

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

FÁBIO LIMA DA SILVA

**AÇO MARAGING C18Ni1700 ENVELHECIDO E APÓS DANO POR MUNIÇÃO
7,62 mm**

**RIO DE JANEIRO
2023**

FÁBIO LIMA DA SILVA

AÇO MARAGING C18Ni1700 ENVELHECIDO E APÓS DANO POR
MUNIÇÃO 7,62 mm

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão, D.Sc.
Alaelson Vieira Gomes, D.Sc.

Rio de Janeiro

2023

©2023

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar 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).

Silva, Fábio Lima da.

Aço maraging C18Ni1700 envelhecido e após dano por munição 7,62 mm /
Fábio Lima da Silva. – Rio de Janeiro, 2023.
265 f.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão e Alaelson Vieira Gomes.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2023.

i. Brandão, Luiz Paulo Mendonça (orient.) ii. Gomes, Alaelson Vieira (orient.)
iii. Título

FÁBIO LIMA DA SILVA

**Aço maraging C18Ni1700 envelhecido e após dano por
munição 7,62 mm**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão e Alaelson Vieira Gomes.

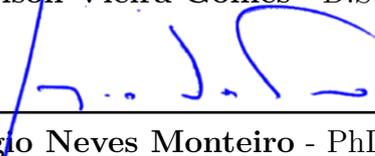
Aprovado em Rio de Janeiro, 4 de agosto de 2023, pela seguinte banca examinadora:



Prof. **Luiz Paulo Mendonça Brandão** - D.Sc. do IME - Presidente



Prof. **Alaelson Vieira Gomes** - D.Sc. do IME



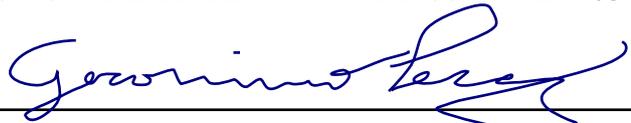
Prof. **Sérgio Neves Monteiro** - PhD do IME



Prof. **Anderson dos Santos Paula** - D.Sc. do IME



Prof. **Oleksii Kuznetsov** - PhD do INMETRO



Prof. **Geronimo Perez** - D.Sc. da UFF

Rio de Janeiro
2023

À minha mãe Neco (in memoriam) que me ensinou a falar, ao meu pai José Ribamar (in memoriam) pelos passeios no Museu Nacional e no Jardim Botânico, à minha irmã Margareth que tentou me ensinar a diferença entre o azul e o verde e à minha esposa Maria Cecília que me fez correr.

AGRADECIMENTOS

O ser humano é social em sua essência e sem a colaboração e o esforço de outras pessoas nada seria possível. Não haveria progresso e tampouco civilização.

Às pessoas e instituições a seguir, o meu agradecimento pela contribuição para que esta tese fosse possível.

À minha esposa Maria Cecília, antiga companheira de bancos escolares no Colégio Pedro II, unidade Humaitá. Quis o destino que nos reencontrássemos após 23 anos separados por um oceano. Divido com ela a alegria pela conclusão do curso, assim como com os meus enteados Bruno Octávio e Camila da Conceição.

Pelas palavras de incentivo de minha irmã Margareth que encarou o desafio de concluir um mestrado e um doutorado após quase três décadas afastada do meio acadêmico.

Ao Exército Brasileiro que agracia aos seus comandados a oportunidade de qualificação contínua.

Aos meus orientadores, o professor Luiz Paulo Mendonça Brandão e ao coronel R/1 Alaelson Vieira Gomes. Antes de ser um agradecimento *pro forma*, enfatizo que estes professores acreditaram no meu potencial. Sem a confiança deles, eu não estaria aqui defendendo proposições perante uma banca. Sequer seria aluno desta Casa.

Ao coronel Conde, meu então chefe imediato no IME, pela compreensão em não me onerar com missões para que eu tivesse a tranquilidade para concluir a redação da tese.

À empresa Villares Metals pela cessão do material objeto de pesquisa da tese.

À pós-doutoranda Talita Gama de Sousa, do IME, antiga colega de pós-graduação, pelas análises de difração de raios x e pela paciência em refazer algumas destas análises... “A dúvida é a mãe da ciência”, certa vez comentei com ela.

Ao então pós-doutorando Rodolfo, também do IME, pelas inúmeras vezes que pedi ajuda para resolver problemas diversos como calibrar a barra de escala do microscópio óptico, melhorar o polimento eletrolítico de amostras, instalar um *hardware*, etc.

