Imagens ópticas da liga, com aumento de 200vezes, solubilizadas e posteriormente temperadas em (a) água e (b) ao ar. Ambas laminadas a 60% e envelhecidas por 8 h a 600 °C.....    | 121       |

|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIG.4.19 | Imagens ópticas da liga, com aumento de 200vezes, solubilizadas e temperadas em água e: (a) laminada a 60% e envelhecida por 1 h a 450 °C, (b) laminada a 60% e envelhecida por 1 h a 600 °C, (c) laminada a 60% e envelhecida por 8 h a 450 °C, (d) laminada a 60% e envelhecida por 8 h a 600 °C, (e) laminada a 90% e envelhecida por 8 h a 510 °C, e (f) laminada a 90% e envelhecida por 80 h a 510 °C..... | 122 |
| FIG.4.20 | Imagem de MEV da amostra de aço maraging 350 no estado como recebido com um aumento de 1.000 vezes. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 124 |
| FIG.4.21 | Imagem de MEV da amostra laminada a 60% por 1 h à temperatura de 600 °C. .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 124 |
| FIG.4.22 | Imagens de MEV da amostra laminada a 60%, envelhecida por 1 h à temperatura de 450 °C nos aumentos de: (a) 5.000 vezes, (b) 10.000 vezes e (c) 25.000 vezes. Os contornos de grãos são visíveis. ....                                                                                                                                                                                                            | 125 |
| FIG.4.23 | Imagem de MEV da amostra laminada a 60%, envelhecida por 80 h à temperatura de 600 °C.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 126 |
| FIG.4.24 | Imagens de MEV da amostra laminada a 90% envelhecidas por (a) 1 h à temperatura de 600 °C e (b) 8 h à temperatura de 510 °C. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 126 |
| FIG.4.25 | (a) Micrografia do aço como recebido com aumento de 10.000 vezes e padrão de difração correspondente, e (b) difratograma do aço na mesma condição. ....                                                                                                                                                                                                                                                          | 127 |
| FIG.4.26 | (a) Imagem de difração da amostra como recebida e (b) modelo de um padrão de difração para materiais CCC [-111]M. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996). ....                                                                                                                                                                                                                                         | 128 |
| FIG.4.27 | Imagens de MET do aço maraging 350 laminado a 60% e envelhecido por (a) 1 h à temperatura de 510 °C com aumento de 40.000 vezes; e (b) de 80.000 vezes; (c) 1 h à temperatura de 600 °C; e (d) 8 h à temperatura de 510 °C. b) 8 h à temperatura de 510 °C; e (c) 80 h à temperatura de 600 °C.....                                                                                                              | 130 |
| FIG.4.28 | Imagens de MET do aço maraging 350 laminado a 90% e envelhecido por (a) 1h à temperatura de 600 °C; (b) 8 h à temperatura de 510 °C; e (c) 80 h à temperatura de 600 °C.....                                                                                                                                                                                                                                     | 130 |
| FIG.4.29 | Aço maraging 350 laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 510 °C. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de campo escuro do spot 1 de (c), (c) padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados, e (d) modelo de padrão de difração para o eixo de zona [011]M simulado por computador [adaptado de (Vasudevan et al., 1990)]......                                                   | 131 |

|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIG.4.30 | Aço maraging 350 laminado a 60% e envelhecido por 8 h à temperatura de 510 °C. (a) Imagem de MET, (b) imagem de campo escuro do spot 2 de (c), (c) modelo de padrão de difração [adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 1993)] e (d) padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados. .... | 133 |
| FIG.4.31 | Aço maraging 350 laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. (a) Padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados e (b) imagem de campo escuro do spot 1 de (a). ....                                                                                                     | 134 |
| FIG.4.32 | Aço maraging 350 laminado a 90% e envelhecido por 8 h à temperatura de 510 °C.(a) Padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados e (b) imagem de campo escuro do spot 1 de (a). ....                                                                                                      | 135 |
| FIG.4.33 | Aço maraging 350 laminado a 90% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. (a) Imagem de campo claro, (b) padrão de difração e (c) imagem de campo escuro referente ao spot 1 de (b). ....                                                                                                             | 136 |
| FIG.4.34 | Aço maraging 350 laminado a 90% e envelhecido por 80 h à temperatura de 600 °C. (a) Imagem de MET, (b) padrão de difração e (c), (d) e (e) imagens de campo escuro referentes aos spots 1, 2 e 3 de (b), respectivamente. ....                                                                             | 137 |
| FIG.4.35 | Aço maraging laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 510 °C. Imagem de campo escuro e extrato de parte de área com precipitados. ....                                                                                                                                                        | 138 |
| FIG.4.36 | Aço maraging laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. Imagem de campo escuro e extrato de parte de área com precipitados. ....                                                                                                                                                        | 138 |
| FIG.4.37 | Aço maraging laminado a 90% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. (a) Imagem de campo escuro e (b) extrato da área com precipitados. ....                                                                                                                                                         | 139 |
| FIG.4.38 | Aço maraging laminado e envelhecido a (a) 60%, 8 h a 510 °C e (b) 90%, 80 h a 600 °C. Áreas analisadas em destaque. ....                                                                                                                                                                                   | 139 |

## LISTA DE TABELAS

|          |                                                                                                                                                                                   |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TAB.2.1  | Quadro comparativo de características de fabricação entre aços de alta resistência. Adaptado de (HAMAKER, J.C.; BAYER, A.M., 1968). .....                                         | 28 |
| TAB.2.2  | Efeito do tratamento térmico de dois estágios na tenacidade à fratura e na ductilidade do aço maraging 350. Adaptado de (HE, Y. et al., 2003). .....                              | 30 |
| TAB.2.3  | Composição química da liga recebida pela Villares Metals S.A. Adaptado de (Villares Metals S.A., 2014).....                                                                       | 31 |
| TAB.2.4  | Composição química nominal (%p) dos aços maraging comerciais. Adaptado de (RAO, M.N., 2006). .....                                                                                | 33 |
| TAB.2.5  | Propriedades mecânicas típicas de graus comerciais de aços maraging. Adaptado de (INCO, 1976). .....                                                                              | 35 |
| TAB.2.6  | Fases endurecedoras dos aços maraging. Adaptado de (TEWARI, R. et al., 2000). .....                                                                                               | 45 |
| TAB.2.7  | Fração de austenita revertida formada no material envelhecido a diferentes condições e propriedades mecânicas correspondentes. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. et al., 2005).....  | 52 |
| TAB.2.8  | Componentes de textura de deformação típicas das ligas CCC e respectivos ângulos de Euler. Adaptado de (VIANA, C.S.C.; PAULA, A.S., 2001).....                                    | 69 |
| TAB.2.9  | Principais componentes de textura de deformação e suas intensidades no aço maraging 350 laminado a frio. Adaptado de (ABREU, H.F.G. et al., 2004). .....                          | 71 |
| TAB.2.10 | Principais componentes de textura e suas intensidades no aço maraging 350 laminado a frio e envelhecido a 480 °C. Adaptado de (ABREU, H.F.G. et al., 2004).....                   | 72 |
| TAB.2.11 | Componentes de textura e suas intensidades no aço maraging 350 laminado a frio a 80%, solubilizado a 820 °C e envelhecido a 480 °C. Adaptado de (ABREU, H.F.G. et al., 2004)..... | 73 |
| TAB.2.12 | Função das lentes do MET. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).....                                                                                                   | 75 |
| TAB.2.13 | Valores de $\lambda$ para alguns valores de voltagem usados em MET. Adaptado de (CHARLEUX, M. et al., 1989). .....                                                                | 77 |
| TAB.3.1  | Composição química completa da liga recebida pela empresa. Adaptado de (Villares Metals S.A., 2014).....                                                                          | 87 |

|         |                                                                                                                                                           |     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TAB.3.2 | Parâmetros utilizados na obtenção dos difratogramas. ....                                                                                                 | 97  |
| TAB.3.3 | Parâmetros utilizados na obtenção da textura cristalográfica. ....                                                                                        | 98  |
| TAB.4.1 | Valores de área e de temperaturas de início e de fim dos processos exotérmicos para tratamentos termomecânicos diversos.....                              | 106 |
| TAB.4.2 | Valores de área e de temperaturas de início e de fim dos processos endotérmicos para tratamentos termomecânicos diversos.....                             | 106 |
| TAB.4.3 | Interpretação dos resultados da curva de DSC de um aço maraging 18Ni250 com cobalto, aquecido a taxa de 50 K/min. Adaptado de (GUO, Z.et al., 2004). .... | 107 |
| TAB.4.4 | Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço maraging 350 para as amostras: como recebida, solubilizada e temperada. ....                | 109 |
| TAB.4.5 | Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço maraging 350 para as amostras laminadas. ....                                               | 110 |
| TAB.4.6 | Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço maraging 350 para as amostras envelhecidas e temperadas em água. ....                       | 110 |
| TAB.4.7 | Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço maraging 350 para as amostras envelhecidas e temperadas ao ar. ....                         | 111 |
| TAB.4.8 | Variantes possíveis de $\eta$ -Ni <sub>3</sub> Ti relativa a martensita. Adaptado de (VASUDEVAN, V.K.et al., 1990) .....                                  | 132 |
| TAB.4.9 | Comprimentos, larguras e diâmetros dos precipitados segundo a condição de envelhecimento empregada. ....                                                  | 138 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                 |   |                                                                                             |
|-----------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A_f$           | - | Temperatura de fim de formação da austenita no aquecimento                                  |
| $A_s$           | - | Temperatura de início de formação da austenita no aquecimento                               |
| K-S             | - | Relação de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs                                               |
| Ksi             | - | <i>kilo pounds per square inch</i> (quilo libras por polegada quadrada)                     |
| $M_f$           | - | Temperatura de fim de formação da martensita no resfriamento                                |
| $M_s$           | - | Temperatura de início de formação da martensita no resfriamento                             |
| MPa             | - | Mega Pascal ( $10^6$ Pascal)                                                                |
| N-W             | - | Relação de orientação do tipo Nishyama-Wassermann                                           |
| R               | - | Anisotropia plástica                                                                        |
| $T_I$           | - | Temperatura de início de evento observado na curva de DSC                                   |
| $T_P$           | - | Temperatura de pico de evento observado na curva de DSC                                     |
| $T_F$           | - | Temperatura de fim de evento observado na curva de DSC                                      |
| $\alpha$        | - | Forma alotrópica do Ferro (Ferrita com estrutura cristalina CCC)                            |
| $\delta$        | - | Forma alotrópica do Ferro (Ferrita delta com estrutura CCC)                                 |
| $\gamma$        | - | Forma alotrópica do Ferro (Austenita com estrutura CFC)                                     |
| $\sigma_{Y(1)}$ | - | Tensão principal maior correspondente ao limite de escoamento, atuando na direção 1         |
| $\sigma_{Y(2)}$ | - | Tensão principal intermediária correspondente ao limite de escoamento, atuando na direção 2 |
| $\sigma_{Y(3)}$ | - | Tensão principal menor correspondente ao limite de escoamento, atuando na direção 3         |
| %p              | - | Porcentagem em peso                                                                         |
| °C              | - | Graus centígrados                                                                           |

## LISTA DE SIGLAS

|                 |   |                                                                                    |
|-----------------|---|------------------------------------------------------------------------------------|
| BF              | - | <i>Bright Field</i> (Imagem de campo claro)                                        |
| CBPF            | - | Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas                                             |
| CCC             | - | Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado                                      |
| CCD             | - | Charge-Coupled Device                                                              |
| CFC             | - | Estrutura cristalina cúbica de face centrada                                       |
| CR              | - | Como recebida (condição da amostra)                                                |
| DF              | - | <i>Dark Field</i> (Imagem de campo escuro)                                         |
| DRX             | - | Difração de Raios X                                                                |
| DSC             | - | Calorimetria Diferencial de Varredura ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ) |
| EDX             | - | Energia Dispersiva de Raios X                                                      |
| ESR             | - | <i>Electroslag remelting furnace</i> (Refusão em forno de escória eletrocondutora) |
| FDOC            | - | Função Distribuição de Orientações Cristalinas                                     |
| HR <sub>C</sub> | - | Dureza Rockwell C                                                                  |
| IME             | - | Instituto Militar de Engenharia                                                    |
| MEV             | - | Microscopia/microscópio eletrônica(o) de varredura                                 |
| MET             | - | Microscopia/microscópio eletrônica(o) de transmissão                               |
| MO              | - | Microscopia/microscópio óptica(o)                                                  |
| PH              | - | <i>Precipitation-hardening</i> (Endurecimento por precipitação)                    |
| SAD             | - | Área de difração selecionada                                                       |
| TCC             | - | Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado                                  |
| TTT             | - | Transformação de fase dependente do tempo e da temperatura                         |
| VAR             | - | <i>Vacuum arc remelting</i> (Refusão em forno a arco elétrico em vácuo)            |
| VIM             | - | <i>Vacuum induction melting</i> (Fusão em forno de indução a vácuo)                |

## 1 INTRODUÇÃO

Continuamente a sociedade buscou evoluir. A demanda por novos produtos e/ou o aprimoramento de antigos é uma constante na atualidade. Com isso busca-se sempre alcançar o melhor custo/benefício para quaisquer materiais empregados em diversas áreas do conhecimento. Não é diferente com a ciência e a engenharia de materiais, e nesse caso mais especificamente com o aço que é o material metálico mais usado no mundo. Hoje existe uma variada gama de aços, entre eles os aços *maraging*.

Os aços *maraging* são materiais que tiveram seu desenvolvimento iniciado no final da década de 1950. Destinam-se à utilização em áreas em que se necessita de altíssimas resistência mecânica e tenacidade à fratura, e também de elevada relação resistência/peso do material (HAMAKER, J.C.; BAYER, A.M., 1968; SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; ROCHA, C.J., 1995; LOPES, J.C., 2007).

Os aços *maraging* diferem de outros aços, dentre eles os aços-carbono de alta resistência, por apresentarem resistência mecânica e tenacidade à fratura mais altas do que as daqueles aços e concomitantemente possuem baixa porcentagem de carbono e elementos de liga apropriados para seu desempenho tais como níquel, cobalto, molibdênio e titânio, além de outros metais em percentuais menores. Os elementos químicos citados, mais o ferro, conferem ao material um endurecimento sem perda de ductilidade, o que é feito por meio do tratamento térmico de envelhecimento do aço (ROCHA, C.J., 1995).

O desenvolvimento inicial desses aços é creditado a Clarence George Bieber (1960) que trabalhava com ligas magnéticas de Fe-Ni na *Inco's Huntington Alloys* em *Huntington, West Virginia*, EUA; e assim deu origem a uma série de estudos com as ligas Fe-Ni. Antes de Bieber já haviam sido feitos testes em ligas de aços inoxidáveis que continham níquel, em que se adicionavam pequenas quantidades de alumínio e de titânio. Entretanto foi somente com a adição de cobalto e molibdênio na liga Fe-Ni, que esta experimentou um endurecimento expressivo durante o envelhecimento, feito devido a Decker e coautores (1962) como pode ser observado na FIG 1.1.

Em seu estudo, Decker e coautores (1962) descobriram que a estrutura martensítica da liga Fe-Ni adquiria um apreciável endurecimento quando aqueles elementos químicos, cobalto e molibdênio, eram adicionados simultaneamente, e que o mesmo não ocorria quando

os dois elementos eram adicionados de forma separada, o que pode ser observado na parte inferior da FIG 1.1.

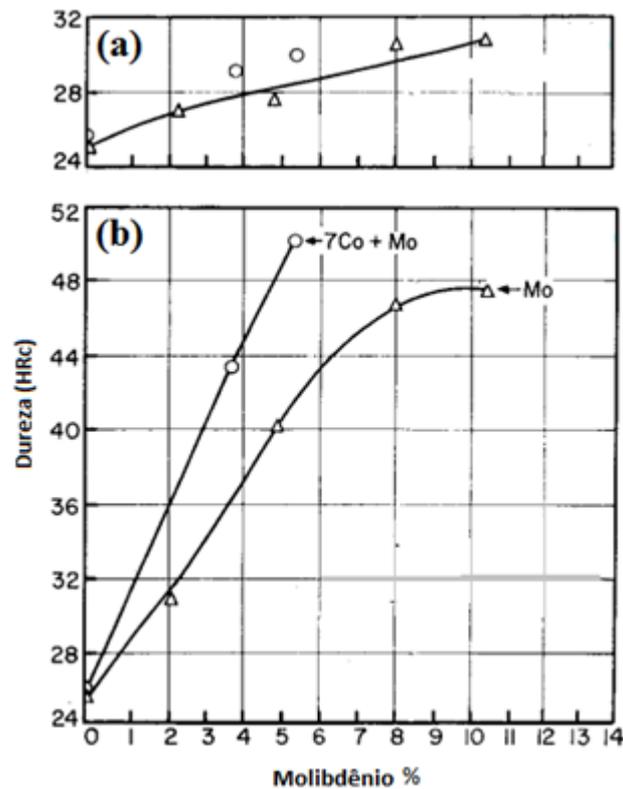


FIG 1.1: Gráfico das curvas de endurecimento pelo molibdênio e pelo cobalto nas ligas Fe-(18,5 a 20,1%Ni) –(a) ligas sem cobalto, recozidas por 1 h a 700°C e resfriadas ao ar; (b) ligas com (7%) e sem cobalto, envelhecidas de 3 a 10 h entre 420 e 480 °C. Adaptado de (DECKER, R.F. *et al.*, 1962).

Com o avanço das pesquisas os aços *maraging* ganharam a configuração atual de liga quaternária. Tiveram suas propriedades de resistência mecânica e tenacidade à fratura aprimoradas e são utilizados, amplamente, em áreas além daquelas para as quais foram inicialmente estudados.

Com relação à fase, o aço *maraging* é martensítico, sendo esta fase dúctil e tenaz; e a estrutura cristalina formada, cúbica de corpo centrado (CCC), que é formada por cisalhamento no sistema Fe-Ni, diferentemente da martensita de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) formada no sistema Fe-C.

Como o aço *maraging* sofre endurecimento por envelhecimento da estrutura martensítica, resolveu-se intitular esses novos aços com as letras iniciais do nome “MARTENSITE” e da palavra em inglês para envelhecimento “AGING”, resultando em “MARAGING”.

As vantagens em se utilizar os aços *maraging* e que diferenciam esses aços dos aços convencionais de alta resistência podem ser citadas a seguir: apresentam boa soldabilidade,

quer quando recozidos, quer quando envelhecidos, podendo ser executada sem necessidade de tratamentos prévios à soldagem; são aços que tem boa conformabilidade; as temperaturas de trabalho podem chegar aos 400 °C sem preocupação com alteração das propriedades mecânicas adquiridas; e como praticamente não apresentam carbono, não há a necessidade de se preocupar com a descarbonetação durante o processamento (TOMITA, Y., 1990; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005; KANG, Y. *et al.*, 2013); além de não apresentarem distorções durante o endurecimento por envelhecimento. Em vista disso as indústrias aeronáutica, aeroespacial, militar e nuclear despertaram grande interesse pelos aços *maraging*.

As ligas que se encontram para comercialização podem atingir limites de escoamento entre 1030 e 2420 MPa (150 e 350 ksi), enquanto que experimentalmente os aços *maraging* têm alcançado limites de escoamento até 3450 MPa (400 a 500 ksi). Esses limites de escoamento são atingidos porque os teores de níquel, cobalto, molibdênio e titânio normalmente são altos, enquanto que o teor de carbono é baixíssimo. Na realidade o carbono é considerado como uma impureza nesses aços, devendo ser mantido o mais baixo possível (PADIAL, A.G.F., 2002).

O presente estudo tem o propósito de analisar os precipitados formados no aço *maraging* com teor de níquel de aproximadamente 18% e limite de escoamento de cerca de 2380 MPa (350 ksi) – comumente cognominado aço *maraging* 350. Esse trabalho é parte de um projeto que procurou desenvolver textura no aço descrito a fim de se obter um aumento na resistência biaxial da liga em relação ao material isotrópico. A textura cristalográfica, além de ser utilizada como forma de se aumentar a resistência biaxial de alguns materiais entre eles as ligas de aço, pode influenciar na forma e na distribuição dos precipitados intermetálicos. Essa diversificação da ocorrência da precipitação será analisada por meio dos processamentos termomecânicos de encruamento (introdução de deformação na liga) conjugado com envelhecimento. A FIG 1.2 traz a concepção de lugar geométrico de escoamento e mostra que materiais texturados (elipses encurtada ou alongada) possuem o coeficiente de anisotropia (R) diferente da unidade. Neste estudo interessa que esse coeficiente seja maior do que um (a elipse se torna mais alongada – indicada pela seta), o que resulta num material com maior resistência biaxial.

Esse aumento na resistência biaxial pode ser útil na aplicação deste aço na indústria bélica para a fabricação de mísseis desenvolvidos em território nacional. Esses artefatos têm uma carcaça (*case*) que envolve o próprio foguete (SHA, W.; GUO, Z., 2009). Esse material funciona como um vaso de pressão.



tempos e temperaturas de envelhecimento para diferentes percentuais de deformação a frio do material solubilizado.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para se alcançar os objetivos expostos há a necessidade de se realizar tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento no material em estudo, bem como, realizar o tratamento mecânico de deformação plástica por meio do processo de laminação a frio. A cada procedimento há que se caracterizar o material como recebido e após os tratamentos termomecânicos através do ensaio de dureza. Há também a necessidade de se realizar as análises de DRX a fim de auxiliar a confirmação das fases caracterizadas na liga após os tratamentos propostos, bem como as análises de textura no material depois de deformado. Além das microscopias; óptica, de varredura e de transmissão que servirão, as duas primeiras para se ratificar o que já existe na literatura, e a última para se alcançar os objetivos principais. Além disso, buscar-se-á analisar a correlação entre os tratamentos termomecânicos realizados e a microestrutura apresentada pelo material.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No intuito de se começar a tratar dos aspectos pertinentes ao aço *maraging* 350 foi feita uma abordagem dos aços *maraging* em geral e de alguns assuntos pertinentes a eles até se chegar aos aços *maraging* com teor de níquel de 18% e limite de escoamento de 350 ksi.

### 2.1 AÇOS *MARAGING*

#### 2.1.1 INTRODUÇÃO

Os aços *maraging* são uma classe específica de aços de ultra alta resistência livres de carbono, ou com quantidade de carbono muito pequena (0,003% na liga em estudo) e que contêm elementos metálicos específicos em sua composição. As altíssimas resistência mecânica e tenacidade à fratura dos aços *maraging* são devidas à precipitação de compostos intermetálicos em uma matriz martensítica e não à influência do carbono, como nos aços de alta resistência convencionais (IANNELLI, A.A., 1972; DECKER, R.F.; FLOREEN, S., 1978; PADIAL, A.G.F., 1994; ROCHA, C.J., 1995; TOTTEN, G.E., 2006). Na TAB 2.1 é mostrado um quadro comparativo das características de fabricação de um aço *maraging* e de um o aço carbono de alta resistência (HAMAKER, J.C.; BAYER, A.M., 1968).

Esses aços, os *maraging*, são normalmente sujeitos a um tratamento térmico de duas fases com o objetivo de se alcançar um elevado nível de resistência: uma solubilização em torno de 900 °C seguida de um processo de envelhecimento em torno de 480 °C (INCO, 1976; KLOBČAR, D. *et al.*, 2008). A microestrutura martensítica do aço *maraging* é caracterizada por uma matriz supersaturada de elementos de liga contendo alta densidade de defeitos cristalinos, principalmente discordâncias. Esta microestrutura é formada durante a têmpera a partir do campo austenítico (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

Antes de serem comentadas as propriedades específicas do aço *maraging* será feito um pequeno histórico do desenvolvimento desse aço.

TAB 2.1: Quadro comparativo de características de fabricação entre aços de alta resistência. Adaptado de (HAMAKER, J.C.; BAYER, A.M., 1968).

| Propriedade        | Tipo de aço                                                                               |                                                                                                                                      |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                    | Aço <i>Maraging</i>                                                                       | Aço Carbono                                                                                                                          |
| Conformabilidade   | Um pouco resistente, mas com baixo encruamento.                                           | Requer recozimentos intermediários.                                                                                                  |
| Usinabilidade      | Similar aos aços ligados na faixa de 30 a 35 HR <sub>C</sub> .                            | Possui dureza menor, mas com um acabamento pior.                                                                                     |
| Soldabilidade      | Possível de se soldar na condição envelhecida. Pré e pós-aquecimentos são desnecessários. | Pré e pós-aquecimento são essenciais. Recozimentos e tratamentos térmicos são necessários após a soldagem.                           |
| Tratamento Térmico | Envelhecido a 480 °C por 3 a 6 h, sem necessidade de controle de atmosfera.               | Austenitização entre 820 e 1000 °C; revenimento entre 200 e 540 °C com um a três ciclos; o potencial de carbono deve ser controlado. |
| Acabamento         | Distorção extremamente baixa; superfícies livres de alterações químicas.                  | Sobre-metal necessário devido às distorções. A superfície deve ser limpa devido a descarbonetação ou carbonetação.                   |

Durante a década de 1950, época da guerra fria, os EUA queriam desenvolver um avião de bombardeio supersônico que viesse a atingir velocidades altíssimas. Velocidades dessa magnitude nas aeronaves até então conhecidas provocariam o aumento da temperatura da superfície devido ao atrito com o ar; e a fuselagem da aeronave poderia atingir temperaturas na faixa de 250 a 300 °C (LOPES, J.C., 2007), danificando-a. Assim ligas convencionais não poderiam ser empregadas. Desta forma, houve por bem desenvolver um aço inoxidável que pudesse ser empregado para reduzir o peso da aeronave e ainda manter uma elevada relação da resistência a altas temperaturas em função do peso.

A configuração mais próxima que se conseguiu para a condição citada foi obtida adicionando-se pequenas quantidades de alumínio e titânio em aços inoxidáveis contendo níquel. O teor de níquel das primeiras ligas era de 25% e 20%, porém logo foram descartados, pois estes teores não se mostravam satisfatórios, causavam fragilidade à liga, uma vez que o

níquel formava precipitados indesejáveis com carbono e nitrogênio. O teor de níquel mais apropriado após pesquisas situa-se na faixa de 10 a 19%Ni.

Continuando os estudos desses aços e os experimentos com os mesmos, optou-se pela utilização do cobalto, que data do início dos anos de 1960 por meio do desenvolvimento feito por Bieber na *The Internacional Nickel Company* (1960), em que foi empregado cobalto e molibdênio ao mesmo tempo numa liga de ferro e níquel propiciando um aumento bastante significativo na resistência do material. Assim, a partir de várias pesquisas, as ligas de aço *maraging* tiveram um grande desenvolvimento com relação à resistência mecânica e à tenacidade à fratura. No entanto, outros percentuais de níquel na liga Fe-Ni-Co-Mo-Ti continuam sendo estudados.

Diferenciando-se dos aços *maraging*, os aços baixo-carbono convencionais apresentam teor de carbono variável, em torno de 0,4 e 0,5%, o que confere ao material a resistência mecânica necessária. Com esses percentuais de carbono ocorrem variações volumétricas na formação da martensita com carbono que é responsável pela presença de distorções no produto. Como a quantidade de carbono nos aços *maraging* é muito inferior aos percentuais citados, praticamente não há dilatação do material e a contração é inferior a 0,01% (FLOREEN, S., 1968; DECKER, R.F.; FLOREEN, S., 1988; SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

A composição dos aços *maraging* situa-se na faixa de 10 a 19%Ni; 0 a 18%Co; 3 a 14%Mo; 0,2 a 1,6%Ti; Rest%Fe; e outros elementos em quantidade muito reduzida. A microestrutura formada pela composição e processamento termomecânico é que determina as propriedades ótimas de resistência mecânica e tenacidade à fratura em função do peso do aço. Alguns dos compostos intermetálicos que são formados são o Ni<sub>3</sub>Mo, o Ni<sub>3</sub>Ti, o Fe<sub>2</sub>Mo dentre outros. Com o avanço dos estudos foram elaborados diversos tipos de aços *maraging*, cuja nomenclatura informa o teor nominal de níquel e o valor mínimo do limite de escoamento no ensaio de tração em ksi (quilo libras por polegada quadrada, mais usada nos EUA) ou em MPa (Sistema Internacional) que esses aços apresentam. Alguns dos mais conhecidos e utilizados são os da série 18%Ni, são eles: 18Ni(200) ou 18Ni1400, 18Ni(250) ou 18Ni1900, 18Ni(300) ou 18Ni2000, e 18Ni(350) ou 18Ni2400 – entre parênteses o limite de escoamento no ensaio de tração em ksi.

No grupo descrito os mais resistentes e tenazes são os que apresentam a resistência mecânica de 350 ksi (aços *maraging* 350). Algumas das propriedades descritas em tópicos anteriores estão expressas quantitativamente na TAB 2.2.

TAB 2.2: Efeito do tratamento térmico de dois estágios na tenacidade à fratura e na ductilidade do aço *maraging* 350. Adaptado de (HE, Y. *et al.*, 2003).

| <b>Tratamento Térmico</b>                                              | <b>Limite de resistência à tração (MPa)</b> | <b>Limite de escoamento 0,2% (MPa)</b> | <b>Along. total (4D)</b> | <b>% em redução de área</b> | <b>Tenacidade à fratura <math>K_{IC}</math> (MPa m<sup>1/2</sup>)</b> |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Solubilização a 820 °C + envelhecimento                                | 2345 a 2365                                 | 2307 a 2350                            | 5,0 a 6,5                | 25 a 31                     | 34 a 38                                                               |
| 1ª solubilização a 950 °C + 2ª solubilização a 820 °C + envelhecimento | 2360 a 2410                                 | 2307 a 2355                            | 8,0 a 8,5                | 32 a 38                     | 41 a 42                                                               |

A produção dos aços *maraging* utiliza, normalmente, duas técnicas de fundição. Primeiro os constituintes são fundidos em forno de indução a vácuo (*vacuum induction melting – VIM*). Logo após o primeiro estágio, os lingotes produzidos são refundidos em forno a arco sob vácuo (*vacuum arc remelting – VAR*) (AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S.W., 1994; VILLARES METALS S.A., 2014). Ao final desses dois estágios os teores de nitrogênio e de carbono são reduzidos de forma significativa.

Além dos processos de fusão *VIM* e *VAR*, há também a refusão em forno de escória eletrocondutora (*electroslag remelting furnace – ESR*), à qual os aços *maraging* podem ser submetidos. Essa refusão reduz o teor de enxofre (AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S.W., 1994; ROCHA, C.J., 1995).

Esses processos de fusão e refusão são utilizados para minimizar ao máximo a microsegregação que aços dessa natureza podem apresentar quando processados. A microsegregação é uma característica de aços altamente ligados, caso dos aços *maraging*, em que alguns elementos sofrem heterogeneidades durante o processo de solidificação da liga comprometendo as propriedades mecânicas (OHNAKA, I., 1991).

### 2.1.2 ELEMENTOS DE LIGA

As características de resistência e tenacidade adquiridas pelos aços *maraging* são resultado de inserções de elementos químicos, metálicos ou não, a uma liga a base de ferro. Esses elementos de liga desempenham papel importante nas propriedades específicas dos aços

*maraging* (LOPES, J.C., 2007). Quando adicionados ao ferro os compostos químicos vão formar uma fusão homogênea dando origem ao aço. A composição da liga que foi recebida pela Villares Metals S.A. por meio de certificado de qualidade (TAB 2.3) está dentro dos percentuais do aço *maraging* 350.

TAB 2.3: Composição química da liga recebida pela Villares Metals S.A. Adaptado de (Villares Metals S.A., 2014).

| <b>Elemento</b>                | <b>Ni</b> | <b>Co</b> | <b>Mo</b> | <b>Ti</b> | <b>Al</b> | <b>C</b> | <b>Mn</b> | <b>Fe</b> |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| <b>Percentual em peso (%p)</b> | 18,15     | 11,98     | 5,02      | 1,297     | 0,091     | 0,003    | 0,02      | Rest.     |

As principais funções dos elementos de liga são: aumentar a dureza e a resistência da liga, aumentar a resistência à corrosão, manter a estabilidade da liga a baixas e altas temperaturas, controlar o tamanho de grão, melhorar a conformabilidade e diminuir o peso do material. Além disso facilitam a têmpera quando adicionados a uma liga de base ferrítica e tendem a deslocar as curvas TTT (curvas de transformação de fase dependentes do tempo e da temperatura) para a direita (ARABI, H. *et al.*, 2006). Há ainda alguns elementos de liga que atuam como estabilizadores da austenita, que pode surgir com tratamentos térmicos a tempos prolongados.

Os aços contendo entre 18 e 25%Ni, principal elemento de liga, formam uma martensita macia, e com número expressivo de discordâncias quando do resfriamento do estado austenítico até a temperatura ambiente, mesmo no caso de peças com seções espessas (ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M., 1993). O alto teor de níquel diminui a temperatura de início da fase martensítica no resfriamento ( $M_s$ ) para cerca de 150 °C (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005). Nesta proporção o níquel aumenta consideravelmente a resistência à corrosão no material (SHA, W. *et al.*, 2013) e visa impedir a retenção de austenita após o resfriamento.

A função primordial do molibdênio é o aumento da resistência do material pela formação de precipitados durante o envelhecimento. Outro efeito importante do molibdênio consiste em reduzir o coeficiente de difusão de outros elementos de liga, evitando a formação de precipitados nos contornos de grãos, o que poderia prejudicar a tenacidade do material. Esse elemento químico também atua como refinador de grãos, melhorando a resistência à corrosão e formando partículas resistentes à abrasão. Além de diminuir de forma significativa a temperatura  $M_s$  (ARABI, H. *et al.*, 2006; RAO, M.N.; SIVASUBRAMANIAN, K., 2011).

O principal papel do cobalto é aumentar a temperatura  $M_s$ , de modo a compensar o efeito do molibdênio ou do titânio, que reduzem a temperatura  $M_s$ . Esse elemento também é muito útil, pois reduz a solubilidade do molibdênio na matriz, o que aumenta a fração em volume do precipitado rico em molibdênio, e também melhora a dureza a quente da liga (RAO, M.N.; SIVASUBRAMANIAN, K., 2011).

Com relação ao titânio, seu principal papel é produzir estruturas finas de martensita após o processo de laminação. Este elemento também auxilia no aumento da dureza do aço (ARABI, H. *et al.*, 2006). A adição de titânio também impede a formação da austenita em aços que contenham cromo e reduz a temperatura  $M_s$ . Além disso, o titânio permite remover resíduos de carbono e de nitrogênio que estejam em solução sólida na matriz martensítica, evitando efeitos indesejáveis na tenacidade do material. Além dos principais elementos citados anteriormente há outros que estão em percentual menor na liga, mas que ainda assim contribuem para as características do aço.

O cromo aumenta a resistência à corrosão e ao calor, aumenta a resistência ao desgaste (devido à formação de carbeto de cromo), mas tem efeito negativo sobre a temperatura  $M_s$ . No entanto, essa última característica não é tão forte quanto a do molibdênio e a do níquel (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; VICENTE, A.A. *et al.*, 2000). Um aumento de teor de cromo na liga também aumenta a fração do volume de austenita retida (MAHMOUDI, A. *et al.*, 2011).

O silício tem efeito similar ao níquel, melhorando as propriedades de resistência mecânica com pouca perda de ductilidade, melhorando a resistência à oxidação e atua também como agente desoxidante. O manganês atua como agente dessulfurante e desoxidante e auxilia na diminuição da temperatura  $M_s$ . A presença desses dois elementos deve ser restrita a valores residuais, já que podem afetar negativamente a tenacidade do material.

O alumínio facilita a nitretação, também atua como agente desoxidante e controla o tamanho de grão pela formação de óxidos ou nitretos, além de aumentar ligeiramente a temperatura  $M_s$  para adições de até 0,20%. Pode prejudicar a ductilidade quando presente com teores da ordem de 0,5% (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

Ao contrário da maioria dos aços, o carbono é considerado uma impureza e deve ser mantido nos mais baixos teores possíveis, já que é responsável pela formação de carbonetos (ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M., 1993) ou  $Ti(C,N)$  (VOORT, G.F.V., 1993). Estes carbonetos e carbonitretos podem ser formados por difusão do carbono e do nitrogênio até os contornos de grão da austenita, após a conformação a quente ( $> 1.095$  °C) e resfriamento

lento ou manutenção por tempo excessivo na faixa de 980 a 815 °C, resultando em fratura intergranular de baixa energia de impacto. Este fenômeno é chamado de *fragilização térmica*, sendo uma das justificativas para que os aços *maraging* sejam produzidos em fornos a vácuo pelos processos *VIM* e *VAR*.

No fim da década de 1960, já estavam disponíveis para venda os primeiros aços *maraging* com 18% de níquel, representados pelos graus 200, 250 e 300. Tais materiais apresentavam limites de escoamento da ordem de 1380, 1725 e 2000 MPa (200, 250 e 290 ksi, respectivamente) aliando elevada resistência mecânica e alta tenacidade. A composição química nominal destas ligas é apresentada na TAB 2.4, com unidade de tensão em MPa, incluindo também o grau 350 ou 18Ni2400. O aumento do preço do cobalto no final dos anos 1970 (SHA, W.; GUO, Z., 2009) estimulou o desenvolvimento de aços *maraging* sem este elemento de liga, gerando um novo grupo, também mostrado na TAB 2.4.

TAB 2.4: Composição química nominal (%p) dos aços *maraging* comerciais. Adaptado de (RAO, M.N., 2006).

| Elementos         | 18Ni1400 | 18Ni1700 | 18Ni2000 | 18Ni2400 | 18Ni1400 | 18Ni1700 | 18Ni2000 |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                   | Com Co   | Com Co   | Com Co   | Com Co   | Sem Co   | Sem Co   | Sem Co   |
| <b>Níquel</b>     | 18,5     | 18,5     | 18,5     | 18,0     | 18,5     | 18,5     | 18,5     |
| <b>Cobalto</b>    | 8,5      | 7,5      | 9,0      | 12,0     | -        | -        | -        |
| <b>Molibdênio</b> | 3,25     | 4,8      | 4,8      | 5,0      | 3,0      | 3,0      | 4,0      |
| <b>Titânio</b>    | 0,2      | 0,4      | 0,6      | 1,35     | 0,7      | 1,4      | 1,85     |
| <b>Alumínio</b>   | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      | 0,1      |
| <b>Silício</b>    | 0,1 máx  |
| <b>Manganês</b>   | 0,1 máx  |
| <b>Carbono</b>    | 0,03 máx |
| <b>Enxofre</b>    | 0,01 máx |
| <b>Fósforo</b>    | 0,01 máx |
| <b>Zircônio</b>   | 0,01     | 0,01     | 0,01     | -        | -        | -        | -        |
| <b>Boro</b>       | 0,003    | 0,003    | 0,003    | -        | -        | -        | -        |
| <b>Ferro</b>      | balanço  |

Formulações alternativas de aços *maraging* têm sido desenvolvidas nos últimos anos, inclusive com características de resistência à corrosão similares às dos aços inoxidáveis tradicionais (MENG, F. *et al.*, 2013). O aço 17-4 PH (em que 17,4 e PH referem-se aos percentuais médios de cromo e de níquel e *precipitation-hardening*, respectivamente) é um exemplo desses materiais, com microestrutura martensítica na temperatura ambiente, e apresentando a seguinte composição química: 0,07% C (máx.); 1,0% Si (máx.); 1,0% Mn

(máx.); 0,04% P (máx.); 0,03% S (máx.); 15-17,5% Cr; 3-5% Ni; 3-5% Cu e 0,15-0,45% (Nb+Ta). A presença do cromo permite a passivação da superfície, com a formação de um filme de óxido protetor aderente à superfície do material, responsável pela sua resistência à corrosão. O níquel equivalente ((Ni) + (Co) + 0,5(Mn) + 0,3(Cu) + 25(N) + 30(C) (BADESHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K., 2006) varia de 3,9 a 7,0%, proporcionando completa austenitização na temperatura de solubilização, e transformação martensítica durante o resfriamento. A consequente supersaturação de elementos de liga possibilita a posterior formação de precipitados no tratamento de envelhecimento. Assim, o aço 17-4 PH apresenta limite de escoamento mínimo de 1170 MPa, enquanto que o aço inoxidável martensítico 431 (15 a 17% de cromo) atinge 930 MPa após o revenido (WASHKO, S.D.; AGGEN, G., 1993). Vale destacar que o aço 17-4 PH possui uma composição química bem diferente dos tradicionais *maraging*, sem cobalto, molibdênio e titânio, formando precipitados diferentes daqueles presentes nos aços mostrados na TAB 2.4.

### 2.1.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os tratamentos termomecânicos aos quais os aços *maraging* são submetidos é que vão determinar as propriedades mecânicas dos mesmos. Valores típicos de propriedades mecânicas dessas ligas são apresentados na TAB 2.5 para os graus usuais de aços *maraging* com Co e 18% de Ni.

Fica evidenciada a alta ductilidade dos materiais após o tratamento de envelhecimento, quando são observadas a deformação total e a redução de área no ensaio de tração, o que revela sua capacidade de sofrer deformações plásticas em processos de conformação e de acabamento das peças produzidas com esses aços nessa condição.

Pode-se verificar o expressivo aumento dos valores de limite de escoamento e de limite de resistência, quando se compara os materiais que foram submetidos aos tratamentos de envelhecimento com aqueles apenas solubilizados, especialmente no caso do aço 18Ni2400 (ou 350 ksi), quando tais valores mais que dobram. O mesmo pode ser constatado para o acréscimo de dureza neste grau de aço, quando passa de 35 HR<sub>C</sub> para mais de 56 HR<sub>C</sub> após o envelhecimento. O envelhecimento também pode ser feito diretamente no material deformado a frio, permitindo atingir níveis ainda mais altos de resistência mecânica e anisotropia de

propriedades mecânicas, mas com redução da tenacidade (ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M., 1993).

TAB 2.5: Propriedades mecânicas típicas de graus comerciais de aços *maraging*. Adaptado de (INCO, 1976).

| Propriedade                             | Tratamento* | Graus de Aços <i>Maraging</i> - Mpa (ksi) |                       |                       |                       |
|-----------------------------------------|-------------|-------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                         |             | 18Ni1400<br>18Ni(200)                     | 18Ni1700<br>18Ni(250) | 18Ni1900<br>18Ni(300) | 18Ni2400<br>18Ni(350) |
| Limite de Escoamento<br>(MPa)           | A           | 800                                       | 800                   | 790                   | 830                   |
|                                         | B           | 1310-1550                                 | 1650-1830             | 1790-2070             | 2390                  |
| Limite de Resistência<br>(MPa)          | A           | 1000                                      | 1010                  | 1010                  | 1150                  |
|                                         | B           | 1340-1590                                 | 1690-1860             | 1830-2100             | 2460                  |
| Deformação Total (%)                    | A           | 17                                        | 19                    | 17                    | 18                    |
|                                         | B           | 6-12                                      | 6-10                  | 5-10                  | 8                     |
| Redução de Área (%)                     | A           | 79                                        | 72                    | 76                    | 70                    |
|                                         | B           | 35-67                                     | 35-60                 | 30-50                 | 36                    |
| Dureza Rockwell C<br>(HR <sub>C</sub> ) | A           | 27                                        | 29                    | 32                    | 35                    |
|                                         | B           | 44-48                                     | 48-50                 | 51-55                 | 56-59                 |

\*Tratamento A: solubilização com encharque a 820 °C por 1 h; e  
Tratamento B: envelhecimento a 480 °C por 3 h nos graus 1400, 1700 e 1900; e por 12 h no grau 2400.

Os comentários feitos permitem deduzir que os aços *maraging* são convenientes para a produção de componentes de alta resistência, já que permitem adequada trabalhabilidade como solubilizados e alcançam, no envelhecimento, elevados níveis de resistência (FIG 2.1) com tratamentos simples a temperaturas relativamente baixas.

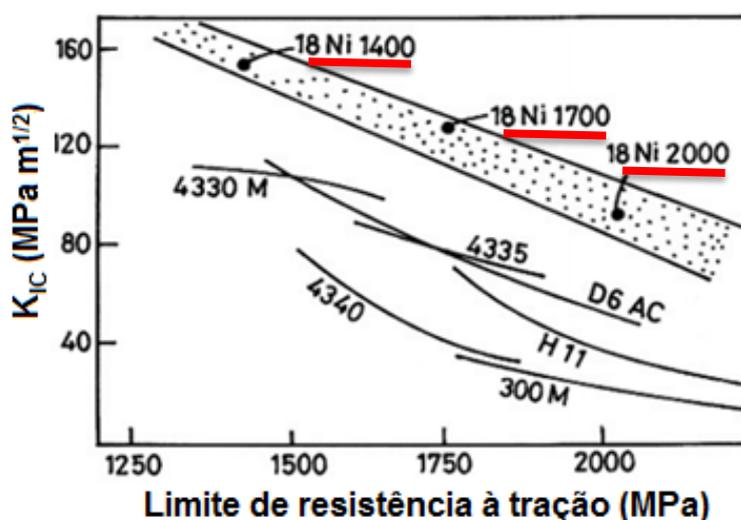


FIG 2.1: Curvas de limite de resistência à tração versus tenacidade à fratura de aços *maraging* e de outros aços de alta resistência. Adaptado de (RAO, M.N., 2006).

A combinação entre resistência e tenacidade decorre de algumas características específicas dos aços *maraging*, que serão abordadas com maior detalhe adiante, em especial o tipo de martensita presente nesses aços e os finos precipitados de compostos intermetálicos gerados. Também merecem destaque os processos de produção *VIM* e *VAR*, que proporcionam excelente limpeza interna nos *maraging*, ou seja, pouca quantidade e pequeno tamanho de inclusões não-metálicas (AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S.W., 1994), tais como sulfetos e óxidos, o que resulta em superior tenacidade dos materiais. Além dos baixos teores de impurezas (enxofre, fósforo e oxigênio, por exemplo), outra consequência positiva dos processos a vácuo é que os atuais aços *maraging* podem ser considerados livres de intersticiais, com baixos teores de carbono ( $\approx 30$  ppm) e de nitrogênio ( $\approx 10$  ppm), que contribuem para minimizar a tendência à fragilização térmica (RAO, M.N., 2006), decorrente da precipitação de carbonetos e carbonitretos de titânio nos contornos de grãos de austenita prévia.

#### 2.1.4 TRANSFORMAÇÕES DE FASES E TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS

Conhecer o diagrama de equilíbrio de um sistema sempre auxilia na compreensão dos processos que ocorrem no material em estudo. Como o principal elemento de liga do aço em questão é o níquel, é importante conhecer o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni (FIG 2.2) a fim se entender as transformações de fase que ocorrem no aço *maraging*.

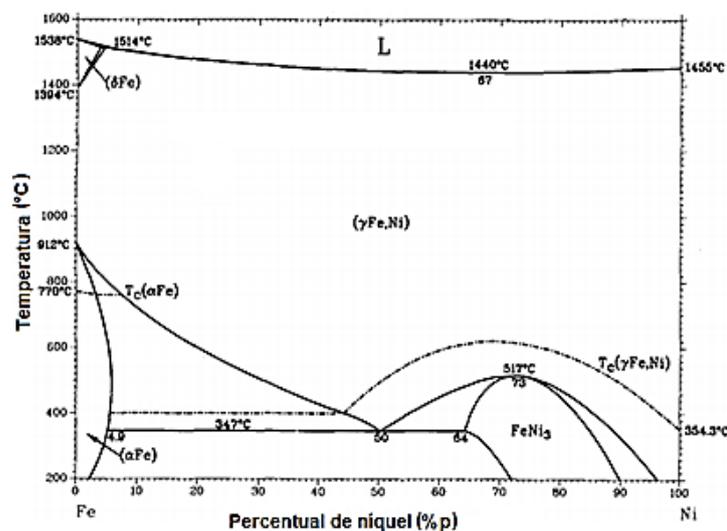


FIG 2.2: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Ni. Adaptado de (SWARTZENDRUBER, L.J. *et al.*, 1991).

Avaliando o diagrama, observa-se que há um grande campo austenítico para todos os percentuais de níquel, isso indica que o níquel e o ferro formam soluções sólidas substitucionais a elevadas temperaturas (LESLIE, W.C.; HORNBOGEN, E., 1996). São mostradas, também, as formas alotrópicas CCC do ferro (Fe- $\alpha$  e Fe- $\delta$ ) (SWARTZENDRUBER, L.J. *et al.*, 1991). À esquerda do diagrama observam-se as regiões bifásicas austenita-ferrita (acima de 347 °C) e Fe- $\alpha$ /FeNi<sub>3</sub> (abaixo de 347 °C).