Ao colega Eustáquio, egresso do IME, por esclarecimentos sobre processamento termomecânico.

Aos colegas Isaque e Thaissa pela cordialidade e pelas dicas no uso da linguagem \LaTeX .

À colega Leandra Cordeiro, que sacrificou um feriado para me explicar o funcionamento do programa TOPAS. Em conversas no Laboratório de Difração de Raios X (IME), ela me sugeriu a decapagem ácida das amostras para eliminação de tensões residuais e de

material plasticamente deformado, após o lixamento.

Ao coronel Maurício e ao tenente-coronel Juacy, diretores do Arsenal de Guerra do Rio em gestões distintas, por franquearem o acesso à Divisão Industrial (DI) para corte de material e usinagem de corpos de prova da pesquisa. Ao major Márcio Leão, chefe da DI, que viabilizou a tarefa.

Ao engenheiro Anderson e ao primeiro-sargento Palmeira pelo uso da máquina de corte com água da Imbel/FMCE.

Ao técnico Leonardo, do Laboratório de Ensaaios Mecânicos do IME, pela amizade e pelos ensaios de compressão, tração e dureza.

Aos técnicos Leandro e Danilo, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pelo auxílio na operação do microscópio Quanta FEG.

Ao professor Dilson Silva dos Santos, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Poli-UFRJ, por franquear acesso ao Laboratório de Propiedades Mecânicas para execução de simulações no programa Thermo-Calc.

Ao Cel R/1 Marcelo Reis, do IME, pelo incentivo.

Ao senhor Gilmar, proprietário da empresa Erodrath, e à sua esposa pela celeridade eletroerosão e entrega dos corpos de prova de tração usados na pesquisa.

Ao professor André Rocha Pimenta, do IFRJ (campus Paracambi), pelo empréstimo de um ferritoscópio daquela instituição.

À professora Andersan, do IME, pelas orientações quanto ao uso do Laboratório de Metalografia.

Ao coronel Eifler, na época no CAEx, que tornou possível o uso da Linha 4 para a execução de ensaios balísticos. Posteriormente viria a ser subchefe do CTEEx, OM onde sirvo na atualidade, me incentivando nos preparativos para a defesa.

Ao TC Douglas, meu subordinado na Divisão de Sistemas do CTEEx, pelas conversas sobre \LaTeX incentivo.

À então major Helena, chefe da Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono do CTEEx, pela cessão de insumos para metalografia. Em um momento posterior esta Oficial franqueou novamente o acesso à seção para que algumas análises de microscopia eletrônica de varredura fossem refeitas, desta vez pela capitão Jovine. A esta última Oficial, meu agradecimento.

Ao então major Édio, do IME, pelas análises de calorimetria de varredura diferencial.

Ao professor Juan Pardal e ao aluno de mestrado Hugo Ribeiro da Igreja, ambos do PGMEC-UFF, pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos na pesquisa.

À pesquisadora aposentada Maria Aparecida Pinheiro dos Santos (“Cida”), à disposição do IPqM, pelos ensaios de excitação por impulso para determinação do módulo de elasticidade do material.

À Seção de Usinagem do CBPF pela retífica de proteções usadas nos ensaios de compressão.

Ao Inmetro, desde o seu presidente, passando pela chefia da Divisão de Metrologia de Materiais, Oleksii Kuznetsov, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e de feixe de íons focalizados. Os resultados destas análises foram cruciais para a pesquisa.

Ao professor da UFF Geronimo Perez, à época bolsista no Inmetro, por sua empatia, simpatia e cordialidade. Ele fez boa parte das análises citadas no parágrafo anterior assim como preparou por feixe de íons, de forma precisa, as amostras caracterizadas no microscópio eletrônico de transmissão Titan, pelo servidor Bráulio.

αὐτὰρ ἐπεὶ πάνθ' ὄπλα κάμε κλυτὸς ἀμφιγυῆεις,
μητρὸς Ἀχιλλῆος θῆκε προπάροιθεν ἀείρας.
ἦ δ' ἴρηξ ὡς ἄλτο κατ' Οὐλύμπου νιφόνετος
τεύχεα μαρμαίροντα παρ' Ἥφαιστοιο φέρουσα.



*“Mas quando o magnífico coxo terminou de fabricar a armadura,
ele pegou-a e colocou-a diante da mãe de Aquiles.
Que, como falcão, lançou-se do alto do nevado monte Olimpo,
carregando a armadura reluzente de Hefesto”¹
(Ilíada, livro 18, versos 614-617)*

¹ Tradução feita pelo autor da tese, sem seguir a métrica do texto em grego homérico (séc. VIII a.C.). Texto disponível em www.perseus.tufts.edu (visitado em 30 de agosto de 2023). Hefesto era o deus grego dos artesãos, da metalurgia e do fogo. Vulcano era seu equivalente no panteão romano.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos caracterizar o aço maraging C18Ni1700 e avaliar seu desempenho sob impacto de projétil calibre 7,62 mm, visando um possível uso como proteção balística. As seguintes caracterizações foram feitas: ensaios mecânicos, difração de raios x, ferritoscopia, calorimetria de varredura diferencial e técnicas de microscopia. Quanto ao desempenho balístico, este foi avaliado por meio de ensaio visual e da variação de velocidade do projétil, após perfurar alvos envelhecidos em diferentes temperaturas. Com o aumento da dureza dos alvos, foi observado um maior espalhamento de fragmentos do projétil na superfície de impacto bem como a formação de trincas na periferia do dano, indicando uma maior interação do material com o projétil para dissipar a energia de impacto. Quanto à variação de velocidade, esta aumentou com a dureza até um ponto de máximo (50 HRC), que correspondeu ao envelhecimento a 520 °C por 5 horas. Para alvos mais duros (51 HRC), envelhecidos a 490 °C por 5 horas, a variação da velocidade foi menor, sugerindo que uma pequena fração de austenita revertida presente, para a dureza de 50 HRC, ajudou a dissipar parte da energia cinética do projétil, ao invés de formar trincas.

Palavras-chave: Aços maraging; Impacto balístico; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This work aims to characterize the maraging steel C18Ni1700 and evaluate its performance under the impact of 7.62 mm projectiles, aiming at a possible use as ballistic protection. The following analyzes were performed: mechanical assays, x-ray diffraction, ferritoscopy, differential scanning calorimetry and microscopy techniques. The ballistic performance was evaluated by means of visual test and projectile velocity variation, after piercing targets aged at different temperatures. With the increase of targets hardness, a greater scattering of projectile fragments on the impact surface was observed, as well as the formation of cracks on the periphery of the damage, indicating a greater interaction of the material with the projectile to dissipate the impact energy. As for the variation in speed, it increased with hardness up to a maximum point (50 HRC), which corresponded to aging at 520 °C for 5 hours. For harder targets (51 HRC), aged at 490 °C for 5 hours, the velocity variation was smaller, suggesting that a small fraction of reverted austenite present, for the hardness of 50 HRC, helped to dissipate part of the kinetic energy of the projectile, instead of forming cracks.

Keywords: Maraging steels; Ballistic behaviour; Mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Limite de resistência e deformação até a ruptura para diferentes aços	33
Figura 2 – Produção acadêmica sobre aços maraging	34
Figura 3 – Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza	36
Figura 4 – Diagrama TTT para precipitação de $Ti(C, N)$	40
Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ni	42
Figura 6 – Evolução da energia livre de Gibbs na transformação martensítica	43
Figura 7 – Diagrama metaestável do sistema Fe-Ni	44
Figura 8 – Parâmetros de rede da martensita versus percentual de carbono	46
Figura 9 – Morfologias da martensita α' de ligas ferrosas	49
Figura 10 – Micrografia óptica do aço C18Ni2000	49
Figura 11 – Estrutura martensítica em ripas do aço Fe-4Mo-0,2C	50
Figura 12 – Cinética de reversão da austenita	51
Figura 13 – Balanço de forças na interação discordância-partícula	54
Figura 14 – Comparação entre os modelos de Orowan e Ashby-Orowan	56
Figura 15 – Curva esquemática de envelhecimento	58
Figura 16 – Curvas de envelhecimento para aços maraging com e sem cobalto	61
Figura 17 – Diagrama TTT do aço maraging C18Ni2400	65
Figura 18 – Formas alotrópicas do Ni_3Ti	67
Figura 19 – Perfis de dureza de juntas soldadas (aços maraging e ARBL)	70
Figura 20 – Chapa de aço maraging C18Ni1700 usado na pesquisa.	71
Figura 21 – Amostras usadas em partes das caracterizações	71
Figura 22 – Equipamentos usados nas medidas de dureza e microdureza.	76
Figura 23 – Corpo de prova de tração	78
Figura 24 – Máquina universal de ensaios EMIC.	78
Figura 25 – Comparação entre as curvas de tração de engenharia e real	79
Figura 26 – Curva da derivada da força em relação ao deslocamento.	80
Figura 27 – Determinação do limite de escoamento.	80
Figura 28 – Curvas de tração de engenharia, real e real corrigida	82
Figura 29 – Corpo de prova de compressão	83
Figura 30 – Comparação entre as curvas de compressão de engenharia e real	84
Figura 31 – Visão esquemática de um sistema de medição de excitação por impulso	84
Figura 32 – Corpo de prova usado nas medições de excitação por impulso.	85
Figura 33 – Transdutor da técnica de excitação por impulso	86
Figura 34 – Difração de raios x (visão esquemática)	86
Figura 35 – Determinação do parâmetro de rede por função de extrapolação	89
Figura 36 – Magnetização de saturação versus composição	93