O coeficiente de difusão do níquel no ferro é baixo e isso dificulta a determinação da fronteira entre as regiões de equilíbrio das fases no diagrama, para temperaturas abaixo de 800 °C (SILMAN, G.I., 2012). A importância prática desse diagrama (FIG 2.2) é um pouco limitada, visto o exposto anteriormente e por não contemplar os outros elementos de liga, que tem papel importante no aço.

Depois da solidificação, os aços *maraging* passam por um tratamento térmico tradicional a fim de obter as propriedades mecânicas finais. Numa primeira fase o material é submetido a um tratamento térmico de solubilização com uma temperatura de encharque de cerca de 900 °C, durante um tempo de 1 h para cada 25 mm de espessura da secção do material, garantindo que os elementos da liga sejam completamente solubilizados em uma estrutura totalmente austenítica (SINHA, A.K., 2003). Em seguida, resfria-se o material até a temperatura ambiente, normalmente ao ar, resultando em uma microestrutura totalmente martensítica, isenta de precipitados e com alta densidade de discordâncias e dureza entre 28 e 35 HR<sub>C</sub>. A estrutura formada é suficientemente dúctil, o que permite fácil deformação e usinagem na temperatura ambiente para a produção de peças no seu formato e dimensões finais. O envelhecimento é efetuado na segunda fase do tratamento térmico, normalmente em temperaturas entre 480 e 520 °C por várias horas, visando promover o endurecimento por precipitação do material. Maiores detalhes das transformações de fase que ocorrem no tradicional tratamento térmico dos aços *maraging* são apresentadas a seguir.

#### 2.1.4.1 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

As transformações martensíticas são transformações de fase que ocorrem somente no estado sólido e de forma praticamente instantânea por mudanças na temperatura a partir do resfriamento brusco da fase austenítica. Após o tratamento térmico de solubilização, a

estrutura cristalina da austenita cúbica de face centrada (CFC) transforma-se em uma estrutura cristalina martensítica – CCC para as ligas Fe-Ni (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

Um dos requisitos para a ocorrência da martensita é que a fase matriz (austenita – Fe- $\gamma$ ) deve permanecer inalterada até uma determinada temperatura  $M_s$ , já que a transformação é adifusional, e essa temperatura deve ser alta o suficiente para que se obtenha uma estrutura totalmente martensítica à temperatura ambiente (FLOREEN, S., 1978). Todo esse processo ocorre durante um tempo muito rápido, desde  $M_s$  até uma temperatura inferior (temperatura de término da formação da martensita –  $M_f$ ), para que a transformação não dê origem a outras fases e/ou precipitados que não a fase martensítica.

Uma das características das transformações martensíticas é que ela é atérmica, ou seja, não existe uma barreira de energia (energia de ativação) a ser ultrapassada para o início da transformação. Portanto, a força-motriz para a transformação martensítica é o grau de resfriamento em relação à temperatura  $M_s$ . Outra característica importante da transformação martensítica nos aços *maraging* é que esta ocorre mesmo com baixa taxa de resfriamento (ao ar), inclusive para peças de seção mais espessa, sendo que a temperatura  $M_s$  é da ordem de 200 a 300 °C para a maioria das ligas comerciais (ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M., 1993). O diagrama metaestável da FIG 2.3 apresenta as transformações sofridas pelas ligas Fe-Ni durante o resfriamento ou aquecimento, sendo mais útil, na prática, do que o diagrama de equilíbrio da FIG 2.2.

A reversão da martensita em austenita (diagrama da FIG 2.3) ocorre durante o aquecimento, com temperaturas de início da formação da austenita no aquecimento ( $A_s$ ) e de fim da formação da austenita no aquecimento ( $A_f$ ) da transformação. As temperaturas são bem superiores às  $M_s$  e  $M_f$ , caracterizando uma histerese no ciclo térmico.

Essa transformação, chamada “militar”, utiliza o movimento cooperativo de milhares de átomos do cristal-matriz para produzir o cristal-produto em vez de movimentos independentes de átomos individuais. Este mecanismo cooperativo ocorre de maneira que uma pequena quantidade de células unitárias da fase original é deformada produzindo um conjunto de células da nova fase, como consequência as fases produto e matriz possuem essencialmente a mesma composição (BURKE, J., 1965) e, além disso, possibilita que as reações martensíticas sejam reversíveis estruturalmente e/ou cristalograficamente (IANELLI, A.A., 1972).

A transformação martensítica transcorre por cisalhamento entre a martensita e a austenita, resultando em deformação plástica no decorrer da transformação (KRAUSS, G., 2005). Em consequência, a martensita gerada possui densidade de discordâncias superior à austenita de

origem, resultando em maior disponibilidade de sítios preferenciais para a nucleação de precipitados durante o envelhecimento (ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M., 1993).

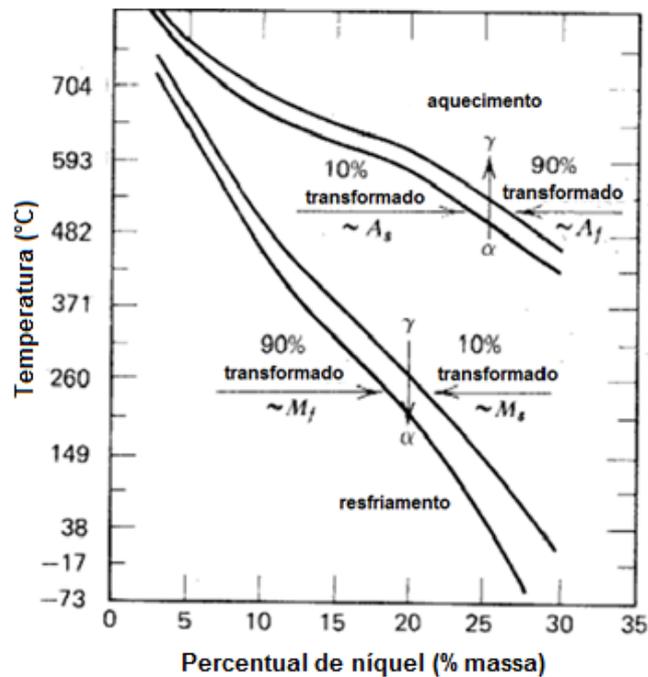


FIG 2.3: Diagrama de fases metaestável Fe-Ni. Adaptado de (VERHOEVEN, J.D., 1975).

A forma usual do cristal martensítico é de placas lenticulares, entretanto devido às diferenças nas composições, nas taxas de resfriamento, ou nos procedimentos de aquecimento dos aços *maraging*, a martensita pode mostrar diferentes morfologias, como a de “ripa” (*lath*), a de “placa” (*plate*), a de borboleta, etc. (SERVANT, C.; LACOMBE, P., 1977; MAKI, T. *et al.*, 1980; MORITO, S. *et al.*, 2003; SHIBATA, A. *et al.*, 2006; SHIBATA, A. *et al.*, 2009; KANG, Y. *et al.*, 2013).

O tipo de morfologia formada nas ligas Fe-Ni vai depender da quantidade de níquel presente na liga. Entre estas estruturas, os aços *maraging* 350 apresentam a morfologia de ripa, pois essa estrutura é estável em teores de níquel na faixa de 10 a 26%Ni, com alta densidade de discordâncias e sem maclas (DRAPIER, J.M. *et al.*, 1971; ANDRADE, A.H.P. *et al.*, 1987; MORITO, S. *et al.*, 2003; TOTTEN, G.E., 2006). A martensita na forma de ripas, para os materiais em geral, é a forma que, após o envelhecimento, apresenta estrutura mais dura e com maior tenacidade do que as demais (INOUE, T. *et al.*, 1970; SWARR, T.; KRAUSS, G., 1976; SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; MORITO, S. *et al.*, 2003). Essa morfologia está relacionada com a temperatura  $M_s$ , que quanto maior, mais favorável é para a formação da martensita em ripas. Assim, deve-se ter cuidado ao se adicionar elementos que diminuam a temperatura  $M_s$ ; tais como níquel, titânio e molibdênio; pois favorecem mais

a formação da martensita maclada. No entanto, esses elementos são os responsáveis pelos mecanismos de endurecimento por envelhecimento (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990) e não há como ignorar a importância deles na liga. Uma das formas encontradas para equilibrar o percentual de elementos adicionados que diminuem a temperatura  $M_s$  foi a adição de cobalto às ligas de aço *maraging*, pois este elemento promove o aumento dessa temperatura permitindo que seja feita a adição de maiores teores de Ni, Ti e Mo (FLOREEN, S., 1978; SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

A estrutura dessa martensita é ilustrada na FIG 2.4. Pode-se observar que é constituída de diversos “pacotes” (*packets*) dentro de cada grão da austenita prévia e de numerosos “blocos” (*blocks*) dentro de cada pacote (TAMURA, I. *et al.*, 1982; SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; MORITO, S. *et al.*, 2003). Há uma terceira estrutura, que está contida nos blocos, que são as finas e paralelas ripas de martensita, somente visualizadas por microscopia eletrônica de transmissão (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990). As ripas são caracterizadas por um emaranhado de alta densidade de discordâncias, fator esse que promove um aumento na resposta ao tratamento térmico de envelhecimento. Isso ocorre devido ao grande número de locais preferenciais para a nucleação dos compostos intermetálicos (FLOREEN, S., 1978; SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; KLOBČAR, D. *et al.*, 2008). Os blocos e os pacotes são delineados em regiões claras em consequência do ataque químico que ocorre de maneira distinta para as diferentes orientações cristalográficas das ripas de martensita (KRAUSS, G., 2005).

Tavares e coautores (2003), por exemplo, solubilizaram o aço (composição: 19,77Ni; 10,74Co; 4,7Mo; 1,47Ti; 0,98Al; 0,01Mn e 0,0073C) a 1000 °C, realizaram a têmpera em água e laminaram o aço a frio diminuindo a espessura de 5,5 para 1,1 mm (80% de redução); e confirmaram a presença de uma estrutura totalmente martensítica conforme mostra o difratograma da FIG 2.5 (TAVARES, S.S.M. *et al.*, 2003).

A reação de transformação da austenita em martensita ( $\gamma \rightarrow M$ ) pode progredir isotermicamente entre as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  que são relatadas como sendo em torno de 175 e 130 °C, respectivamente, em que os autores utilizaram o mesmo tratamento termomecânico relatado anteriormente (TAVARES, S.S.M. *et al.*, 2003).

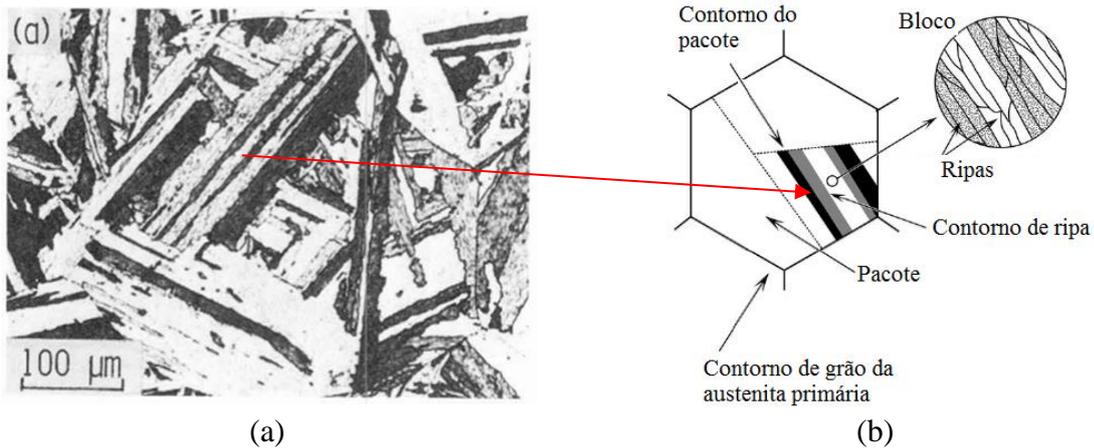


FIG 2.4: (a) Imagem de microscopia óptica de aço *maraging* 18% Ni e (b) ilustração esquemática da micrografia da martensita em ripas. Adaptado de (TAMURA, I. *et al.*, 1982) e (MORITO, S. *et al.*, 2003), respectivamente.

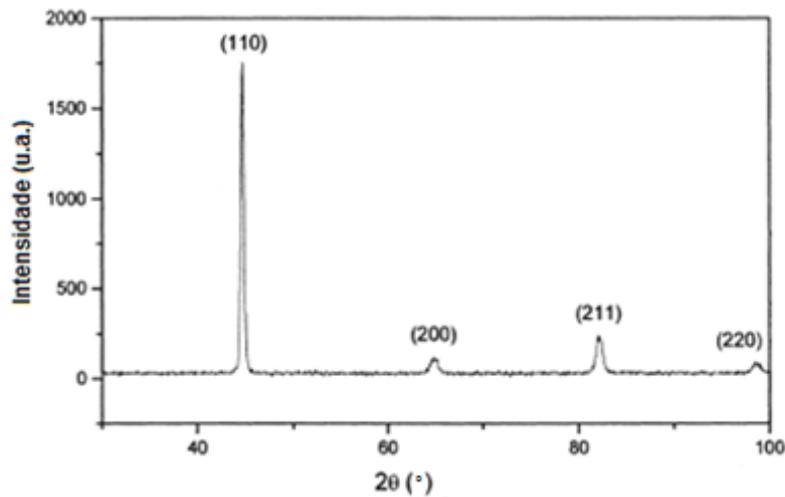


FIG 2.5: Difratograma do aço *maraging* 350 solubilizado e deformado. Adaptado de (TAVARES, S.S.M. *et al.*, 2003).

#### 2.1.4.2 ENVELHECIMENTO DA LIGA E FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

Quando uma liga de aço é envelhecida podem ocorrer alterações dimensionais na mesma. Porém, nos aços *maraging* essas alterações são de pequena magnitude (uma vez que esses aços são praticamente isentos de carbono) permitindo assim que peças complexas possam ser usinadas na condição solubilizada, e em seguida, possa ser feito o tratamento térmico de envelhecimento com poucas distorções (FLOREEN, S., 1968; DECKER, R.F., 1988; SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; PADIAL, A.G.F., 1994; GUO, Z. *et al.*, 2004). Além disso, o tratamento térmico de envelhecimento visa minimizar, ou até mesmo eliminar, a reversão da martensita metaestável em austenita (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

A precipitação é obtida na segunda fase dos dois tratamentos térmicos diferentes aos quais o aço *maraging* é submetido que é o aquecimento da solução sólida supersaturada temperada no primeiro tratamento, ou seja, um envelhecimento (SHA, W., 2000). O tratamento térmico de envelhecimento está representado no gráfico da temperatura em função do tempo da FIG 2.6 e é durante este estágio que ocorre o endurecimento da liga, o qual é obtido pela distribuição uniforme de precipitados metaestáveis e estáveis, de dimensões nanométricas e a partir de uma matriz supersaturada em elementos de liga (portanto, invisíveis no microscópio óptico e no de varredura) (KHAN, S.H. *et al.*, 2009).

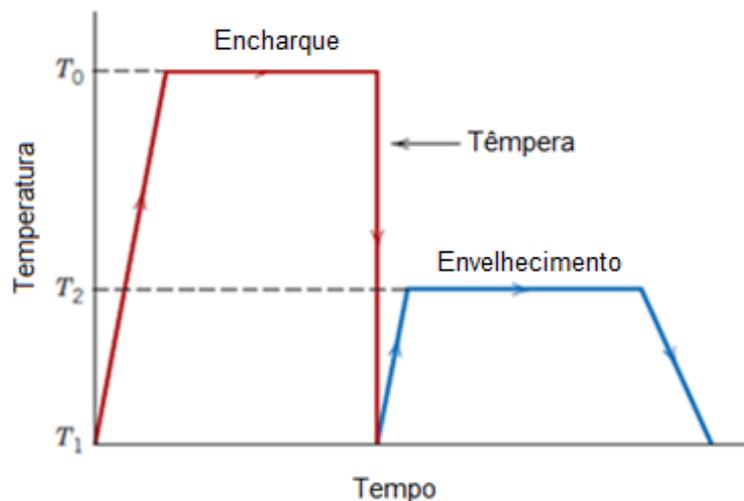


FIG 2.6: Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo mostrando os tratamentos térmicos de encharque e de envelhecimento para o processo de endurecimento por precipitação. Adaptado de (CALLISTER JR, W.D., 2007).

As reações de precipitação do aço *maraging* podem levar à formação de uma alta densidade de partículas finamente dispersas, decorrente da elevada densidade de discordâncias (em torno de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), que é proporcionada pela alta densidade de discordâncias da estrutura martensítica em ripas (SERVANT, C. *et al.*, 1975). Segundo Vasudevan e coautores (1990) a precipitação inicial ocorre nas discordâncias que funcionam como locais preferenciais para a nucleação dos precipitados de compostos intermetálicos, cujo crescimento posterior também é favorecido pela alta densidade de discordâncias. A etapa de crescimento dos precipitados pelo mecanismo de difusão ao longo das discordâncias ocorre porque a difusão do soluto por caminhos preferenciais para a difusão (*pipe diffusion*) tem uma energia de ativação mais baixa do que a difusão por rede. Assim as discordâncias atuam como “linhas coletoras” de solutos da matriz.

A evolução das técnicas e dos equipamentos de análise microestrutural têm permitido avanços no entendimento das reações de precipitação nos aços *maraging* (RAO, M.N., 2006;

GARRISON JUNIOR, W.M., 2008), embora ainda seja considerada bastante complexa a interpretação da natureza das várias fases formadas com o envelhecimento da martensita (KAPOOR, R. *et al.*, 2003). Diferentes resultados foram relatados nos diversos trabalhos acerca do assunto utilizando-se os mesmos material e tratamento térmico nas ligas e as dificuldades relatadas na identificação dos precipitados responsáveis pelo endurecimento foram: a semelhança de padrões de difração; das estruturas e dos espaçamentos interplanares das suas possíveis diferentes fases (HABIBY, F. *et al.*, 1996).

A temperatura na qual o tratamento térmico de envelhecimento da martensita é feito normalmente se encontra em torno de 500 °C. O tempo do tratamento térmico varia de acordo com a série a ser obtida: para as séries de 18Ni(200), 18Ni(250) e 18Ni(300); de 3 a 8 h; e para a série de 18Ni(350); de 6 a 12 h. Precisa-se de tempo para o envelhecimento porque há a necessidade de se obter uma distribuição muito fina de precipitados, proporcionando assim um limite de resistência mecânica elevado (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; KLOBČAR, D. *et al.*, 2008), pois são os precipitados que atuam como barreiras ao movimento de discordâncias, aumentando a dureza e a resistência à deformação do material. Tratamentos realizados em certa temperatura fixa produzem evolução da dureza com o tempo como a mostrada no gráfico da FIG 2.7.

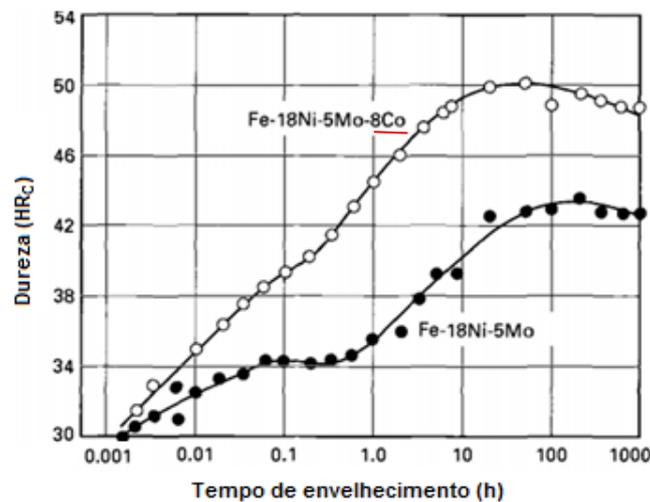


FIG 2.7: Curva de envelhecimento a 455°C para aços *maraging* com (o) e sem (●) cobalto a partir da condição inicial como solubilizado. Adaptado de (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

Durante o envelhecimento da liga de aço *maraging* ocorre a formação de diversas fases. O diagrama temperatura-tempo-transformação (TTT) da FIG 2.8 mostra a faixa de ocorrência dessas fases e a TAB 2.6, as características (TEWARI, R. *et al.*, 2000; CARVALHO, L.G. *et al.*, 2013). As fases X, S e  $\omega$  são formadas nos estágios iniciais de envelhecimento a

temperaturas baixas (400 a 450 °C), sendo que a fase  $\omega$  só ocorre para ligas livre de titânio (TEWARI, R. *et al.*, 2000). Para temperaturas em torno de 500 °C e tempos maiores de envelhecimento são formadas as fases  $\mu$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3(\text{Mo,Ti})$ , destacadas na FIG 2.8 (SHA, W. *et al.*, 1993; TEWARI, R. *et al.*, 2000), fases essas formadas pela precipitação heterogênea.

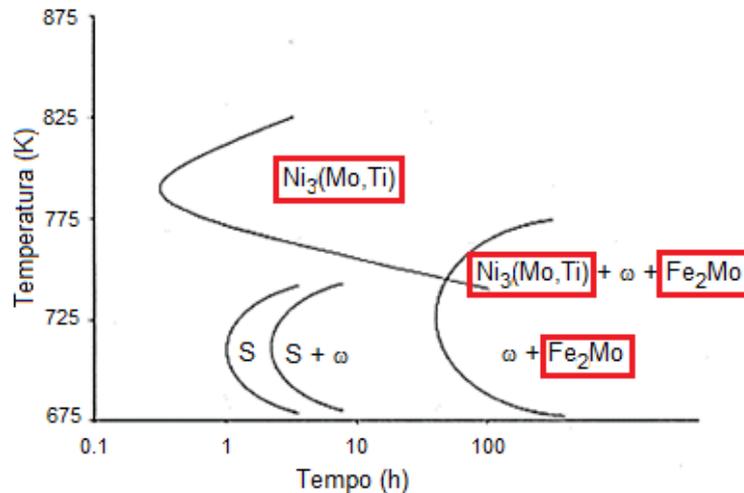


FIG 2.8: Diagrama TTT correspondente à precipitação de compostos intermetálicos. Adaptado de (TEWARI, R. *et al.*, 2000).

Os compostos intermetálicos do tipo  $\text{Ni}_3(\text{Mo,Ti})$  são partículas finas, cujo efeito é o de aumento da resistência quando o envelhecimento está na faixa de 450 a 650 °C (LI, X. *et al.*, 1993; HABIBY, F. *et al.*, 1996; TEWARI, R. *et al.*, 2000), e a fase Fe-Mo ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ ), que é mais estável, exige um tempo maior de permanência no envelhecimento (VASUDEVAN, V.K. *et al.*, 1990; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993; RAO, M.N., 2006). Ainda assim existe uma variedade de observações sobre quais precipitados endurecedores estáveis são formados durante o tratamento térmico de envelhecimento nas ligas Fe-Ni-Co-Mo-Ti (SPITZIG, W.A. *et al.*, 1979; SHA, W. *et al.*, 1993; KAPOOR, R. *et al.*, 2003).

A adição de cobalto concomitantemente com a de molibdênio é fundamental para a formação das fases citadas anteriormente devido ao efeito sinérgico que ambos os elementos possuem (quando adicionados à liga juntos) aumentando a dureza da liga durante o envelhecimento devido à diminuição da solubilidade do molibdênio na matriz martensítica. Durante a fase inicial de endurecimento por envelhecimento, os átomos de molibdênio tendem a se aglomerar formando precipitados (RACK, H.J.; KALISH, D., 1971).

Os compostos intermetálicos de  $\text{Ni}_3(\text{Mo,Ti})$  têm dois tipos de estruturas cristalográficas, como exposto na TAB 2.6, uma ortorrômbica e outra hexagonal. Viswanathan e coautores (1993) relataram diferentes resultados com relação à fase que é responsável pela melhoria da

resistência mecânica. No entanto, nenhum desses resultados foi convincente devido à falta de consideração de variantes dos precipitados e à coincidência de difração.

TAB 2.6: Fases endurecedoras dos aços *maraging*. Adaptado de (TEWARI, R. *et al.*, 2000).

| Fases         | Estequiometria | Estrutura cristalina | Parâmetros de rede                                                            | Relações de Orientação                                                                               |
|---------------|----------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mu$         | $A_7B_6$       | Romboédrica          | $a = 4,751 \text{ \AA}$<br>$\alpha = 30,38^\circ$                             | -                                                                                                    |
| S             | $A_8B$         | Hexagonal            | $a = 7,040 \text{ \AA}$<br>$c = 2,480 \text{ \AA}$                            | -                                                                                                    |
| X             | $A_3B$         | Hexagonal            | $a = 2,550 \text{ \AA}$<br>$c = 8,300 \text{ \AA}$                            | $(0001)_X // \{111\}_\alpha$<br>$\langle 2110 \rangle_X // \langle 110 \rangle_\alpha$               |
| $Fe_2Mo$      | $A_2B$         | Hexagonal            | $a = 4,745 \text{ \AA}$<br>$c = 7,754 \text{ \AA}$                            | $(0001)_{Fe_2Mo} // \{110\}_\alpha$<br>$\langle 2110 \rangle_{Fe_2Mo} // \langle 110 \rangle_\alpha$ |
| $Ni_3(Mo,Ti)$ | $A_3B$         | Hexagonal            | $a = 5,101 \text{ \AA}$<br>$c = 8,307 \text{ \AA}$                            | $(0001)_{Ni_3Ti} // \{001\}_\alpha$<br>$\langle 2110 \rangle_{Ni_3Ti} // \langle 111 \rangle_\alpha$ |
| $Ni_3Mo$      | $A_3B$         | Ortorrômbica         | $a = 5,064 \text{ \AA}$<br>$b = 4,224 \text{ \AA}$<br>$c = 4,448 \text{ \AA}$ | -                                                                                                    |

As pesquisas sugerem que há mudanças de morfologia e de tamanho nos precipitados dos aços *maraging* e que estas mudanças são consequência da elevação do tempo de envelhecimento. O que se observa dos relatos dos autores é que não há um consenso quando se trata de mecanismos de endurecimento dos aços *maraging*. Viswanathan e coautores (1993) relataram a presença de  $Fe_2Mo$  no aço *maraging* C18Ni2400 após envelhecimento por apenas 3 h a 510 °C, conforme citado por Rao (2006). Esses autores solubilizaram uma amostra de aço *maraging* contendo 18,39Ni; 12,32Co; 3,99Mo; 1,63Ti e 0,005C a 825 °C a uma taxa de aquecimento de 4 °C/min e mantiveram a amostra na temperatura final por 1 h, o processo todo levou mais de 4 h para se completar, depois a resfriaram até a temperatura ambiente a taxa de 20 °C/min, levando aproximadamente 40 min para resfriar a amostra. Os autores mediram a dureza na escala Rockwell C ( $HR_C$ ) e obtiveram resposta do endurecimento para o material a temperaturas e períodos de tempos diferentes, como pode ser visto na FIG 2.9. Segundo os autores a dureza do material solubilizado foi de 32  $HR_C$  e, como

pode ser observado a partir da figura, a resposta de envelhecimento é rápida. Com isso não haveria indicação de um período de incubação para o início da precipitação.

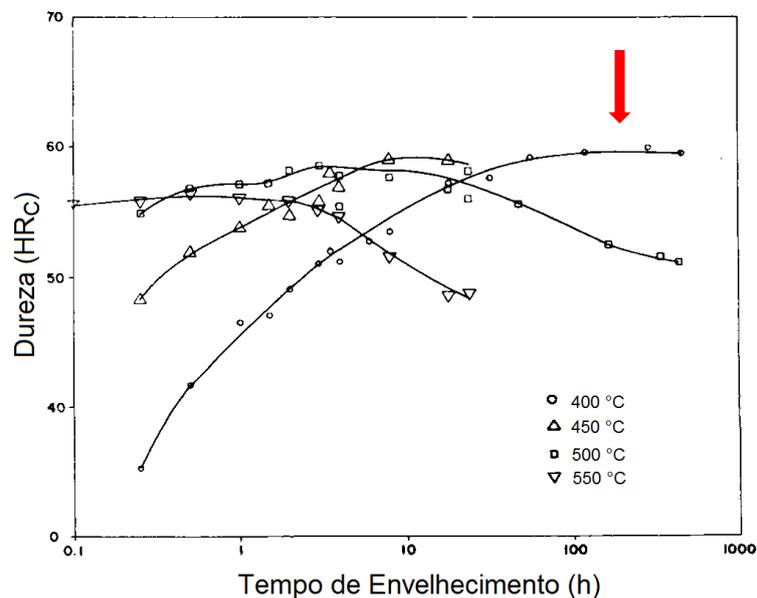


FIG 2.9: Resposta de um endurecimento do material sujeito a envelhecimento isotérmico a diferentes temperaturas Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993).

Ainda de acordo com a FIG 2.9, o material apresenta características típicas de endurecimento por precipitação em que a dureza máxima é atingida conforme a temperatura de envelhecimento é aumentada. Para cada temperatura há um tempo em que se atinge a dureza máxima. A 400 °C nota-se que após 56 h de envelhecimento, e até um tempo próximo a 600 h, curva da dureza se estabiliza em um nível sem sofrer mais alteração (condição com a maior dureza – apontada pela seta no gráfico). A 450 °C após 10 h de envelhecimento; a 500 °C o material atinge sua dureza máxima no espaço de 3 h; enquanto que a 550 °C, a dureza máxima foi atingida em 30 min. Pode-se ainda notar que a curva da dureza delimita duas áreas de envelhecimento para o material: uma de subenvelhecimento e outra de superenvelhecimento, respectivamente antes e depois do pico de dureza.

Estudos mostraram que no início do envelhecimento, as fases de aumento da resistência são formadas pela precipitação heterogênea, e estas fases foram identificadas como sendo os compostos intermetálicos do tipo  $A_3B$ , que para a liga em questão são  $Ni_3(Mo,Ti)$ , que são partículas finas, cujo efeito é o de aumento da resistência quando o envelhecimento está na faixa de 450 a 650 °C (LI, X. *et al.*, 1993; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993; HABIBY, F. *et al.*, 1996; TEWARI, R. *et al.*, 2000). Em superenvelhecimentos a resistência deve-se principalmente aos precipitados do tipo  $A_2B$ , ou seja,  $Fe_2Mo$ , pois longos períodos de envelhecimento levam os precipitados  $Ni_3(Mo,Ti)$  a serem substituídos por precipitados mais

estáveis contendo molibdênio (VASUDEVAN, V.K. *et al.*, 1990; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993; HABIBY, F. *et al.*, 1996; RAO, M.N., 2006).

Li e coautores (1993) utilizaram um aço com a composição química de 18,09Ni; 12,16Co; 4,54Mo; 1,27Ti e 0,04C. O aço *maraging* foi fundido num forno de indução a vácuo e os lingotes fundidos foram refundidos em um forno a arco consumível. O material foi forjado em chapas finas de 4 mm de espessura, todos os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera de argônio e as chapas foram solubilizadas com encharque a 820 °C por 1 h e sofreram resfriamento em água. As amostras foram envelhecidas a 500 °C para períodos de tempos diversos. Em seus estudos Li e Yin (1995) aplicaram a análise de difração de elétrons simulada por computador para determinar a natureza dos precipitados que promovem o aumento de resistência nos aços *maraging* 350. Os resultados computacionais mostraram que o aumento de resistência é causado por uma distribuição refinada dos precipitados Ni<sub>3</sub>Mo e η-Ni<sub>3</sub>Ti em forma de bastão. Esses autores concluíram que a existência da fase η-Ni<sub>3</sub>Ti pode ser confirmada, enquanto que a da fase Ni<sub>3</sub>Mo não, no modelo computacional. Relataram ainda que os precipitados Ni<sub>3</sub>Mo e η-Ni<sub>3</sub>Ti podem ter a formação favorecida na liga por causa da boa concordância de rede com a martensita CCC (VASUDEVAN, V.K. *et al.*, 1990).

A composição química do aço utilizado por Habiby e coautores (1996) era: 18,14Ni; 12,5Co; 3,96Mo; 1,65Ti e 0,02C. As amostras foram recozidas a 820 °C antes de serem envelhecidas e os autores relataram a utilização de diversas temperaturas de envelhecimento e taxas de resfriamento de 25 e 45 °C/min em ambiente de atmosfera de gás inerte até que atingissem a temperatura ambiente. Esses autores mostraram (FIG 2.10) a variação dos parâmetros de rede da martensita e o volume percentual da austenita formados em função da temperatura de envelhecimento.

De acordo com a FIG 2.10 pode-se ver que a fase martensítica exibe uma redução acentuada nos valores dos parâmetros de rede entre 400 e 460 °C, o que é atribuído à formação de precipitados do tipo A<sub>3</sub>B, que gera a diminuição dos elementos de liga da fase martensítica. Com o aumento da temperatura de envelhecimento pode-se notar que os valores dos parâmetros de rede continuam a diminuir (entre 460 e 650 °C) devido, principalmente, à mudança nos tipos de precipitados formados.

Muitos autores também trabalharam a microestrutura do aço *maraging* e constataram diferenças nas micrografias, nos padrões de difração e na apresentação dos precipitados.

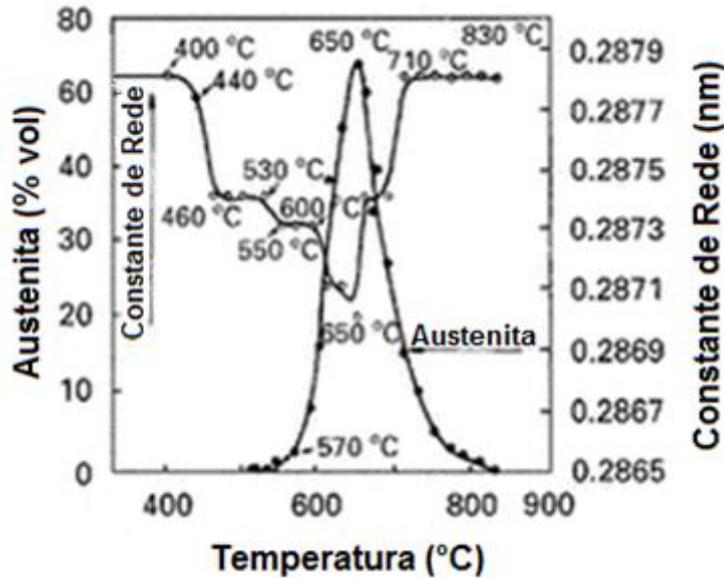


FIG 2.10: Variação dos parâmetros de rede da fase martensítica e quantidade da fase austenítica formados como função de temperaturas de envelhecimento. Adaptado de (HABIBY, F. *et al.*, 1996).

Tewari e coautores (2000) solubilizaram o aço *maraging* 350 (composição: 18,0Ni; 12,5Co; 4,2Mo; 1,7Ti e 0,004C) a vácuo a 820 °C por 90 min e, em seguida, resfriaram ao ar para formar martensita. As peças foram envelhecidas a vácuo a 400, 430 e 510 °C para diferentes tempos que variaram de 5 min a 72 h, e depois resfriadas ao ar (alguns resultados na FIG 2.11). O envelhecimento da microestrutura martensítica abaixo de 450 °C por períodos de menos de 24 h não apresentou qualquer alteração substancial na microestrutura. No entanto, para temperaturas superiores àquela pode-se notar o aumento gradual da intensidade das riscas difusas ao longo das direções  $\langle 112 \rangle_{\alpha}$  nos padrões de área de difração selecionada (SAD) dos eixos de zona [110]. A presença de manchas claras nas posições a 1/3 e a 2/3 dos vetores da família  $\langle 112 \rangle$  indica o desenvolvimento da fase  $\omega$ ; e o aumento das manchas é concomitante com o aumento do tempo de envelhecimento. O padrão de estrias encontrado nas zonas proeminentes como as da FIG 2.11(d) é consistente com o observado em outras ligas metálicas do tipo CCC.

A combinação entre tempo e temperatura de tratamento de envelhecimento a fim de maximizar a dureza final do material pode ser estimada por uma equação do tipo Arrhenius (EQ 2.1)

$$\ln(t) = \frac{Q}{RT} + constante \quad \text{EQ 2.1}$$

em que  $t$  é o tempo de envelhecimento para dureza máxima,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura de envelhecimento em Kelvin e  $Q$  é a energia de ativação do mecanismo de precipitação dos compostos intermetálicos ( $164 \pm 4$  kJ/mol).

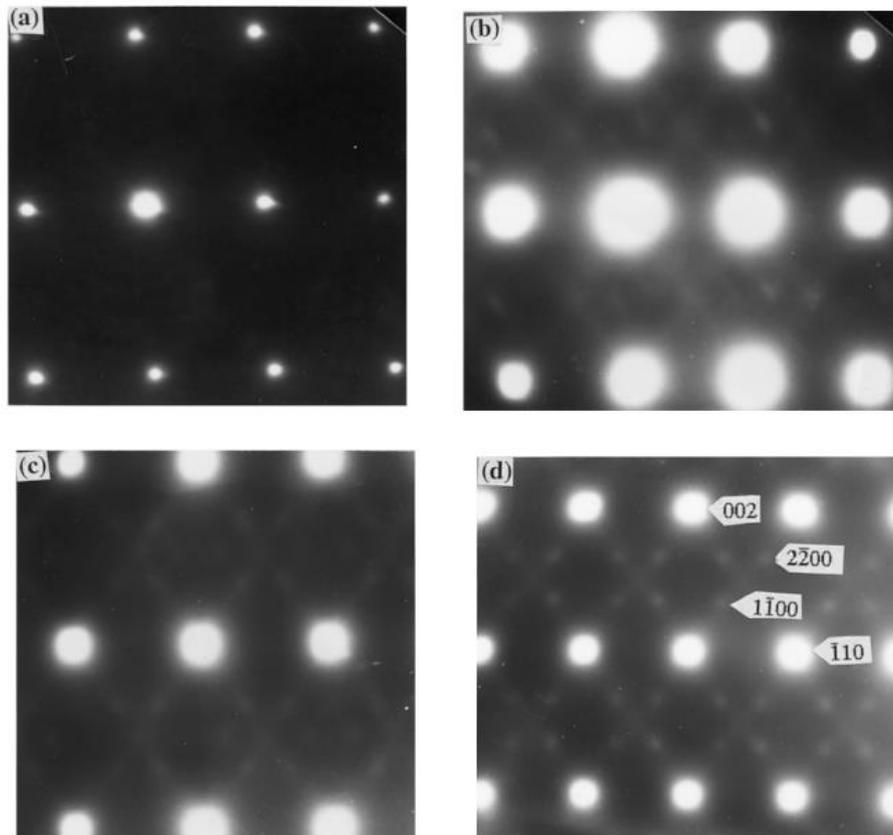


FIG 2.11: Padrões de difração do aço *maraging* 350 solubilizado, temperado e envelhecido a: (a) 400 °C por 1 h; (b) 400 °C por 3 h; (c) 430 °C por 6,5 h; (d) 430 °C por 25 h. Adaptado de (TEWARI, R. *et al.*, 2000).

Dependendo do tamanho e da dureza dos precipitados e das relações cristalográficas entre os estes e a matriz, dois modelos são considerados para a citada interação: (1) para Vasudevan e coautores (1990) o endurecimento, depois do tratamento de envelhecimento, é creditado ao mecanismo de Orowan (endurecimento por precipitação de partículas incoerentes), no qual os precipitados se constituem em uma barreira à movimentação das discordâncias e (2) o corte dos precipitados pelas discordâncias (MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K., 2009). Contudo, Sha e coautores (1993) observaram a continuidade de alguns planos atômicos dos precipitados com os planos atômicos da matriz, mostrando que há algum grau de coerência dos precipitados com a matriz. Além disso, as relações de orientação entre os precipitados e a matriz são conhecidas, sugerindo que o principal mecanismo de endurecimento pode ser por precipitação de partículas coerentes (TEWARI, R. *et al.*, 2000).

O modelo de Orowan é aplicável ao aumento de resistência através da dispersão de precipitados incoerentes de segunda fase dura em matriz dúctil. Quando tais precipitados

interceptam os planos de deslizamento das discordâncias, uma tensão adicional é necessária para curvá-las entre dois precipitados, durante a deformação plástica. Com o encurvamento, anéis de discordâncias são formados em torno dos precipitados, mostrados esquematicamente na FIG 2.12 (MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K., 2009).

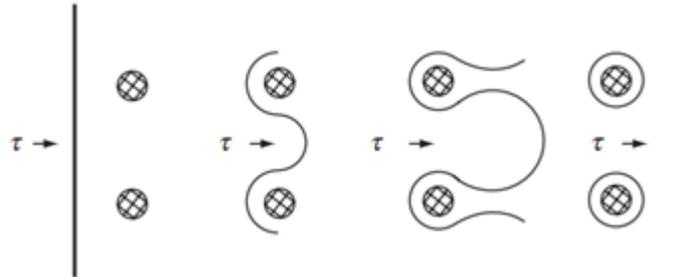


FIG 2.12: Modelo de Orowan para a movimentação de discordâncias entre precipitados. Adaptado de (MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K., 2009).

Se a tensão necessária para seccionar o precipitado for maior que a tensão para curvar a discordância, então ocorrerá o encurvamento da mesma. Nesse caso, a tensão de escoamento  $\tau_y$ , que o material apresenta com a presença dos precipitados, é dada pela EQ 2.2, a qual representa o modelo de Orowan:

$$\tau_y = \tau_m + \frac{Gb}{x} \quad \text{EQ 2.2}$$

em que  $\tau_m$  é a tensão de escoamento da matriz na ausência de precipitados (condição não envelhecida),  $G$  é o módulo de cisalhamento da matriz,  $b$  é o vetor de Burgers da discordância, e  $x$  é a distância média entre precipitados.

Ashby (1966) propôs uma correção para a EQ 2.2, a qual considera o coeficiente de Poisson da matriz ( $\nu$ ) e o raio médio dos precipitados ( $r_0$ ):

$$\tau_y = \tau_m + \left[ \frac{Gb}{2,38\pi(1-\nu)^{1/2}} \ln\left(\frac{r_0}{b}\right) \right] / x \quad \text{EQ 2.3}$$

A EQ. 2.3 é conhecida como equação de Orowan-Ashby ou modelo de Orowan corrigido. Existe concordância satisfatória entre os dados experimentais e a equação de Orowan-Ashby. Embora, numa primeira análise, o limite de escoamento aumente com o raio médio dos precipitados, a distância média entre os precipitados também aumenta por coalescimento dos precipitados menores, provocando a redução de  $\tau_y$  para a condição de superenvelhecimento.

No caso da tensão para seccionar o precipitado ser menor do que aquela para encurvar a linha de discordância, o precipitado é cortado pela discordância durante o seu movimento. Este mecanismo está relacionado com a resistência ao cisalhamento do precipitado e com a natureza da interface matriz-precipitado. Ou seja, precipitados muito duros e incoerentes em relação à matriz favorecem o mecanismo de Orowan, enquanto que as zonas dos estágios iniciais de envelhecimento, por serem altamente coerentes em relação à matriz, são preferencialmente seccionadas no escoamento (NABARRO, F.R.N., 1975).

Ansell e Lenel (1960) apresentaram o seguinte modelo, que prevê o corte dos precipitados pelo movimento de discordâncias como

$$\tau_y = \tau_m + \frac{G'}{4C} \left( \frac{f^{1/3}}{0,82 - f^{1/3}} \right) \quad \text{EQ 2.4}$$

em que  $C$  é uma constante,  $G'$  é o módulo de cisalhamento dos precipitados e  $f$  a fração volumétrica dos mesmos.

Nos estágios iniciais de envelhecimento os precipitados são pequenos, coerentes e ocupam pequena fração volumétrica, implicando em pequena tensão para que as discordâncias os cortem, logo baixa tensão para a deformação plástica por esse mecanismo. Crescentes tempos de envelhecimento causam maiores frações volumétricas de precipitados, gerando maiores tensões de escoamento, até alcançar o volume de equilíbrio. Esse aumento da tensão de corte pode torná-la superior à tensão do mecanismo de Orowan, que passaria a controlar a deformação plástica do material. Portanto, pode-se considerar que existe um raio crítico de precipitado, que define a transição da melhor adequação de um ou de outro mecanismo de endurecimento (corte do precipitado ou formação do arco de discordância).

Sinha e coautores (1998) calcularam os valores da tensão de escoamento de acordo com os modelos de Orowan, Orowan corrigido e Ansell-Lenel, para um aço *maraging* sem cobalto (grau 250), atingindo o máximo limite de escoamento previsto para a liga. Os valores calculados foram 1522, 1630 e 1550 MPa, respectivamente, enquanto que o valor experimental foi de 1690 MPa, indicando que a melhor estimativa foi aquela realizada pelo modelo de Orowan corrigido.

### 2.1.4.3 REVERSÃO DA MARTENSITA PARA A AUSTENITA

O aquecimento da microestrutura martensítica até temperaturas acima das usuais ou por tempos excessivamente longos para o tratamento de precipitação pode causar a formação gradual de austenita, ainda abaixo da temperatura  $A_s$  (LI, X.; YIN, Z., 1995). A austenita assim formada é denominada “austenita revertida” e tem uma forte influência sobre as propriedades mecânicas do material (SCHNITZER, R. *et al.*, 2010; YUAN, L. *et al.*, 2012; YOU, Y. *et al.*, 2013; XIE, Z.J. *et al.*, 2014; LI, X. *et al.*, 2015), conforme mostrado na TAB 2.7.

TAB 2.7: Fração de austenita revertida formada no material envelhecido a diferentes condições e propriedades mecânicas correspondentes. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005)

| <b>Condição de envelhecimento</b> | <b>Austenita (%)</b> | <b>Limite de resistência à tração (MPa)</b> | <b>Tensão de escoamento 0,2% (MPa)</b> | <b>Alongamento total (%)</b> |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|
| 510 °C – 3 h ( <i>peak-aged</i> ) | -                    | 2227                                        | 2195                                   | 5,3                          |
| 640 °C – 1 h                      | 8                    | 1715                                        | 1504                                   | 10,7                         |
| 640 °C – 2 h                      | 13                   | 1615                                        | 1414                                   | 11,3                         |
| 640 °C – 4 h                      | 22                   | 1534                                        | 1308                                   | 12,2                         |
| 640 °C – 6 h                      | 23                   | 1474                                        | 1211                                   | 12,2                         |
| 640 °C – 8 h                      | 24                   | 1458                                        | 1203                                   | 13,1                         |

Embora a presença de pequena porção de austenita seja benéfica para a tenacidade do aço, uma fragilização grave foi observada em amostras submetidas a envelhecimentos prolongados por causa do aumento da austenita revertida. A deterioração da tenacidade com o superenvelhecimento é associada à reversão da austenita (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005). Com o aumento do tempo de envelhecimento, a quantidade e o tamanho da austenita cresce consideravelmente (KIM, S.; WAYMAN, C.M., 1990; LI, X.; YIN, Z., 1995).

A composição da liga de aço *maraging* também tem forte influência na taxa de ocorrência desta reação de reversão (RAO, M.N., 2006). Segundo estudos, os elementos químicos mais comuns que formam a liga do aço *maraging*; por exemplo, níquel, cobalto, molibdênio e titânio; influenciam a cinética de formação da austenita revertida (CARVALHO, L.G. *et al.*, 2013). Segundo Peters (1968) e Ahmed, Nasim e Husain (1994), os maiores teores de níquel e de molibdênio aceleram a reversão, enquanto que os maiores teores de cobalto e de titânio retardam a formação de austenita. Também se pode mencionar que a reversão da martensita metaestável em austenita pode ser minimizada, ou até mesmo

eliminada pelo tratamento térmico de envelhecimento (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990).

Tendo em vista que, normalmente, o principal objetivo do tratamento de envelhecimento nos aços *maraging* é maximizar a sua resistência mecânica, a ocorrência das reações de reversão da martensita metaestável para austenita deve ser evitada ou pelo menos minimizada (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990). Assim, há também, o interesse em se entender a reversão da martensita para a austenita, pois existe uma associação dessa reversão com as mudanças que esta transformação de fase pode ocasionar nas propriedades mecânicas dos aços *maraging* após tempos longos de tratamento térmico de envelhecimento, também conhecido como “superenvelhecimento” (RAO, M.N., 2006; SHA, W. *et al.*, 2012). Com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento a austenita revertida pode causar mudanças de morfologia na liga do aço *maraging* (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993; LI, X.; YIN, Z., 1995; FAROOQUE, M. *et al.*, 1998; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005).