Figura 37 – Ferritoscopia em junta soldada	95
Figura 38 – MO. Cálculo de tamanho de bloco e razão de aspecto	98
Figura 39 – Interação elétron-matéria	99
Figura 40 – <i>Channelling contrast</i> em microscopia por feixe de íons focalizados . . .	101
Figura 41 – MEV. Amostra para MET preparada por FIB	102
Figura 42 – Alvo em condições de ser submetido ao ensaio balístico.	103
Figura 43 – Estrutura de um cartucho de munição.	103
Figura 44 – Thermo-Calc. Diagrama de fases para o aço C18Ni1700	105
Figura 45 – Thermo-Calc. Ampliações da Figura 44	106
Figura 46 – TC-PRISMA. Simulação da reversão da austenita	108
Figura 47 – TC-PRISMA. Simulação da fração volumétrica dos precipitados	109
Figura 48 – TC-PRISMA. Simulação do raio médio dos precipitados	109
Figura 49 – Dureza. Influência do tempo e da temperatura de envelhecimento . . .	110
Figura 50 – Microdureza. Perfis ao longo da espessura	112
Figura 51 – Ensaio de tração. Material envelhecido e como recebido	113
Figura 52 – Ensaio de compressão. Material envelhecido e como recebido	115
Figura 53 – DRX. Material envelhecido e como recebido	119
Figura 54 – DRX. Ampliação dos difratogramas da Figura 53	122
Figura 55 – DRX. Ampliação do difratograma no envelhecimento a 570 °C / 5 h . .	123
Figura 56 – DRX. Efeito do preparo superficial das amostras	123
Figura 57 – DRX. Parâmetro de rede da martensita versus envelhecimento	124
Figura 58 – DRX. Parâmetro de rede da austenita versus envelhecimento	125
Figura 59 – Composição da martensita e da austenita, em percentual atômico . . .	125
Figura 60 – DRX. C_γ versus temperatura de envelhecimento	127
Figura 61 – DRX. Comparação entre os $K_{\alpha'}$ e K_γ para composições simuladas e experimentais	128
Figura 62 – DRX. Efeito da composição em C_γ	129
Figura 63 – Ferritoscopia. Efeito do preparo superficial	130
Figura 64 – Ferritoscopia, DRX e Thermo-Calc. Comparação de resultados para C_γ	131
Figura 65 – Ferritoscopia e DRX. Comparação de resultados para C_γ	133
Figura 66 – Propriedades mecânicas versus fração volumétrica de austenita	135
Figura 67 – DSC. Curva calorimétrica no aquecimento	137
Figura 68 – DSC. Curva calorimétrica no resfriamento	138
Figura 69 – MO. Material como recebido. Marble e Vilella	139
Figura 70 – MO. Material como recebido. Pacotes e blocos de martensita	140
Figura 71 – MO. Material como recebido e envelhecido a 600 °C por 5 horas	141
Figura 72 – FIB. Material como recebido	141
Figura 73 – FIB. Material envelhecido a 600 °C por 5 horas	142
Figura 74 – MEV. Material como recebido	144