Comumente se atribui a reversão da austenita nos aços *maraging* ao enriquecimento de níquel na matriz CCC. A formação da austenita revertida e dos precipitados Fe-Mo ocorre quase que ao mesmo tempo, sugerindo que o níquel de alguns precipitados Ni<sub>3</sub>(Mo,Ti) dissolvidos é utilizado para formar austenita revertida, já que o níquel é o principal elemento estabilizador da austenita (PETERS, D.T., 1968; AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S.W., 1994; LI, X.; YIN, Z., 1995; TAVARES, S.S.M. *et al.*, 2003; TAVARES, S.S.M. *et al.*, 2004; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005), e o molibdênio é usado para formar Fe-Mo (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993; LI, X.; YIN, Z., 1995; FAROOQUE, M. *et al.*, 1998). A reversão da martensita pode também envolver um movimento de cisalhamento em altas temperaturas (LI, X.; YIN, Z., 1995; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005; KAPOOR, R. *et al.*, 2003). Peters (1968) já acenava que elementos de liga exercem um relevante papel na reversão da austenita. Ainda segundo esses autores, o aumento do conteúdo de níquel e do conteúdo de molibdênio aumentam a formação de austenita revertida, entretanto a adição de 8% de cobalto em uma liga com 18% de níquel retarda a mesma reação.

A diminuição na dureza a partir de 530 °C na curva da FIG 2.13 pode ser atribuída à dissolução dos precipitados que conferem endurecimento à liga segundo Habiby e coautores(1996).

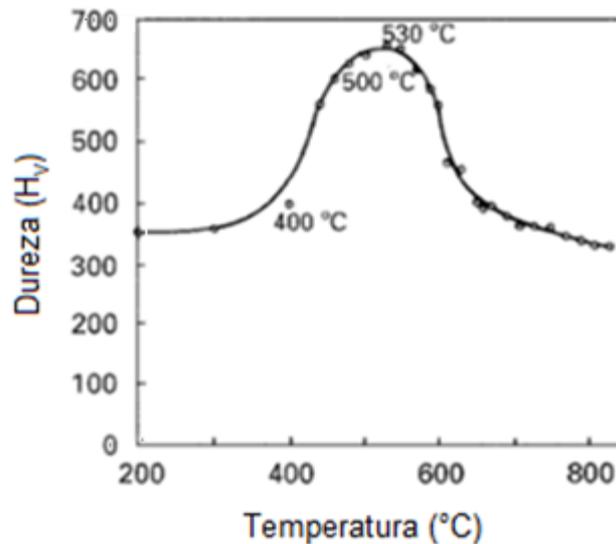


FIG 2.13: Variação da dureza em função das temperaturas de envelhecimento. Adaptado de (HABIBY, F. *et al.*, 1996).

Li e Yin (1995) mostraram que quando a liga é submetida a uma temperatura de 500 °C por 8 h formam-se lâminas de austenita revertida localizadas, preferencialmente, nos contornos de grão da austenita prévia. Os autores lembram que o titânio retarda a reversão devido à formação de  $Ni_3Ti$ , enquanto que o molibdênio acelera a reversão, porque provoca a dissolução de  $Ni_3Mo$  para produzir  $Fe_2Mo$ . Além de Li e Yin (1995), Sha e coautores (1993), que trabalharam com aço *maraging* 300 e 350, observaram que durante o superenvelhecimento a temperaturas e tempos superiores a 510 °C e 4 h é formada austenita revertida nos contornos e no interior das lâminas de martensita na forma de ripas e de placas possuindo maclas, e se nessa temperatura o superenvelhecimento ocorrer por 2 h pode-se observar o aparecimento da austenita de Widmanstätten entre as lâminas de martensita, a qual possui as mesmas características da austenita com morfologia de placas e também obedece à relação de orientação de Kurdjumov-Sachs (K-S) com a matriz martensítica. Ambos os autores afirmam ainda que a relação entre a orientação da martensita e da austenita é dada pela relação K-S e que esta reação pode ser dominada por cisalhamento.

Mesmo com todo avanço nas pesquisas, não há consenso entre os autores acerca das relações de orientação entre a martensita e a austenita revertida nos aços *maraging*. Li e Yin (1995) observaram, tanto na austenita na forma de ripas quanto na austenita na forma de placas (austenita do tipo Widmanstätten), apenas a relação de orientação K-S, ou seja, relações do tipo  $\{111\}_{\gamma} // \{011\}_{\alpha'}$  e  $[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha'}$ . De outra forma, trabalhos publicados tanto por Astmon e Rosen (1981) quanto por Farooque e coautores (1998) sugeriram que as relações de orientação entre a martensita e a austenita revertida podem ser dos tipos K-S e

Nishyama-Wassermann (N-W) (relações de orientação  $\{011\}_\alpha//\{111\}_\gamma$  e  $[100]_\alpha//[110]_\gamma$ ). Para Astmon e Rosen (1981) o crescimento da austenita na forma de placas formadas no interior das ripas de martensita obedece a essas relações de orientação de forma simultânea, conforme pode ser visto na FIG 2.14.

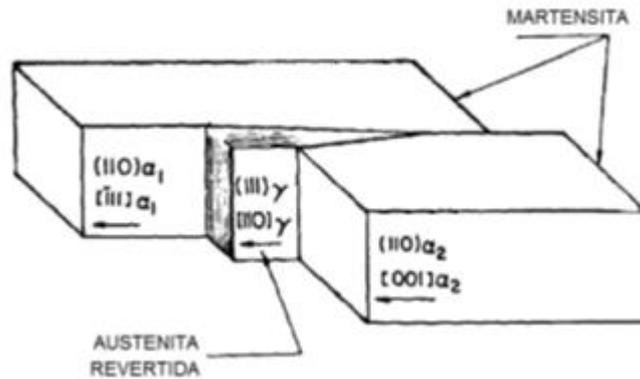


FIG 2.14: Crescimento da austenita revertida em placas dentro das ripas de martensita. Adaptado de (ASTMON, N.; ROSEN, A., 1981).

Há também a ocorrência de uma histerese térmica nas transformações de fase dos aços *maraging*, ou seja, existe uma diferença entre as temperaturas  $A_f$  e  $M_s$  (SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K., 1990; TAVARES, S.S.M. *et al.*, 2003). O diagrama de fases da FIG 2.3 ilustra a histerese térmica nas transformações de fase dos aços *maraging*.

Habiby e coautores (1996), já citados, apresentaram na FIG 2.10 a variação dos parâmetros de rede da martensita e o volume percentual da austenita formados em função da temperatura de envelhecimento. Entre as temperaturas de 530 e 570 °C observa-se uma pequena quantidade de austenita formada (< 2% em volume), entretanto os autores afirmam que não é possível a avaliação quantitativa da mesma. Um valor máximo de percentual de austenita formado é observado a 650 °C, que corresponde ao volume que é formado a esta temperatura de envelhecimento.

Viswanathan e coautores (1996) utilizaram um aço com a mesma composição relatada no trabalho de 1993, já mencionado anteriormente, e realizaram dois tratamentos térmicos para o material: um envelhecimento a 510 °C por 3 h, que foi tratado pelos autores como envelhecimento convencional, e um ciclo térmico que consistia em envelhecer o material com uma taxa de aquecimento específica entre a temperatura ambiente e a temperatura  $A_f$  a 750 °C. Depois do ciclo térmico as amostras foram submetidas à têmpera em água. O ciclo térmico das amostras foi realizado a taxas de aquecimento de 6 e de 9,5 °C/min, o que leva aos tempos de 2 e 1,3 h, respectivamente, para realização de cada ciclo. Com a repetição do

ciclo térmico por até cinco vezes pode-se obter a variação da fração da austenita nas amostras. As FIG 2.15 e FIG 2.16 mostram, respectivamente, as imagens de microscopia óptica e eletrônica de transmissão das amostras submetidas aos tratamentos citados. A mudança no limite de escoamento e na ductilidade como função da austenita na liga também foi investigada e é mostrada nas FIG 2.17.

Pode-se notar uma morfologia lamelar fina na FIG 2.15(a) e na FIG 2.15(b) observa-se os limites de grão da austenita prévia, que não são vistos na FIG 2.15(a) (indicados por setas).

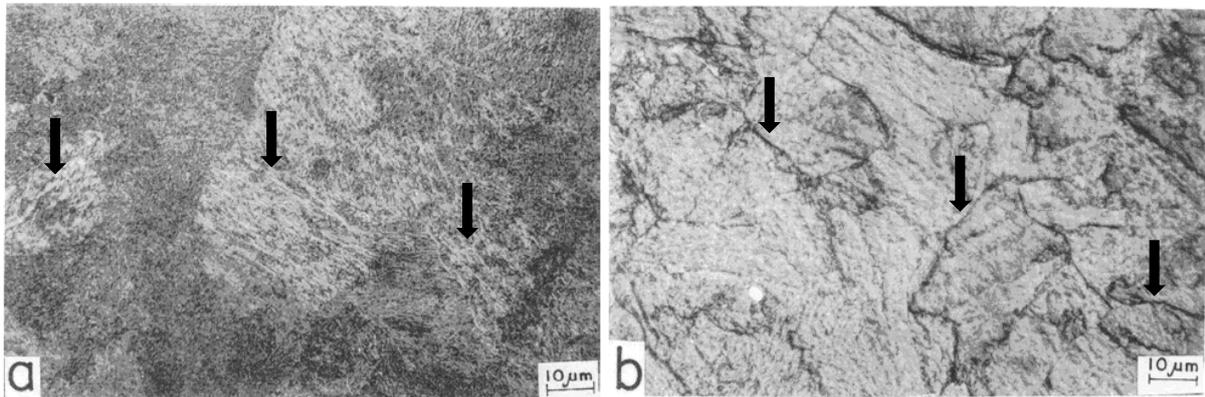


FIG 2.15: Imagem de microscopia óptica da liga (a) submetida a cinco ciclos de envelhecimento a 510 °C por 3 h e (b) diretamente envelhecida a 510 °C por 3 h, depois de solubilizada. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1996).

As imagens mostradas nas FIG 2.16 correspondem às imagens de campo claro. As marcações na FIG 2.16(a) são lamelas finas formadas ao longo dos limites da martensita em ripa, e foram identificadas usando a análise de difração de área selecionada. Conforme o número de ciclos aumentou, ocorreu também o aumento da proporção da fase austenítica encontrada (TAB 2.7).

A microestrutura da liga envelhecida de forma convencional (FIG 2.16(b)), consiste essencialmente de martensita em ripa, as quais paralelas dentro dos grãos da austenita prévia, não foi observada austenita revertida na microestrutura.

O material na condição convencionalmente envelhecido possuía uma resistência à tração de 2227 MPa, uma tensão de escoamento de 2195 MPa, e um alongamento total de 5,3%. Com a introdução de austenita revertida (tratamento cíclico de envelhecimento), a resistência à tração e a tensão de escoamento diminuiriam e o alongamento total aumentou com a fração de austenita. A mudança na tensão de escoamento como função da austenita é mostrada na FIG 2.17(a). Os dados das amostras dos dois ciclos (6 e 9,5 °C/min) foram colocados dentro de uma curva exponencial simples e que podem ser descritos pela equação EQ 2.5.

$$\sigma_{TE}(MPa) = A \exp(-1,2078 \times 10^{-2} \times vol \% austenita) \quad EQ 2.5$$

em que A é a tensão de escoamento dos materiais convencionalmente envelhecidos (2195 MPa).

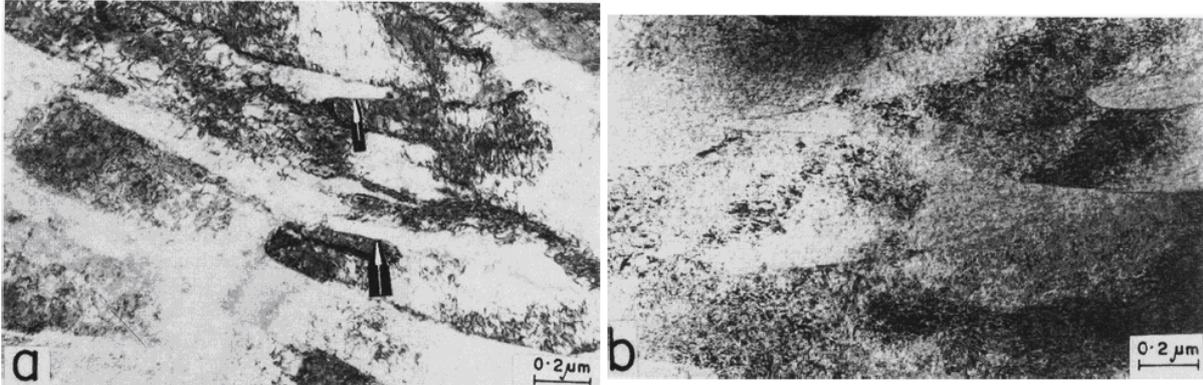


FIG 2.16:Imagens de campo claro para a liga (a) submetida a cinco ciclos de envelhecimento a 510 °C por 3 h e (b) diretamente envelhecida a 510 °C por 3 h, depois de solubilizada. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1996).

A resistência à tração também variou de forma semelhante com a fração de austenita e pode ser descrita pela equação EQ 2.6.

$$\sigma_{RT}(MPa) = B \exp(-1,0755 \times 10^{-2} \times vol \% austenita) \quad EQ 2.6$$

em que B é a resistência à tração dos materiais convencionalmente envelhecidos (2227 MPa). Como a austenita é uma fase macia, ela diminui a resistência da liga. Devido à alta solubilidade dos elementos de liga na austenita, a supersaturação da martensita é reduzida de forma significativa, resultando numa diminuição da precipitação das fases intermetálicas durante o envelhecimento subsequente. Esta diminuição da resistência com o aumento do teor de austenita foi acompanhada por um aumento apreciável na ductilidade, conforme é mostrado na FIG 2.17(b).

Os autores realizaram a têmpera em água, após o envelhecimento, até atingir a temperatura de 27 °C. Eles atestaram que a forma pela qual a presença da austenita modificava as propriedades mecânicas eram bem diversificadas, pois dependiam também da exposição do aço à temperatura e ao tempo. As imagens de microscopia óptica do material no pico do envelhecimento e no superenvelhecimento são mostradas nas FIG 2.18 no trabalho de 2005 com os mesmos parâmetros para o aço utilizado em 1993 e 1996.

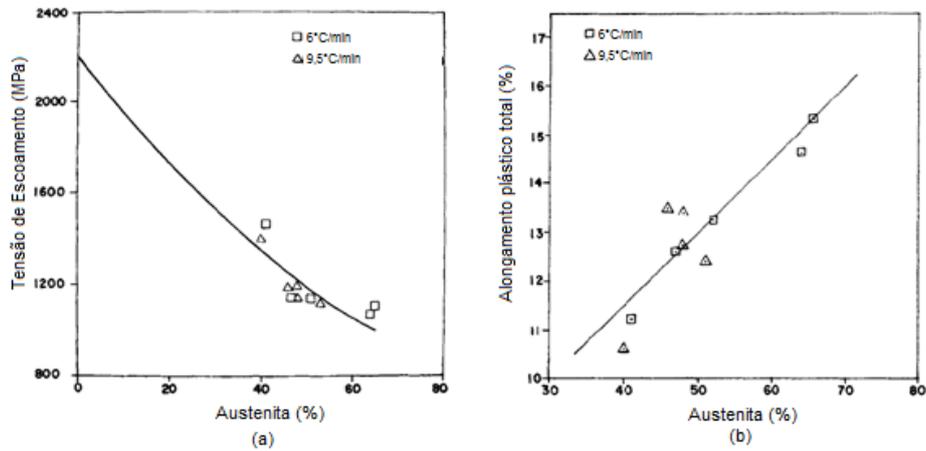


FIG 2.17: (a) Tensão de escoamento e (b) ductilidade da liga submetida a um ciclo térmico como função do teor de austenita. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1996).

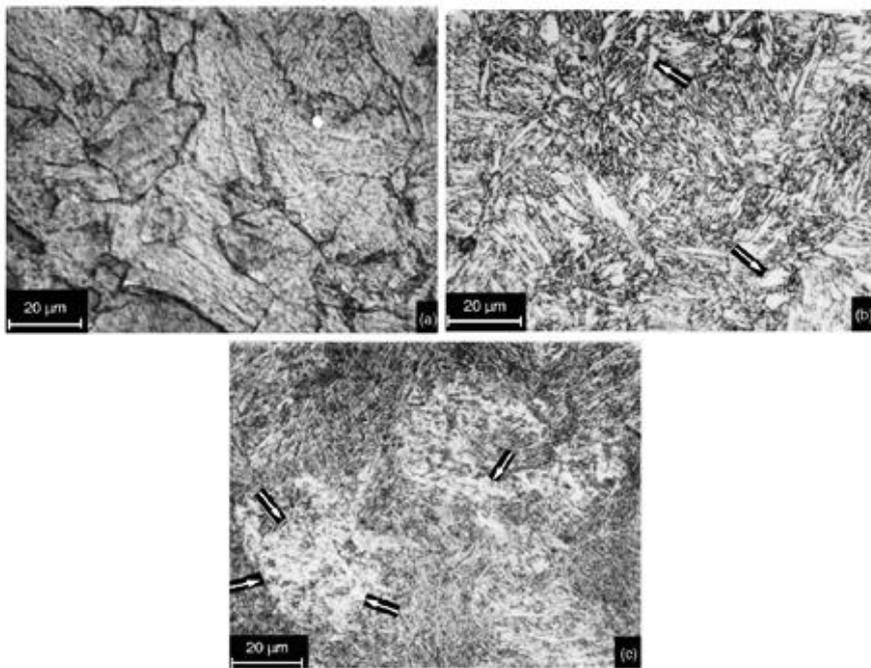


FIG 2.18: Imagens de microscopia óptica da liga (a) no pico de envelhecimento a 510 °C por 3 h, (b) envelhecida a 640 °C por 2 h e (c) envelhecida a 640 °C por 8 h. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005).

A microestrutura na condição de pico de envelhecimento consiste essencialmente em pacotes de martensita dentro dos grãos primários de austenita (FIG 2.18(a)). Os grãos de austenita, que se transformaram em pacotes de martensita, ainda podem ser reconhecidos, devido ao condicionamento preferencial ao longo dos seus limites, e também devido ao fato de que os pacotes de martensita dentro de um grão de austenita não se estendem para além do respectivo contorno de grão da austenita prévia. Os precipitados que aumentam a resistência mecânica no aço em estudo foram identificados como as fases intermetálicas  $Ni_3(Mo,Ti)$  e  $Fe_2Mo$ .

Na FIG 2.18(b) os contornos de grão da austenita prévia ainda estão delineados, mas podem-se ver ao longo dos mesmos contornos pequenas bolsas de austenita revertida (mostradas pelas setas). Os autores afirmam que possivelmente estas bolsas nuclearam nos contornos e estes contornos cresceram para o interior do grão. Na FIG 2.18(c) a microestrutura, em geral, apareceu na morfologia lamelar, mas os contornos de grão da austenita prévia não puderam ser determinados facilmente. As regiões irregulares brilhantes, mostradas por setas na imagem, correspondem a regiões em que há fração volumétrica de austenita revertida considerável. A presença da austenita entre ripas, embora não completamente determinada, também é mostrada na microestrutura segundo os autores.

As imagens de MET das amostras envelhecidas a 640 °C por 2 h são mostradas nas FIG 2.19.

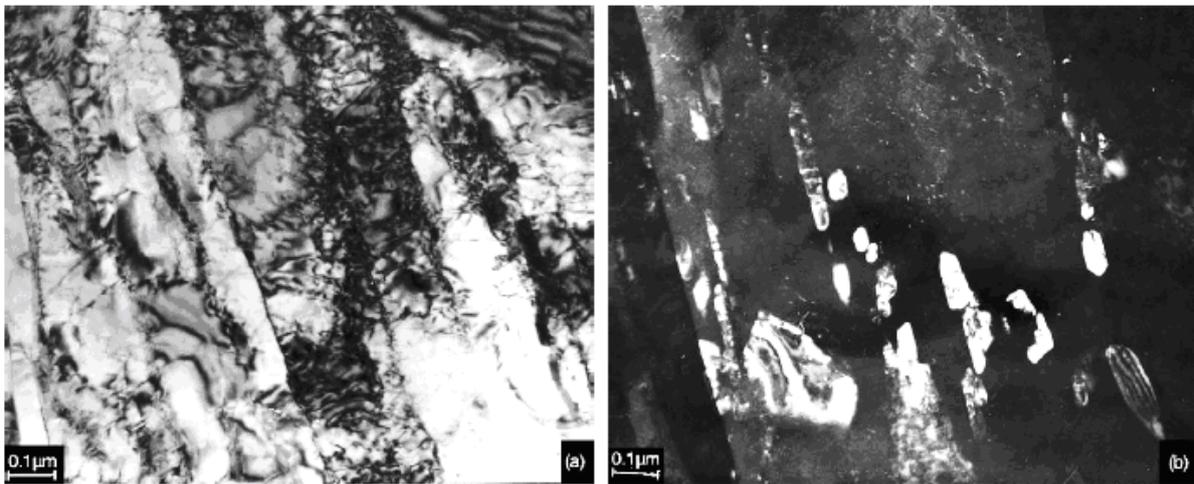


FIG 2.19: Imagens de MET de uma amostra envelhecida a 640 °C por 2 h: (a) imagem de campo claro e (b) imagem de campo escuro. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005).

A imagem de campo claro (FIG 2.19(a)) mostra a microestrutura básica contendo ripas de martensita dispostas paralelamente com discordâncias emaranhadas no seu interior. A imagem de campo escuro feita a partir do plano de reflexão (111) da fase austenítica mostra a formação de austenita entre as ripas da martensita como manchas brilhantes ao longo dos contornos das ripas da martensita, como observado na FIG 2.19(b).

Em 2005 esses mesmos autores (Viswanathan e coautores) obtêm diferentes estruturas austeníticas revertidas que se formaram no aço *maraging* quando ele é envelhecido a 640 °C por 8 h (FIG 2.20).

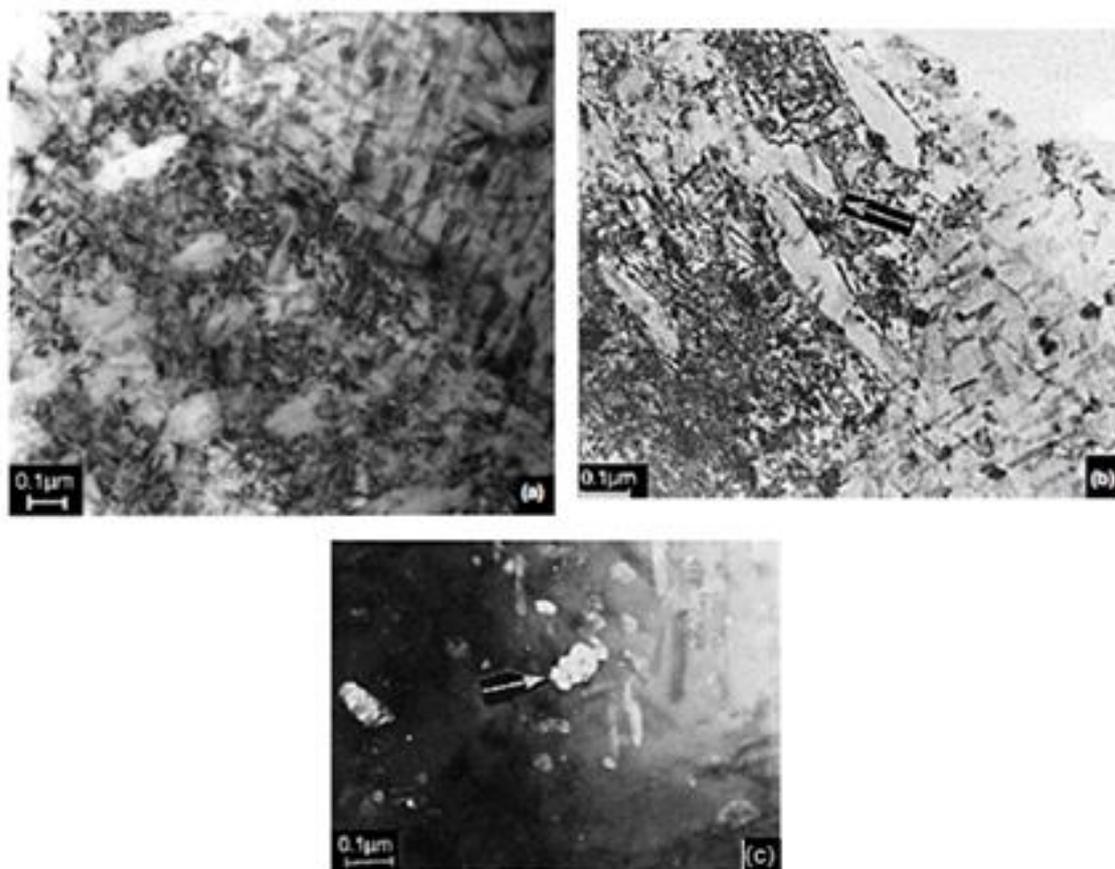


FIG 2.20: Imagens de MET de um aço *maraging* 350 envelhecido a 640 °C por 8 h, mostrando austenita revertida: (a) Widmanstätten, (b) recristalizada, e (c) globular. Adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 2005).

As imagens (a), (b) e (c) da FIG 2.20 ilustram as morfologias da austenita revertida Widmanstätten, recristalizada e globular, respectivamente, para um aço *maraging* 350 envelhecido a 640 °C por 8 h. Geralmente ocorre a dissolução dos precipitados metaestáveis  $\text{Ni}_3(\text{Mo,Ti})$  e os precipitados à base de Fe-Mo aparecem ocorrendo um enriquecimento localizado de níquel, levando à formação de austenita revertida na microestrutura. Esses estudos foram baseados na geração da austenita por superenvelhecimento.

Guo e coautores (2004) trabalharam com um aço *maraging* 250 que foi aquecido a 816 °C por 30 min seguido de têmpera em água. As amostras foram submetidas a envelhecimentos a 427, 482, e 538 °C por 1, 3, 10, e 50 h. A FIG 2.21 mostra a fração volumétrica de equilíbrio da austenita em função da temperatura de envelhecimento. Para estimar a fração da fase austenítica de equilíbrio em função da temperatura os autores utilizaram o programa ThermoCalc. Todas as fases possíveis foram incluídas no cálculo. A temperatura calculada para a conclusão da reversão da austenita foi a de 674 °C, o que teve boa concordância com o valor de 680 °C medido a taxa de aquecimento de 5 °C/min.

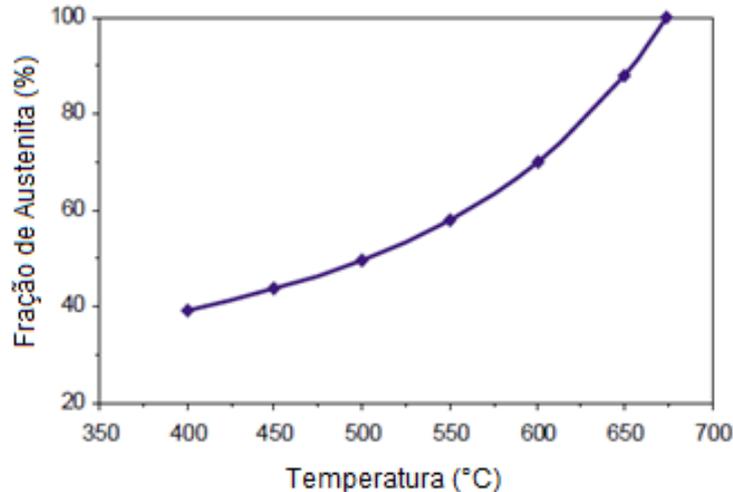


FIG 2.21: Fração volumétrica de equilíbrio da austenita em função da temperatura. Adaptado de (GUO, Z. *et al.*, 2004).

Diversos autores já relataram as condições ideais de envelhecimento para o aço *maraging* 350, que variam numa faixa de temperatura de 430 a 500 °C (VASUDEVAN, V.K. *et al.*, 1990; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993; LI, X.; YIN, Z., 1995). Para temperaturas aquém das referidas não há relatos de austenita revertida na martensita do aço *maraging*, mesmo quando o aço permanece por tempos prolongados no aquecimento (TAVARES, S.S.M. *et al.*, 2003). A formação da austenita durante o envelhecimento a partir de uma temperatura de 500 °C é devida à segregação dos átomos de níquel nos contornos de grão iniciais e nos contornos das ripas da martensita. Uma vez que a austenita é enriquecida com o elemento níquel, que é estabilizante da fase  $\gamma$ , ela não se transforma em martensita no resfriamento até que retorne à temperatura ambiente (LI, X.; YIN, Z., 1995). Nesses aços, uma taxa de aquecimento lenta, disponibilizando bastante tempo para a redistribuição de solutos, leva a uma divisão da matriz em regiões ricas e pobres em níquel (APPLE, C.A.; KRAUSS, G., 1972; SERVANT, C.; LACOMBE, P., 1977; SERVANT, C. *et al.*, 1979).

Servant e Lacombe (1977) estudaram as transformações estruturais de diferentes ligas utilizando várias técnicas dentre elas a dilatométrica, a difração de raios X (DRX) a 20 °C, a microscopia óptica e a microscopia eletrônica. Os autores utilizaram duas ligas de aço *maraging*: a composição do aço *maraging* sintético foi de 18,65Ni; 8,99Co e 4,87Mo; e a do aço *maraging* industrial foi de 18,54Ni; 8,94Co; 4,85Mo e 0,59Ti (ambas as denominações dos aços *maraging* foram dadas pelos autores).

Os autores chegaram à conclusão que a transformação austenítica dessas ligas pode ser realizada em um ou vários passos sucessivos de acordo com o teor de cobalto e/ou de

molibdênio presente no aço, e de acordo com a taxa de aquecimento. A taxa de aquecimento moderadas (300 °C/h) a transformação é provocada por mecanismos de difusão. A diferença na proporção de níquel e/ou molibdênio nas duas fases formadas (martensita pobre em níquel ou (Ni + Mo) e austenita enriquecida nestes elementos) é maior no início da transformação  $M \rightarrow \gamma$ , que é condicionada pelos fenômenos de precipitação para ligas contendo molibdênio. Para os dois aços, a transformação austenítica em duas etapas explica a evolução de zonas ricas e pobres em molibdênio, respectivamente.

Subsequente ao trabalho anterior, Servant e coautores (1979) usaram uma liga de Fe-Ni-Mo após recozimentos intermediários a 1000 °C durante 48 h e com resfriamento à temperatura ambiente. As amostras foram mantidas durante 30 min em nitrogênio líquido a fim de se conseguir a transformação plena da austenita para a martensita. Depois de reaquecida a 20 °C a liga tinha uma única fase (martensita CCC do tipo ripa). Examinando a amostra por microscopia eletrônica de transmissão e por DRX puderam verificar que, na faixa de temperatura estudada, a fase martensítica não fora afetada pelo envelhecimento; e que os precipitados eram estatisticamente idênticos nas ligas envelhecidas e naquelas não envelhecidas.

A transformação da martensita para a austenita no aço *maraging* 350 tende a se separar em duas etapas, conforme a taxa de aquecimento é reduzida. O primeiro passo desta transformação, reforçado pela taxa de aquecimento lenta, ocorre através de um processo de difusão, enquanto que o segundo passo, reforçado por uma taxa de aquecimento rápida, ocorre através de um processo de cisalhamento (KAPOOR, R. *et al.*, 2003). Vale ressaltar que tanto a difusão quanto os mecanismos de cisalhamento podem ocorrer simultaneamente durante esta transformação (LI, X.; YIN, Z., 1995; KAPOOR, R. *et al.*, 2003). Tavares e coautores (2003) relataram a possibilidade de a austenita formada abaixo da temperatura  $A_s$  do aço ser em razão do enriquecimento local de elementos de estabilização da fase  $\gamma$  tais como o níquel. Já Li e Yin (1995), e Kapoor e coautores (2003) sugeriram que a austenita era resultante da dissolução parcial da formação de  $Ni_3(Mo, Ti)$  e de  $Fe_2Mo$ .

O que pode ser confirmado na literatura é que a austenita revertida formada por envelhecimento no intervalo de 500 a 700 °C é enriquecida com níquel e muito estável, não se transformando em martensita no resfriamento quando o aço está à temperatura ambiente. O tipo de austenita formada assemelha-se a ripas e se forma primeiro nos contornos de grão iniciais e nos contornos das ripas da martensita em um tempo muito mais curto.

O teor de níquel da austenita formada é dependente da temperatura de envelhecimento quando o aço é submetido a 570 °C, o teor é menor do que aquele submetido a 500 °C. Isto se deve ao fato de a força motriz da transformação da martensita para austenita aumentar com o prolongamento do processo de envelhecimento e de o teor de níquel necessário para esta transformação ser menor.

Shamantha e coautores (2000) utilizaram dois materiais em suas pesquisas. O primeiro deles tinha em sua composição 18,9Ni; 8,3Co; 4,6Mo; 0,41Ti e 0,01C, e o segundo, 18,2Ni; 11,9Co; 2,5Mo; 0,16Ti e 0,006C. Os aços foram envelhecidos durante 3 h a três temperaturas diferentes: 425, 480 e 520 °C. Algumas amostras da primeira liga foram submetidas a um tratamento de homogeneização a 1250 °C. Para a microscopia óptica (FIG 2.22(a)) foram utilizados dois agentes para atacar o aço: Nital a 15% e o reagente Fry modificado (50 ml de HCl, 25 ml de HNO<sub>3</sub>, 1 g de CuCl<sub>2</sub> e 150 ml de água). Pode-se notar na FIG 2.22(a) a microestrutura típica de martensita em ripas do material. Na FIG 2.22(b) (imagem de MET) são vistas ripas de martensita que estão contidas em blocos.

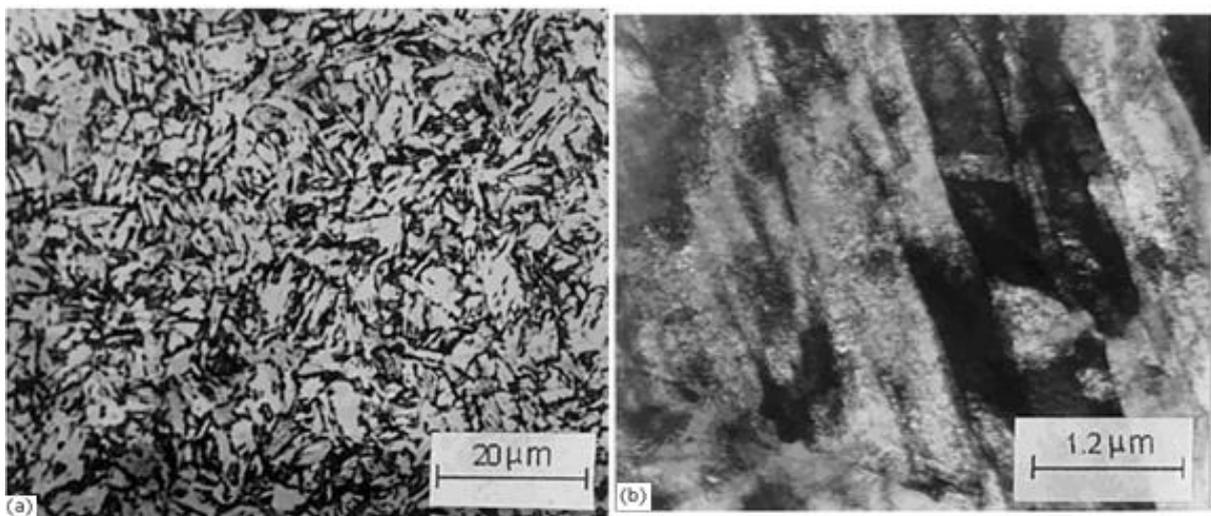


FIG 2.22: Imagens de microscopia (a) óptica e (b) eletrônica de transmissão do material atacado com Nital a 15%. Adaptado de (SHAMANTHA, C.R. *et al.*, 2000).

Uma outra razão pela qual uma liga tem sua resistência mecânica aumentada é a existência de discordâncias em seu interior. Essas discordâncias podem ser geradas durante a transformação da martensita em austenita de modo a acomodar o desajuste entre as redes da martensita e da austenita (KIM, S.; WAYMAN, C.M., 1990). Tanto Kim e Wayman (1990) como Li e Yin (1995) observaram que existe uma grande quantidade de emaranhados de discordâncias dentro da austenita.

Juntamente com a formação da austenita verificaram a formação de precipitados como  $Fe_2Mo$ , o que insinuava que alguns dos precipitados  $Ni_3(Mo,Ti)$  dissolvidos participaram do crescimento dos precipitados  $Ni_3(Mo,Ti)$  não dissolvidos, e o níquel de outras partes dos precipitados  $Ni_3(Mo,Ti)$  dissolvidos fora usado para formar a austenita revertida enquanto que o molibdênio fora utilizado para formar precipitados de  $Fe_2Mo$  (LI, X.; YIN, Z., 1995).

Carvalho e coautores (2013) realizaram o ciclo completo de aquecimento e de resfriamento do aço *maraging* 350 para três taxas de aquecimento/resfriamento diferentes e usaram a técnica de dilatometria para estudar a influência da composição química e da taxa de aquecimento no aço. A FIG 2.23 mostra a curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento para o *maraging* 350 a uma taxa de  $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ . Durante os ciclos térmicos de aquecimento e de resfriamento, três transformações de fase podem ser observadas: precipitação, reversão da martensita e transformação martensítica. As inflexões mostradas na FIG 2.23 indicam as temperaturas de transformação de fase.

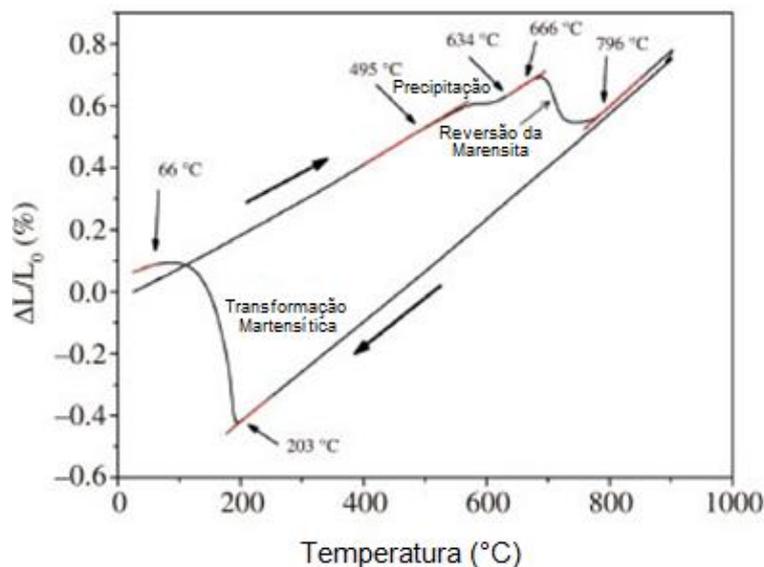


FIG 2.23: Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento para o aço *maraging* 350, em que a taxa de aquecimento é de  $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ . Adaptado de (CARVALHO, L.G. *et al.*, 2013).

## 2.2 TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

Um material policristalino monofásico comporta uma infinidade de grãos, cada um com uma orientação cristalográfica diferente dados seus vizinhos. A orientação cristalográfica do grão, doravante chamada somente de orientação, pode ser referente a um sistema fixo de

coordenadas, como exemplo, a direção de laminação (DL, direção longitudinal), a direção da largura (DT, direção transversal) e a direção da espessura (DN, direção normal) de uma amostra de chapa (VIANA, C.S.C.; PAULA, A.S., 2001). A orientação do grão fica determinada pelo índice (hkl) do plano que se encontra paralelo ao plano da chapa, e pela direção [uvw] pertencente ao plano (hkl), que é paralela à direção de laminação DL da chapa.

Quando a distribuição dos grãos do material é aleatória de orientações, diz-se que o material é isotrópico, ou sem textura. Porém, quando o material tem grãos com uma ou mais orientações preferenciais ele possui textura cristalográfica. Uma orientação preferencial representa uma “componente de textura” e corresponde à combinação (hkl)[uvw]. Quando os grãos, inclusões ou precipitados de segunda fase encontram-se alongados (não equiaxiais) em relação a uma orientação preferencial, diz-se que o material possui textura morfológica (VERLINDEN, B. *et al.*, 2007). No entanto, a existência de grãos alongados não significa, necessariamente, que o material possua textura cristalográfica (PADILHA, A.F.; JÚNIOR, F.S., 2005). As situações mencionadas anteriormente são apresentadas na FIG 2.24.

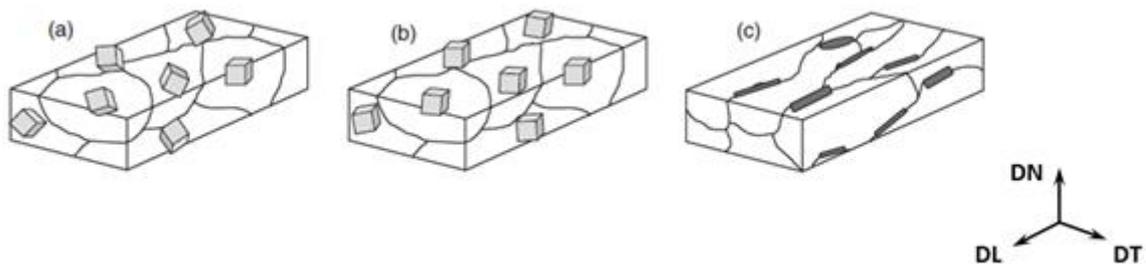


FIG 2.24: (a) Material sem textura, (b) material com textura cristalográfica e (c) material com textura morfológica. Adaptado de (VERLINDEN, B. *et al.*, 2007).

A textura pode se desenvolver durante as etapas de processamento, tais como a solidificação e os tratamentos térmicos, como no caso do recozimento. Podendo ser afetada pela composição química, estrutura cristalina, textura anterior do material e história termomecânica, incluindo quantidade de deformação imposta, taxa de deformação, temperatura e tempo de exposição à mesma, e restrições físicas.

Muitas das propriedades de um material dependem da orientação dos grãos, por isso a importância de se conhecer a existência ou não de textura cristalográfica (ENGLER, O.; RANDLE, V., 2010). Como exemplos de propriedades podem-se citar a tensão de escoamento, a resistência à tração, a ductilidade, a tenacidade, entre outras. Há algumas orientações preferenciais que são benéficas para determinada propriedade e outras não.

Conhecer e dominar variáveis que proporcionam a presença de determinada componente de textura, favorável à propriedade de interesse, podem ser explorados de forma positiva pela comunidade científica, otimizando desempenho e custo com a seleção adequada de material para certa aplicação.

Para a determinação da textura cristalográfica utiliza-se a técnica de DRX, que possibilita avaliar uma região ou um volume de determinado material com elevado número de grãos. A partir de tal análise pode-se relacionar a textura do material com propriedades ligadas ao seu comportamento macroscópico (resistência mecânica e tenacidade, por exemplo). Os principais métodos de representação de textura são: a figura de polos direta, a figura de polos inversa e a função de distribuição de orientações cristalinhas (FDOC). Sendo que este último é a melhor e mais completa representação tridimensional da textura de um material policristalino, pois indica a frequência (probabilidade) de ocorrência dos grãos com cada orientação cristalina  $(hkl)[uvw]$  presente no material.

A orientação do cristal é determinada através de um conjunto de 3 ângulos, chamados ângulos de Euler, representados pelos símbolos  $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ , de acordo com a notação adotada por Bunge(1982). Os ângulos citados correspondem a 3 rotações aplicadas ao sistema de eixos de referência do material laminado (DL, DT, DN), de modo que ele passe a coincidir com o sistema de eixos do cristal ( $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ), conforme é mostrado na FIG 2.25.

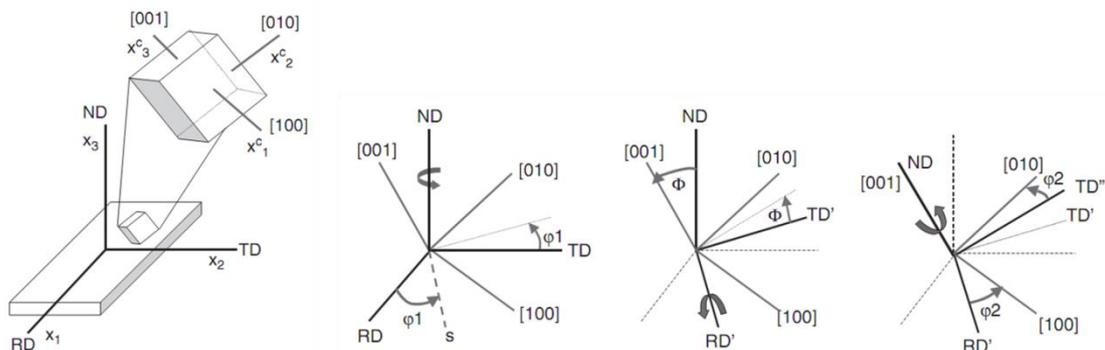


FIG 2.25: Definição dos ângulos de Euler  $\varphi_1$ ,  $\Phi$  e  $\varphi_2$ , segundo a convenção de Bunge. Adaptado de (VERLINDEN, B. *et al.*, 2007).

Assim, os ângulos  $\varphi_1$ ,  $\Phi$  e  $\varphi_2$  podem ser definidos, respectivamente, como ângulo de rotação em torno do eixo DN (1ª rotação), ângulo de rotação em torno do novo eixo DL (DL') (2ª rotação) e ângulo de rotação em torno do novo eixo DN (DN') (3ª rotação).

Por razão de simetria no sistema cúbico, os ângulos ( $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ ) são representados apenas para o intervalo de 0 a 90°, gerando o chamado espaço de Euler reduzido. O Espaço de Euler

é definido pelos ângulos de Euler plotados em um sistema cartesiano de eixos. Cada ponto no espaço de Euler representa uma orientação  $(hkl)[uvw]$  de cristal no material. Comumente o espaço de Euler é representado por fatias com valores de  $\varphi_2$  fixos (ábacos) e com incrementos de  $5^\circ$  (FIG 2.26). No caso dos metais e ligas CCC (incluindo os aços *maraging* martensíticos) mostra-se apenas a FDOC na secção do espaço de Euler para  $\varphi_2$  igual a  $45^\circ$ , pois ela apresenta todas as componentes de textura relevantes para o material (ROLLETT, A.D.; WRIGHT, S.I., 1998). O ábaco da secção citada, usado para a análise da FDOC, é mostrado na FIG 2.27.

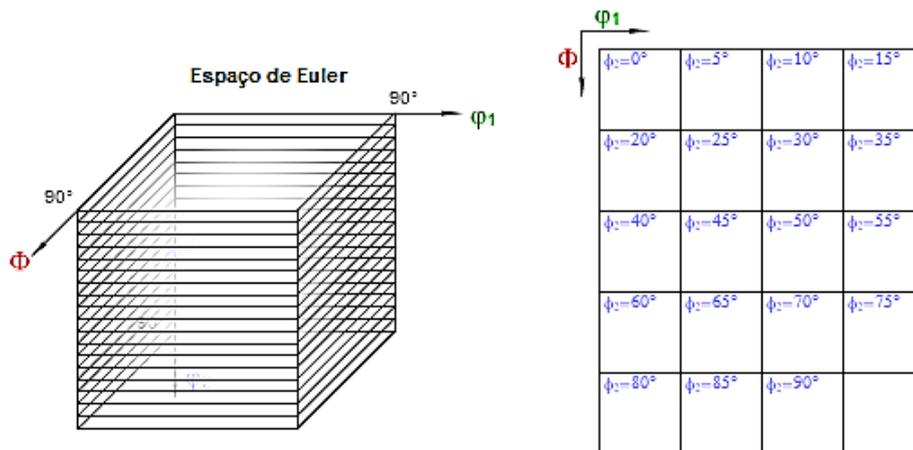


FIG 2.26: Representação do espaço de Euler por meio de valores fixos de  $\varphi_2$ . Adaptado de (ROLLETT, A.D.; WRIGHT, S.I., 1998).

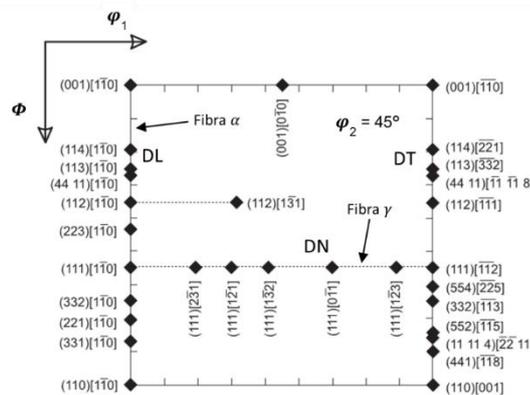


FIG 2.27: Ábaco do espaço de Euler para  $\varphi_2 = 45^\circ$  com as principais orientações para análise das FDOC. Adaptado de (HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M., 2004).

No ábaco da FIG 2.27, os pontos de uma mesma linha horizontal representam as várias direções  $[uvw]$  de um único plano  $(hkl)$ , ou seja, valores de  $\varphi_1$  variando de 0 a  $90^\circ$  com  $\Phi$  constante e  $\varphi_2=45^\circ$ . É o caso da fibra  $\gamma$  (ou fibra DN), que engloba as orientações relacionadas ao plano (111). E os pontos da linha vertical para  $\varphi_1 = 0$  simbolizam as

orientações cristalinas da fibra  $\alpha$  (ou fibra DL), definidas por vários planos (hkl) com a mesma direção  $[1\bar{1}0]$ .

A definição de FDOC está ligada à probabilidade de ocorrência de uma determinada orientação cristalina  $g = g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ , e tal probabilidade é descrita pela EQ 2.7 (ENGLER, O.; RANDLE, V., 2010).

$$\frac{dV}{V} = f(g)dg \quad \text{EQ 2.7}$$

em que  $dV/V$  é a fração volumétrica do material com uma determinada orientação  $g$ , e  $f(g)$  é a função de distribuição de orientações cristalinas. Quando  $f(g) \equiv 1$  diz-se que há ausência de textura, ou seja, o material é isotrópico.

A textura apresentada por um material depende da história termomecânica do mesmo e pode ser classificada como textura de solidificação, de deformação ou de recristalização. No presente estudo, o principal interesse recai sobre a textura de deformação de ligas com estrutura CCC, caso do aço *maraging*, envelhecido a partir de diferentes quantidades de deformação por laminação a frio.

Uma típica representação de FDOC para um aço IF laminado a frio (CCC) é apresentada na FIG 2.28, para  $\varphi_2 = 45^\circ$ . A figura também apresenta o ábaco correspondente do espaço de Euler, permitindo identificar as principais componentes de textura presentes no material. É possível notar que as componentes mais frequentes formam um “L” na figura, com a parte vertical variando do ponto  $(001)[1\bar{1}0]$  até próximo de  $(110)[1\bar{1}0]$ , fibra  $\alpha$  ou DL, e a parte horizontal cobrindo todas as direções do plano  $(111)$ , ou seja, a chamada fibra  $\gamma$  ou DN. A componente  $(001)[\bar{1}\bar{1}0]$  no canto superior direito também mostra alta frequência, da mesma família de  $(001)[1\bar{1}0]$  (canto superior esquerdo), que é característica de aços ferríticos laminados a frio e tende a ser consumida durante a recristalização (VIANA, C.S.C.; PAULA, A.S., 2001). Os valores dos ângulos de Euler das principais componentes de textura de deformação dos metais e ligas CCC são mostrados na TAB 2.8.

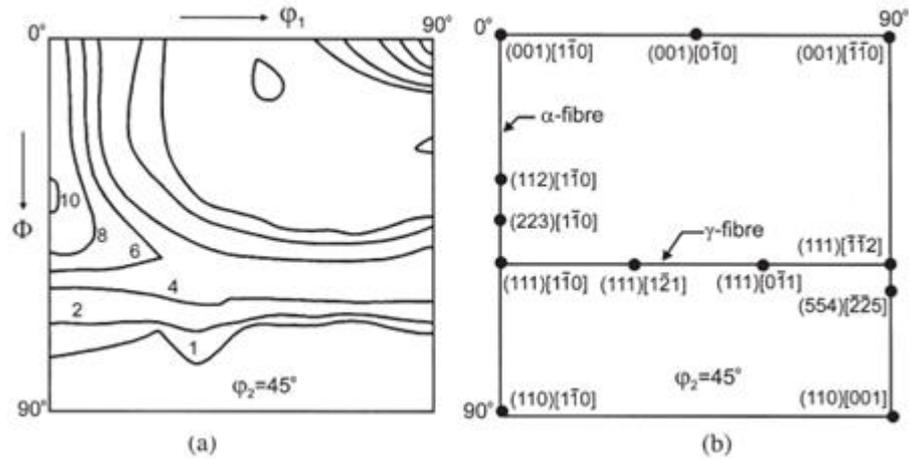


FIG 2.28: (a) Secção para  $\phi_2 = 45^\circ$  da FDOC de um aço IF laminado a frio; (b) ábaco do espaço de Euler com as principais componentes de textura. Adaptado de (HUMPHREYS, F.J., HATHERLY, M., 2004).

TAB 2.8: Componentes de textura de deformação típicas das ligas CCC e respectivos ângulos de Euler. Adaptado de (VIANA, C.S.C.; PAULA, A.S., 2001).

| $\{hkl\}$ | $\langle uvw \rangle$ | $\phi_1$ | $\Phi$ | $\phi_2$ |
|-----------|-----------------------|----------|--------|----------|
| 0 0 1     | 1 1 0                 | 0 (90)   | 0      | 45       |
| 2 1 1     | 0 1 1                 | 0        | 35     | 45       |
| 1 1 1     | 0 1 1                 | 0 (60)   | 55     | 45       |
| 1 1 1     | 1 1 2                 | 30 (90)  | 55     | 45       |
| 11 11 8   | 4 4 11                | 90       | 63     | 45       |
| 3 3 2     | 1 1 0                 | 0        | 64     | 45       |
| 1 1 3     | 1 1 0                 | 0        | 25     | 45       |
| 1 1 0     | 1 1 0                 | 0        | 90     | 45       |

### 2.2.1 Textura cristalográfica nos aços *maraging*

Alguns autores têm investigado a textura cristalográfica dos aços *maraging*. No presente estudo ela pode favorecer o aumento da resistência biaxial do aço 18Ni350.

Por exemplo, as texturas de deformação nos materiais em questão são semelhantes àquelas observadas nos aços de baixo carbono ferríticos, como no caso já mostrado na FIG 2.28 para um aço IF laminado a frio. As FDOC apresentadas na FIG 2.29 confirmam a semelhança.

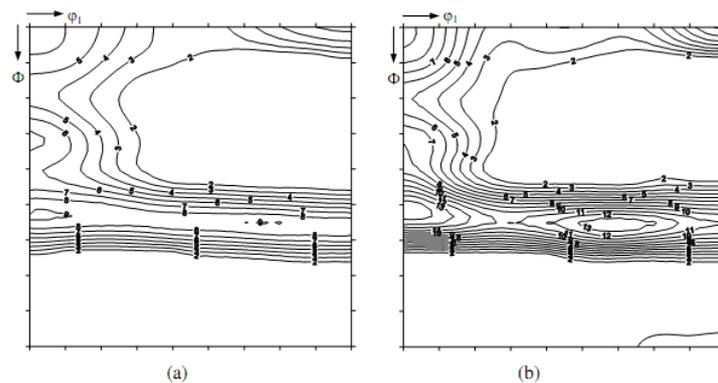


FIG 2.29: Secção para  $\phi_2 = 45^\circ$  da FDOC de um aço *maraging* 350 após laminação a frio com (a) 80% de redução a frio e (b) 90% de redução a frio. Adaptado de (SILVA, J.J.M., 2005).

Fica evidente, conforme esperado, observando a FIG 2.29, que ocorre o aumento das intensidades de textura, especialmente da fibra  $\gamma$ , quando a deformação a frio passa de 80% para 90%. Silva (2005) apresenta as FDOC do material com redução de espessura a frio de 90%, posteriormente envelhecido sob diferentes temperaturas, e finalmente resfriado ao ar. Os tratamentos de envelhecimento promoveram a formação de quatro principais componentes de textura:  $\{hkl\}\langle 110\rangle$ ,  $\{111\}\langle 112\rangle$ ,  $\{114\}\langle 221\rangle$  e  $\{332\}\langle 113\rangle$ , com intensidades pouco alteradas com temperaturas de envelhecimento entre  $450^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ .

Menezes (2008) também observou texturas típicas de materiais com estrutura CCC no aço *maraging* 350 envelhecido a  $480^\circ\text{C}$ , com fibra  $\gamma$  e textura acentuada em  $\{111\}\langle 110\rangle$  e  $\{111\}\langle 112\rangle$ . Amostras tratadas a  $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , além dessas componentes, também mostraram alguma textura  $\{001\}\langle 110\rangle$ .

Abreu e coautores (2004) apresentaram relevante contribuição para o entendimento da influência de diferentes tratamentos termomecânicos na textura cristalográfica de aços *maraging* 350. Amostras do material, previamente laminado a quente a  $1.000^\circ\text{C}$  (60% de redução) e resfriado ao ar foram deformados 40%, 60%, 80% e 90% por laminação a frio. Algumas amostras sofreram envelhecimento a  $480^\circ\text{C}$  por 3 ou 6 h, enquanto que outras amostras passaram por austenitização a  $820^\circ\text{C}$  durante 10 min com resfriamento em água antes dos mesmos tratamentos de envelhecimento citados. A análise de textura via DRX indicou significativo aumento nas intensidades das principais componentes de textura quando comparados aos valores obtidos com 80% e 90% de deformação (TAB 2.9), com destaque para as componentes  $\{111\}\langle 110\rangle$  e  $\{111\}\langle 112\rangle$ . As FDOC das amostras na FIG 2.30 evidenciam o fortalecimento da fibra  $\gamma$ .

TAB 2.9: Principais componentes de textura de deformação e suas intensidades no aço *maraging* 350 laminado a frio. Adaptado de (ABREU, H.F.G. *et al.*, 2004).

| Componente | Laminado a frio 40% | Laminado a frio 60% | Laminado a frio 80% | Laminado a frio 90% |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| {001}<110> | 4,0                 | 3,0                 | 4,5                 | 9,0                 |
| {112}<110> | 3,0                 | 5,5                 | 5,5                 | 8,0                 |
| {111}<110> | 4,0                 | 5,5                 | 6,0                 | 13,0                |
| {111}<112> | 4,0                 | 6,0                 | 5,0                 | 11,0                |

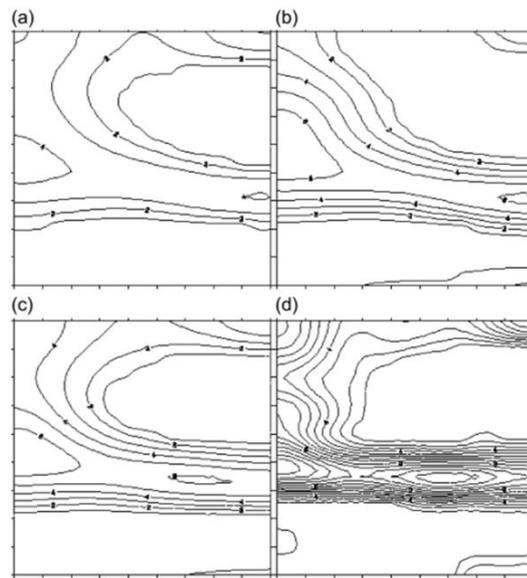


FIG 2.30: FDOC para  $\varphi_2 = 45^\circ$  das amostras de aço 18Ni350 após laminação a frio. (a) 40%, (b) 60%, (c) 80%, (d) 90% de redução de espessura. Adaptado de (ABREU, H.F.G. *et al.*, 2004).

Amostras laminadas a frio com 80% de redução e envelhecidas a 480 °C por 3 ou 6 h também tiveram as intensidades aumentadas para as principais componentes de textura (TAB 2.10). As mesmas amostras apresentaram as FDOC da FIG 2.31, que revelam o fortalecimento das componentes de textura após o tratamento de envelhecimento ao compará-las com a FDOC da FIG. 2.30(c). Os autores, porém, não explicam como ocorreria este fortalecimento.

Complementando os resultados do trabalho em questão, as intensidades das principais componentes de textura das amostras com 80% de deformação, solubilizadas a 820 °C por 10 min e em seguida envelhecidas são apresentadas na TAB 2.11. Tais intensidades indicam o considerável fortalecimento das componentes {111}<110> e {111}<112> após envelhecimento. As FDOC segundo a notação de Bunge para  $\varphi_2 = 45^\circ$  das mesmas amostras são vistas na FIG 2.32.

TAB 2.10: Principais componentes de textura e suas intensidades no aço *maraging* 350 laminado a frio e envelhecido a 480 °C. Adaptado de (ABREU, H.F.G. *et al.*, 2004).

| Componente | Laminado a frio | Laminado a frio                  | Laminado a frio                  |
|------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
|            | 80%             | 80% e envelhecido<br>por 3 horas | 80% e envelhecido<br>por 6 horas |
| {001}<110> | 4,5             | 6,0                              | 7,0                              |
| {112}<110> | 5,5             | 7,5                              | 7,0                              |
| {111}<110> | 6,0             | 9,0                              | 9,0                              |
| {111}<112> | 5,0             | 7,0                              | 8,0                              |

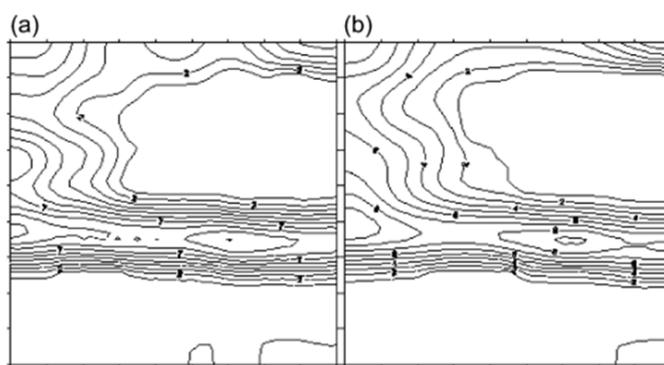


FIG 2.31: FDOC para  $\phi_2 = 45^\circ$  das amostras de aço 18Ni350 após laminação a frio e envelhecidas a 480 °C por (a) 3 h, (b) 6 h. Adaptado de (ABREU, H.F.G. *et al.*, 2004).

A solubilização eliminou parcialmente a textura de deformação gerada após laminação a frio, mas o envelhecimento posterior voltou a intensificar as componentes {111}<110> e {111}<112>. A mudança de martensita para austenita no aquecimento e o retorno para martensita no resfriamento, quando da solubilização, certamente promoveram a alteração da textura de deformação obtida anteriormente por laminação a frio. Abreu e coautores (2004) não opinaram sobre como a precipitação decorrente do envelhecimento atuou para intensificar novamente as componentes de textura da fibra  $\gamma$ . Uma conclusão a destacar no trabalho de Abreu e coautores (2015) foi que a presença de austenita revertida reduz a intensidade da fibra  $\gamma$  na matriz martensítica.

TAB 2.11: Componentes de textura e suas intensidades no aço *maraging* 350 laminado a frio a 80%, solubilizado a 820 °C e envelhecido a 480 °C. Adaptado de (ABREU, H.F.G. *et al.*, 2004).

| Componente | Laminado a frio 80% | Após solubilização | Envelhecido por 3 h | Envelhecido por 6 h |
|------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| {001}<110> | 4,5                 | 2,0                | 3,0                 | 3,0                 |
| {112}<110> | 5,5                 | 1,0                | 2,0                 | 2,0                 |
| {111}<110> | 6,0                 | 2,0                | 5,0                 | 6,0                 |
| {111}<112> | 5,0                 | 3,0                | 6,0                 | 6,0                 |

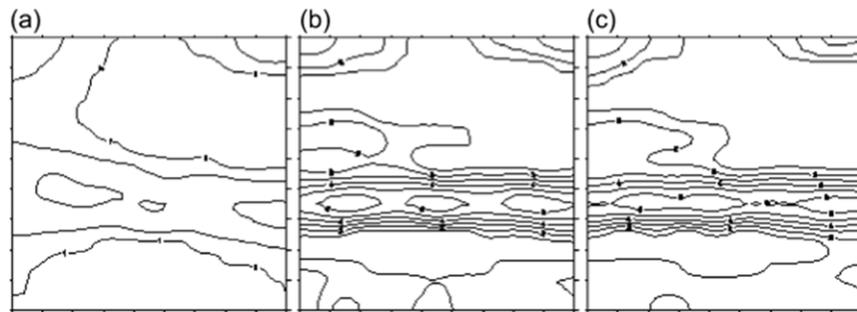


FIG 2.32: FDOC do aço 18Ni350 laminado a frio 80% e solubilizado a 820 °C e (a) envelhecido a 480 °C (b) por 3 h e (c) por 6 h. Adaptado de (ABREU, H.F.G. *et al.*, 2004).

## 2.3 MICRO-CARACTERIZAÇÃO

Para uma análise mais detalhada de materiais é necessário o uso de maiores aumentos e maior resolução das imagens. O aumento máximo de um microscópio óptico é de 1000 vezes; e a principal limitação é o comprimento de onda da luz visível. Com o advento do microscópio eletrônico houve um maior avanço em termos de ampliação de imagem. A diferença entre um microscópio eletrônico e um óptico está basicamente na utilização de um feixe de elétrons interagindo com a amostra em vez de luz visível. O comprimento de onda do feixe de elétrons é 100000 vezes menor que o do espectro visível, o que aumenta o poder de resolução em várias ordens de grandeza.

Apesar da aparência diferente, o microscópio eletrônico de transmissão tem o princípio de funcionamento semelhante ao de um microscópio óptico. A diferença na aparência se faz necessária devido ao equipamento ter que gerar e manter o feixe de elétrons, dentre outros componentes e acessórios. Para que o feixe de elétrons seja gerado e incida na matéria, sem interferência do meio, todo o sistema deve estar em alto vácuo ( $\approx 10^{-5}$  Pa).

### 2.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A formação da imagem em microscopia eletrônica de transmissão está relacionada ao tipo de interação que o feixe eletrônico sofre ao atravessar uma amostra e à espessura da mesma. Essa interação produz uma variada gama de sinais secundários e alguns deles estão resumidos na FIG 2.33. A intensidade com que cada espalhamento ocorre depende do tipo de amostra, sua composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalina (ANDREWS, K.W. *et al.*, 1971).

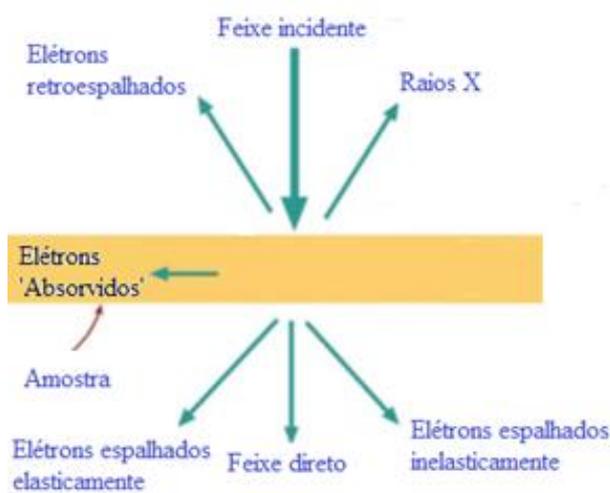


FIG 2.33: Sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

A constituição básica do MET é uma fonte de elétrons e uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas. Os elétrons são orientados e acelerados por alta diferença potencial ao longo da coluna. As lentes e aberturas definem o caminho, intensidade e tamanho, ou seja, controlam o feixe de elétrons antes e após este interagir com amostra. Depois de atravessar a imagem o feixe irá interagir com outros conjuntos de lentes e por fim irá gerar uma imagem ou uma difração em uma tela com cristais ativados. A aceleração do feixe pode ir de 80 kV a 1,5 MkV, porém é tipicamente utilizada para materiais inorgânicos na faixa de 200 kV a 400 kV.

As lentes eletromagnéticas dispostas na coluna do MET são bobinas controlados por intensidade de corrente. Estas bobinas geram um campo magnético que tem a função de defletir o feixe eletrônico com a variação da intensidade de corrente. As lentes são divididas em conjuntos com diferentes funções como apresentados na TAB 2.12.

TAB 2.12: Função das lentes do MET. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

| <b>Lentes</b>         | <b>Função</b>                                                                                                                          |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sistema Condensador   | Colimar a iluminação da amostra.                                                                                                       |
| Lentes objetivas      | Formar a primeira imagem focada da amostra.                                                                                            |
| Lentes intermediárias | Definir que imagem será levada às lentes projetoras, se a imagem do espaço direto ou a figura de difração, dependendo da configuração. |
| Lentes projetoras     | Ampliar a imagem até seu tamanho final.                                                                                                |

Esses conjuntos têm algumas aberturas situadas entre as lentes, que possuem diferentes funções. A abertura da condensadora controla a quantidade de elétrons que incide sobre a amostra, ou seja, a intensidade da iluminação e também seleciona a porção central do feixe gerado, em que o mesmo é paralelo. A interação do feixe com a amostra produz elétrons espalhados e não espalhados, que devem ser separados para que se obtenha contraste entre regiões de espessuras, estruturas ou fases diferentes. Então, utiliza-se uma abertura que bloqueia a passagem de um destes tipos de feixes, chamada abertura da objetiva. A abertura de área selecionada, ou abertura de difração SAD, tem a função de separar uma área específica da imagem para ser analisada no modo difração (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996; NAUNDORF, I.).

De acordo com a configuração das lentes pode-se obter uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração). A FIG 2.34 mostra o diagrama de um MET, com suas partes principais nos modos de operação (a) imagem e (b) difração.

Além das imagens formadas no modo direto pode-se formar também imagens de campo claro e de campo escuro. Para as imagens de campo claro (*brighth-field imaging* – BF) só é permitido passar o feixe transmitido direto e o posicionamento da abertura da objetiva não deixa passar os feixes difratados. Para as de campo escuro (*dark-field imaging* – DF) um ou mais feixes difratados produzem a imagem de acordo com a abertura da objetiva selecionada. Esse método é, normalmente, utilizado para observação de precipitados. Como qualquer equipamento, o MET tem limitações no seu desempenho devido a diversos fatores, inclusive, às lentes (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

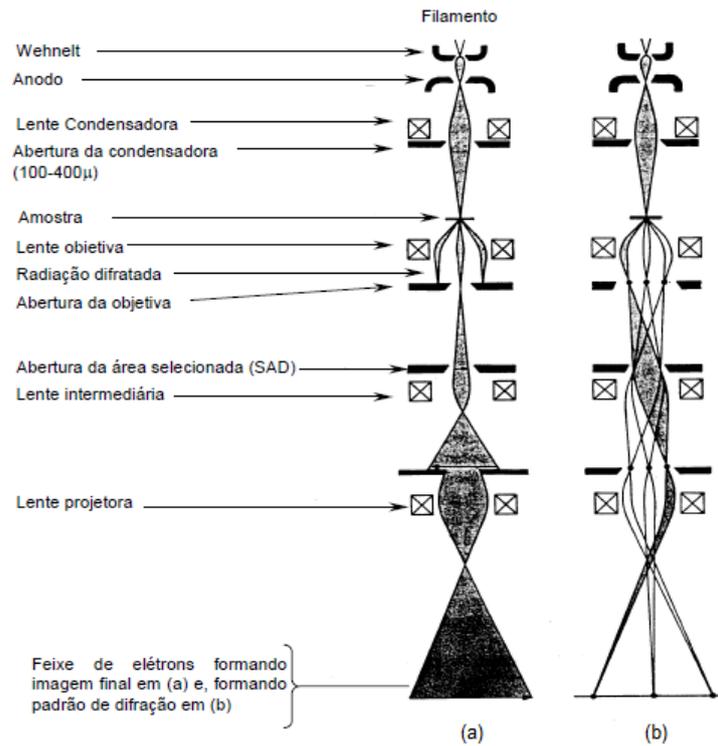


FIG 2.34: Diagrama do microscópio eletrônico de transmissão nos modos de operação (a) imagem e (b) difração. Adaptado de (NAUNDORF, I.).

Para que o feixe de elétrons seja gerado é necessário que uma fonte de elétrons (no nosso estudo  $\text{LaB}_6$ ) seja aquecida. Depois de aquecida essa fonte emitirá elétrons que precisam ser acelerados para percorrer a coluna do equipamento desde o filamento até o anodo e isso é realizado por uma fonte de tensão (200 kV no MET do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME). Essa fonte de tensão aquece o material do filamento (fonte de elétrons) e estes se libertam vencendo uma barreira natural, que é chamada Função Trabalho ( $\Phi$ ), que pode ser descrita pela Lei de Richardson (EQ 2.8).

$$J = AT^2 e^{-\Phi/KT} \quad \text{EQ 2.8}$$

Essa lei relaciona a densidade de corrente do filamento ( $J$ ) com a temperatura de operação ( $T(K)$ ), em que  $K$  é a constante de Boltzmann ( $8,6 \times 10^{-5}$  eV/K) e  $A$  é a constante de Richardson ( $A/m^2K^2$ ) e seu valor é dependente do material do filamento (ANDREWS, K.W. *et al.*, 1971).

### 2.3.2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM MET

A difração de elétrons é muito utilizada em microscopia eletrônica de transmissão. Alguns resultados que podem ser obtidos com esta técnica são a identificação de fases e sua orientação em relação à matriz, planos preferenciais de precipitados, etc. O comportamento dual dos elétrons, onda-partícula, é de grande importância para o MET, pois a resolução do equipamento está baseada no comprimento de onda da partícula, quanto menor este, maior aquele. A relação de De Broglie apresenta a relação entre comprimento de onda e velocidade de um elétron (EQ 2.9).

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{EQ 2.9}$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda do elétron,  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-28} \mu\text{Jxs}$ ),  $m$  é sua massa e  $v$  sua velocidade, ou seja, quanto maior a velocidade, menor o comprimento de onda. Os elétrons acelerados por uma diferença de potencial terão uma energia cinética

$$\lambda = \frac{h}{[2mV_c e(1 + eV_c/2mc^2)]^{1/2}} \quad \text{EQ 2.10}$$

em que “ $e$ ” é a carga do elétron, “ $c$ ” a velocidade da luz e  $V_c$  a diferença de potencial. Na TAB 2.13 são apresentados valores de comprimentos de onda para equipamentos de MET com diferentes voltagens.

TAB 2.13: Valores de  $\lambda$  para alguns valores de voltagem usados em MET. Adaptado de (CHARLEUX, M. *et al.*, 1989).

| <b>kV</b> | <b><math>\lambda</math> (Å)</b> |
|-----------|---------------------------------|
| 40        | 0,0602                          |
| 80        | 0,0418                          |
| 200       | 0,0251                          |
| 1000      | 0,0087                          |

Durante a difração de elétrons surgem feixes difratados porque as ondas dos elétrons estão em fase com direções particulares do cristal. Assim o feixe é difratado a partir de planos (hkl) dos átomos. Na FIG 2.35 encontra-se descrita a difração de elétrons por meio da Lei de Bragg, que é uma forma de imaginar o fenômeno da difração.

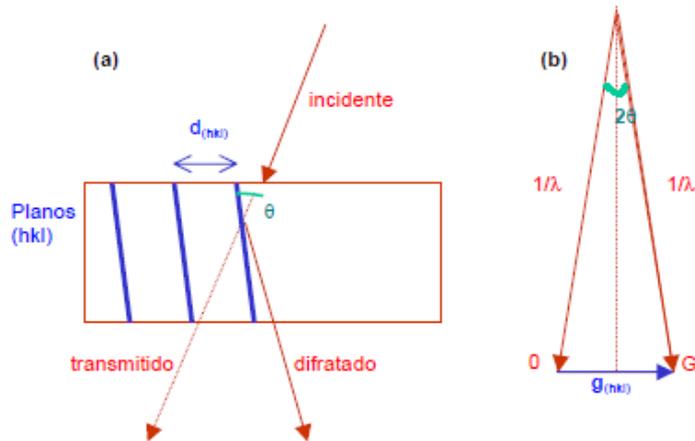


FIG 2.35: Reflexão dos ângulos de Bragg partir de planos cristalinos. Relação entre feixe incidente, transmitido e difratado. (a) Diagrama vetorial descrevendo (b) o processo de espalhamento. Adaptado de (GOODHEW, P. *et al.*, 2002).

Pode-se descrever a Lei de Bragg por meio da equação EQ 2.11

$$2d_{(hkl)}\text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{EQ 2.11}$$

em que  $n\lambda$  é o número inteiro de comprimentos de onda,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $d_{(hkl)}$  corresponde ao espaçamento interplanar (EDINGTON, J.W., 1976). Com  $n = 1$  (convencionalmente utiliza-se somente a primeira ordem de difração para difração de elétrons) e considerando um baixo comprimento de onda ( $\text{sen } \theta \approx \theta$ , utilizado em MET) a EQ 2.11 é apresentada como:

$$2d_{(hkl)}\theta = \lambda \quad \text{EQ 2.12}$$

e para ângulos de difração muito pequenos

$$\frac{r}{L} = 2\theta \quad \text{EQ 2.13}$$

em que  $L$  é a distância da amostra até o ponto de observação e  $r$  é a distância do ponto formado pelo feixe e difratado em relação ao ponto formado pelo feixe transmitido. Combinando as EQ 2.12 e EQ 2.13 têm-se

$$rd_{(hkl)} = L\lambda \quad \text{EQ 2.14}$$

em que  $L\lambda$  é o comprimento de câmera, ou seja, o fator de escala da figura de difração.

A figura de difração se forma em decorrência da difração em um monocristal, e é definida como uma distribuição tridimensional de pontos, cada um correspondendo a um plano (hkl) particular a uma distância “g” da amostra.

$$|g| = \frac{1}{d_{(hkl)}} \quad \text{EQ 2.15}$$

Para um feixe que incide em determinada direção o número de feixes difratados que ocorrem no padrão de difração e os planos cristalinos responsáveis podem ser entendidos pela construção da esfera de Ewald juntamente com a rede recíproca, que consiste em um método para descrever o fenômeno da difração. Pode-se dizer que o padrão de difração é formado quando a esfera de Ewald corta um ponto da rede recíproca especificando os índices do plano de reflexão, o ângulo de Bragg e a direção do feixe difratado (ANDREWS, K.W. *et al.*, 1971; EDINGTON, J.W., 1976; GOODHEW, P. *et al.*, 2002). Pode-se entender melhor que foi dito anteriormente quando se reproduz o diagrama vetorial da FIG 2.36.

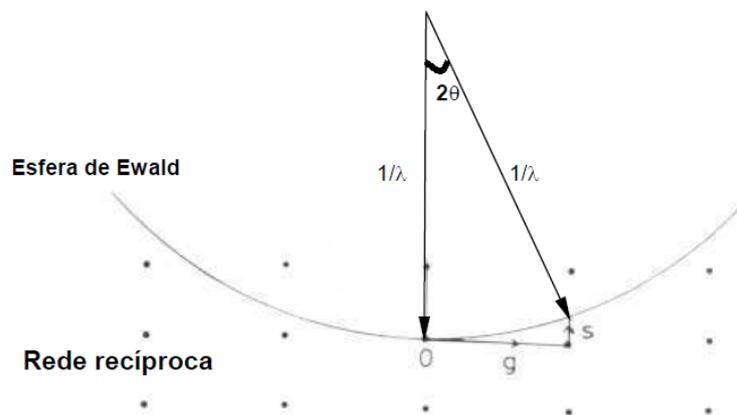


FIG 2.36: Construção da esfera de Ewald sobre a rede recíproca. Adaptado de (GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, F.J., 1988).

O diagrama descreve a Lei de Bragg e define a direção do feixe difratado no espaço recíproco. Na FIG 2.36 tem-se representada uma pequena parte do raio da esfera de Ewald ( $\frac{1}{\lambda}$  no espaço recíproco), uma vez que os feixes difratado e transmitido possuem mesma magnitude. Os padrões de difração podem ser de diferentes tipos: anéis, pontos ou linhas de Kikuchi. Em nosso estudo utilizamos a técnica de padrão de pontos, que é encontrada em regiões específicas da amostra e a mais utilizada das três técnicas mencionadas. Esse padrão corresponde a imagens de seções planares através da rede recíproca com a formação de uma distribuição de pontos. Cada um desses pontos corresponde a um plano (hkl) particular. Os

padrões fornecem informações importantíssimas acerca do material: planos e direções cristalinas, precipitados, etc.

Nas FIG 2.37 a FIG 2.39 podem-se ver padrões de difração modelo que se encontram para as estruturas cristalinas CCC, CFC, e HCP (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

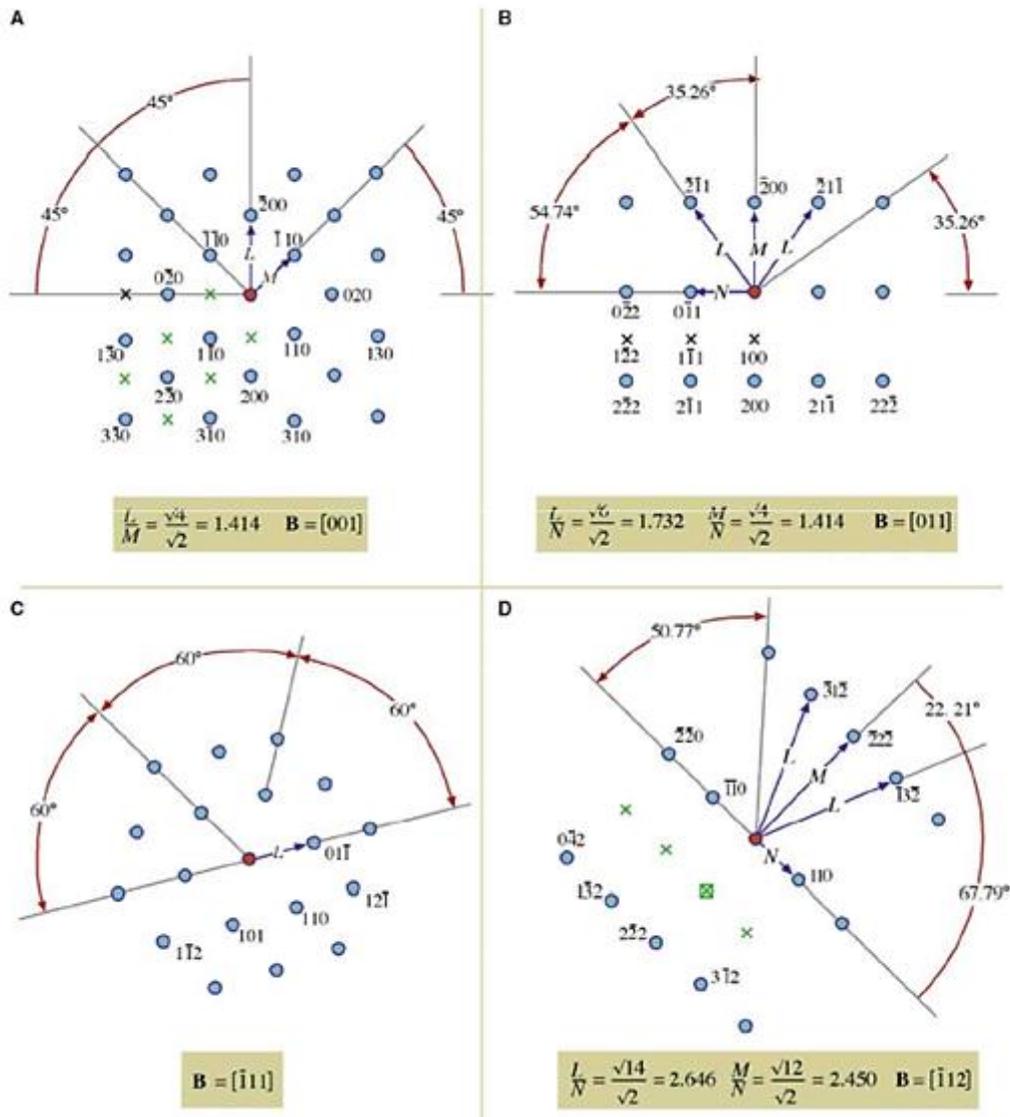


FIG 2.37: Modelos de padrão de difração para materiais CCC. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

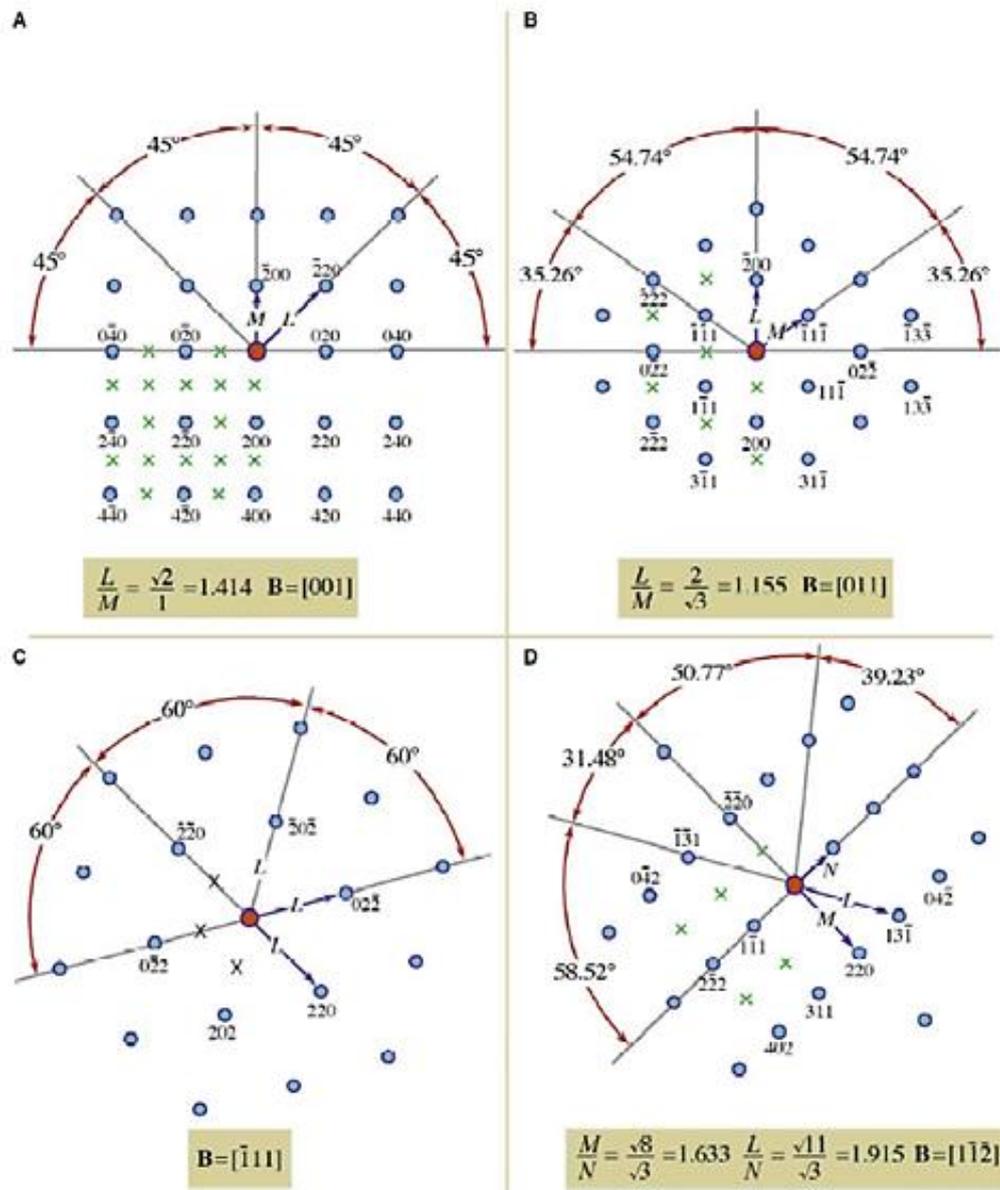


FIG 2.38: Modelos de padrão de difração para materiais CFC. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

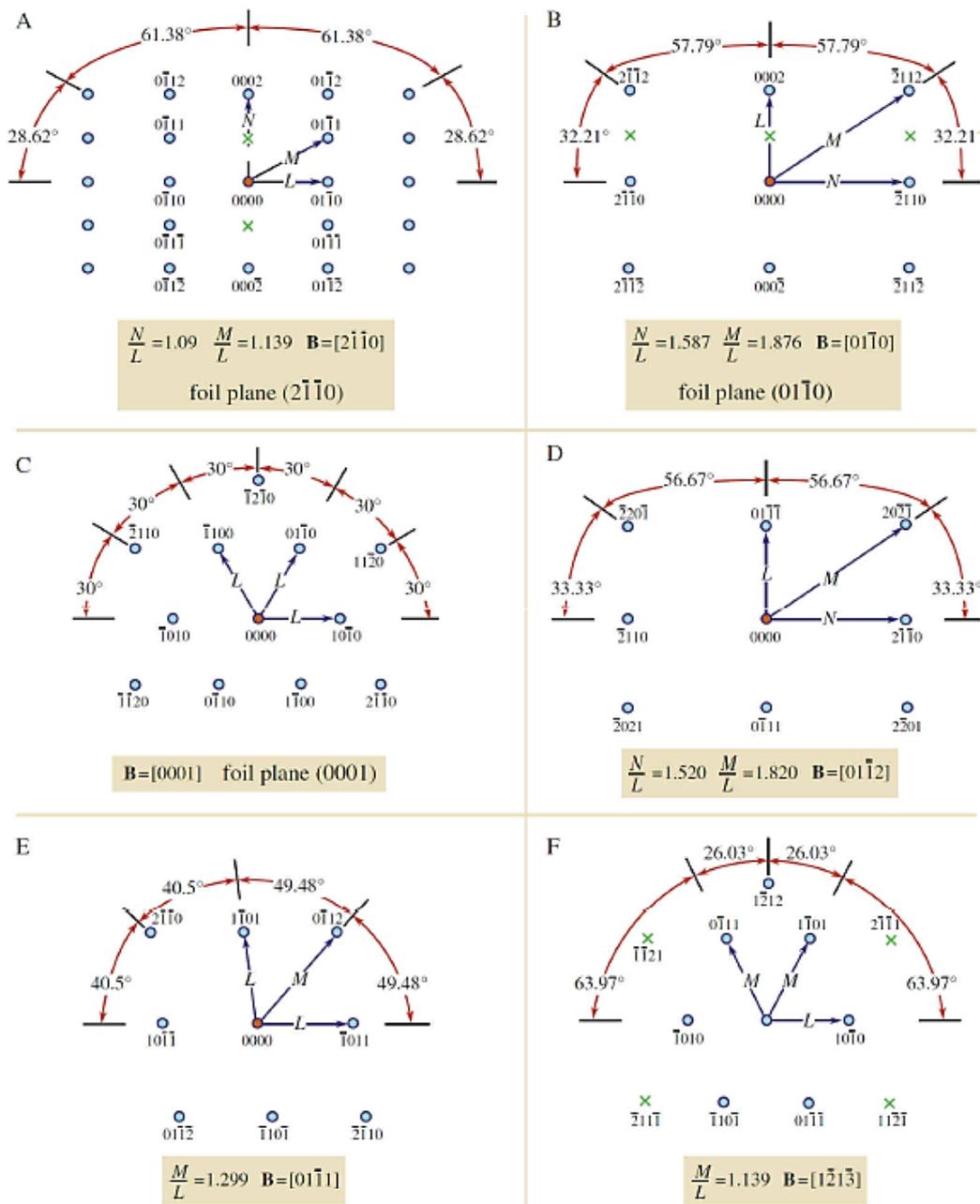


FIG 2.39: Modelos de padrão de difração para materiais HCP. Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

## 2.4 ANÁLISE TÉRMICA POR DSC (CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA)

A calorimetria diferencial de varredura é a mais poderosa, mais simples e mais usada técnica de análise térmica de materiais sólidos e líquidos nos dias atuais (BRITAIN, H.G.;

BRUCE, R.D., 2006). A técnica em questão permite determinar eventos/reações termicamente induzidos, inclusive em metais (SMALLMAN, R.E.; NGAN, A.H.W., 2007), tais como transformações de fase, recristalização, fusão/solidificação e precipitação de compostos intermetálicos.

Os equipamentos para análise por DSC utilizam, em geral, o método de medição por fluxo térmico, em que a amostra e uma referência são submetidas separadamente a um ciclo térmico previamente programado, sendo usual um aquecimento e/ou resfriamento lento com taxa constante. A amostra e a referência são posicionadas em cadinhos e aquecidas/resfriadas em unidades de calor individuais. Podem-se usar atmosferas controladas, como argônio, nitrogênio ou mesmo vácuo. A FIG 2.40 apresenta, esquematicamente, um exemplo de calorímetro diferencial de varredura.

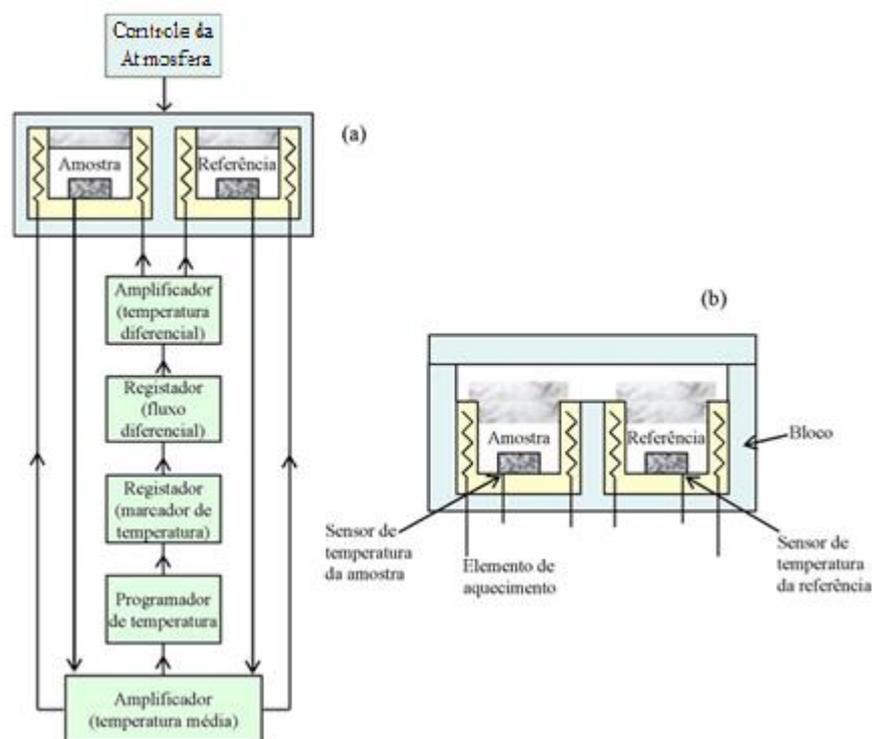


FIG 2.40: (a) Diagrama de blocos de um instrumento de DSC. (b) Elementos essenciais de uma célula de DSC. Adaptado de (PAULA, A.S., 2006).

Normalmente, a referência consiste de um cadinho vazio, igual ao usado com a amostra a analisar. As amostras têm poucas dezenas de miligramas, suficiente para a análise por DSC. As potências fornecidas às duas unidades de aquecimento são ajustadas automática e continuamente, a fim de manter a amostra e a referência com temperaturas iguais. O fluxo de calor por unidade de massa (mW/mg) gerado por qualquer evento endotérmico ou exotérmico, ou por alguma mudança na capacidade calorífica na amostra é registrado em um

gráfico, como função da evolução da temperatura (°C) ao longo do ciclo térmico adotado. A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) – calor absorvido ou liberado – é proporcional à área abaixo de um pico ou sobre um vale da curva obtida. As reações endotérmicas ( $\Delta H$  positivos) geram picos com máximo na curva, enquanto que reações exotérmicas ( $\Delta H$  negativos), picos com mínimo. É importante indicar o padrão usado no gráfico apresentado, pois os equipamentos podem adotar diferentes padrões de curva, considerando uma reação exotérmica como pico com máximo ou mínimo. A FIG 2.41 apresenta um exemplo de gráfico obtido através da análise térmica por DSC, em que são geradas curvas com diferentes taxas de aquecimento de um aço *maraging 250*.