Figura 75 – MEV. Evolução da microestrutura com o envelhecimento	145
Figura 76 – MEV. Envelhecimento a 550 °C por 3 horas	146
Figura 77 – MEV. Ampliações da Figura 76. Orientação da $\gamma_{revertida}$ com a matriz .	146
Figura 78 – MEV. Austenita inter-ripas e precipitados. Dados da literatura	147
Figura 79 – MEV. Envelhecimento a 600 °C por 5 horas	147
Figura 80 – MEV. Ampliações de áreas selecionadas na Figura 79	147
Figura 81 – MEV. Inclusões de geometrias retangular e triangular	148
Figura 82 – MEV/EDS. Inclusões	149
Figura 83 – MEV/EDS. Inclusões	150
Figura 84 – Fração molar de TiN em $Ti(C_xN_{1-x})$. Dados da literatura	152
Figura 85 – MEV. Inclusões de geometria hexagonal	154
Figura 86 – MEV. Fratografia do material como recebido	155
Figura 87 – MEV. Estilhaçamento de inclusões em aço maraging	156
Figura 88 – MEV. Esfoliamento de uma inclusão (detalhe)	156
Figura 89 – MEV. Periferia da fratura. Material como recebido	157
Figura 90 – MEV. Fratografia do material envelhecido a 520 °C por 5 horas	158
Figura 91 – MEV. Inclusão de TiN . Material envelhecido a 520 °C por 5 horas	159
Figura 92 – MEV. Fratografia do material envelhecido a 600 °C por 5 horas	159
Figura 93 – MEV. Cálculo de área das superfícies de fratura	160
Figura 94 – MET. Material como recebido e envelhecido	161
Figura 95 – MET. Material como recebido. Área a ser analisada por EDS.	162
Figura 96 – STEM/EDS. Análise elementar do material como recebido	163
Figura 97 – MET. Material envelhecido a 520 °C por 5 horas	163
Figura 98 – MET. Aços maraging C18Ni1700 e T18Ni2000 envelhecidos	164
Figura 99 – MET. Aço maraging C18Ni2000 envelhecido a 480 °C por 3 horas	164
Figura 100 – STEM/EDS. Análise elementar do material envelhecido a 520 °C / 5 h	165
Figura 101 – STEM/EDS. Sobreposição de mapas: Ti e Ni. 520 °C / 5 h	166
Figura 102 – STEM/EDS. Ampliação dos mapas da Figura 101	167
Figura 103 – STEM. Área ser analisada por EDS (Fe, Ni, Co e Mo). 520 °C / 5 h	167
Figura 104 – STEM/EDS. Sobreposição de mapas: Fe, Ni, Co e Mo. 520 °C / 5 h	168
Figura 105 – STEM/EDS. Sobreposição de mapas: Ti e Mo. 520 °C / 5 h	169
Figura 106 – Áreas e distâncias entre precipitados. 520 °C / 5 h.	170
Figura 107 – MET. Campo escuro. Envelhecimento a 600 °C / 5 h.	172
Figura 108 – STEM/EDS. Análise elementar do material envelhecido a 600 °C / 5 h	173
Figura 109 – STEM/EDS. Sobreposição de mapas: Ti e Mo. 600 °C / 5 h	173
Figura 110 – Áreas e distâncias entre precipitados. 600 °C / 5 h.	174
Figura 111 – Alvos (lado impactado). Envelhecimento e dureza especificados.	176
Figura 112 – Alvos (lado oposto). Envelhecimento e dureza especificados.	177
Figura 113 – Valores médios de ΔV em função da dureza dos alvos.	178