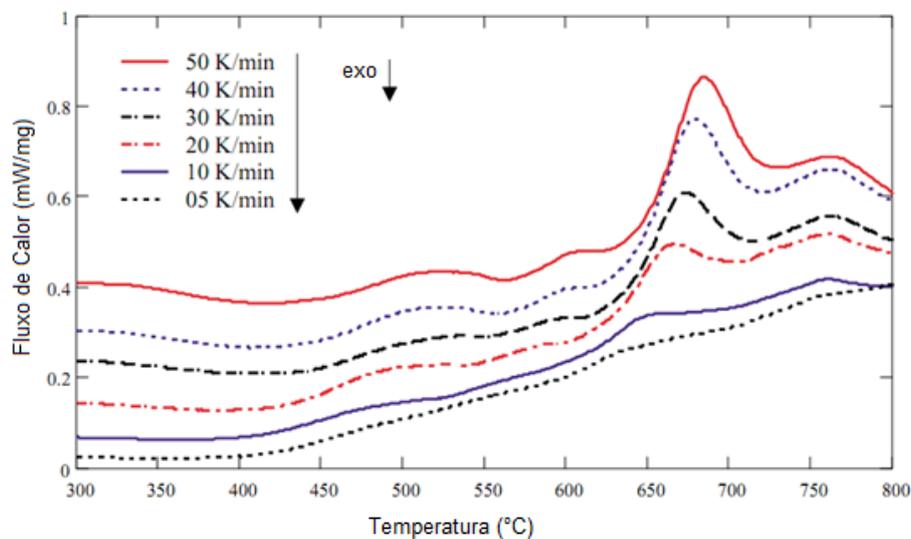


FIG 2.41: Análise térmica por DSC de um aço *maraging 250*. Adaptado de (GUO, Z.*et al.*, 2004).

As curvas presentes na FIG 2.41 indicam que maiores taxas de aquecimento deslocam, ligeiramente, para a direita os picos relativos aos eventos que ocorrem ao longo do ciclo térmico empregado. Além disso, a amplitude de tais picos também são maiores com crescentes taxas de aquecimento, facilitando a identificação da ocorrência dos eventos e das temperaturas de início e fim dos mesmos.

Alguns equipamentos para análise por DSC englobam *softwares* com diversos recursos para o tratamento e análise dos resultados obtidos nos ensaios, incluindo a identificação das temperaturas de início, de pico e de fim dos eventos térmicos, assim como o cálculo das áreas dos picos das curvas.

## 2.5 COMENTÁRIOS FINAIS

A partir da revisão apresentada sobre os aços *maraging* e em particular sobre aqueles da série 350, pode-se afirmar que a comunidade científica construiu um enorme conhecimento acerca desses aços. Mesmo assim, os trabalhos científicos também trazem uma grande diversidade de observações a respeito dos diferentes tópicos atinentes a esse aço.

Por exemplo, com relação à precipitação, sabe-se que o aumento da resistência mecânica é devido aos precipitados que se formam durante o tratamento térmico de envelhecimento da estrutura martensítica, contudo quais precipitados são os responsáveis por este aumento foi, e ainda é, uma dúvida recorrente dos autores, assim como em que estágio do envelhecimento se obtém a formação dos precipitados (LI, X.; YIN, Z., 1995; KAPOOR, R. *et al.*, 2003). Além disso, existe uma diversidade de conclusões sobre quais precipitados endurecedores são os mais estáveis formados durante o tratamento térmico de envelhecimento nas ligas Fe-Ni-Co-Mo (SPITZIG, W.A. *et al.*, 1979; VASUDEVAN, V.K. *et al.*, 1990; SHA, W. *et al.*, 1993; VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993; KAPOOR, R. *et al.*, 2003). As pesquisas sugerem, ou seja, não há certeza, que haja mudanças de morfologia e de tamanho nos precipitados dos aços *maraging* e que estas mudanças são consequência da elevação do tempo de envelhecimento.

Com relação aos mecanismos de endurecimento dos aços *maraging*, o que se observa dos relatos dos autores, é que não há consenso com relação a quais seriam eles. Para Vasudevan e coautores (1990) este endurecimento, depois do tratamento de envelhecimento, é creditado ao mecanismo de Orowan (endurecimento por precipitação de partículas incoerentes), no qual os precipitados se constituem em uma barreira à movimentação das discordâncias. Entretanto, Sha e coautores (1993) observaram a continuidade de alguns planos atômicos dos precipitados com os planos atômicos da matriz, mostrando que há algum grau de coerência dos precipitados com a matriz. Além disso, as relações de orientação entre os precipitados e a matriz são conhecidas, sugerindo que o principal mecanismo de endurecimento pode ser por precipitação de partículas coerentes (TEWARI, R. *et al.*, 2000).

Em relação às orientações entre a martensita e a austenita revertida nos aços *maraging*, mais uma vez observa-se que não há consenso na literatura para este estudo. Li e Yin (1995) observaram austenita na forma de ripas exibindo apenas a relação de orientação K-S, ou seja, relações do tipo  $\{111\}_{\gamma} // \{011\}_{\alpha'}$  e  $[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha'}$ . De outra forma, trabalhos publicados tanto por Astmon e Rosen (1981) quanto por Farooque e coautores (1998) sugeriram que as

relações de orientação entre a martensita e a austenita revertida podem ser dos tipos K-S e N-W (relações de orientação  $\{011\}_{\alpha'}/\{111\}_{\gamma}$  e  $[100]_{\alpha'}/[110]_{\gamma}$ ).

Além das dúvidas atinentes aos aços *maraging*, expostas anteriormente, existe a expectativa de que esses aços tenham suas propriedades melhoradas ainda mais se o aço for submetido a processamentos termomecânicos de encruamento e de recristalização, isso deve alterar as condições de precipitação em relação aos tratamentos convencionais reportados na literatura. Esses tratamentos promovem o aumento da resistência biaxial por meio de dois mecanismos, quais sejam: textura e precipitação.

Diante disso há a demanda de uma análise de diversos aspectos da estrutura do material com textura cristalográfica e recozimento, sendo um deles a análise microestrutural, pois a condição de precipitação dos compostos intermetálicos face aos tratamentos termomecânicos de encruamento e de recristalização tem diferença em relação aos tratamentos convencionais realizados até o presente momento.

### 3 MATERIAL E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

O objetivo do presente trabalho foi o de analisar como os precipitados no aço *maraging* 350 se comportariam ante aos diferentes tratamentos termomecânicos realizados no material. Esses tratamentos tiveram o objetivo de desenvolver textura cristalográfica com  $R>1$  para que houvesse um reforço da resistência biaxial. Reforço esse que é causado pelos precipitados. Este estudo faz parte de um projeto que pode, por exemplo, permitir que a parede de um vaso de pressão (estojo do míssil) seja mais fina. Assim o que se almeja é um reforço por textura e por precipitação em condições diferentes das usuais para os aços *maraging* da classe 350.

#### 3.1 MATERIAL ESTUDADO

O material utilizado neste estudo, o aço *maraging* 350, foi cedido pela empresa Villares Metals S.A., situada na cidade de São Paulo/SP. A composição das amostras, segundo certificado de qualidade fornecido pela empresa, está detalhada na TAB 3.1.

TAB 3.1: Composição química completa da liga recebida pela empresa. Adaptado de (Villares Metals S.A., 2014).

| <b>Elemento</b> | <b>Percentual em peso (%p)</b> | <b>Elemento</b> | <b>Percentual em peso (%p)</b> | <b>Elemento</b> | <b>Percentual em peso (%p)</b> |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| <b>C</b>        | 0,003                          | <b>Mo</b>       | 5,02                           | <b>V</b>        | 0,020                          |
| <b>Si</b>       | 0,04                           | <b>Ni</b>       | 18,15                          | <b>Nb</b>       | <0,0010                        |
| <b>Mn</b>       | 0,02                           | <b>Cu</b>       | 0,02                           | <b>H</b>        | <0,0002                        |
| <b>P</b>        | <0,005                         | <b>Ti</b>       | 1,297                          | <b>W</b>        | <0,010                         |
| <b>S</b>        | 0,0012                         | <b>Al</b>       | 0,091                          | <b>N</b>        | <0,0010                        |
| <b>Co</b>       | 11,98                          | <b>B</b>        | 0,0007                         | <b>Fe</b>       | Rest.                          |
| <b>Cr</b>       | 0,05                           |                 |                                |                 |                                |

O material foi submetido à fundição em forno de indução a vácuo e posteriormente foi refundido em forno a vácuo, de acordo com a empresa Villares Metals S.A. A peça recebida foi uma barra redonda com 140 mm de diâmetro e 210 mm de altura. Esta peça foi cortada em cinco partes no sentido longitudinal resultando em dois meios cilindros e três peças retangulares com 10 mm de espessura cada. A peça utilizada no estudo tinha as dimensões de 135 mm de largura, 210 mm de comprimento e 10 mm de espessura (volume por amostra de 284.850 mm<sup>3</sup>) fornecidas na condição solubilizada.

### 3.2 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

As peças foram cortadas em partes menores, como esquematizado na FIG 3.1, seis partes com dimensões de 100 mm de comprimento e 40 mm de largura. O corte foi realizado no Laboratório de Instrumentação e Tecnologia Mecânica –LITMec do CBPF, em uma cortadeira similar à Cortadeira Serra Fitas, modelo BS – 1018 B (POWERMAQ, 2016).

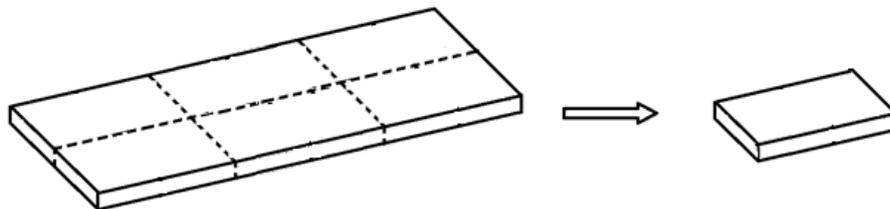


FIG 3.1: Peças utilizadas nos ensaios.

O processamento envolveu três etapas dando origem ao material disponível para o presente estudo. São elas:

- 1<sup>a</sup>) solubilização com resfriamento ao ar e em água;
- 2<sup>a</sup>) laminação a frio, com as reduções de 60, 75 e 90%; e
- 3<sup>a</sup>) envelhecimento.

Na FIG 3.2 é ilustrado o processamento termomecânico realizado.

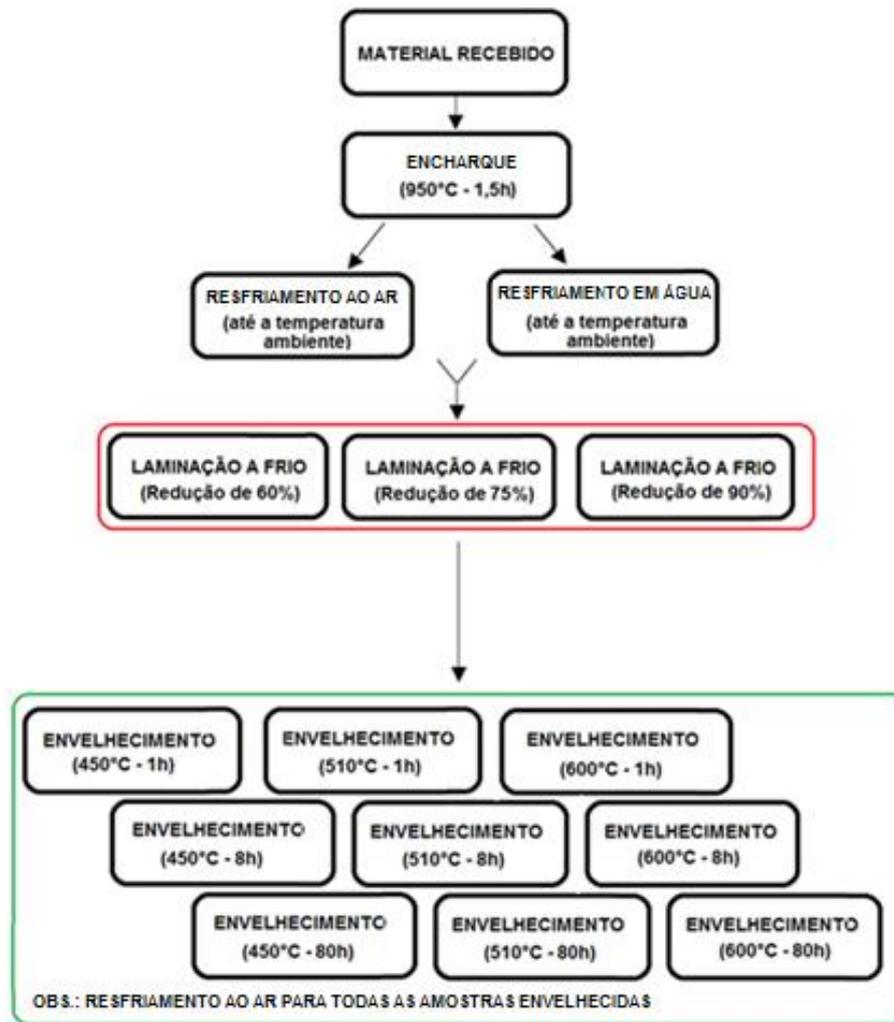


FIG 3.2: Processamento termomecânico.

### 3.2.1 PRIMEIRO PROCESSAMENTO – SOLUBILIZAÇÃO

A solubilização foi feita no Forno Mufla Microprocessado (FIG 3.3) do Laboratório de Laminação e Tratamentos Térmicos do IME a  $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1,5 h nas amostras cortadas, ilustradas na FIG 3.1.



FIG 3.3: Forno Mufla Microprocessado (QUIMIS, 2016).

Ao término da solubilização as amostras foram resfriadas uma parte ao ar e outra em água até a temperatura ambiente. Esses dois resfriamentos foram utilizados para que fosse possível verificar se as condições de resfriamentos influenciariam na estrutura final do aço, pois este tratamento resulta em um grande aumento da dureza, da resistência ao desgaste, da resistência à tração, ao mesmo tempo em que as propriedades relacionadas à ductilidade sofrem uma apreciável diminuição. Com isso foram obtidos dois conjuntos de materiais com condições de resfriamento diferentes. Ao final desses dois processos as amostras foram decapadas em solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a 11% à temperatura média de 66 °C por 30 min.

### 3.2.2 SEGUNDO PROCESSAMENTO – LAMINAÇÃO A FRIO

A laminação das amostras foi feita no Laminador FENN MFG. Co., modelo D-51710:1973 (FIG 3.4) do Laboratório de Laminação e Tratamentos Térmicos do IME. Os cilindros utilizados têm diâmetros de 133,70 mm.



FIG 3.4: Laminador FENN MFG. Co., modelo: D-51710: 1973. Adaptado de (BOTELHO, R.A., 2012).

Este laminador pode assumir duas configurações: duo – com dois cilindros, chamados cilindros de trabalho – e quádruo – com quatro cilindros, sendo dois cilindros de trabalho e dois cilindros de encosto. No presente trabalho foi utilizada somente a configuração duo, cujo posicionamento dos cilindros pode ser esquematicamente visualizado por meio da FIG 3.5.

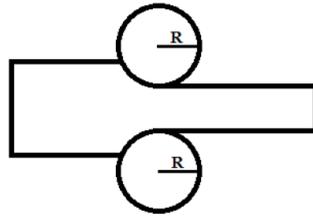


FIG 3.5: Diagrama esquemático do processo de laminação utilizado.

O objetivo inicial foi o de alcançar redução de 60% em espessura (as chapas tinham inicialmente a espessura de 10 mm) então a laminação foi realizada em 12 passes iguais. Alcançada a espessura desejada (4,0 mm), as chapas foram cortadas novamente e parte delas reservadas para análises microestruturais e parte destinada a alcançar as reduções de 75 e 90% em espessura. Repetiu-se o procedimento anterior até se chegar a chapas com 2,5 e 1,0 mm de espessura, realizando mais 8 e 7 passes iguais, respectivamente. O objetivo desta etapa foi o de estudar o efeito da laminação a frio na precipitação, pois quando o material é submetido a esse processamento mecânico há o desenvolvimento de textura no mesmo o que colabora para a criação de sítios de precipitação. A laminação favorece o acúmulo de discordâncias e essas discordâncias servem como pontos de nucleação dos precipitados. Não foi utilizado lubrificante nas reduções a frio.

Cabe destacar que durante esta etapa houve uma deformação causada nas chapas, a qual se chama câmber, que ocorre devido ao mau alinhamento dos cilindros de laminação. Esse fato ocorre porque os cilindros não ficam perfeitamente horizontais durante a laminação e assim as chapas ao serem laminadas apresentam uma preferência por se deformarem na região em que os cilindros (superior e inferior) estão mais próximos, com isso há a geração de arcos. A deformação está ilustrada na FIG 3.6, que mostra em preto os cilindros de laminação, em verde a chapa a ser laminada, em azul uma amostra final sem câmber e em vermelho uma amostra final com o defeito. A cada passe girava-se a chapa de 180° sobre seu eixo perpendicular a fim de que fosse corrigida a deformação.

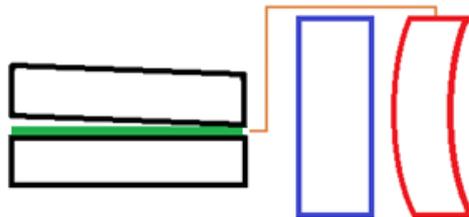


FIG 3.6: Esquema ilustrando o efeito dos cilindros na formação de câmber nas amostras.

### 3.2.3 TERCEIRO PROCESSAMENTO – ENVELHECIMENTO

O envelhecimento é o processo que ocasiona o endurecimento da liga por precipitação de uma segunda fase, preferencialmente, fina e dispersa na matriz. Esse passo do processamento foi realizado para três períodos de tempo diferentes (1, 8 e 80 h) e para três temperaturas diferentes (450, 510 e 600 °C). Esses tempos e temperaturas foram selecionados para que se pudesse observar a microestrutura da liga a vários tempos combinados com várias temperaturas de envelhecimento. Segundo Viswanathan e coautores (1993), Tavares e coautores (2000), Tewari e coautores (2000), dentre outros autores, existe uma combinação ótima entre tempo e temperatura que maximiza as propriedades de resistência mecânica e tenacidade à fratura da liga (8 h a 510 °C no caso do presente estudo). Assim houve por bem se adotar um tempo e uma temperatura acima do ponto considerado ótimo e esses dois parâmetros abaixo também, e fazer uma combinação entre esses três tempos e as três temperaturas. A cada temperatura de envelhecimento foram realizadas análises no material. As chapas submetidas a essa fase do tratamento foram cortadas novamente em tamanhos que tinham dimensões de 20 mm x 20 mm (em média), com as espessuras de 4,0; 2,5 e 1,0 mm. Os envelhecimentos foram feitos no Forno Mufla Microprocessado do Laboratório de Laminação e Tratamentos Térmicos do IME (FIG 3.3) e no Forno Mufla F-3000 EDG do Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME (FIG 3.7).



FIG 3.7: Forno Mufla F-3000 EDG (EDG, 2016).

### 3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas para atender a cada técnica utilizada para a análise do material, que foram:

- a) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

- b) Dureza Vickers (HV);
- c) Difractometria (DRX) e Textura cristalográfica;
- d) Microscopia óptica (MO);
- e) Microscopia eletrônica de varredura (MEV); e
- f) Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As amostras utilizadas na análise de DSC foram cortadas, a partir das amostras laminadas e envelhecidas, com disco de diamante no equipamento mostrado na FIG 3.8, na forma aproximada de um cubo com aresta de 2 mm. As amostras tinham volume de cerca de  $8 \text{ mm}^3$  e massa em torno de 60 mg, e foram em seguida decapadas em solução de ácido sulfúrico a 30% e temperatura de 80 °C. O objetivo de tal decapagem foi o de eliminar o material próximo das faces cortadas, o qual apresenta deformação plástica decorrente do processo de corte. Com o procedimento de decapagem a massa inicial das amostras foi reduzida em cerca de 50%, de aproximadamente 60 mg para a faixa entre 20 e 30 mg, sendo essa faixa necessária para garantir precisão e confiabilidade nas medições realizadas nas análises por DSC.



FIG 3.8: Minitom, Struers (STRUERS, 2016).

Para o ensaio de dureza as amostras com 20 mm x 20 mm foram lixadas com lixas Arotec® em granulometrias de 80, 220, 360, 400 e 600 *mesh* (RHODE, 2010; ASTM, 2011), polidas mecanicamente com pano DP-Nap®, pasta de diamante DP-Spray P® com granulometrias de 6, 3, 1 e 1/4  $\mu\text{m}$  e lubrificante DP-Azul®.

Nos ensaios de raios X, de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura, foram utilizados os mesmos passos para preparação de amostras do que para o ensaio de dureza. Antes, porém, do polimento com pasta de diamante ainda utilizou-se a lixa de 1200 *mesh* para um último lixamento e após o polimento, que foi igual ao do preparo anterior, fez-se um ataque químico de Nital a 15% – 15%  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico 65%) em  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (álcool etílico absoluto, p. a.) – durante 30 s.

As amostras preparadas para textura cristalográfica, também com 20 mm x 20 mm, foram lixadas com lixas Arotec® em granulometrias de 80, 220, 360, 400, 600, 800 e 1200 *mesh* (RHODE, 2010; ASTM, 2011), buscando atingir à meia espessura das amostras, ou seja, atingir as espessuras de 2,0; 1,25 e 0,5 mm com relação às espessuras iniciais de 4,0; 2,5 e 1,0 mm. Após o passo anterior as amostras foram expostas a um ataque químico para redução de tensão em solução de Nital a 15% – 15% HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico 65%) em C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (álcool etílico absoluto, p. a.) – durante 20 s.

As amostras utilizadas para a análise de microscopia eletrônica de transmissão, inicialmente com dimensões de 20 mm x 20 mm, foram lixadas à espessura de aproximadamente 100 µm, utilizando lixas com as mesmas granulometrias das lixas usadas no lixamento das amostras para microscopia óptica e eletrônica de varredura. Após essa etapa, discos com diâmetro de 3 mm foram cortados por punção e lixados novamente, com a lixa de granulometria 1200 *mesh* novamente, até se alcançar a espessura de 100 µm ou menos. Todos os procedimentos descritos até este ponto foram feitos no Laboratório de Metalografia do IME.

Depois dessa etapa as amostras foram afinadas eletroliticamente em um equipamento para afinamento eletrolítico de amostras (FIG 3.9) – TenuPol-5 da Struers do Laboratório de preparação de amostras do CBPF –, com uma solução contendo 60% de metanol, 34% de n-butanol e 6% de ácido perclórico a uma temperatura de -30 °C e a uma tensão de 20,5V.



FIG 3.9: TenuPol-5, Struers (STRUERS, 2016).

Muitas vezes os materiais não apresentam as melhores formas e/ou dimensões para as análises. Assim para a realização dos estudos em microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X optou-se por embutir as amostras, que foram inseridas em um componente polimérico. O embutimento foi realizado no Laboratório de Metalografia do IME e facilitou as operações de lixamento e polimento, procedimentos descritos anteriormente. Esses procedimentos foram realizados de acordo com as indicações da norma técnica E3 – 11 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2011), que preconiza as formas padronizadas para realizá-los. A utilização dos procedimentos é indicada para a

preparação de amostras para análise micrográfica, mas pode-se também fazer testes de difração de raios X com as amostras embutidas.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

As técnicas utilizadas para as análises do material foram descritas no tópico 3.3 e serão descritas nos tópicos a seguir.

#### 3.4.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Uma transição térmica em uma substância uniforme a nível molecular se destaca por um ponto nítido (temperatura, pressão e/ou volume) onde pode ocorrer a transição entre fases ou precipitações. A forma geométrica da curva e a altura dos sinais dependem da velocidade de aquecimento.

A técnica de DSC foi usada para identificar as faixas de temperaturas das reações de precipitação ou de transformações de fase, que eventualmente pudessem ocorrer no aquecimento do material como recebido, no estado temperado e no estado laminado a frio com diferentes quantidades de deformação acumulada. As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 404 F1 Pegasus, de marca NETZSCH, localizado nas dependências do IME, e mostrado na FIG 3.10.



FIG 3.10: DSC 404 F1 Pegasus, NETZSCH (NETZSCH, 2016).

O ciclo térmico adotado para o material constou de aquecimento entre 50 °C e 1.000 °C com taxa de 10 °C/min. As amostras foram posicionadas em cadinhos de alumina e atmosfera protetora de nitrogênio e a referência usada nas análises foi um cadinho vazio.

### 3.4.2 DUREZA

Testes de dureza são realizados para investigar a resistência do material à penetração. Estudos revelam que a dureza tem efeito sobre a transformação de fase, por exemplo, (KHAN, S.H. *et al.*, 2009). No presente estudo, foi feito o teste de dureza Vickers (HV).

Foram efetuadas cinco impressões em pontos aleatórios na amostra com penetrador de testes Vickers em formato de prisma. A carga aplicada foi de 500 g com duração de 10 s. O durômetro utilizado foi o modelo 422 MVD da Wilson Instruments do Laboratório de Materiais – LAMAT do Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio de Janeiro – CEFET-RJ (FIG 3.11).



FIG 3.11: Durômetro Wilson.

### 3.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

A difração por raios X é utilizada para determinar a estrutura dos cristais ou moléculas. As fases presentes no difratograma de uma amostra podem ser determinadas pelas varreduras de raios X, pois os planos cristalográficos, que satisfazem a lei de Bragg, são representados pelos picos e cada pico corresponde a um plano. Nesta técnica faz-se incidir um feixe de raios X na amostra e os raios X difratados são coletados por um detector de estado sólido. Os

padrões de difração são constituídos por padrões de pontos na placa e podem-se extrair conclusões sobre a estrutura do cristal através das posições e intensidades destes pontos. Os raios X são difratados pelos átomos dos planos cristalinos dos materiais.

Todos os difratogramas foram obtidos no Difratorômetro de Raios X X'PERT PRO MPD da PANalytical do Laboratório de Difração de Raios X do IME (FIG 3.12), em que o anodo utilizado foi o de cobalto com filtro de ferro e com um comprimento de onda  $K_{\alpha}$  médio de 0,179 nm. A medição foi feita através de um detector PIXcel com foco linha. Os parâmetros utilizados para a obtenção dos difratogramas estão listados na TAB 3.2.



FIG 3.12: Difratorômetro de Raios-X X'PERT PRO MPD, PANalytical (PANALYTICAL, 2016).

TAB 3.2: Parâmetros utilizados na obtenção dos difratogramas.

| <b>Parâmetro</b>         | <b>Valores</b> |
|--------------------------|----------------|
| <b>Voltagem</b>          | 40 kV          |
| <b>Corrente</b>          | 45 mA          |
| <b>Soller slit</b>       | 0,04 rad       |
| <b>Scan range</b>        | 40° a 135°     |
| <b>Step size</b>         | 0,04°          |
| <b>Mask</b>              | 10 mm          |
| <b>Anti-scatter slit</b> | 2°             |
| <b>Divergence slit</b>   | 1°             |

O difratômetro é capaz de movimentar a placa de fixação das amostras nos eixos x, y e z; além de fazer o movimento nos ângulos phi, psi e teta.

As análises de textura também foram realizadas no equipamento da FIG 3.13 só que com foco ponto e a meia espessura da amostra. Os parâmetros utilizados para a obtenção da textura estão listados na TAB 3.3.

TAB 3.3: Parâmetros utilizados na obtenção da textura cristalográfica.

| <b>Parâmetro</b>         | <b>Valores</b> |
|--------------------------|----------------|
| <b>Voltagem</b>          | 40 kV          |
| <b>Corrente</b>          | 45 mA          |
| <b>Soller slit</b>       | 0,04 rad       |
| <b>Scan range</b>        | 0° a 360°      |
| <b>Step size</b>         | 5,00°          |
| <b>Mask</b>              | 10 mm          |
| <b>Anti-scatter slit</b> | 2°             |
| <b>Divergence slit</b>   | 1/2°           |

#### 3.4.4 ANÁLISES MICROESTRUTURAIIS

##### 3.4.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A microscopia óptica (MO) foi utilizada como primeira etapa de caracterização da microestrutura. Todas as observações de microscopia óptica foram realizadas no equipamento OLYMPUS-BX60M, disponível no Laboratório de Materiais – LAMAT do Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio de Janeiro – CEFET-RJ (FIG 3.13).



FIG 3.13: Microscópio Óptico OLYMPUS-BX60M (OLYMPUS, 2016).

#### 3.4.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Além da microscopia óptica, empregou-se também a microscopia eletrônica de varredura (MEV) na análise microestrutural, uma vez que essa oferece maior poder de resolução que a técnica anterior. O microscópio utilizado foi o equipamento com Fonte de Emissão de Campo QUANTA FEG 250, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME (FIG 3.14). As imagens foram obtidas com sinal de elétrons secundários; velocidade de varredura da imagem variando de 10 a 300  $\mu$ s; voltagem de aceleração, de 20 a 30 kV; WD, de 2,7 a 11,4 mm; magnificação, de 500 a 100.000 vezes; e SPOTSIZE, de 1,0 a 7,0.



FIG 3.14: Microscópio Eletrônico de Varredura com Fonte de Emissão de Campo QUANTA FEG 250 (FEI, 2016).

As amostras foram preparadas da mesma maneira que para a microscopia óptica: por lixamento, polimento mecânico e ataque químico.

### 3.4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

No presente trabalho, o MET foi utilizado para identificar, principalmente, os precipitados presentes no material. A distribuição destes precipitados também é de grande interesse, uma vez que afeta enormemente as propriedades finais da liga. A microscopia eletrônica de transmissão permitiu realizar análises morfológicas, caracterização de precipitados e determinação de parâmetros de rede do material.

As amostras de MET devem ter uma região transparente ao feixe de elétrons e que, ao mesmo tempo, seja representativa do material que se quer estudar. Conforme descrito no tópico 3.3, quando é efetuado o polimento eletrolítico na amostra, surge no centro do disco uma região perfurada. Próximo à região perfurada encontram-se regiões com espessura em torno de 500 nm, que são transparentes ao feixe eletrônico.

As análises de MET foram feitas com voltagem de aceleração de 200 kV, no equipamento JEOL JEM-2010 HRTEM do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME (FIG 3.15).



FIG 3.15: Microscópio de transmissão da JEOL JEM-2010.

### 3.4.5 OUTRAS OBSERVAÇÕES

Fez-se necessário também a utilização de *softwares* (SW) para a manipulação de dados, principalmente dos resultados de MET. Dois desses SW são o próprio SW de aquisição das

imagens de MET, GATAN, INC. e o SW Image J, uma plataforma aberta para análise de imagens científicas, os quais forneceram informações das imagens obtidas das amostras.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seleção dos parâmetros de envelhecimento – 450, 510 e 600 °C para as temperaturas de envelhecimento e 1, 8, 80 h para o tempo de envelhecimento – teve por base resultados de artigos apresentados por Viswanathan e coautores (1993), Tewari e coautores (2000), e Khan e coautores (2009) que mostraram que existe um ponto ótimo de formação dos precipitados entre a temperatura e o tempo de envelhecimento.

### 4.1 MEDIDAS DE DSC, DE DUREZA, DE RAIOS X E DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

#### 4.1.1 MEDIDAS DE DSC

A fim de ratificar a escolha das temperaturas de envelhecimento foram feitas medidas por DSC para as amostras como recebida, solubilizadas e laminadas. As amostras foram preparadas conforme descrito no tópico 3.4.1, assim pode-se observar eventos exotérmicos e endotérmicos no material. Nas FIG 4.1 até FIG 4.4, a seguir, são mostradas as curvas obtidas com as diferentes amostras analisadas, que foram padronizadas com fluxo térmico zero no início e no fim.

Na FIG 4.1 é apresentado o resultado da curva obtida para a amostra como recebida, onde podem ser vistos dois eventos exotérmicos nas temperaturas mais baixas, no intervalo de 416,4 °C a 591,7 °C, sendo o primeiro mais suave (menor área entre a curva e a linha base) e o segundo mais pronunciado. Entre 661,2 °C e 781,9 °C ocorreu um forte evento endotérmico, englobando três picos sobrepostos nessa faixa de temperaturas. Os eventos exotérmicos são característicos de formação de precipitados, enquanto que os endotérmicos sinalizam a formação da austenita revertida. Os resultados estão de acordo com Guo e coautores (2004). O foco do estudo são os precipitados, mas faz-se necessário investigar temperaturas acima daquelas características de formação dos principais precipitados

endurecedores ( $\text{Ni}_3(\text{Mo},\text{Ti})$ ), pois há outros precipitados ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) que se formam juntamente com a austenita revertida e que também colaboram com o endurecimento da liga.

As temperaturas de início ( $T_I$ ) e fim ( $T_F$ ) dos eventos, as temperaturas de pico ( $T_P$ ) dos mesmos, assim como as áreas entre a curva e a linha base estão registradas nas TAB 4.1 e TAB 4.2.

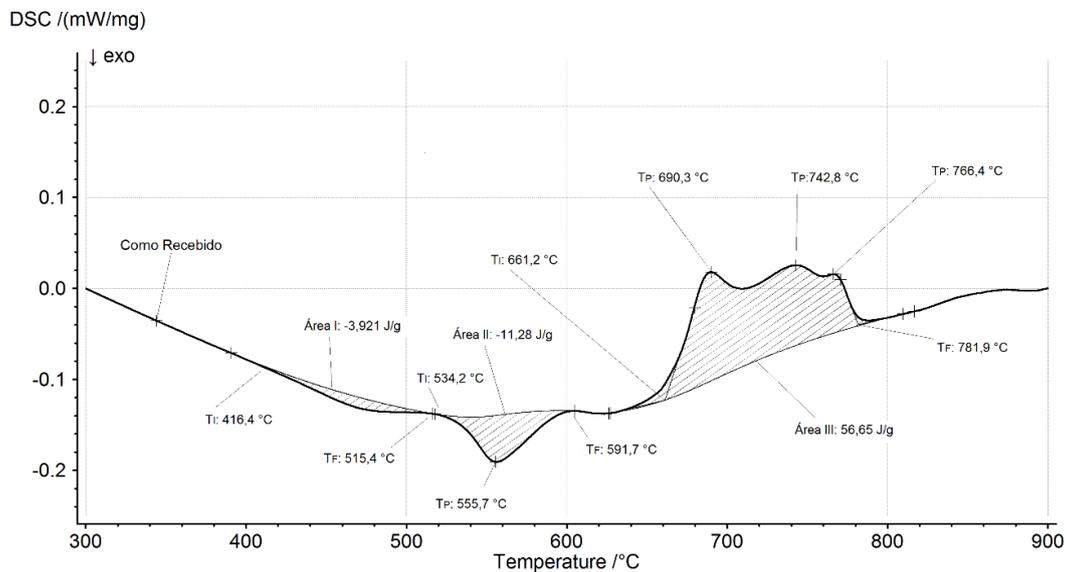


FIG 4.1: Curva obtida por análise de DSC da amostra como recebida.

Para se certificar de que os intervalos de temperaturas adotados no presente estudo não se modificariam com os tratamentos termomecânicos empregados no material, foram realizadas ainda medidas de DSC com as amostras solubilizadas e com as laminadas, conforme FIG 4.2, FIG 4.3 e FIG 4.4.

Pode-se notar na FIG 4.2 que os aspectos apresentados pelas curvas do material temperado são bem semelhantes ao daquela do material como recebido, revelando os mesmos eventos, às mesmas temperaturas, observados na FIG 4.1. Foi verificada pequena redução de área dos eventos exotérmicos e um aumento, também pequeno, para os eventos endotérmicos. Outro ponto a destacar com relação ao evento endotérmico do material é que tanto no estado como recebido como nos resfriados os ensaios apresentaram três picos sobrepostos, ainda que estes fossem mais suaves nas amostras temperadas.

A diferença das medidas da amostra solubilizada e resfriada ao ar para aquelas como recebida e temperada em água se deve ao fato de a primeira ter 10,80 mg a mais que as amostras como recebida, e solubilizada e temperada em água. Essa diferença na massa causa uma variação no parâmetro da potência por massa elevando o valor desse parâmetro para o mesmo valor de temperatura, no entanto, essa variação não invalida a análise realizada, pois a

faixa de temperatura em que os eventos ocorrem permanece idêntica, ratificando assim que a temperatura não influenciou na temperatura de formação dos precipitados, a qual está relacionada com as atividades exotérmicas. Ainda que a normalização seja feita pela massa, a massa influencia na curva porque há uma quantidade diferente de material para aquecer.

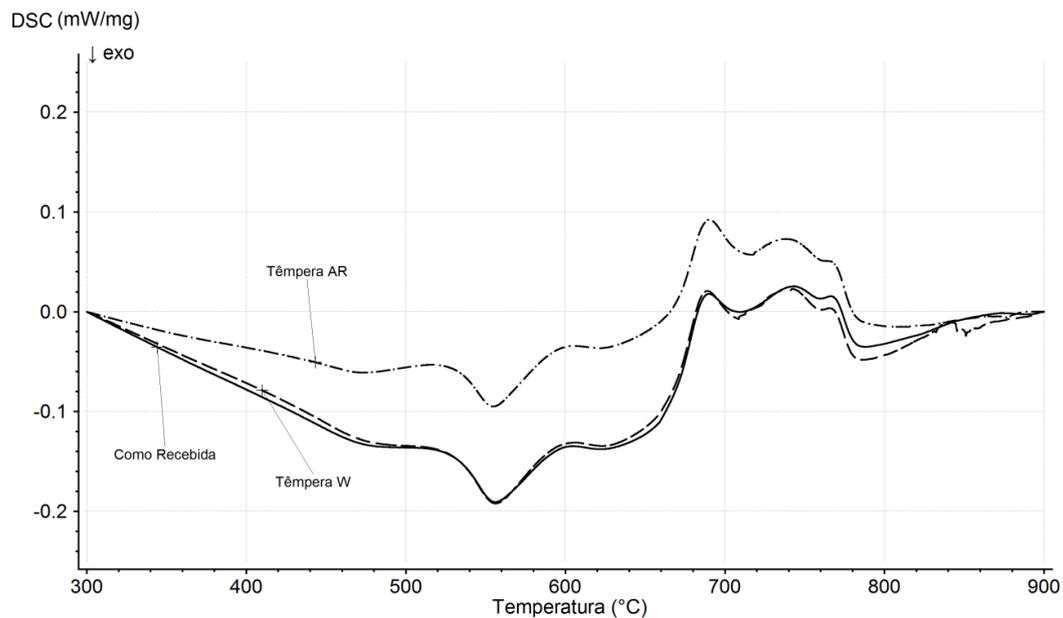


FIG 4.2: Comparação entre os comportamentos das curvas obtidas por análise de DSC das amostras como recebida, temperada em água (Têmpera W) e ao ar.

A preparação das amostras (tópico 3.4.1) torna a produção de amostras com dimensões e massas idênticas umas às outras um processo complicado, entretanto existe uma variação desses parâmetros com os quais se pode trabalhar sem prejuízo dos resultados, assim a variação de até 20 mg em massa é aceitável.

Comparando as amostras temperadas e as respectivas laminações (FIG 4.3 e FIG 4.4), nota-se um pequeno deslocamento para a esquerda das temperaturas  $T_I$  e  $T_F$  do evento 1, um aumento do intervalo da atividade exotérmica no evento 2, pois as  $T_I$  se deslocaram para a esquerda e as  $T_F$  para a direita; e um deslocamento para a direita das  $T_I$  da região endotérmica (evento 3) e para a esquerda das  $T_P$  e  $T_F$  dessa mesma região. Assim pode-se inferir que com a laminação a ocorrência de nucleação de precipitados começa a temperaturas mais baixas do que para a amostra sem laminação e num segundo estágio de nucleação os elementos têm um intervalo para nuclear maior. O intervalo dos eventos endotérmicos se tornou menor e, além disso, o segundo pico do evento citado da amostra com 90% de redução a frio se mostrou um

pouco mais alto do que o pico vizinho anterior, quando comparados aos das amostras com 60% e 75% de redução a frio, onde ocorreu o contrário.

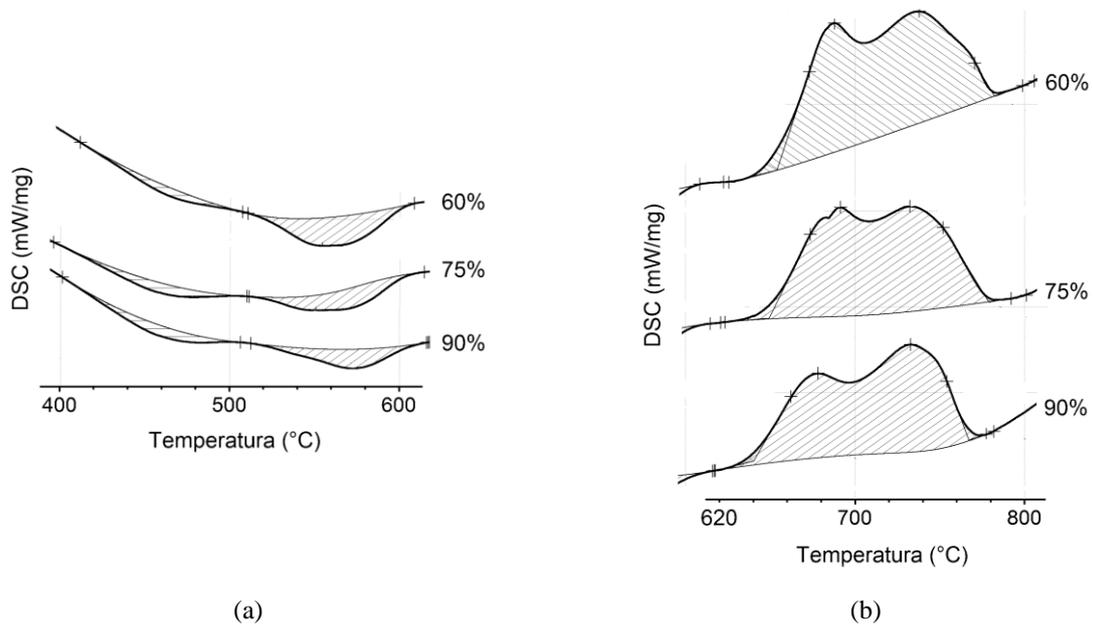


FIG 4.3: Comparação entre os comportamentos das curvas obtidas por análise de DSC das amostras temperadas em água e daquelas laminadas a 60, 75 e 90% para os eventos (a) 1, 2 e (b) 3.

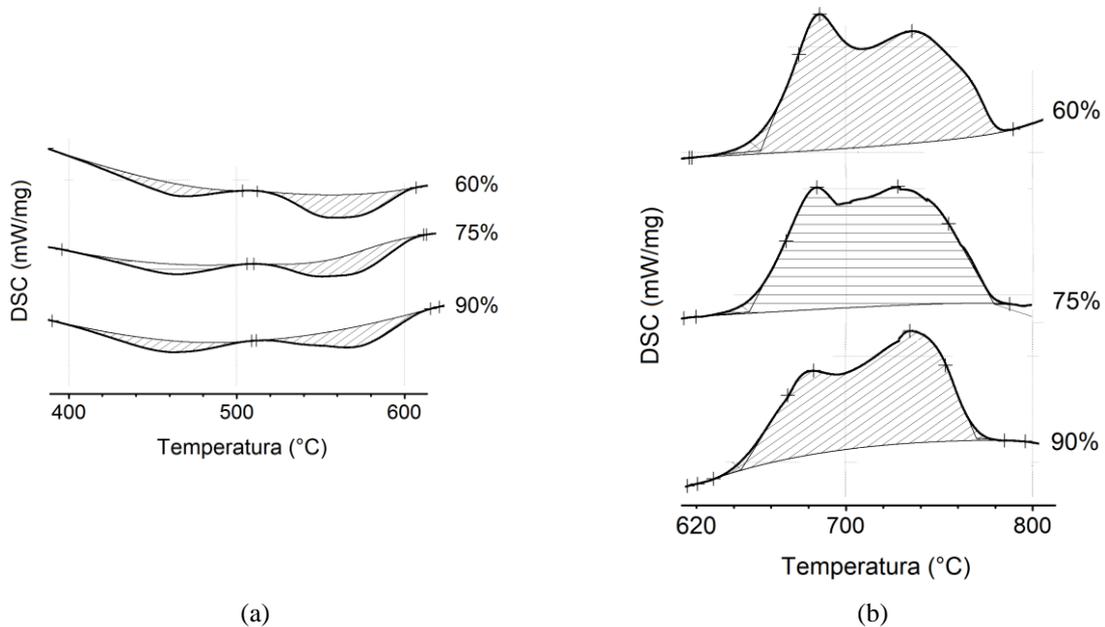


FIG 4.4: Comparação entre os comportamentos das curvas obtidas por análise de DSC das amostras temperadas ao ar e daquelas laminadas a 60, 75 e 90% para os eventos (a) 1, 2 e (b) 3.

Os resultados obtidos através das análises por DSC do aço *maraging* 350 estudado no presente trabalho são compatíveis e muito semelhantes aos apresentados por Guo e coautores (2004), referentes a um aço *maraging* 250 com cobalto.

TAB 4.1: Valores de área e de temperaturas de início e de fim dos processos exotérmicos para tratamentos termomecânicos diversos.

| Amostra         | Evento 1     |                     |                     | Evento 2   |                     |                     |                     |       |
|-----------------|--------------|---------------------|---------------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------|
|                 | Área (J/g)   | T <sub>I</sub> (°C) | T <sub>F</sub> (°C) | Área (J/g) | T <sub>I</sub> (°C) | T <sub>P</sub> (°C) | T <sub>F</sub> (°C) |       |
| Como recebida   | 3,921        | 416,4               | 515,4               | 11,28      | 534,2               | 555,7               | 591,7               |       |
| Têmpera em água | s/ laminação | 2,960               | 415,6               | 508,0      | 11,03               | 533,4               | 556,2               | 593,0 |
|                 | 60%          | 2,426               | 412,0               | 482,2      | 9,523               | 519,8               | 554,0               | 601,3 |
|                 | 75%          | 3,245               | 406,4               | 505,0      | 6,482               | 509,9               | 550,5               | 601,6 |
|                 | 90%          | 3,419               | 402,0               | 495,7      | 5,563               | 513,8               | 571,6               | 602,7 |
| Têmpera ao ar   | s/ laminação | 2,586               | 400,7               | 500,6      | 10,83               | 532,4               | 554,9               | 593,2 |
|                 | 60%          | 3,674               | 399,4               | 493,2      | 7,379               | 524,5               | 556,5               | 600,8 |
|                 | 75%          | 3,010               | 397,1               | 499,8      | 6,558               | 520,8               | 551,3               | 604,0 |
|                 | 90%          | 4,014               | 392,0               | 501,9      | 6,285               | 511,9               | 565,3               | 608,4 |

TAB 4.2: Valores de área e de temperaturas de início e de fim dos processos endotérmicos para tratamentos termomecânicos diversos.

| Amostra         | Evento 3     |                     |                     |                     |                     |                     |       |
|-----------------|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------|
|                 | Área (J/g)   | T <sub>I</sub> (°C) | T <sub>P</sub> (°C) | T <sub>P</sub> (°C) | T <sub>P</sub> (°C) | T <sub>F</sub> (°C) |       |
| Como recebida   | 56,65        | 661,2               | 690,3               | 742,8               | 766,4               | 781,9               |       |
| Têmpera em água | s/ laminação | 61,14               | 662,5               | 689,0               | 742,4               | 765,9               | 781,2 |
|                 | 60%          | 69,65               | 653,7               | 687,6               | 737,7               | -                   | 782,2 |
|                 | 75%          | 62,28               | 649,2               | 691,2               | 732,1               | -                   | 778,7 |
|                 | 90%          | 57,88               | 639,9               | 678,0               | 732,5               | -                   | 767,0 |
| Têmpera ao ar   | s/ laminação | 60,05               | 662,1               | 690,3               | 737,9               | 767,2               | 782,1 |
|                 | 60%          | 64,42               | 654,4               | 685,9               | 735,4               | -                   | 782,0 |
|                 | 75%          | 63,81               | 648,0               | 684,3               | 727,8               | -                   | 779,2 |
|                 | 90%          | 51,80               | 644,2               | 683,0               | 734,5               | -                   | 770,1 |

As curvas de DSC obtidas pelo citado trabalho, já mostradas anteriormente na FIG 2.41, são novamente consideradas a seguir na FIG 4.5 de modo a facilitar a discussão dos resultados. As curvas brutas, obtidas com diferentes taxas de aquecimento, estão sobrepostas na FIG 4.5.

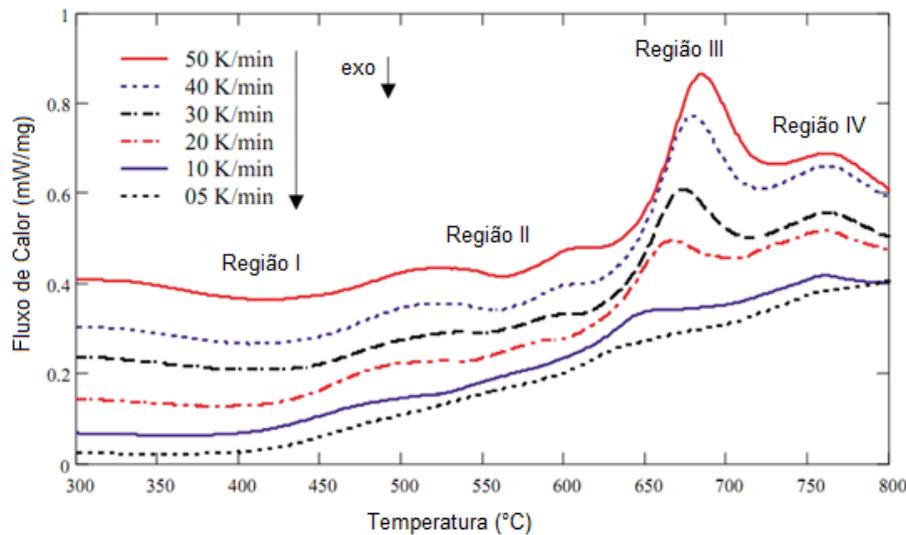


FIG 4.5: Análise térmica por DSC de um aço *maraging* 250. Adaptado de (GUO, Z.*et al.*, 2004).

Um resumo da interpretação dos eventos observados nas diferentes regiões da FIG 4.5 é registrado na TAB 4.3.

TAB 4.3: Interpretação dos resultados da curva de DSC de um aço *maraging* 18Ni250 com cobalto, aquecido a taxa de 50 K/min. Adaptado de (GUO, Z.*et al.*, 2004).

| Região | Tipo de evento DSC | Intervalo de temperatura (°C) | Possíveis transformações                                                                                      |
|--------|--------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I      | Exotérmico         | 310 - 510                     | - Recuperação da martensita<br>- Formação de carbonetos (menor dureza)<br>- Formação de zonas de precipitação |
| II     | Exotérmico         | 535 - 603                     | - Formação dos principais precipitados endurecedores                                                          |
| III    | Endotérmico        | 635 - 730                     | - Reversão de martensita para austenita por difusão, que ficará retida após resfriamento                      |
| IV     | Endotérmico        | 730 - 800                     | - Reversão de martensita para austenita por cisalhamento<br>- Decomposição de precipitados ou                 |

O Evento 1 do presente trabalho se assemelha bastante com a Região I citada por Guo e coautores (2004), que a consideram como indicação do início da formação de zonas de precipitação coerentes, provavelmente de  $Ni_3Ti$ , já que tais precipitados são formados em pouco tempo, em função da rápida difusão dos átomos de titânio (Tewari *et al.*, (2000)). Outras hipóteses menos prováveis para a Região I é que ela poderia ser causada pela

recuperação da martensita ou ainda pela formação de carbonetos. O Evento 2 corresponde à Região II descrita na TAB 4.3, representando o principal processo de formação dos precipitados intermetálicos de maior relevância no endurecimento do material. Tal explicação é um consenso entre diversos autores, incluindo Viswanathan e coautores (1993).

Considerando o Evento 3, o primeiro pico observado neste trabalho é muito parecido com a Região III da FIG 4.5, cuja explicação mais provável é que represente a reversão de martensita para austenita através de um mecanismo controlado por difusão, mas também engloba a formação de alguns precipitados. Essa hipótese é reforçada pelo pequeno aumento das temperaturas dos picos da Região III para crescentes taxas de aquecimento. Também é considerado que essa austenita se forme nas regiões de segregação de níquel, e poderia gerar austenita retida após resfriamento até a temperatura ambiente.

Assim, os valores de temperatura selecionados para a etapa de envelhecimento se mostraram dentro da faixa de ocorrência da nucleação dos precipitados.

#### 4.1.2 MEDIDAS DE DUREZA

Em continuação, foram também realizadas medidas de dureza no material com três objetivos: comparar valores com os fornecidos pela Villares Metals, produtora do aço usado nessa investigação, verificar se as diferentes condições de resfriamento, ao ar e em água, causariam alguma variação significativa nos resultados experimentais do material e, principalmente, confrontar com os resultados de MET encontrados. As medidas foram feitas no material como recebido, solubilizado e laminado, resultados que estão demonstrados no gráfico da FIG 4.6.

O erro percentual nos valores das durezas foi de menos de 0,5%, por isso a barra de erros não aparece no gráfico. A dureza obtida para as amostras resfriadas em água foi 302,9 HV e para as amostras resfriadas ao ar foi 320,7 HV apresentando uma diferença de apenas 17,8 HV entre os resfriamentos, cerca de 5%. Os valores da dureza das amostras laminadas se igualaram, ou aumentaram, com relação aos valores de dureza da solubilização – uma variação de 9,7 HV a 45,5 HV. No resultado final das amostras laminadas pode-se notar que a têmpera não influenciou o valor da dureza, que foi idêntica para o material temperado em água e ao ar. A variação da dureza se deu por conta das laminações.

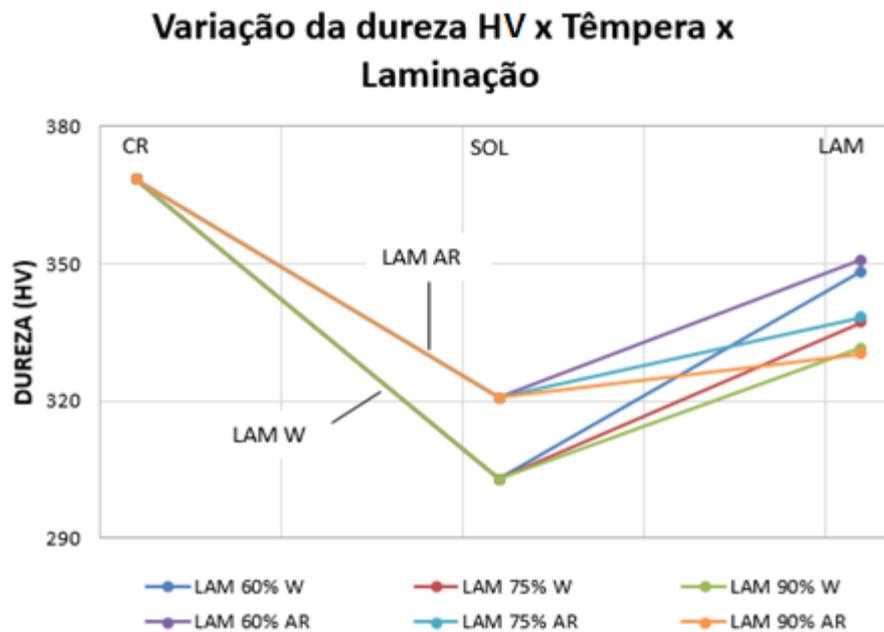


FIG 4.6: Variação da dureza HV nas amostras como recebida, solubilizadas e temperadas, e laminadas conforme tratamento termomecânico empregado.

Em que Sol, Lam, W e A correspondem respectivamente a solubilizado, laminado, água e ar.

Os gráficos da dureza das amostras submetidas ao envelhecimento também foram obtidos e estão mostrados nas FIG 4.7 a seguir. Pode-se observar que somente para o envelhecimento a 1 h houve um aumento da dureza entre as temperaturas de 450 e de 510 °C. Para os demais tempos, conforme houve um aumento do tempo de envelhecimento e da temperatura a dureza diminuiu, fato este que está em conformidade com o que relatam Viswanathan e coautores (1993), e Schmidt e Rohrbach (1990). Quando uma amostra é submetida a um aumento da temperatura e de tempo no envelhecimento, sua dureza diminui devido à reversão da fase austenítica, que diminui a quantidade de precipitados endurecedores da liga. Todos os valores de dureza obtidos para as amostras tratadas estão dispostos nas TAB 4.4 a TAB 4.7.

TAB 4.4: Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço *maraging* 350 para as amostras: como recebida, solubilizada e temperada.

| AMOSTRA                          | Dureza (HV) |
|----------------------------------|-------------|
| Como recebida                    | 368,4       |
| Solubilizada e resfriada em água | 302,9       |
| Solubilizada e resfriada ao ar   | 320,7       |

TAB 4.5: Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço *maraging* 350 para as amostras laminadas.

| <b>Têmpera</b> | <b>Laminação (%)</b> | <b>Dureza (HV)</b> |
|----------------|----------------------|--------------------|
| Água           | 60                   | 348,4              |
|                | 75                   | 337,2              |
|                | 90                   | 331,6              |
| Ar             | 60                   | 350,8              |
|                | 75                   | 338,3              |
|                | 90                   | 330,4              |

TAB 4.6: Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço *maraging* 350 para as amostras envelhecidas e temperadas em água.

| <b>Têmpera</b> | <b>Tempo (h)</b> | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Laminação (%)</b> | <b>Dureza (HV)</b> |
|----------------|------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|
| Água           | 1                | 450                     | 60                   | 629,9              |
|                |                  |                         | 75                   | 625,0              |
|                |                  |                         | 90                   | 522,6              |
|                |                  | 510                     | 60                   | 696,4              |
|                |                  |                         | 75                   | 692,4              |
|                |                  |                         | 90                   | 676,5              |
|                |                  | 600                     | 60                   | 578,4              |
|                |                  |                         | 75                   | 613,0              |
|                |                  |                         | 90                   | 606,6              |
|                | 8                | 450                     | 60                   | 692,4              |
|                |                  |                         | 75                   | 720,0              |
|                |                  |                         | 90                   | 580,2              |
|                |                  | 510                     | 60                   | 682,0              |
|                |                  |                         | 75                   | 683,2              |
|                |                  |                         | 90                   | 557,6              |
|                |                  | 600                     | 60                   | 484,2              |
|                |                  |                         | 75                   | 484,0              |
|                |                  |                         | 90                   | 405,6              |
|                | 80               | 450                     | 60                   | 727,3              |
|                |                  |                         | 75                   | 730,4              |
|                |                  |                         | 90                   | 596,8              |
|                |                  | 510                     | 60                   | 653,0              |
|                |                  |                         | 75                   | 657,2              |
|                |                  |                         | 90                   | 553,9              |
| 600            |                  | 60                      | 488,6                |                    |
|                |                  | 75                      | 406,0                |                    |
|                |                  | 90                      | 393,3                |                    |

TAB 4.7: Resultado do ensaio de dureza (média de 5 medidas) para o aço *maraging* 350 para as amostras envelhecidas e temperadas ao ar.

| <b>Têmpera</b> | <b>Tempo (h)</b> | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Laminação (%)</b> | <b>Dureza (HV)</b> |
|----------------|------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|
| Ar             | 1                | 450                     | 60                   | 617,0              |
|                |                  |                         | 75                   | 625,0              |
|                |                  |                         | 90                   | 542,9              |
|                |                  | 510                     | 60                   | 661,4              |
|                |                  |                         | 75                   | 706,2              |
|                |                  |                         | 90                   | 561,3              |
|                |                  | 600                     | 60                   | 587,8              |
|                |                  |                         | 75                   | 605,8              |
|                |                  |                         | 90                   | 496,8              |
|                | 8                | 450                     | 60                   | 687,8              |
|                |                  |                         | 75                   | 706,2              |
|                |                  |                         | 90                   | 687,8              |
|                |                  | 510                     | 60                   | 665,6              |
|                |                  |                         | 75                   | 674,0              |
|                |                  |                         | 90                   | 557,6              |
|                |                  | 600                     | 60                   | 478,8              |
|                |                  |                         | 75                   | 501,0              |
|                |                  |                         | 90                   | 405,6              |
|                | 80               | 450                     | 60                   | 735,6              |
|                |                  |                         | 75                   | 735,6              |
|                |                  |                         | 90                   | 601,0              |
|                |                  | 510                     | 60                   | 687,8              |
|                |                  |                         | 75                   | 683,2              |
|                |                  |                         | 90                   | 565,0              |
| 600            |                  | 60                      | 481,4                |                    |
|                |                  | 75                      | 489,6                |                    |
|                |                  | 90                      | 356,8                |                    |

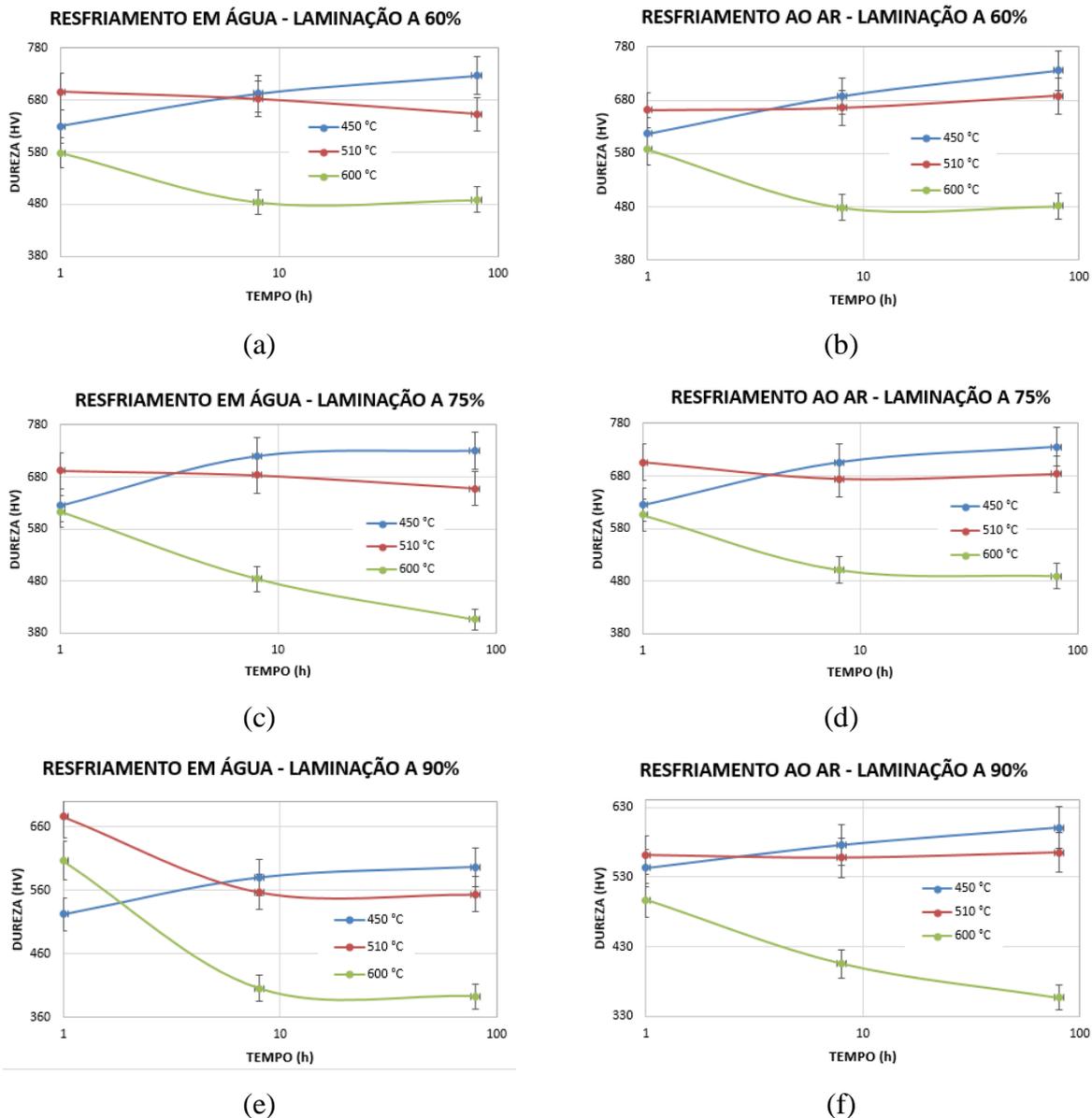


FIG 4.7: Curvas dos ensaios de dureza para as amostras envelhecidas.

#### 4.1.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E DE TEXTURA CRYSTALOGRAFICA

Medidas de difração de raios X e análises de textura cristalográficas foram realizadas para a amostra recebida pela Villares Metals, para as solubilizadas e temperadas, e para as laminadas. Ainda houve análises de DRX para as amostras envelhecidas.

O difratograma da amostra como recebida apresentou predominantemente picos de martensita conforme o esperado para essa condição do material como se pode ver na FIG 4.8. Os resultados apresentados por Tavares e coautores (2003), Carvalho e coautores (2013) e

Abreu e coautores (2015) também apresentaram picos de martensita nas mesmas posições do que aquelas encontradas nesse estudo.

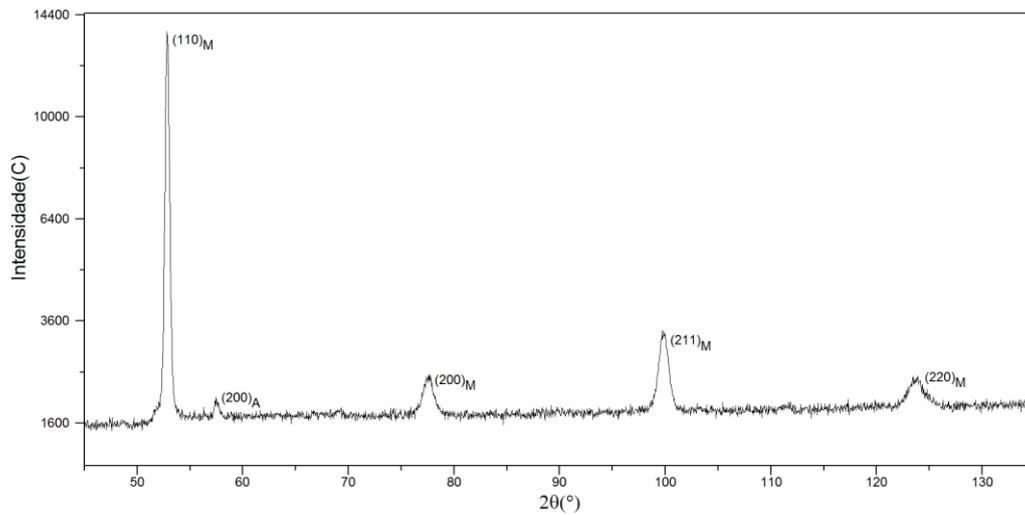


FIG 4.8: Difratograma da amostra como recebida.

O material apresentou os picos característicos para a estrutura cúbica martensítica nas posições  $52,83^\circ$   $(110)_M$ ,  $77,71^\circ$   $(200)_M$ ,  $99,83^\circ$   $(211)_M$  e  $123,47^\circ$   $(220)_M$ ; e ainda um pico de austenita para a posição  $57,44^\circ$   $(200)_A$  que pode ser atribuído a uma austenita retida, surgida por causa do tratamento térmico empregado na empresa fornecedora do material. Os ângulos citados estão em consonância com os apresentados pelos autores mencionados anteriormente.

Os difratogramas das amostras submetidas à têmpera também foram realizados (FIG 4.9) e quando se comparam os resultados das amostras como recebida com as amostras temperadas observa-se que a solubilização e posterior resfriamento causou alguma modificação no material.

As posições  $51,64^\circ$   $(111)_A$  e  $111,56^\circ$   $(311)_A$  estão associadas a planos de austenita que pode ter sido retida quando da transformação em martensita na têmpera do material em água, o que pode ocorrer segundo relata Tavares e coautores (2003). Para a amostra temperada ao ar não houve registro de picos diversos dos de martensita.

Quando se comparam as amostras laminadas provenientes tanto da têmpera em água quanto da têmpera ao ar, nota-se que as posições relativas à austenita que haviam sido observadas no material solubilizado e temperado já não são mais detectadas pelos raios X.

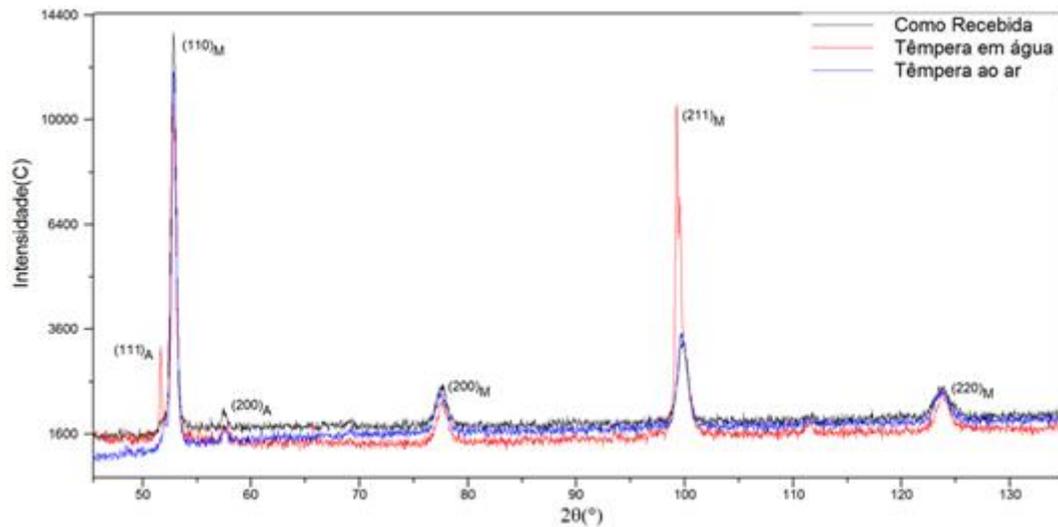


FIG 4.9: Difractogramas das amostras como recebida, e temperadas em água e ao ar.

Isso não significa que não haja austenita e sim que o percentual de austenita retida está abaixo do mínimo detectável pelo equipamento, conforme se pode ver nas FIG 4.10 e FIG 4.11.

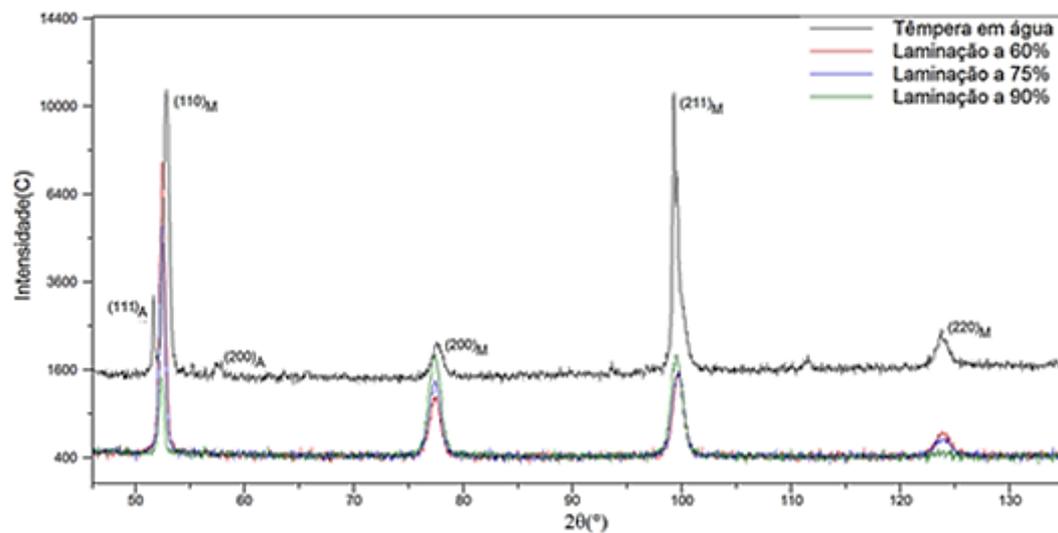


FIG 4.10: Comparação dos difratogramas das amostras laminadas a 60, 75 e 90% e anteriormente temperadas em água com a amostra só temperada em água sem laminação.

Pode-se observar que há variação nas intensidades dos picos, mas todos são de martensita e que todas as posições coincidem num mesmo ângulo. A comparação entre as amostras laminadas às três reduções e às têmperas pode ser mais bem visualizada nos difratogramas combinados da FIG 4.12.

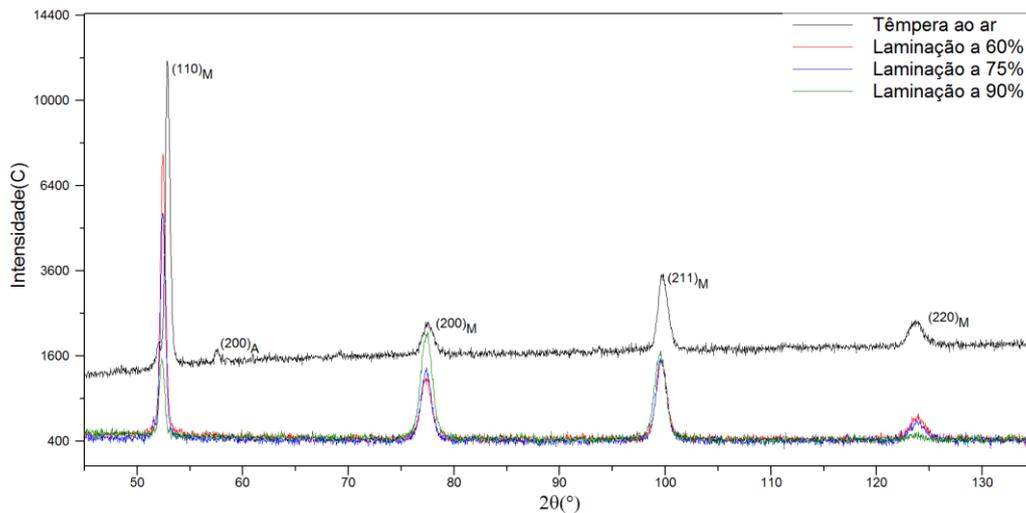


FIG 4.11: Comparação dos difratogramas das amostras laminadas a 60, 75 e 90% e anteriormente temperadas ao ar com a amostra só temperada ao ar sem laminação.

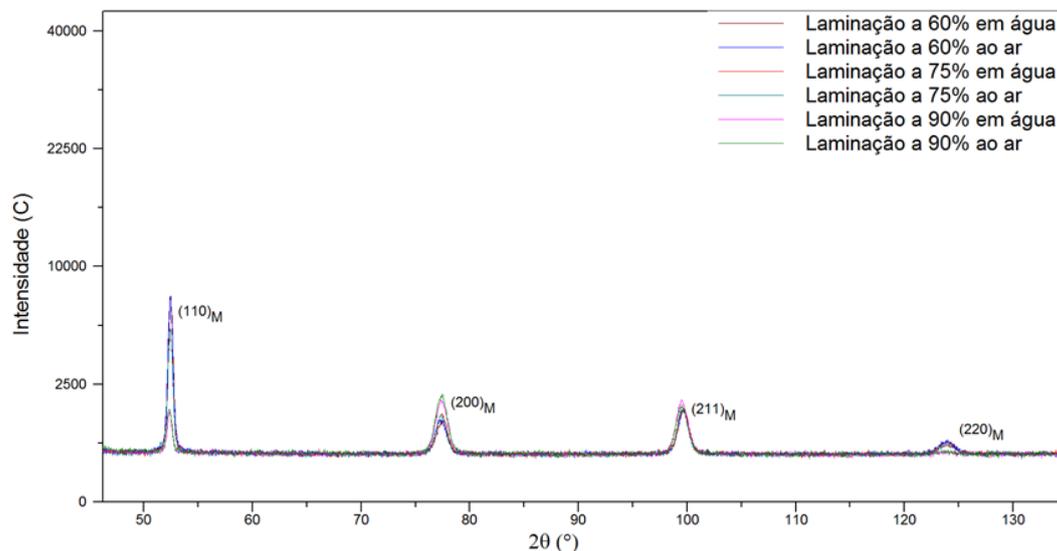
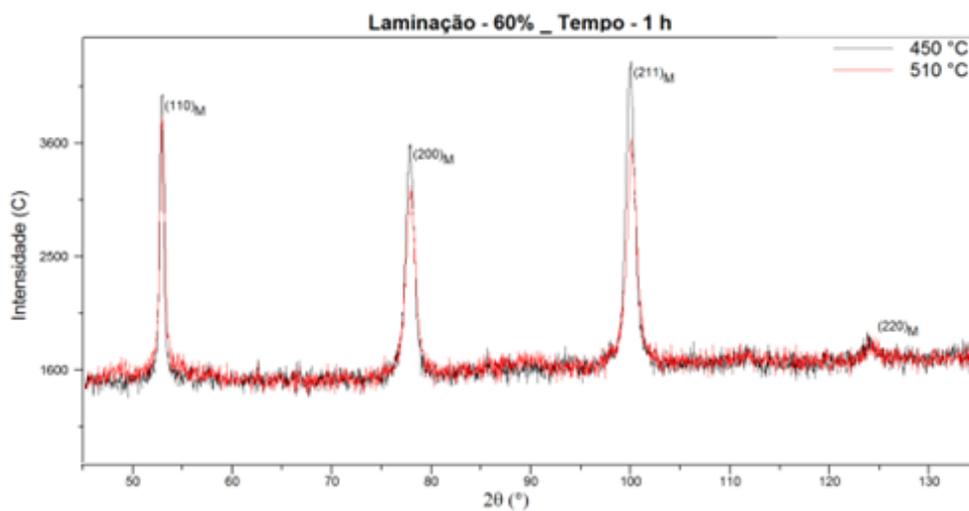


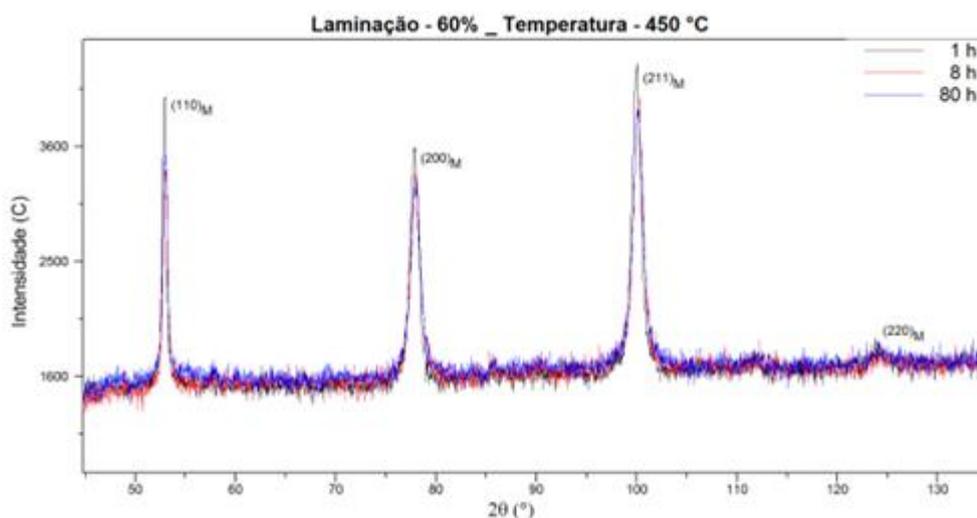
FIG 4.12: Difratogramas das amostras laminadas a 60, 75 e 90% em água e ao ar.

Nota-se que as amostras laminadas a 60% e a 75% não diferem em relação à posição de pico nem em relação à intensidade do mesmo, da mesma forma como ocorre para as amostras temperadas em água e ao ar, não há diferença nesses parâmetros como ocorreu com a dureza no gráfico da FIG 4.6. Assim optou-se por prosseguir os estudos somente com as amostras laminadas a 60% e 90% e temperadas em água. Pode-se então partir dessas amostras para os tratamentos térmicos de envelhecimento na certeza de que a estrutura martensítica estava preservada e que os precipitados, de maior interesse, serão nucleados de acordo com o tempo e a temperatura a que serão submetidas as amostras.

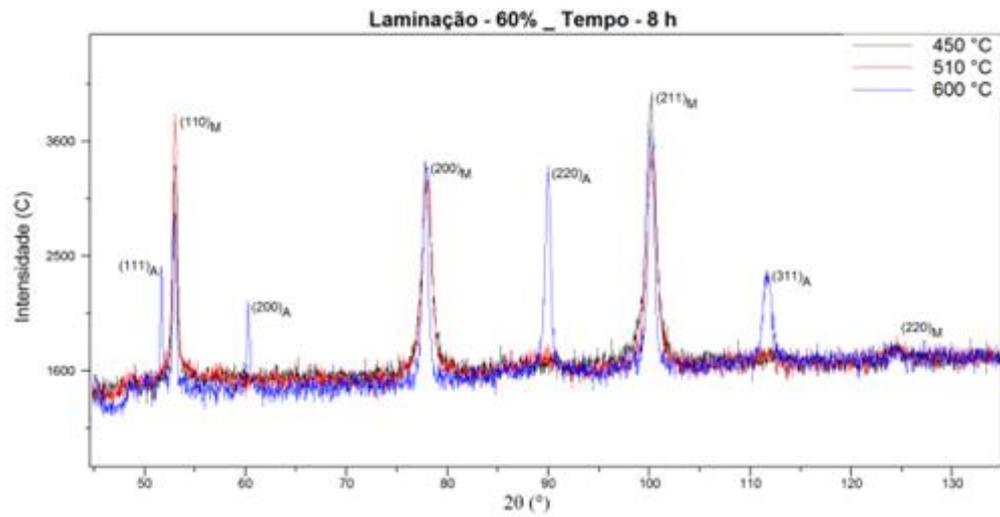
Os difratogramas apresentados nas FIG 4.13 a seguir mostram como as amostras se comportaram no envelhecimento. Conforme a redução usada na laminação, e o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento pode-se notar que os planos sofrem variação na intensidade; e ocorre, para a temperatura de 600 °C, o surgimento de uma austenita revertida (parte da martensita que começa a se transformar em austenita), à exceção para a laminação a 90% e envelhecimento a 80 h. Esse fato foi observado por diversos autores, entre os quais pode-se citar: Ahmed, Nasim e Husain (1994), Habiby e coautores (1996), Farooque e coautores (1998). A austenita revertida se deve em maior parte ao aumento da temperatura e não ao prolongamento do tempo no estágio de envelhecimento como observado nas figuras de difração de raios X.



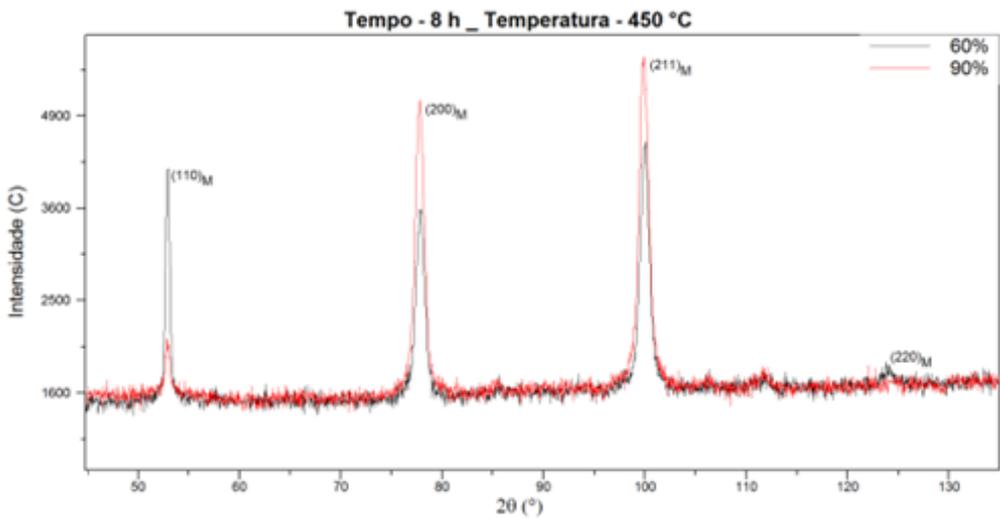
(a)



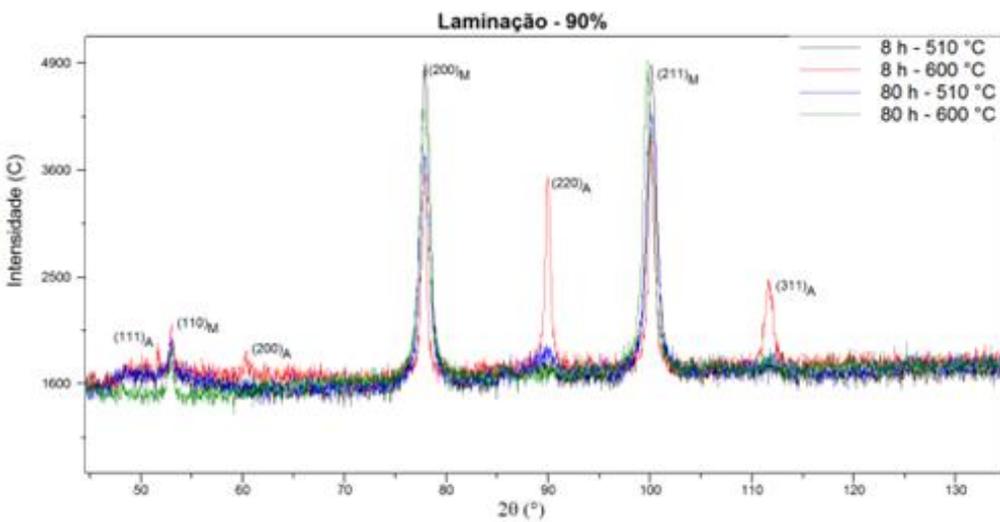
(b)



(c)



(d)



(e)

FIG 4.13: Difractogramas das amostras envelhecidas a diversos tratamentos.

Na FIG 4.13(a) tem-se a amostra laminada a 60% para o tempo de 1 h e para as temperaturas de 450 e 500 °C. Pode-se perceber que há pouca variação dos picos nos planos de martensita, única fase a ocorrer nessa situação. O mesmo ocorre na FIG 4.13(b) quando se compara a variação do tempo de submissão ao envelhecimento para a temperatura de 450 °C. Entretanto, quando se comparam amostras que foram submetidas a mesma laminação (60%) e tempo (8 h) de envelhecimento, mas a temperaturas diferentes (FIG 4.13(c)) nota-se que à temperatura de 600 °C aparecem picos relativos à austenita revertida e à Fase de Laves ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ). O aumento da temperatura acima de 510 °C (no caso do presente estudo), como fora observado anteriormente, foi a principal causa da reversão da austenita e formação de precipitados devidos a uma maior temperatura de exposição do material, como visto também por Tewari e coautores (2000). Na FIG 4.13(d) são comparadas amostras submetidas a um mesmo tempo e a uma mesma temperatura de envelhecimento, porém submetidas a laminações diferentes. Nota-se que o plano  $(110)_M$  sofre drástica redução em sua intensidade na amostra laminada a 90 % em relação à amostra a laminada a 60%. Pode-se ver também que não há a ocorrência do plano  $(220)_M$  como havia para a laminação a 60%. No entanto os planos  $(200)_M$  e  $(211)_M$  têm suas intensidades elevadas com o aumento da laminação. Isto é consequência da textura desenvolvida pelas laminações. O efeito da textura é exatamente o de aumentar a intensidade de alguns picos e diminuir a de outros. Ahmed e coautores(1994) também observaram esse efeito em seu trabalho. Em alguns casos a diminuição da quantidade de alguns picos pode levar a não serem observados (mas podem continuar existindo).

Na FIG 4.13(e) pode-se notar que os picos para os planos da fase austenítica surgem apenas quando a amostra laminada a 90% é submetida a um envelhecimento a 8 h e a 600 °C, enquanto que para um envelhecimento a 80 h e a 600 °C a ocorrência da fase austenítica não pode ser detectada, pois o crescimento dos precipitados pode ter inibido essa fase. Ainda com relação às amostras da FIG 4.13(e) pode-se notar que o padrão das fases martensíticas se mantém o mesmo que para a amostra submetida a 1 h e a 450 °C com o plano  $(110)_M$  bem diminuído em relação às amostras laminadas a 60%.

As análises para a textura cristalográfica do material foram realizadas para as amostras temperadas em água e ao ar e laminadas a frio nas reduções de 60, 75 e 90% (FIG 4.14 e FIG 4.15). As imagens mostram a secção de  $\varphi_2 = 45^\circ$  da FDOC.

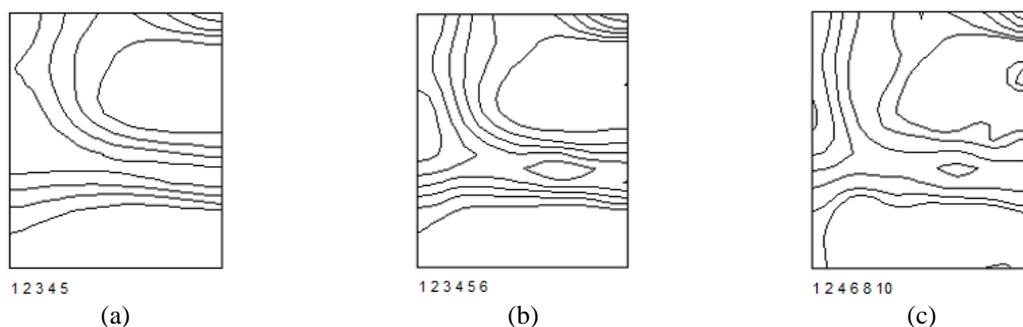


FIG 4.14: Secção para  $\varphi_2 = 45^\circ$  da FDOC do aço *maraging* 350 temperado em água e com (a) 60%, (b) 75% e (c) 90% de redução a frio.

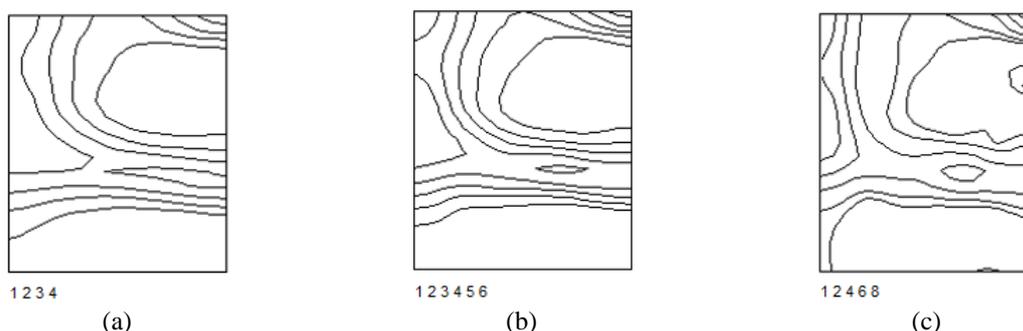


FIG 4.15: Secção para  $\varphi_2 = 45^\circ$  da FDOC do aço *maraging* 350 temperado ao ar e com (a) 60%, (b) 75% e (c) 90% de redução a frio.

Ao confrontarmos os resultados das figuras obtidas para a textura de deformação do aço *maraging* 350 estudado no presente trabalho com o ábaco correspondente do espaço de Euler, já exposto na FIG 2.27, de Humphreys e Hatherly (2004), e novamente considerado a seguir (FIG 4.16) para facilitar a discussão dos resultados; pode-se notar que ocorre o aumento das intensidades de textura, especialmente da fibra  $\gamma$ , quando a deformação a frio passa de 60% para 90%. Silva (2005) também relatou, em seu trabalho, texturas como as apresentadas neste estudo, e que já foram apresentadas no tópico 2.2.1.

As FDOC obtidas no presente estudo são muito semelhantes às obtidas por aquele autor (SILVA, J.J.M., 2005) confirmando que a laminação empregada resultou em uma textura de deformação no material. Abreu e coautores (2015) e Menezes (2008) também observaram texturas típicas de materiais com estrutura CCC no aço *maraging* 350, com fibra  $\gamma$  e textura acentuada em  $\{111\}\langle 110\rangle$  e  $\{111\}\langle 112\rangle$ . Como observado anteriormente (FIG 4.13(e)) a análise de textura via DRX já havia indicado que as intensidades de alguns planos foram modificadas por causa da textura causada pela laminação.

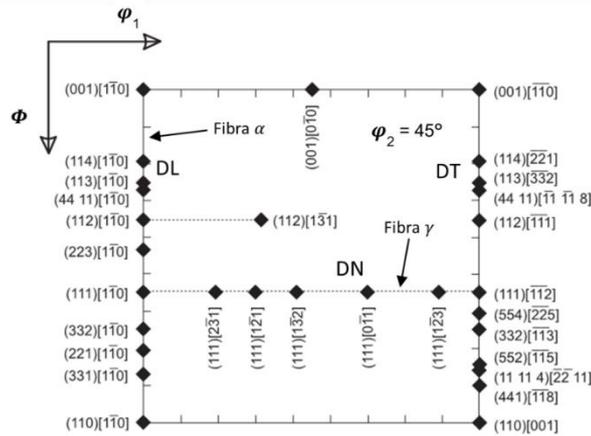


FIG 4.16: Ábaco do espaço de Euler para  $\varphi_2 = 45^\circ$  com as principais orientações para análise das FDOC. Adaptado de (HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M., 2004).

As análises foram realizadas até o estágio em que as amostras foram laminadas a fim de se confirmar que a laminação proporcionaria a textura no material. Como o objetivo principal do trabalho foi o de analisar os precipitados, as informações obtidas para a textura cristalográfica foram suficientes para o presente estudo.

## 4.2 MICROSCOPIAS

Após as medidas anteriormente realizadas passou-se à investigação da microestrutura por meio da microscopia. As amostras do material foram observadas no microscópio óptico, no microscópio eletrônico de varredura e no microscópio eletrônico de transmissão, conforme tópicos 3.4.4.1, 3.4.4.2 e 3.4.4.3 de Material e Metodologias Experimentais.

### 4.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Em primeiro lugar foi observada a microestrutura da amostra como recebida por meio da microscopia óptica que possibilitou um aumento máximo de 500 vezes. De acordo com a FIG 4.17 pode-se notar a fase martensítica com as ripas alocadas como que em pacotes, conforme observado nos trabalhos de Sinha e coautores (1992), Khan e coautores (2009) e Carvalho e coautores (2013).

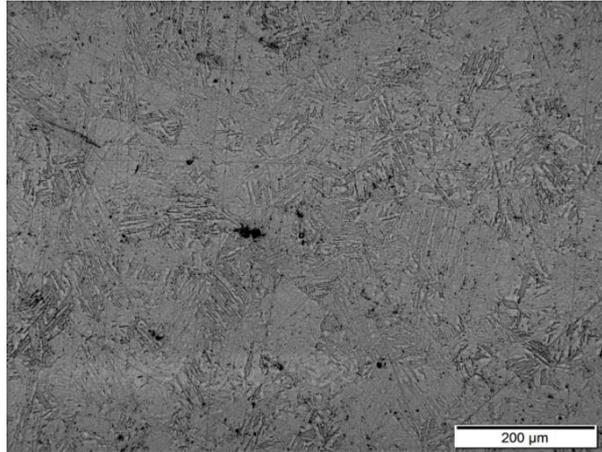


FIG 4.17: Imagem óptica da amostra de aço *maraging* 350 no estado como recebido com um aumento de 200 vezes.

Em resolução óptica não se obtém muitas informações das ripas individuais. Pode-se notar que em um pacote elas, normalmente, possuem quase a mesma orientação umas em relação às outras.

Na FIG 4.18 estão apresentadas microestruturas de amostras submetidas à solubilização e posterior resfriamento em água e ao ar (FIG 4.18(a) e (b)). As análises micrográficas não mostraram nenhuma diferença significativa entre as microestruturas para os dois resfriamentos realizados de acordo com as figuras citadas e como pode ser visto anteriormente também não houve para os ensaios de dureza e de difração de raios X.

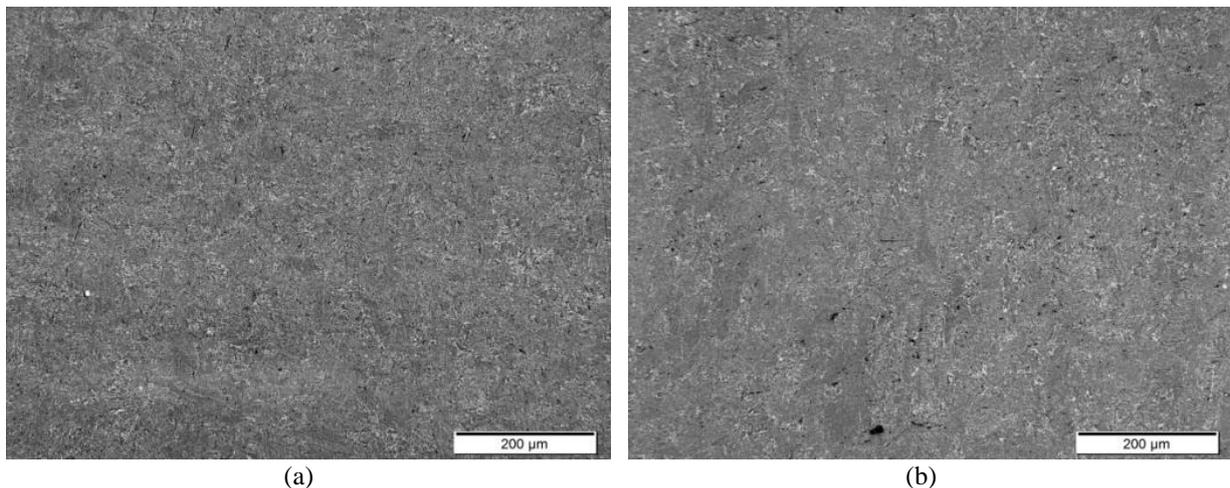


FIG 4.18: Imagens ópticas da liga, com aumento de 200vezes, solubilizadas e posteriormente temperadas em (a) água e (b) ao ar. Ambas laminadas a 60% e envelhecidas por 8 h a 600 °C.

Na FIG 4.19 (a-f) são mostradas microestruturas de amostras submetidas à solubilização, ao resfriamento em água somente, a laminações e a envelhecimentos diferentes. Pode haver contribuição do efeito do processo de preparação da amostra, incluindo marcas de riscos, que

são ampliadas com as ampliações. Assim, nem todos os traços finos são características da matriz real.

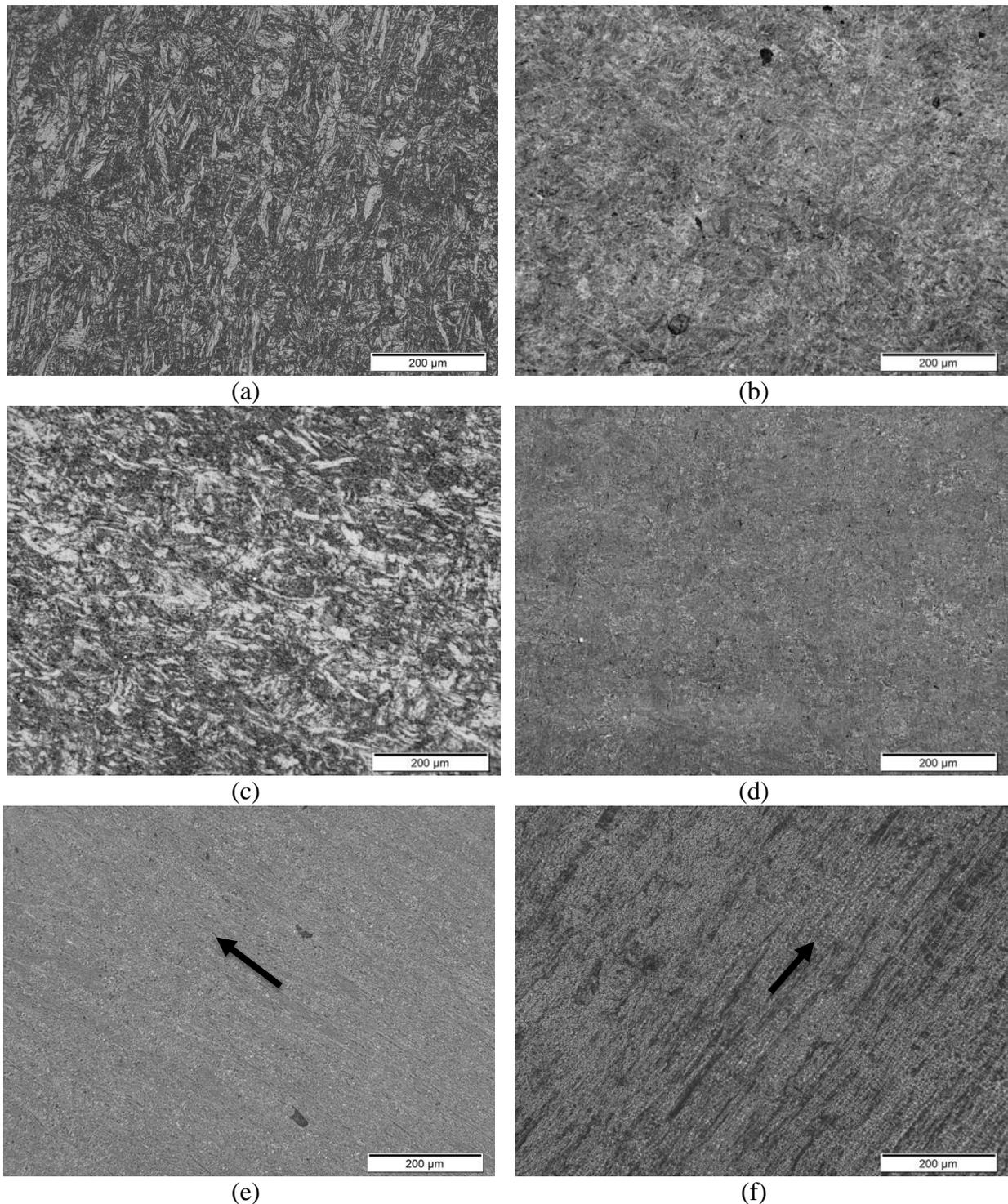


FIG 4.19: Imagens ópticas da liga, com aumento de 200vezes, solubilizadas e temperadas em água e: (a) laminada a 60% e envelhecida por 1 h a 450 °C, (b) laminada a 60% e envelhecida por 1 h a 600 °C, (c) laminada a 60% e envelhecida por 8 h a 450 °C, (d) laminada a 60% e envelhecida por 8 h a 600 °C, (e) laminada a 90% e envelhecida por 8 h a 510 °C, e (f) laminada a 90% e envelhecida por 80 h a 510 °C.

Pode-se perceber que com a laminação mais severa (90%, FIG 4.19(e), (f)) as ripas já não são distinguíveis, bem como para temperaturas mais altas também (600 °C, FIG 4.19(d)). A microestrutura foi substituída por uma dispersão mais homogênea, uma vez que apenas uma fase é observada em baixos aumentos.

Por meio das FIG 4.19 foi possível observar que os grãos ficam alongados para a condição laminada a frio. Esse alongamento se dá na direção de laminação, evidenciando a deformação imposta no processamento.

#### 4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foi observada também a microestrutura por meio da microscopia eletrônica de varredura que possibilitou um aumento máximo de 200.000 vezes, o qual tem um maior poder de resolução que a técnica anterior (a de microscopia óptica). No entanto, ver-se-á que os resultados evidenciam a necessidade do uso da microscopia eletrônica de transmissão para análise dos precipitados da liga em estudo.

As micrografias obtidas assemelharam-se às da microscopia óptica, porém com melhor resolução e profundidade de campo. As imagens foram adquiridas nos aumentos nominais entre 1.000 vezes e 100.000 vezes. Nas figuras que se seguem são mostradas as microestruturas e suas observações.

Mostrando de novo uma imagem da amostra como recebida, agora vista sob a ótica da microscopia eletrônica de varredura (FIG 4.20).

Podem-se notar ripas em toda a amostra, entretanto mesmo a um aumento de 1.000 vezes não se tem muito mais informação do que a disposição das ripas no material. Contudo para as amostras envelhecidas sob certos tratamentos termomecânicos nota-se (FIG 4.21) a ocorrência de algumas microestruturas claras e brilhantes que são suspeitas de ser de austenita revertida como relata também Sha e coautores (2012), nesse caso a amostra foi envelhecida à temperatura de 600 °C.

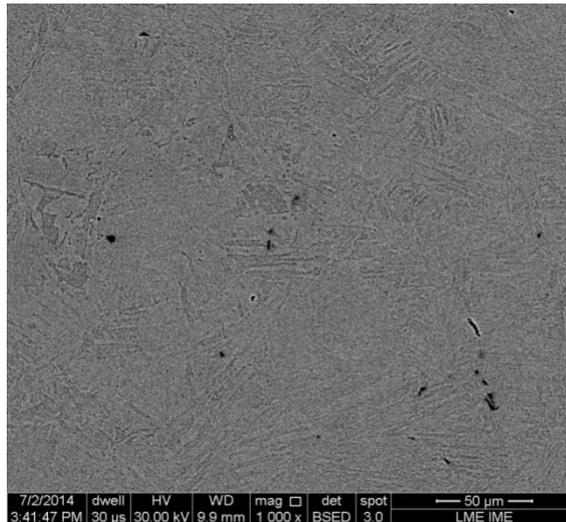


FIG 4.20: Imagem de MEV da amostra de aço *maraging* 350 no estado como recebido com um aumento de 1.000 vezes.

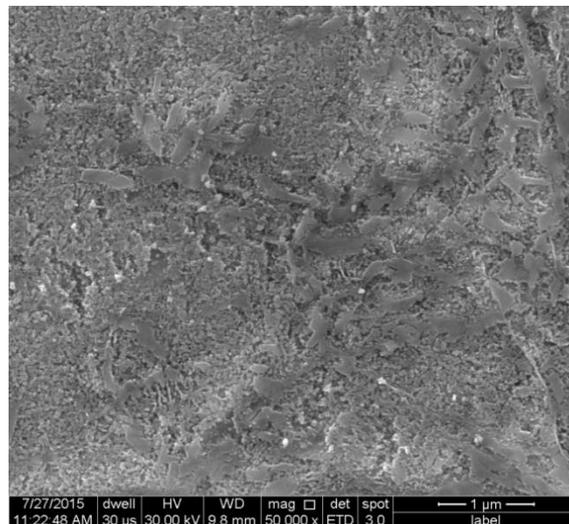


FIG 4.21: Imagem de MEV da amostra laminada a 60% por 1 h à temperatura de 600 °C.

O tempo de 1 h não é suficiente por si só para fazer a reversão da austenita, e como foi citado anteriormente, a temperatura é um fator mais preponderante para a reversão do que o tempo. Essa austenita é considerada como sendo predominantemente responsável pela queda na tenacidade do aço.

Outro sinal do superenvelhecimento de uma amostra de aço *maraging* é a diminuição da dureza na liga. Como pode ser observado nos gráficos de dureza do tópico 4.1.2 (FIG 4.7), que mostram uma diminuição da dureza da liga conforme se aumenta o tempo de exposição do material à temperatura.

Uma possível razão dessa diminuição são os precipitados grosseiros de austenita revertida que se formam com a exposição da liga a tempos longos de envelhecimento e/ou altas temperaturas.

Na FIG 4.22 são mostrados os resultados da amostra laminada a 60%, envelhecida por 1 h à temperatura de 450 °C. Podem-se notar claramente os contornos de grão da matriz martensítica, onde o pacote de ripas se acomoda no grão austenítico primário e não há indícios de austenita revertida. Novamente aqui podem existir marcas de riscos, assim, nem todos os traços finos são características da matriz real.

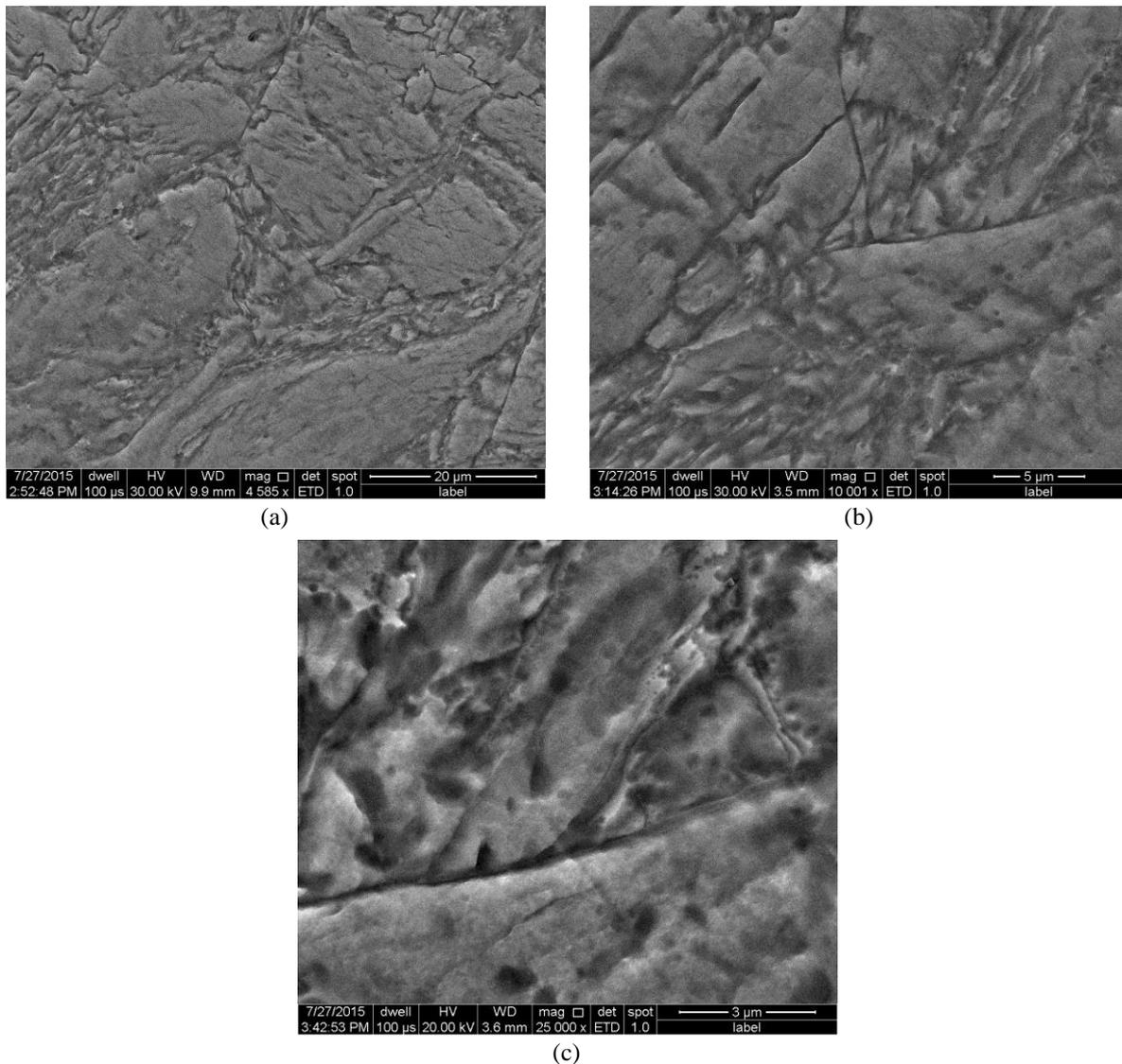


FIG 4.22: Imagens de MEV da amostra laminada a 60%, envelhecida por 1 h à temperatura de 450 °C nos aumentos de: (a) 5.000 vezes, (b) 10.000 vezes e (c) 25.000 vezes. Os contornos de grãos são visíveis.

Para uma amostra laminada a 60%, envelhecida por 80 h à temperatura de 600 °C tem-se uma estrutura como a da FIG 4.23 a um aumento de 50.000 vezes.

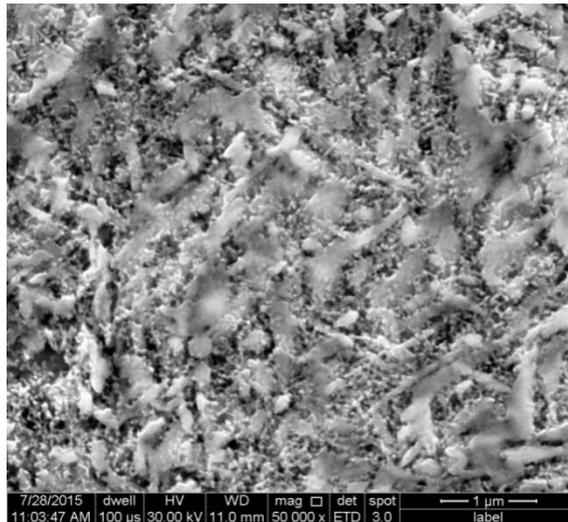
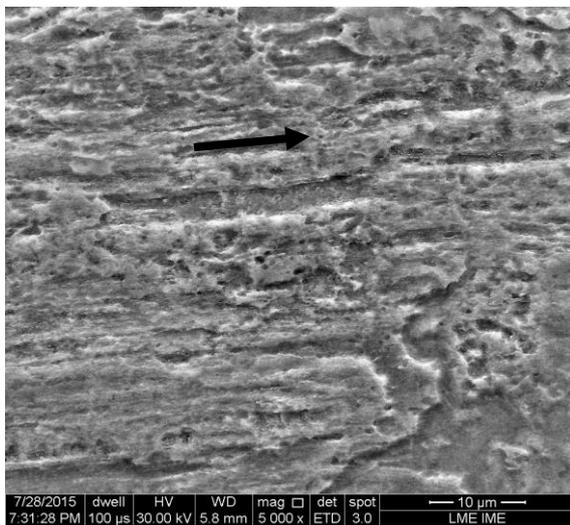


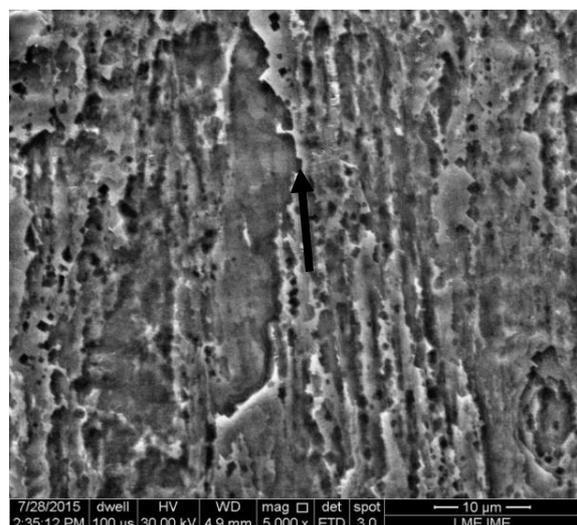
FIG 4.23: Imagem de MEV da amostra laminada a 60%, envelhecida por 80 h à temperatura de 600 °C.

As imagens da FIG 4.24 mostram amostras submetidas à laminação de 90%, com tempos de envelhecimento e temperaturas diversos. Comparando com as figuras anteriores (FIG 4.23 e FIG 4.22) pode-se observar que a matriz martensítica aqui é mais complexa e heterogênea e que não há pacotes de ripas definidas e nem como identificar contornos de grão da austenita primária.

Os demais tratamentos realizados também seguiram os mesmos padrões das figuras anteriores. Passar-se-á a etapa das análises da microestrutura por microscopia eletrônica de transmissão.



(a)



(b)

FIG 4.24: Imagens de MEV da amostra laminada a 90% envelhecidas por (a) 1 h à temperatura de 600 °C e (b) 8 h à temperatura de 510 °C.

### 4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Após os resultados para MEV e para MO foram realizadas investigações em microscopia eletrônica de transmissão, em que as amostras foram preparadas conforme descrito no tópico 3.4.4.3. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas por meio de uma CCD (Charge-Coupled Device), que é acoplada ao microscópio. Inicialmente investigou-se uma amostra do aço na condição como recebido (FIG 4.25).

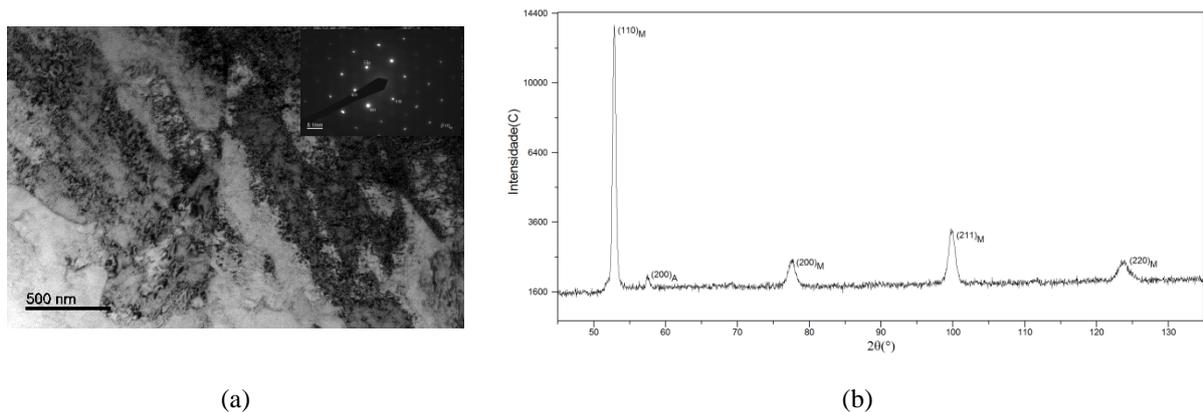


FIG 4.25: (a) Micrografia do aço como recebido com aumento de 10.000 vezes e padrão de difração correspondente, e (b) difratograma do aço na mesma condição.

Na micrografia apresentada na FIG 4.25(a) pode-se notar a presença de alta densidade de discordâncias e uma linha divisória que pode ser um contorno de grão, ou um contorno de pacote de ripa, ou ainda um contorno da própria ripa. O padrão de difração de área selecionada (SAD) para a condição como recebido não apresentou nenhum spot extra os da matriz, sugerindo uma área livre de precipitados, conforme o modelo de padrão de difração que se refere ao de uma estrutura martensítica de Williams e Carter (1996) (FIG 4.26(b)) e livre de austenita retida também. O que é consistente com a análise de DRX apresentada na FIG 4.25(b). Kim e Wayman (1990) e Li e coautores (2015) também encontraram o mesmo padrão de difração para um aço *maraging* em condição semelhante ao do presente estudo.

Como mencionado anteriormente, ao analisar o material como recebido, certificou-se por meio do padrão de difração que se estava diante de uma amostra de estrutura martensítica e livre de precipitados. Apesar de o difratograma (FIG 4.25(b)) apresentar um pico característico de austenita retida, não foi observado pela microscopia eletrônica de transmissão local onde houvesse estrutura austenítica.

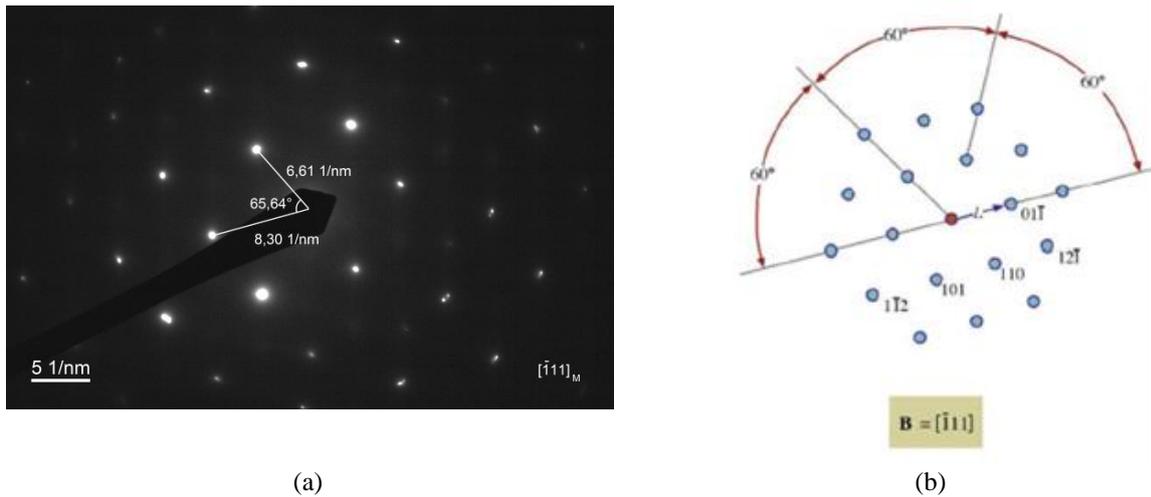


FIG 4.26: (a) Imagem de difração da amostra como recebida e (b) modelo de um padrão de difração para materiais CCC  $[\bar{1}11]_M$ . Adaptado de (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996).

A FIG 4.26(a) mostra o padrão de difração de uma área seleccionada da amostra como recebida de forma mais ampliada que na FIG 4.25(a) com os parâmetros de rede de 0,151 nm e de 0,120 nm. Kim e Wayman (1990) encontraram 0,286 nm para seu aço ((20-21)wt%Ni – (2-3,5)wt%Mn – 0,8wt%Ti). Deste ponto em diante o subíndice "M" será usado para se referir aos índices de direções e planos em relação à martensita cúbica de corpo centrado (CCC).

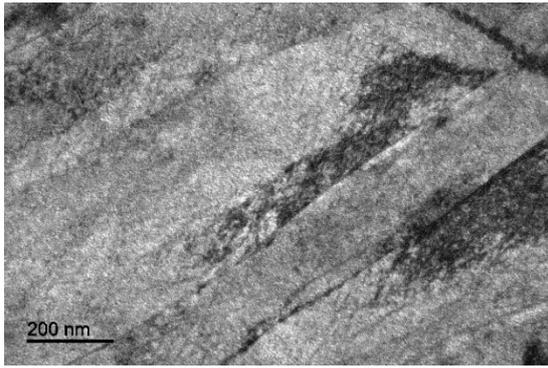
Comparando os dados da figura de difração com o modelo de padrão de difração da FIG 4.26(b), pode-se dizer que se está trabalhando com uma estrutura martensítica e no eixo de zona  $[\bar{1}11]_M$ . O ângulo entre os planos  $(\bar{1}\bar{1}0)_M$  e  $(0\bar{1}1)_M$  de acordo com aqueles autores é de  $60^\circ$  e de acordo com os valores do padrão de difração obtido tem-se o ângulo de  $65,64^\circ$ . Comparando os ângulos obtido e fornecido tem-se um erro percentual de 9,40%, assim pode-se dizer então que se está diante de uma matriz martensítica de eixo de zona  $[\bar{1}11]_M$ .

A elevada resistência de 2.415 MPa (dados da Villares Metals S.A.) para o aço é causada pela precipitação na estrutura martensítica, seja nos contornos dos grãos austeníticos primários, nos contornos dos pacotes de ripa, nos contornos de ripa ou nas discordâncias. Para caracterizar a microestrutura, detectar a presença dos principais precipitados responsáveis pela resistência,  $Ni_3(Mo,Ti)$  e  $Fe_2Mo$ , e mostrar a distribuição desses precipitados na amostra, foram obtidas imagens: das amostras de forma direta, de difração, de campo claro e de campo escuro nas amostras laminadas e envelhecidas a tratamentos diversos, pois de acordo com os dados de dureza (FIG 4.6) para as amostras até o tratamento de laminação não há presença significativa de precipitados nas amostras. Os ensaios relatados a seguir foram realizados no equipamento do IME.

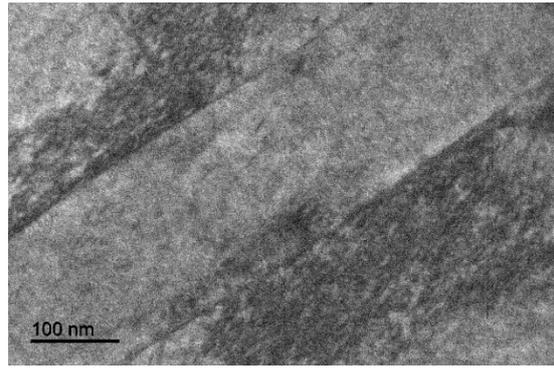
A difração de elétrons foi realizada em locais específicos das amostras nos quais se encontravam microestruturas de matriz martensítica CCC e/ou de matriz austenítica CFC. Para isso, foram utilizadas aberturas de área selecionada (SAD), de maneira a observar tanto a matriz quanto os precipitados. Para indexar a difração e, dessa maneira, se tentar identificar as fases presentes, foram utilizados os valores de  $d(\text{Å})$  (distância interplanar) medidos entre o spot central e outras duas direções. Estes valores foram oferecidos pelo *software* do programa que faz a leitura das imagens do microscópio e foram associados a planos da rede cristalina do material. Para saber quais os planos eram correspondentes aos  $d$ 's medidos, foram utilizadas listas de espaçamentos interplanares encontradas em trabalhos como o de Sha e coautores (1993).

A seguir serão apresentadas imagens que corroboram a estrutura de ripas do material. Houve bastante semelhança entre os padrões de imagem, de difração e de precipitados encontrados para os diversos tratamentos termomecânicos empregados. Nas FIG 4.27 são mostradas imagens obtidas para os tratamentos do aço *maraging* 350 laminado a 60% e: (a) envelhecido por 1 h à temperatura de 510 °C com aumento de 40.000 vezes; (b) envelhecido por 1 h à temperatura de 510 °C com aumento de 80.000 vezes; (c) envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C; e (d) envelhecido por 8 h à temperatura de 510 °C. Nas FIG 4.28 são mostradas imagens obtidas para os tratamentos do aço *maraging* 350 laminado a 90% e: (a) envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C; (b) envelhecido por 8 h à temperatura de 510 °C; e (c) envelhecido por 80 h à temperatura de 600 °C.

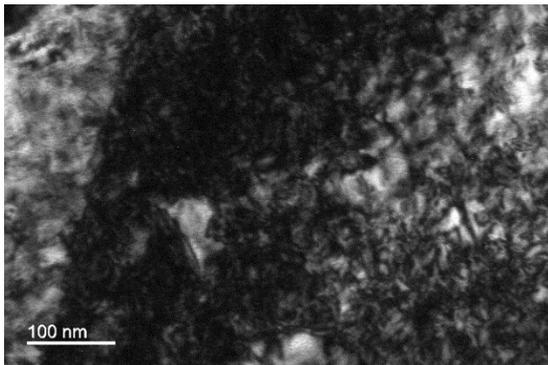
Pode-se observar que as imagens da FIG 4.27 mostram ripas bem delimitadas por contornos com alguma densidade de discordâncias bem visíveis junto aos contornos, como encontram-se nos trabalhos de Lecomte e coautores (1985) e Tewari e coautores (2000). Já para uma laminação mais severa (90%) notam-se regiões em que há a formação de ripas, porém não tão bem definidas como aquelas da laminação a 60%, também observadas por Viswanathan e coautores (2005). Identificam-se áreas de densidade de discordâncias, entretanto estas se encontram miscigenadas com a ripa, situação melhor definida na laminação anterior (60%).



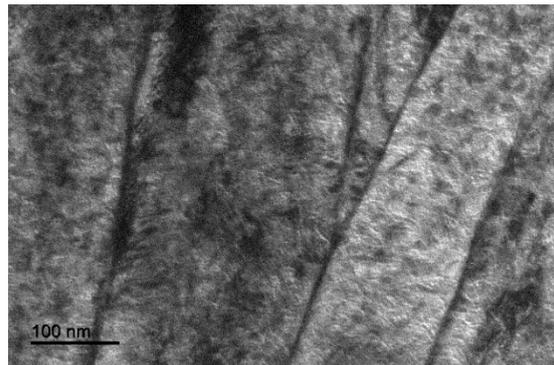
(a)



(b)

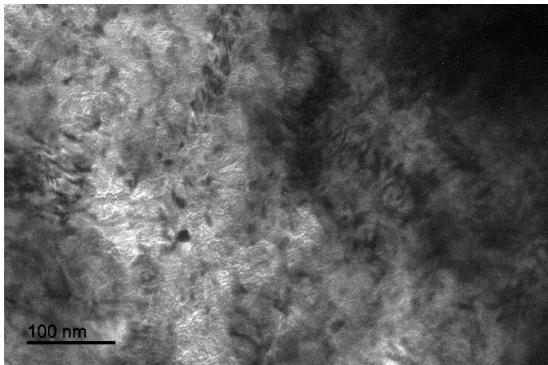


(c)

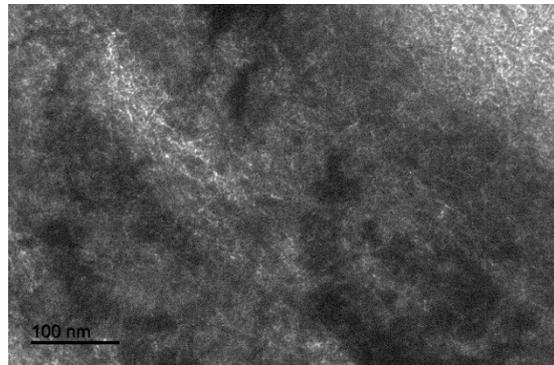


(d)

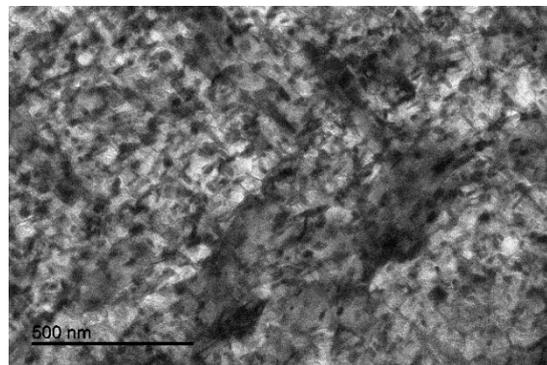
FIG 4.27: Imagens de MET do aço *maraging* 350 laminado a 60% e envelhecido por (a) 1 h à temperatura de 510 °C com aumento de 40.000 vezes; e (b) de 80.000 vezes; (c) 1 h à temperatura de 600 °C; e (d) 8 h à temperatura de 510 °C. b) 8 h à temperatura de 510 °C; e (c) 80 h à temperatura de 600 °C.



(a)



(b)



(c)

FIG 4.28: Imagens de MET do aço *maraging* 350 laminado a 90% e envelhecido por (a) 1h à temperatura de 600 °C; (b) 8 h à temperatura de 510 °C; e (c) 80 h à temperatura de 600 °C

Seguindo alguns padrões de difração conhecidos na literatura (FIG 2.37 a FIG 2.39), tanto para as matrizes martensíticas quanto para as austeníticas, bem como também para as matrizes dos precipitados; tentou-se identificar esses padrões nas amostras tratadas e assim pontuar a qual matriz e precipitado correspondia cada situação em que se encontravam as análises.

As amostras submetidas aos tratamentos termomecânicos mencionados no tópico 3.2 resultaram em estruturas martensíticas com precipitados, por vezes alguma fase austenítica também foi encontrada. Para se analisar as estruturas (CCC e CFC) e os precipitados obtidos ( $\text{Ni}_3(\text{Mo,Ti})$  e  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) utilizou-se mais uma vez o recurso de difração de área selecionada (SAD). Nas figuras a seguir serão apresentadas imagens de locais das amostras e as respectivas áreas de difração selecionadas. Nas FIG 4.29 são apresentadas imagens para uma amostra laminada a 60% e submetida a 1 h de tratamento de envelhecimento e à temperatura de 510 °C. Na FIG 4.29(a) é apresentada a imagem de campo claro (BF) obtida para uma região da amostra. Pode-se notar a presença de ripas e uma grande densidade de discordâncias.

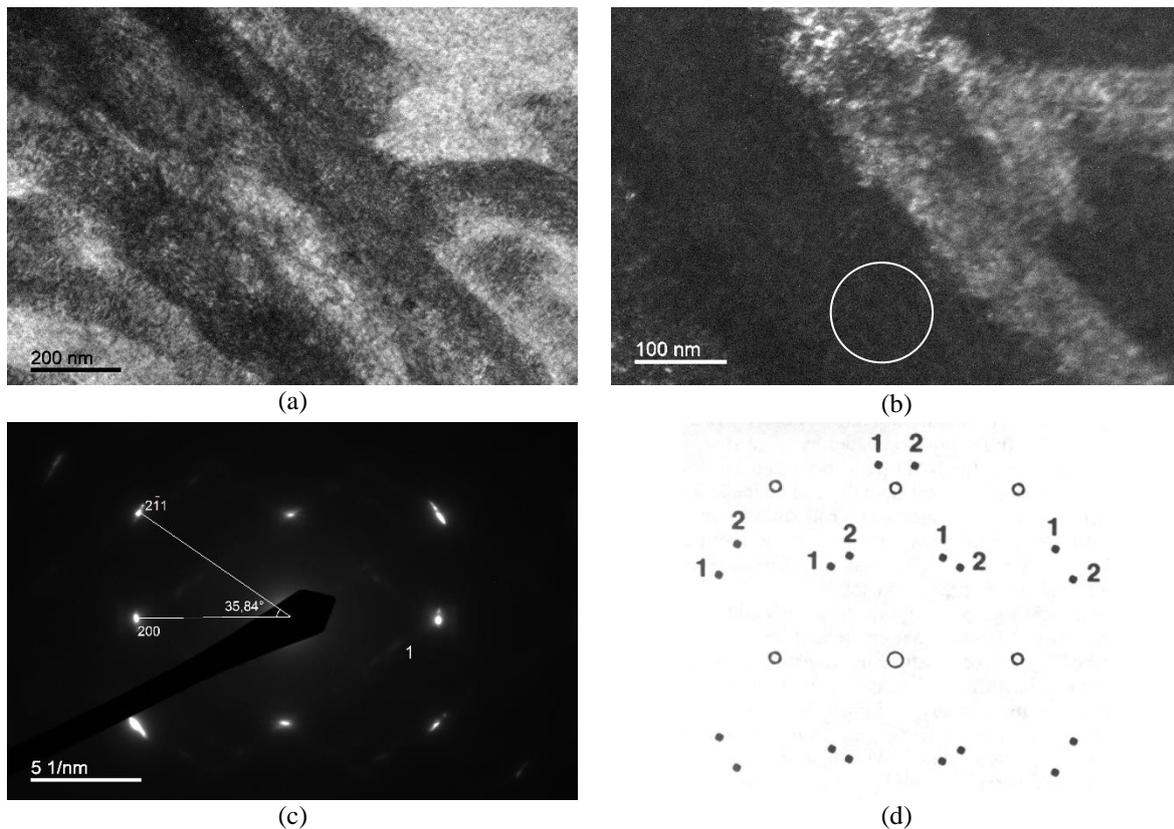


FIG 4.29: Aço *maraging* 350 laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 510 °C. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de campo escuro do spot 1 de (c), (c) padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados, e (d) modelo de padrão de difração para o eixo de zona  $[011]_M$  simulado por computador [adaptado de (Vasudevan *et al.*, 1990)].

Diferentemente da imagem de difração da amostra como recebida (FIG 4.26(a)), pode-se observar que na FIG 4.29(c) há a ocorrência de alguns spots (mais fracos) entre os spots da matriz martensítica, indicando a precipitação. Na FIG 4.29(b) é apresentada a imagem de campo escuro (DF) relacionada ao spot 1 da FIG 4.29(c) e mostra uma distribuição muito fina de precipitados na matriz, parte deles destacada pelo círculo branco. Esses precipitados parecem ter nucleado nas discordâncias (quando se comparam as FIG 4.29(a) e FIG 4.29(b)).

Como os padrões de difração são bastante complexos utilizou-se nesse estudo simulações computacionais realizadas por Vasudevan e coautores (1990) para auxiliar na interpretação dos dados. O padrão simulado por computador (FIG 4.29(d)) inclui os spots da matriz, dos precipitados, e os spots de difração dupla dos precipitados (1 e 2). Nestes padrões, os grandes círculos abertos denotam os spots da matriz martensítica e os círculos pequenos e cheios denotam os spots dos precipitados. Estão presentes spots de duas variantes de precipitados, números 1 e 2 identificados na TAB 4.8.

TAB 4.8: Variantes possíveis de  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti relativa a martensita. Adaptado de (VASUDEVAN, V.K.*et al.*, 1990)

| Variante | Martensita           | $\eta$ -Ni <sub>3</sub> Ti |
|----------|----------------------|----------------------------|
| 1        | (011)[1 $\bar{1}$ 1] | (0001)[11 $\bar{2}$ 0]     |
| 2        | (011)[ $\bar{1}$ 11] | (0001)[11 $\bar{2}$ 0]     |

Este padrão corresponde ao padrão [0001] de Ni<sub>3</sub>Ti. Depois de incluir a difração dupla, pode-se ver que este padrão está em concordância exata com o padrão experimental (FIG 4.29(c)). Ainda em tempo, comparando padrão de difração da FIG 4.29(c) com o modelo de padrão de difração de Williams e Carter (1996), pode-se dizer que se está trabalhando com uma estrutura martensítica e no eixo de zona [011]<sub>M</sub>. O ângulo entre os planos (2 $\bar{1}$ 1)<sub>M</sub> e (200)<sub>M</sub> de acordo com Williams e Carter (1996) (FIG 2.37(b)), novamente, é de 35,26° e de acordo com dados do padrão de difração obtido tem-se o ângulo de 35,84°. Com um erro percentual entre os ângulos obtido e fornecido menor que 2%, pode-se dizer que se está diante de uma matriz martensítica de eixo de zona [011]<sub>M</sub>. As dimensões desses precipitados (inscritos no círculo em branco da FIG 4.29(d)) são em média 3,0 nm de largura e 12 nm de comprimento.

Examinando padrões de difração em um número de orientações revela que os traços dos precipitados se parecem com agulhas e serão cognominados assim daqui em diante. Como observado na seção 4.1.2, a condição anteriormente mencionada (envelhecimento a 1 h e a 510 °C) é aquela que ofereceu maior dureza, assim os precipitados de Ni<sub>3</sub>(Mo,Ti), que são os

responsáveis por esse endurecimento, foram observados em quase todas as amostras. Enquanto que as amostras submetidas à temperatura de envelhecimento de 450 °C não revelaram regiões em que fossem observados padrões com precipitados. A distinção entre os precipitados Ni<sub>3</sub>Mo e Ni<sub>3</sub>Ti não foi possível nesse trabalho pois os dois apresentam mesma estrutura cristalina e disposição junto à matriz.

Uma amostra laminada também a 60%, entretanto submetida a um tempo maior (8 h) no envelhecimento e a 510 °C apresenta imagens com as da FIG 4.30.

O local em que foi realizada a difração na amostra da FIG 4.30 apresentou um outro padrão de difração que difere do apresentado na imagem anterior (FIG 4.29(c)), no qual não foi observado local com o padrão da FIG 4.30(d). De acordo com o difratograma (FIG 4.13(c)) da amostra na condição laminada a 60% e envelhecida por 8 h a 510 °C, não houve registro de austenita revertida, assim de acordo com o padrão de difração apresentado pode-se inferir que a fase presente na área observada é martensítica [001]<sub>M</sub>, em que os ângulos modelo e obtido, medidos entre os planos (1 $\bar{1}$ 0)<sub>M</sub> e (200)<sub>M</sub>, são 45° e 45,80°, respectivamente.

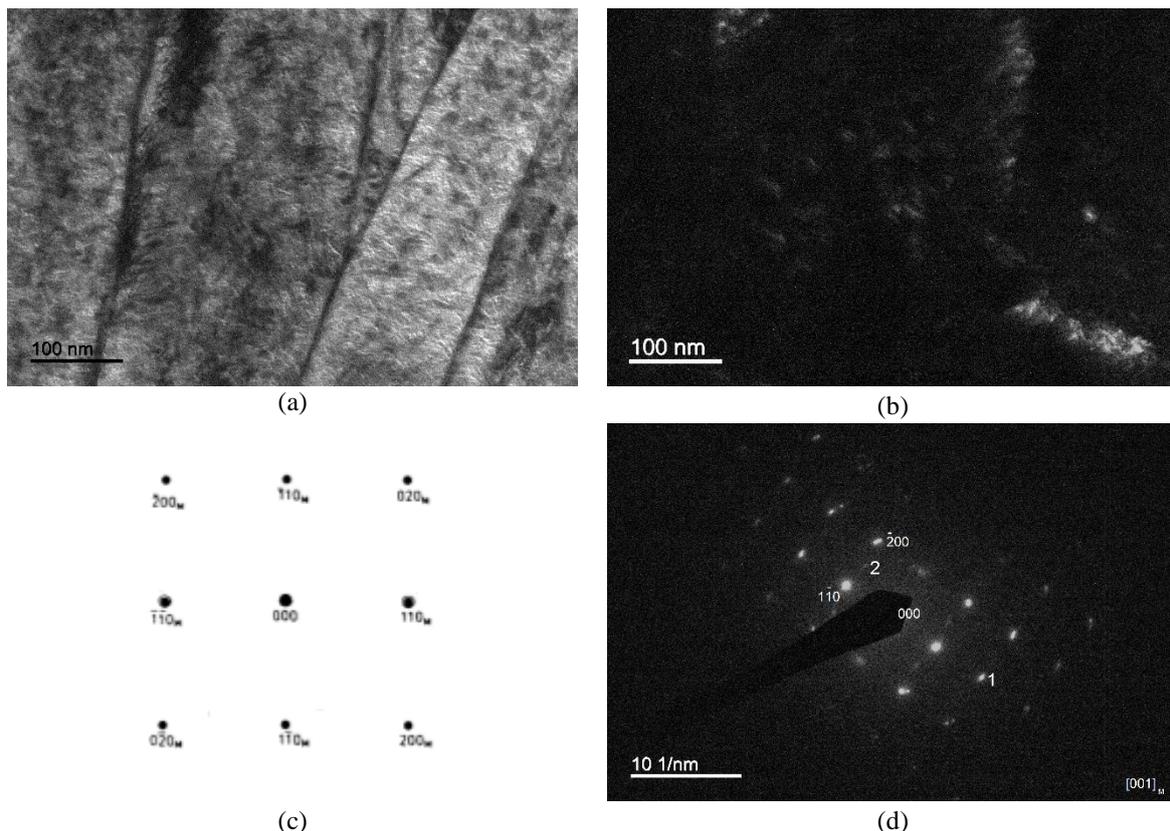


FIG 4.30: Aço *maraging* 350 laminado a 60% e envelhecido por 8 h à temperatura de 510 °C. (a) Imagem de MET, (b) imagem de campo escuro do spot 2 de (c), (c) modelo de padrão de difração [adaptado de (VISWANATHAN, U.K. *et al.*, 1993)] e (d) padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados.

Os precipitados medem em média 15 nm de comprimento e 5,0 nm de largura, um pouco maiores que aqueles para a amostra envelhecida por 1 h e à mesma temperatura de 510 °C. Outros padrões de difração podem estar presentes nessa mesma amostra, entretanto não foram observados.

As análises para a amostra laminada a 60%, submetida a 1 h de tratamento de envelhecimento, porém à temperatura de 600 °C são apresentadas na FIG 4.31.

Mesmo aumentando a temperatura de envelhecimento, os precipitados mantiveram o formato do tipo agulha como para a condição anterior (a 510 °C), entretanto com 7,0 nm de largura e 20 nm de comprimento em média, ressaltados no círculo da FIG 4.31(b), um pouco maiores do que o tamanho dos precipitados observados anteriormente. A intensidade e a nitidez das agulhas de precipitados aumentaram na micrografia de campo escuro (DF) (FIG 4.31(b)) que foi obtida a partir do spot 1 da FIG 4.31(a) quando se compara com a FIG 4.29(d).

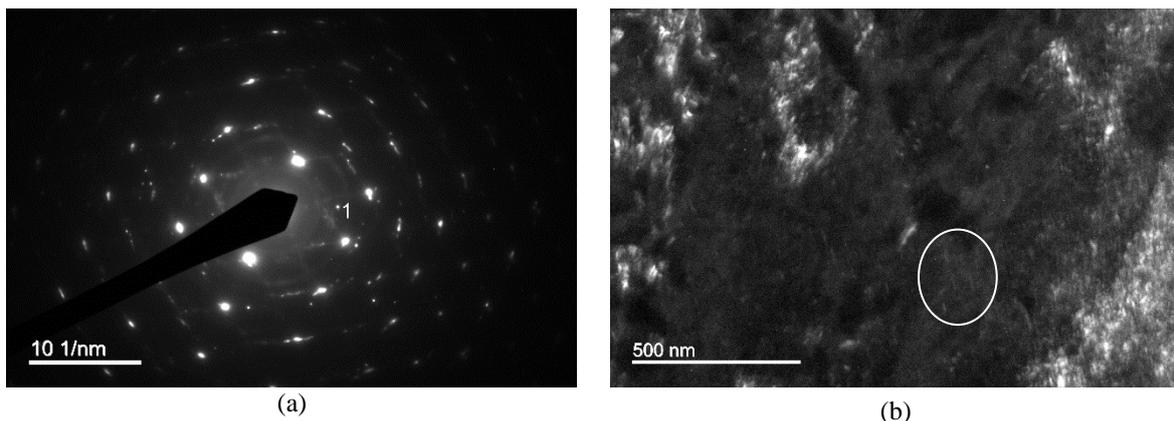


FIG 4.31: Aço *maraging* 350 laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. (a) Padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados e (b) imagem de campo escuro do spot 1 de (a).

A estrutura cristalina obtida está mais alinhada com a martensítica no eixo de zona  $[011]_M$  porque quando se compara o ângulo obtido com o do modelo de padrão de difração das FIG 2.37 e FIG 2.38, obtém-se para a estrutura martensítica um erro percentual de 8,8% e para a estrutura austenítica esse mesmo erro sobe para 22%.

Para as amostras laminadas a 90% também foram observados locais com padrão de difração de martensita como para aqueles com laminação a 60%. Adiante as imagens da FIG 4.32 para o material submetido a 8 h de tratamento de envelhecimento a 510 °C apresentam o padrão de difração e imagem de campo escuro.

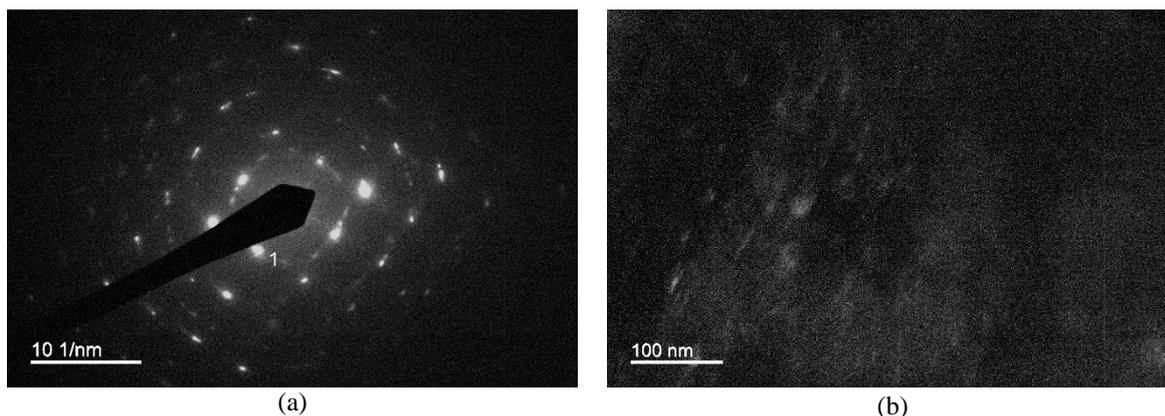


FIG 4.32: Aço *maraging* 350 laminado a 90% e envelhecido por 8 h à temperatura de 510 °C. (a) Padrão de difração mostrando spots da matriz e dos precipitados e (b) imagem de campo escuro do spot 1 de (a).

Comparando com o padrão de difração modelo exposto na FIG 2.37 observa-se que a estrutura se assemelha à direção  $[001]_M$ , já observado anteriormente com a laminação a 60%. O ângulo entre os planos  $(\bar{2}00)_M$  e  $(\bar{1}\bar{1}0)_M$ , modelo e obtido, é igual a  $45^\circ$  e  $45,8^\circ$ , respectivamente; e o erro percentual é de 1,78%. A imagem de campo escuro da FIG 4.32(b) revelou os mesmos precipitados em forma de agulha e também alguns em forma de círculo, com 4,0 nm de largura e 24 nm de comprimento para o primeiro formato e 9,0 nm de diâmetro para o segundo, diferente do observado na condição de laminação a 60% (FIG 4.29(b), FIG 4.31(b) e FIG 4.30(b)), em que só foi observada a forma em agulhas. Vasudevan e coautores (1990) também observaram os mesmos precipitados em forma circular. Esses precipitados circulares são associados aos de  $Fe_2Mo$ , ainda segundo o mesmo autor (Vasudevan *et al.*, 1990). A intensidade e a nitidez das agulhas e dos círculos estão bem claras na imagem da FIG 4.32(b) que foi obtida a partir do spot 1 da FIG 4.32(a).

Estudando, ainda, amostras laminadas a 90% e submetidas a um envelhecimento a 600 °C, comparou-se duas amostras com tempos de envelhecimento diferentes, a 1 h e a 80 h (FIG 4.33 e FIG 4.34).

Identificou-se que o padrão de difração das FIG 4.33(b) e FIG 4.34(b), assemelham-se às direções  $[\bar{1}11]_M$  e  $[001]_M$  da FIG 2.37 (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B., 1996). As imagens de campo escuro das FIG 4.33(c) e FIG 4.34(c), (d) e (e) revelaram precipitados em forma de agulha com 5,0 nm de largura e 15 nm de comprimento e em forma de círculo de 6,0 nm de diâmetro (FIG 4.30(c)) em média; e para as FIG 4.34 (c) (d) e (e), 7,0 nm de largura e 40 nm de comprimento em forma de agulha e em forma de círculo de 12,5 nm de diâmetro. A intensidade da amostra submetida a 80 h de envelhecimento foi bem maior. Se se comparar ainda com a amostra envelhecida a 510 °C (FIG 4.32(b)) observa-se um maior número de precipitados.

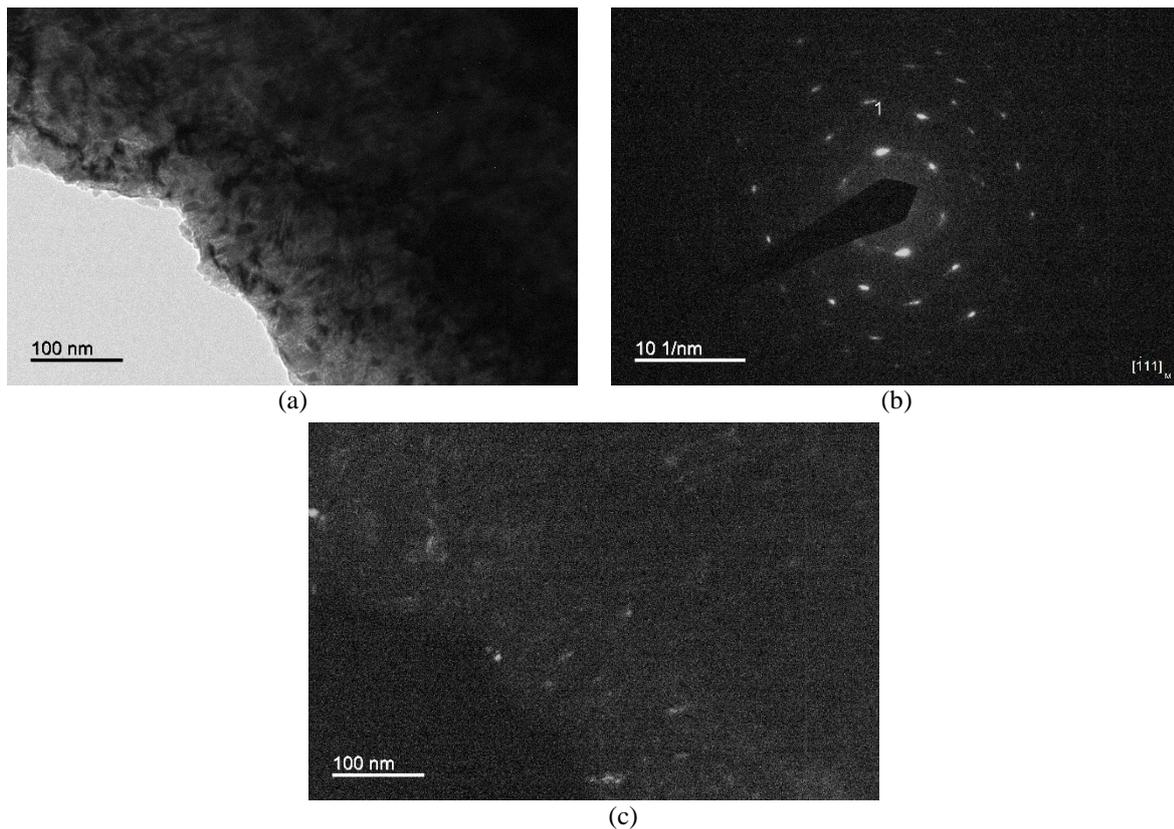


FIG 4.33: Aço *maraging* 350 laminado a 90% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. (a) Imagem de campo claro, (b) padrão de difração e (c) imagem de campo escuro referente ao spot 1 de (b).

O ângulo entre os planos  $(110)_M$  e  $(101)_M$  da FIG 4.33 foi de  $57,41^\circ$  e entre os planos  $(\bar{2}00)_M$  e  $(\bar{1}\bar{1}0)_M$  da FIG 4.34 medido foi de  $44,56^\circ$ . Quando comparados aos valores dos modelos de Williams e Carter (1996),  $60^\circ$  e  $45^\circ$ , obtêm-se um erro percentual entre os ângulos obtidos e fornecidos de 4,32 e 0,98%.

Os valores do comprimento e largura das agulhas e dos diâmetros dos círculos foi resumido na TAB 4.9.

Quando se colocam os números medidos das agulhas e círculos em uma tabela pode-se observar que o aumento da temperatura ou do tempo de envelhecimento também faz com que os precipitados aumentem de tamanho. No caso específico da laminação a 90%, quando se comparam as condições 4 e 5, observa-se que não ocorre uma linearidade na progressão dos valores. Enquanto o diâmetro dos precipitados circulares e o comprimento das agulhas diminui, a largura das agulhas aumenta, pois enquanto na condição 4 se trabalha com os parâmetros intermediários de envelhecimento (tempo e temperatura) do presente estudo, na condição 5 trabalha-se com os limites inferior do parâmetro tempo e superior do parâmetro temperatura.

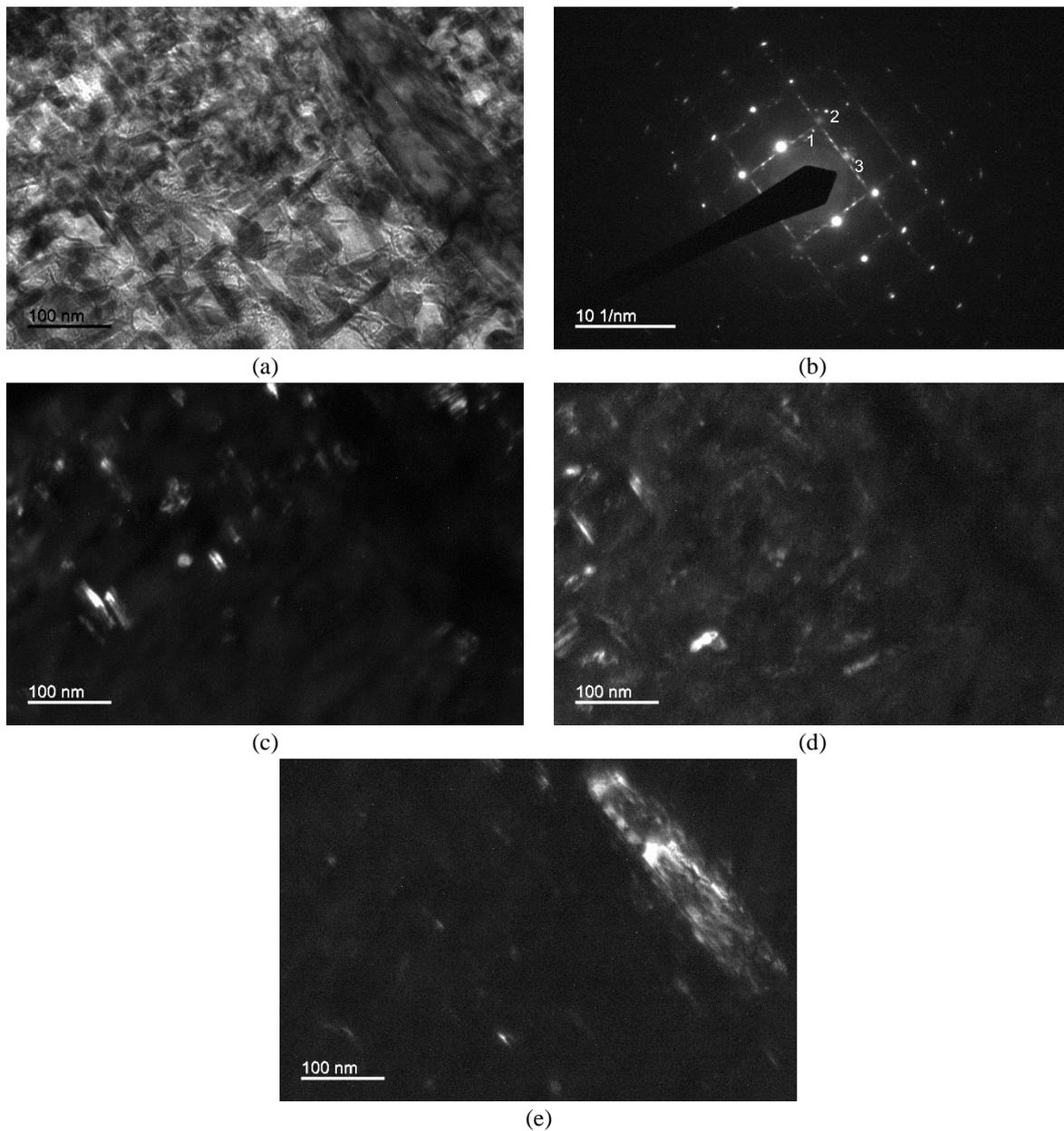


FIG 4.34: Aço *maraging* 350 laminado a 90% e envelhecido por 80 h à temperatura de 600 °C. (a) Imagem de MET, (b) padrão de difração e (c), (d) e (e) imagens de campo escuro referentes aos spots 1, 2 e 3 de (b), respectivamente.

Além de se tentar identificar os precipitados por meio do padrão de difração apresentado também procurou-se estimar a quantidade de precipitados formados por área com o auxílio do *software* ImageJ como relatado no item 3.4.5. Ao se manipular, via SW, as imagens das FIG 4.35 e FIG 4.36 (laminação a 60% e envelhecimento a 1 h a 510 e 600 °C, respectivamente) obteve-se para a imagem da FIG 4.35, de uma área total de aproximadamente  $3,00\mu\text{m}^2$  (área destacada com  $2.950.731\text{ nm}^2$ ) e uma ocupação de precipitados de  $0,24\mu\text{m}^2$ , ou seja, 8,20% do total analisado.

TAB 4.9: Comprimentos, larguras e diâmetros dos precipitados segundo a condição de envelhecimento empregada.

| Condição de envelhecimento | laminação (%) – tempo (h) – temperatura (°C) | Largura (nm) | Comprimento (nm) | Diâmetro (nm) |
|----------------------------|----------------------------------------------|--------------|------------------|---------------|
| 1                          | 60 – 1 – 510                                 | 3,00         | 12,0             | -             |
| 2                          | 60 – 8 – 510                                 | 5,00         | 15,0             | -             |
| 3                          | 60 – 1 – 600                                 | 7,00         | 20,0             | -             |
| 4                          | 90 – 8 – 510                                 | 4,00         | 24,0             | 9,00          |
| 5                          | 90 – 1 – 600                                 | 5,00         | 15,0             | 6,00          |
| 6                          | 90 – 80 – 600                                | 7,00         | 40,0             | 12,5          |

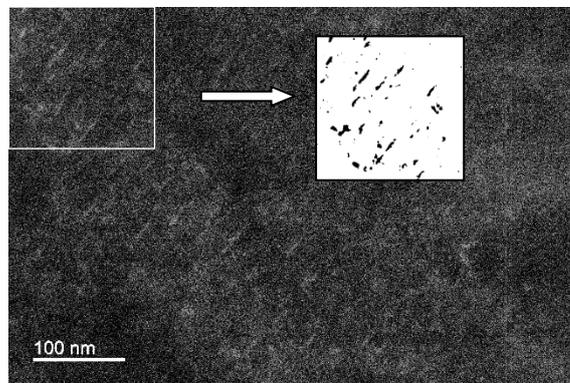


FIG 4.35: Aço *maraging* laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 510 °C. Imagem de campo escuro e extrato de parte de área com precipitados.

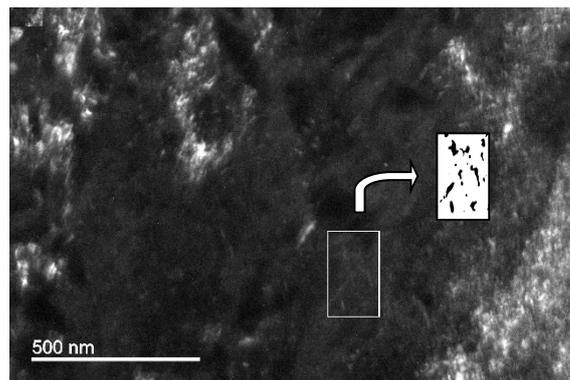


FIG 4.36: Aço *maraging* laminado a 60% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. Imagem de campo escuro e extrato de parte de área com precipitados.

Para a FIG 4.36 a área analisada foi de aproximadamente  $0,81 \mu\text{m}^2$  (área destacada com  $820.569 \text{ nm}^2$ ) e a porcentagem de área ocupada pelos precipitados é de 2,68%,  $0,022 \mu\text{m}^2$ . O mesmo foi realizado para a amostra da FIG 4.37.

A área total da FIG 4.37 é de aproximadamente  $2,0 \mu\text{m}^2$  ( $1.999.851 \text{ nm}^2$ ) e a porcentagem de área ocupada pelos precipitados é de 3,0%,  $0,60 \mu\text{m}^2$ . A observação e análise dos precipitados é uma tarefa árdua, pois os mesmos têm dimensões nanométricas e mesmo com o auxílio do MET e de *softwares*, muitas vezes a falta de nitidez das imagens impede a perfeita análise dos precipitados. Nas FIG 4.38 estão dispostas mais algumas imagens de regiões de amostras com precipitados.

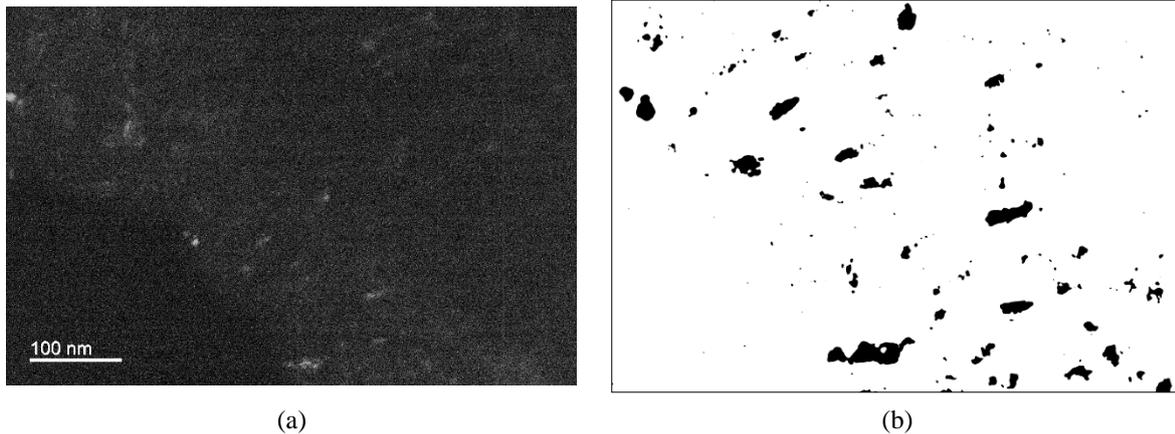


FIG 4.37: Aço *maraging* laminado a 90% e envelhecido por 1 h à temperatura de 600 °C. (a) Imagem de campo escuro e (b) extrato da área com precipitados.

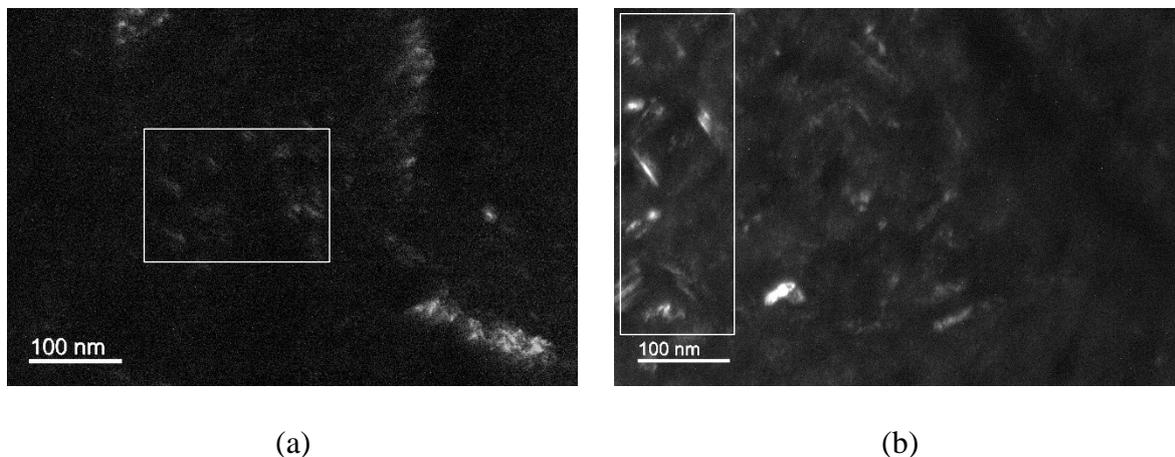


FIG 4.38: Aço *maraging* laminado e envelhecido a (a) 60%, 8 h a 510 °C e (b) 90%, 80 h a 600 °C. Áreas analisadas em destaque.

Os números encontrados anteriormente para as áreas são estimativas, pois a área considerada é muito pequena.

## 5 CONCLUSÃO

Foram utilizadas algumas técnicas a fim de se alcançar os objetivos propostos no presente estudo. Os resultados obtidos para as análises de DSC mostraram que as temperaturas adotadas estão conforme o intervalo de temperaturas de formação dos precipitados e do início de formação da austenita revertida para o aço *maraging350* (FIG 4.3). A principal observação com relação ao Evento 3 das análises de DSC (TAB 4.2) recaiu sobre os possíveis precipitados que pudessem ser formados naquela faixa de temperatura.

As medidas de dureza Rockwell C ( $HR_C$ ) do material evidenciaram uma diminuição na dureza das amostras conforme ocorreu o aumento do tempo e temperatura de envelhecimento para todas as reduções a frio estudadas, entretanto para o tempo de 1 h a maior dureza  $HR_C$  ocorreu sempre para a temperatura de 510 °C. As observações de diversos autores, Tewari e coautores (2000) e Viswanathan e coautores (2005) entre eles, diferem das análises realizadas no presente estudo, em que relatam que o pico de envelhecimento do aço *maraging 350* é à temperatura de 510 °C.

As análises de DRX confirmaram a presença da principal fase desse aço, a martensítica, e quando se realizou o envelhecimento à maior temperatura de estudo (600 °C), a fase austenítica também se mostrou presente. Não foi possível detectar precipitados com equipamento de detecção de raios X.

As texturas cristalográficas obtidas confirmaram que material foi texturado conforme as laminações realizadas de modo a reforçar a fibra  $\gamma$ , importante para o aumento da resistência mecânica e da tenacidade do aço *maraging 350*.

As imagens microscópicas das análises por microscopia, e os padrões de difração e as imagens de campo escuro microscopia eletrônica de transmissão do aço *maraging 350* também confirmaram a ocorrência da estrutura martensítica do material estudado. Por meio dos padrões de difração pode-se obter as estruturas cristalinas presentes na liga, bem como observar o padrão de difração dos precipitados que se encontravam dispersos em meio à matriz martensítica. Conforme a temperatura e/ou o tempo de envelhecimento aumentou, observou-se o aumento das dimensões dos precipitados.

Dessa forma, a utilização do aço *maraging 350* texturado pode ser empregada para reduzir a espessura dos produtos finais desenvolvidos e para diminuir do tempo em que a liga

fica sujeita ao envelhecimento, conservando, ou até mesmo melhorando, as resistências mecânica e tenacidade que o aço já apresenta.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ainda que os estudos com o aço *maraging* 350 sejam bem sedimentados, com a incrementação da laminação a frio nessa liga – com vistas a aumentar a resistência biaxial da mesma – são necessárias análises de propriedades mecânicas que o material desenvolve segundo o tratamento termomecânico empregado e que não foram aqui desenvolvidas por não serem do escopo deste trabalho.

Como sugestões, sugere-se:

- Estudar o emprego do aço *maraging* 350 com as laminações desta tese para blindagem balística;
- Realizar ensaios para verificar a composição dos precipitados nas faixas de temperatura;
- Realizar estudos para redução do tamanho de grão da austenita durante a sua solubilização e o efeito sobre as propriedades mecânicas do material.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, H.F.G.*et al.*; **Influence of reverted austenite on the texture and magnetic properties of 350 maraging steel**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 393(2015), pp.99-104.
- ABREU, H.F.G.*et al.*; **The influence of an intermediate austenitization heat treatment in the texture of cold-rolled and aged 18% Ni maraging steel**, Materials Characterization 52(2004), pp.203-207.
- AHMED, M.*et al.*; **Magnetic properties of maraging steel in relation to deformation and structural phase transformations**, Acta Metallurgica 42(1994), pp.631-638.
- AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S.W.; **Influence of nickel and molybdenum on the phase-stability and mechanical-properties of maraging steels**, Journal of Materials Engineering and Performance 3(1994), pp.248-254.
- ANDRADE, A.H.P.; ROSSI, J.L.; COUTO, A.A.; FERREIRA, P.I.; LIMA, N.B.; **Transformações de fase e propriedades mecânicas em aços martensíticos**. In: Anais do II encontro de tecnologia e utilização dos aços nacionais, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: ABM, 1987. p.1154-1167.
- ANDREWS, K.W.; DYSON, D.J.; KEOWN, S.R.; **Interpretation of Electron Diffraction Patterns**, 2.ed., Plenum Press, New York, 1971.
- ANSELL, G.S.; LENEL, F.V.; **Criteria for yielding of dispersion-strengthened alloys**, Acta Metallurgica 8(1960), pp.612-616.
- APPLE, C.A.; KRAUSS, G.; **The effect of heating rate on the martensite to austenite transformation in Fe-Ni-C alloys**, Acta Metallurgica 20(1972), pp.849-856.
- ARABI, H.; DIVANDARI, M.; HOSSEINI, A.H.M.; **The effect of Ti contents on the amounts of inclusions formation and mechanical properties of C300 high strength steel**, Iranian Journal of Materials Science and Engineering 3(2006), n.2.
- ASHBY, M.F.; **Results and consequences of a recalculation of the Frank-Read and the Orowan stress**, Acta Metallurgica 14(1966), n.5, pp.679-681.
- ATSMON, N.; ROSEN, A.; **Reverted Austenite in maraging steel**, Metallography 14(1981), pp.163-167.
- BACKOFEN, W.A.; **Deformation processing**, Addison-Wesley Pub. Co., 1972. Cap 2.
- BADESHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K.; **Steels: microstructure and properties**, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006.
- BIEBER, C.G.; **Progress with 25% nickel steels for high applications**, Metal Progress 78(1960), n.5, pp.99-100.

- BOTELHO, R.A.; **Laminações assimétricas e propriedades de aços elétricos GNO com 3,0% de silício**, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, RJ, pp.134, 2012.
- BRITAIN, H.G.; BRUCE, R.D.; **Thermal Analysis**. In: AHUJA, S.; JESPERSEN, N. (editores); **Comprehensive Analytical Chemistry**, Elsevier, 47(2006), pp.63-109.
- BUNGE, H.J.; **General outline and series expansion method**. In: BUNGE, H. J.; ESLING, C. (editores); **Quantitative texture analysis**, DGM Informations gesell schaft, (1982), pp.1-72.
- BURKE, J.; **The kinetics of phase transformations in metals**, Pergamon Press, 1965. Cap 8.
- CALLISTER JR., W.D.; **Materials Science and Engineering: an introduction**, 7.ed., John Wiley & Sons, 2007.
- CARVALHO, L.G.; **Estudo dilatométrico das transformações de fase em aços *maraging* M300 e M350**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, pp.111, 2012.
- CARVALHO, L.G.; ANDRADE, M.S.; PADILHA, A.F.; **Análise cinética da transformação martensítica em um aço *maraging* da série 350**, 68º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte: ABM, 2013. pp. 981-990.
- CARVALHO, L.G.*et al.*; **A dilatometric study of the phase transformations in 300 and 350 *maraging* steels during continuous heating rates**, Materials Research-Ibero-American Journal of Materials 16(2013), pp. 740-744.
- CHARLEUX, M.*et al.*; **Precipitation behavior and its effects on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel**, Metallurgical Transactions A20(1989).
- DECKER, R.F.; EASH, J.T.; GOLDMAN, A.J.; **18% Nickel *Maraging* Steels**, ASM Transactions Quarterly 55(1962), n.5, pp.58-76.
- DECKER, R.F.; FLOREEN, S.; ***Maraging* Steels – The 1<sup>st</sup> 30 years**, Journal of Metals 39(1988), pp.01-38.
- DRAPIER, J.M.*et al.*; **Études structurale de l'acier *maraging*, nuance 400**, Cobalt 50(1971), pp.29-31.
- EDG. Forno para anéis 3000. Disponível em: <<http://edg.com.br/forno-para-aneis-3000-3p/>>. Acesso em: 2016.
- EDINGTON, J.W.; **Practical Electron Microscopy in Materials Science**, Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA, 1976.
- ENGLER, O.; RANDLE, V.; **Introduction to Texture Analysis, Microtexture, and Orientation Mapping**, 2.ed., New York: CRC Press, 2010.
- FAROOQUE, M.*et al.*; **The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade *maraging* steel**, Journal of Materials Science 33(1998), pp.2927-2930.

- FEI. Scanning Electron Microscope Quanta SEM. Disponível em: <<https://www.fei.com/products/sem/quanta-sem/>>. Acesso em: 2016.
- FLOREEN, S.; **The physical metallurgy of maraging steels**, Metallurgical Reviews 13(1968), pp.115-128.
- FLOREEN, S.; **Maraging Steels**, Metals Handbook, ASM1(1978), 9.ed., pp.445-452.
- GARRISON JUNIOR, W.M.; **Martensitic non-stainless steels: high strength and high alloy**, Encyclopedia of Materials: Science and Technology 6(2008), pp.5197-5203.
- GATAN, INC. [S.I.]. Disponível em <<http://www.gatan.com/>>. Acesso em: 23 jul. 2016.
- GOODHEW, P.; FRETWELL, A.; TANOVICIAN, B.; JONES, I.; GREEN, A.; BROOK, D.; **Electron diffraction**, Matter, Materials Teaching Educational Resources. University of Liverpool. Disponível em <<http://www.matter.org.uk/diffraction/electron/default.htm>>. Acesso em: 27 nov. 2016.
- GOODHEW, P.; HUMPHREYS, F.J.; **Electron Microscopy and Analysis**, 2.ed., London : Taylor & Francis, 1988.
- GUO, Z.; SHA, W.; LI, D.; **Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt.% Ni C250 maraging steel**, Materials Science and Engineering A373(2004), pp.10-20.
- HABIBY, F. *et al.*; **Lattice changes in the martensitic phase due to ageing in 18 wt% nickel maraging steel grade 350**, Journal of Materials Science 31(1996), pp.305-309.
- HAMAKER, J.C.; BAYER, A.M.; **Applications of maraging steels**, Cobalt 38(1968), n.3, pp.3-12.
- HE, Y. *et al.*; **Effects of solution treatment temperature on grain growth and mechanical properties of high strength 18%Ni cobalt free maraging steel**, Materials Science and Technology 19(2003), pp.117-124.
- HUMPHREYS, F.J., HATHERLY, M.; **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**, 2.ed., Amsterdam: Elsevier, 2004.
- IANNELLI, A.A.; **Processing of 18% Ni maraging steel (350 grade)**, Army Materials and Mechanics Research Center (1972).
- IMAGEJ. Disponível em: <<https://imagej.net/Welcome>>. Acesso em: 18 dez. 2016.
- INCO; **18 per cent nickel maraging steels: engineering properties**, Source book on maraging steels, ASM, 1976.
- INOUE, T. *et al.*; **The Fracture of a Low Carbon Tempered Martensite**, Materials Transactions JIM 11(1970), pp.36-43.
- KANG, Y. *et al.*; **Strengthening of a high strength Fe85Ni15 alloy by tempering treatment**, Materials Science and Engineering A576(2013), pp.316-319.

- KAPOOR, R.; KUMAR, L.; BATRA, I.S.; **A dilatometric study of the continuous heating transformations in 18wt.% Ni maraging steel of grade 350**, Materials Science and Engineering A352(2003), pp.318-324.
- KHAN, S.H.*et al.*; **Study of precipitation behavior at moderate temperatures in 350 maraging steel by eddy current method**, Journal of Alloys and Compounds 474(2009), pp.254-256.
- KIM, S.; WAYMAN, C.M.; **Precipitation Behavior and Microstructural Changes in Maraging Fe-Ni-Mn-Ti Alloys**, Materials Science and Engineering 128(1990), pp.217-230.
- KLOBČAR, D.*et al.*; **Aging of maraging steel welds during aluminium alloy die casting**, Computational Materials Science 44(2008), pp.515-522.
- KRAUSS, G.; **Martensite. Steels: processing, structure, and performance**, Materials Park, Russell Township: ASM International, pp.55-86, 2005.
- LECOMTE, J.B.; SERVANT, C.; CIZERON, G.J.; **A comparison of the structural evolution occurring during anisothermal or isothermal treatments in the case of nickel and manganese type maraging alloys**, Journal of Materials Science 20(1985), n.9, pp.3339-3352.
- LESLIE, W.C.; HORNBOGEN, E.; **Physical metallurgy of steels**. CAHN, R. W.; HAASEN, P. (editores); In: Physical metallurgy. Amsterdã: Elsevier Science, v.2, pp.1555-1620, 1996.
- LI, X.; YIN, Z.; **A computer-simulated electron diffraction analysis of precipitates in 18Ni(350) maraging steel**, Material Letters 23(1995), pp.269-272.
- LI, X.; YIN, Z.; **Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni(350) maraging steel**, Material Letters 24(1995), pp.235-238.
- LI, X.D.*et al.*; **Mössbauer study of the early stages of aging in 18Ni(350) maraging steel**, Materials Chemistry and Physics 33(1993), pp.277-280.
- LI, X.; YIN, Z.; **Reverted austenite during aging in 18Ni(350) maraging steel**, Materials Letters 24(1995), pp.239-242.
- LI, Y.*et al.*; **A new 1.9 GPa maraging stainless steel strengthened by multiple precipitating species**, Materials and Design 82(2015), pp.56-63.
- LOPES, J.C.; **Os aços Maraging**, Ciência e Tecnologia dos Materiais 19(2007), n.1/2, pp.41-44.
- MAHMOUDI, A.*et al.*; **Aging behavior and mechanical properties of maraging steels in the presence of submicrocrystalline Laves phase particles**, Materials Characterization 62(2011), pp.976-981.

- MAKI, T.; TSUZAKI, K.; TAMURA, I.; **The morphology of microstructure composed of lath martensites in steels**, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan 20(1980), pp.207-214.
- MENEZES, H.T.F.; **Influência do resfriamento sub-zero após o envelhecimento na formação de austenita revertida em um aço maraging 350**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (UCE), CE, 2008.
- MENG, F. *et al.*; **Microstructure and mechanical properties of stainless maraging steel laser weldments after ageing at different temperatures**, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L. Journal of Materials Design and Applications 227(2013), pp.16-25.
- MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K.; **Mechanical behavior of materials**, 2.ed., New York: Cambridge University Press, 2009.
- MORITO, S.*et al.*; **The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys**, Acta Materialia 51(2003), pp.1789-1799.
- NABARRO, F.R.N.; **Solution and precipitation hardening**, The physics of Metals – 2 Defects, Cambridge: Cambridge University Press, pp.152-188, 1975.
- NAUNDORF, I. Kunststoffe im Transmissions-Elektronenmikroskop. Experimentelle Übungen. Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde – Universität Stuttgart.
- NETZSCH. Differential Scanning Calorimetry – DSC 404 F1/F3 Pegasus® – Method, Technique, Applications. Prospecto. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-404-f1-pegasus/>>. Acesso em: 2016.
- OHNAKA, I.; **Microsegregation and Macrosegregation**, Metals Handbook 15(1991), 10 ed., ASM, pp.136-141.
- OLYMPUS. Microscópio Óptico OLYMPUS-BX60M. Disponível em: <<http://www.olympus-ims.com/pt/microscope/bx/>>. Acesso em: 2016.
- PADIAL, A.G.F.; **Caracterização microestrutural do aço maraging de grau 400 de resistência mecânica ultra-elevada**, Tese de Doutorado, IPEN, SP, pp.89, 2002.
- PADIAL, A.G.F.; **Transformações de fase e propriedades mecânicas de um aço maraging sem cobalto**, Dissertação de Mestrado, IPEN, SP, pp.88, 1994.
- PADILHA, A.F.; JÚNIOR, F.S.; **Textura cristalográfica**. In: Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, pp.181-216, 2005.
- PANALYTICAL. X'Pert<sup>3</sup> MRD. Disponível em: <<http://www.panalytical.com/XPert3-MRD-XL.htm>>. Acesso em: 2016.
- PAULA, A.S.; **Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti**, Tese de Doutorado, UNL/FCT, Lisboa, 2006.

- PETERS, D.T.; **A Study of austenite reversion during aging of *maraging* steels**, ASM Transactions Quarterly 61(1968), pp.62-74.
- PETERS, D.T.; CUPP, C.R.; **The kinetics of aging reactions in 18 pct Ni *maraging* steels**, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 236(1996), pp.1420-1428.
- POWERMAQ. Serra Fitas – BS 1018 B. Disponível em: <<http://powermaq.com.br/produto.php?id=52>>. Acesso em: 2016.
- QUIMIS. Forno Mufla Microprocessado. Disponível em: <<http://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/forno-mufla-microprocessado>>. Acesso em: 2016.
- RACK, H.J.; KALISH, D.; **The strength and fracture toughness of 18 Ni (350) *maraging* steel**, Metallurgical and Materials Transactions B2(1971), pp.3011-3020.
- RAO, M.N.; **Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel *maraging* steels**, International Journal of Materials Research 97(2006), pp.1594-1607.
- RAO, M.N.; SIVASUBRAMANIAN, K.; **Significance of alloying element levels in realizing the specified tensile properties in 18 wt% nickel *maraging* steel**, Materials Sciences and Application 2(2011), pp.1116-1120.
- ROCHA, C.J.; **Efeito do tratamento termomecânico na microsegregação de um aço *maraging* grau 1900 Mpa**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, Campinas, pp.138, 1995.
- ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M.; **Maraging steels**. In: ASM Handbook, v.1, Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. Materials Park, Russell Township: ASM International Handbook Committee, pp.1869-1887, 1993.
- ROLLETT, A.D.; WRIGHT, S.I.; **Typical textures in metals**. In: KOCKS, U.F.; TOMÉ, C.N.; WENK, H.R. (autores e editores), Texture and Anisotropy, Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties, Cambridge: Cambridge University Press, pp.178-239, 1998.
- SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K.; **Heat treatment of *maraging* steels**, Metals Handbook 4(1990), 10.ed., ASM, pp.219-228.
- SCHNITZER, R.*et al.*; **Reverted austenite in PH 13–8 Mo *maraging* steels**, Materials Chemistry and Physics 122(2010), pp.138-145.
- SERVANT, C.; LACOMBE, P.; **Structural transformations produced during tempering of Fe-Ni-Co-Mo alloys**, Journal of Materials Science 12(1977), pp.1807-1826.
- SERVANT, C.; MAEDER, G.; CIZERON, G.; **A small-angle x-ray-scattering investigation of zone formation of *maraging* type alloys**, Metallurgical Transactions A6(1975), pp.981-990.
- SERVANT, C.; MAEDER, G.; LACOMBE, P.; **Investigation into the effect of substituting Mo by W on the behavior, during aging, of the *maraging* type ternary alloys**, Metallurgical Transactions A10(1979), pp.1607-1620.

- SHA, W.; **Quantification of age hardening in *maraging* steels and an Ni-base superalloy**, Scripta Mater 42(2000), pp.549-553.
- SHA, W.; CERREZO, A.; SMITH, G.D.W.; **Phase chemistry and precipitation reaction in *maraging* steels: Part I. Introduction and study of Co-containing C-300 steel**, Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 24(1993), pp.1221-1232.
- SHA, W.; CERREZO, A.; SMITH, G.D.W.; **Phase chemistry and precipitation reactions in *maraging* steels: Part III. Model alloys**, Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 24(1993), pp.1241-1249.
- SHA, W.; CERREZO, A.; SMITH, G.D.W.; **Phase chemistry and precipitation reactions in *maraging* steels: Part IV. Discussion and Conclusions**, Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 24(1993), pp.1251-1256.
- SHA, W.*et al.*; **Tensile and impact properties of low nickel *maraging* steel**, Materials Science and Engineering A587(2013), pp.301-303.
- SHA, W.; GUO, Z.; **Introduction to *maraging* steels**. *Maraging steels - Modelling of microstructure, properties and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p.1-16, 2009.
- SHA, W.; YE, A.; MALINOV, S.; WILSON, E. A.; **Microstructure and mechanical properties of low nickel *maraging* steel**, Materials Science and Engineering A536(2012), pp.129-135.
- SHAMANTHA, C.R.*et al.*; **Microstructural changes during welding and subsequent heat treatment of 18Ni (250-grade) *maraging* steel**, Materials Science and Engineering A287(2000), pp.43-51.
- SHIBATA, A.*et al.*; **Relation between martensite morphology and volume change accompanying fcc to bcc martensitic transformation in Fe-Ni-Co alloys**, Materials Science and Engineering A 438-440(2006), pp.241-245.
- SHIBATA, A.*et al.*; **Substructures of lenticular martensites with different martensite start temperatures in ferrous alloys**, Acta Materialia 57(2009), pp.483-492.
- SILMAN, G.I.; **Compilative Fe-Ni phase diagram with author's correction**, Metal Science and Heat Treatment 54(2012), n.3-4, pp.105-112.
- SILVA, J.J.M.; **Análise de textura e propriedades magnéticas em aços *maraging* 300 e 350 em várias condições de tratamento**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (UCE), CE, 2005.
- SINHA, A.K.; **Physical Metallurgy Handbook**. New York: McGraw-Hill Company, 2003.
- SINHA, P.P.*et al.*; **Effect of aging on microstructure and mechanical properties of cobalt free 18%Ni (250 grade) *maraging* steel**, Materials Science and Technology 14(1998), n.1, pp.1-9.

- SMALLMAN, R.E.; NGAN, A.H.W.; **Physical Metallurgy and Advanced Materials**, 7.ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2007.
- SPITZIG, W.A.; CHILTON, J.M.; BARTON, C.J.; **Structure and strengthening mechanisms in 300-grade 18Ni-Co-Mo-Ti**, Source book on *maraging* steels ASM (1979), pp.1-19.
- STRUERS, **Minitom**, Prospecto, Disponível em: <<http://www.struers.com/en-GB/Products/Cutting/Cutting-equipment/Minitom#minitom-facts>>. Acesso em: 2016.
- STRUERS, **Tenupol**, Disponível em: <<http://www.struers.com/en-GB/Products/Electrolytic-Preparation/Electrolytic-equipment/TenuPol>>. Acesso em: 2016.
- SWARR, T.; KRAUSS, G.; **The effect of structure on the deformation of as-quenched and tempered martensite in an Fe-0.2 pct C alloy**, Metallurgical Transactions A7(1976), pp.41-48.
- SWARTZENDRUBER, L.J.; ITKIN, V.P.; ALCOCK, C.B.; **The Fe-Ni (iron-nickel) system**, Journal of Phase Equilibria 12(1991), n.3, pp.288-312.
- TAMURA, I.; TSUZAKI, K.; MAKI, T.; **Morphology of lath martensite formed from deformed austenite in 18-percent Ni maraging steel**, Journal de Physique 43(1982), pp.551-556.
- TAVARES, S.S.M. *et al.*; **A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 steel**, Journal of Alloys and Compounds 358(2003), n.1, pp.152-156.
- TAVARES, S.S.M. *et al.*; **Magnetic properties of a Ni-Co-Mo-Ti maraging 350 steel**, Journal of Alloys and Compounds 373(2004), pp.304-311.
- TEWARI, R. *et al.*; **Precipitation in 18wt% Ni maraging steel of grade 350**, Acta Materialia 48(2000), pp.1187-1200.
- TOMITA, Y.; **Effect of morphology of second-phase martensite on tensile properties of Fe-0.1C dual phase steels**, Journal of Materials Science 25(1990), pp.5179-5184.
- TOTTEN, G.E.; **Steel heat treatment: Metallurgy and Technologies**, 2.ed., CRC Press, 2006. 848 pp.
- VASUDEVAN, V.K., KIM, S.J., WAYMAN, C.M.; **Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steels**, Metallurgical Transactions A21(1990), pp.2655-2668.
- VERHOEVEN, J.D.; **Some applications of physical metallurgy**, Fundamentals of physical metallurgy, Nova Iorque: John Wiley & Sons, pp.513-555, 1975.
- VERLINDEN, B. *et al.*; **Textural developments during thermo-mechanical processing**. In: CAHN, R. W (editor); Thermo-mechanical processing of metallic materials, Amsterdã: Elsevier, pp.153-183, 2007.

- VIANA, C.S.C.; PAULA, A.S.; **Texturas de deformação. Textura e Relações de Orientação: Deformação Plástica, Recristalização, Crescimento de Grão**, São Paulo, 2001. pp.23-37.
- VICENTE, A.A.; GIUSEPONE Jr, G.A.; PADILHA, A.F.; **Efeito do molibdênio no comportamento de oxidação a alta temperatura ao ar de aços *maraging* de ultra alta resistência mecânica**. In: 55° Congresso Anual da ABM, v.1, pp.2035-2042, 2000.
- VILLARES METALS S.A.; **Catálogo de composição do aço *maraging***, Disponível em:<[http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/Cat\\_Institucional\\_09.pdf](http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/Cat_Institucional_09.pdf)>. Acesso em: 10 abr. 2014.
- VILLARES METALS S.A.; **Catálogo de tratamentos térmicos**, Disponível em:<[http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/Cat\\_ToTo.pdf](http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/Cat_ToTo.pdf)>. Acesso em: 10 abr. 2014.
- VISWANATHAN, U.K.; DEY, G.K.; ASUNDI, M.K.; **Precipitation hardening in 350-grade *maraging*-steel**, Metallurgical Transactions A24(1993), pp.2429-2442.
- VISWANATHAN, U.K.; DEY, G.K.; SETHUMANDHAVAN, V.; **Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18Ni (350) *maraging* steel**, Materials Science and Engineering A398(2005), pp.367-372.
- VISWANATHAN, U.K.; KISHORE, R.; ASUNDI, M.K.; **Effect of Thermal Cycling on the Mechanical Properties of 350-Grade *Maraging* Steel**, Metallurgical and Materials Transactions A27(1996), pp.757-761.
- VOORT, G.F.V.; **Thermal embrittlement of *maraging* steels**. ASM Handbook, v.1, Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. Materials Park, Russell Township: ASM International Handbook Committee, pp.1626-1628, 1993.
- WASHKO, S.D.; AGGEN, G.; **Wrought stainless steels**. ASM Handbook, v.1, Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. Materials Park, Russell Township: ASM International Handbook Committee, pp.2004-2194, 1993.
- WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B.; **Transmission Electron Microscopy**, New York: Ed. Plenum, 1996.
- WONG, C.C.; DEAN, T.A.; LIN, J.; **A review of spinning, shear forming and flow forming processes**, International Journal of Machine Tools & Manufacture 43(2003), pp.1419-1435.
- XIE, Z.J.*et al.*; **Stability of retained austenite in multi-phase microstructure during austempering and its effect on the ductility of a low carbon steel**, Materials Science and Engineering A603(2014), pp.69-75.
- YOU, Y. *et al.*; **Investigation on the crystallography of the transformation products of reverted austenite in intercritically reheated coarse grained heat affected zone**, Materials and Design 43(2013), pp.485-491.

YUAN, L. *et al.*; **Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing: example of a ductile 2.0 GPa Fe–Cr–C steel**, *Acta Materialia* 60(2012), pp.2790-2804.