Figura 114 – MO. Micrografias usadas no cálculo do tamanho e da razão de aspecto dos blocos de martensita	213
Figura 115 – FIB. Micrografias usadas no cálculo do tamanho e da razão de aspecto dos blocos de martensita	216
Figura 116 – Determinação de uma das bases do CP de compressão	221
Figura 117 – MEV. Sequência de preparo de amostras por FIB	222
Figura 118 – Chapa usada para fixar os alvos	223
Figura 119 – Radar Doppler. Velocidade do projétil e dos estilhaços	224
Figura 120 – Thermo-Calc. Composição da martensita	225
Figura 121 – Thermo-Calc. Composição da martensita (ampliação)	225
Figura 122 – Thermo-Calc. Composição da austenita	226
Figura 123 – Thermo-Calc. Composição da austenita (ampliação)	226
Figura 124 – Powder Cell. Sobreposição dos difratogramas da ferrita e da austenita .	230
Figura 125 – DRX/Método de Rietveld. Envelhecimento a 490 °C por 5 horas	241
Figura 126 – DRX/Método de Rietveld. Envelhecimento a 520 °C por 5 horas	241
Figura 127 – DRX/Método de Rietveld. Envelhecimento a 530 °C por 5 horas	242
Figura 128 – DRX/Método de Rietveld. Envelhecimento a 545 °C por 5 horas	242
Figura 129 – DRX/Método de Rietveld. Envelhecimento a 570 °C por 5 horas	243
Figura 130 – DRX/Método de Rietveld. Envelhecimento a 600 °C por 5 horas	243
Figura 131 – MEV/EDS. Tela do programa <i>Pathfinder</i> da análise de uma inclusão .	244
Figura 132 – Alvos após o impacto balístico (30 HRC)	245
Figura 133 – Alvos após o impacto balístico (40 HRC)	246
Figura 134 – Alvos após o impacto balístico (44 HRC)	247
Figura 135 – Alvos após o impacto balístico (46 HRC)	248
Figura 136 – Alvos após o impacto balístico (50 HRC)	249
Figura 137 – Alvos após o impacto balístico (51 HRC)	250
Figura 138 – MEV/EDS. Exemplos de inclusões em aço 18Ni1700 (literatura)	251
Figura 139 – MEV/EDS. Dano por fadiga causado por inclusão de <i>TiN</i> (literatura) .	252
Figura 140 – MEV e difração de elétrons. Inclusões de <i>TiC</i> (literatura)	252
Figura 141 – Mapa de Ashby. Maraging versus diversos materiais	253
Figura 142 – Extrato da ficha cristalográfica 1100108 (ferrita)	260
Figura 143 – Extrato da ficha cristalográfica 7204807 (austenita)	261
Figura 144 – Fatores de espalhamento dos elementos metálicos do aço C18Ni1700 .	262
Figura 145 – Extrato da ficha cristalográfica ICSD5345 (martensita)	263
Figura 146 – Extrato da ficha cristalográfica ICSD631730 (austenita)	264
Figura 147 – Coeficientes de difusão do carbono e do nitrogênio no ferro puro	265

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Nucleação e geometrias das fases simuladas no módulo TC-PRISMA.	74
Quadro 2 – Interpretação de uma curva de DSC para o aço C18Ni1700.	97
Quadro 3 – Fases presentes em aços maraging.	254
Quadro 4 – Temperaturas de envelhecimento e precipitados nas ligas com cobalto.	255
Quadro 5 – Temperaturas de envelhecimento e precipitados nas ligas sem cobalto.	255
Quadro 6 – Precipitados identificados em aços maraging	256

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de aços maraging comerciais ao cobalto	38
Tabela 2 – Composição de aços maraging comerciais sem cobalto	38
Tabela 3 – Fórmulas empíricas para determinação de M_i em aços	45
Tabela 4 – Aços maraging comerciais solubilizados (propriedades mecânicas) . . .	62
Tabela 5 – Aços maraging comerciais envelhecidos (propriedades otimizadas) . . .	62
Tabela 6 – Composição do aço maraging usado na pesquisa.	71
Tabela 7 – ρ_{\perp} de aços com estrutura martensítica em ripas.	74
Tabela 8 – Composição elementar: fases α' e γ (literatura) e aço da pesquisa . . .	91
Tabela 9 – Temperaturas de Debye dos elementos metálicos do aço maraging. . . .	91
Tabela 10 – Composição da martensita (at%), simulada pelo programa Thermo-Calc, em função da temperatura de envelhecimento.	107
Tabela 11 – Composição da austenita (at%), simulada pelo programa Thermo-Calc, em função da temperatura de envelhecimento.	107
Tabela 12 – Máximos de dureza para diferentes tempos e temperaturas de envelhe- cimento.	111
Tabela 13 – Microdureza. Valor médio ao longo da espessura das amostras	112
Tabela 14 – Resultados médios do ensaio de tração.	113
Tabela 15 – Redução de área da seção transversal dos corpos de prova fraturados. .	113
Tabela 16 – Médias dos resultados do ensaio de compressão.	116
Tabela 17 – Módulo de Young em função da temperatura de envelhecimento	117
Tabela 18 – Módulos de elasticidade de diferentes tipos de aços	118
Tabela 19 – Picos da ferrita e da austenita calculados pelo programa Powder Cell. .	119
Tabela 20 – Indexação do difratograma experimental. Envelhecimento a 530 °C. Martensita	119
Tabela 21 – Indexação do difratograma experimental. Envelhecimento a 530 °C. Austenita.	120
Tabela 22 – Distâncias interplanares calculadas a partir dos ângulos de difração, comparadas com dados da literatura de alguns compostos intermetálicos	121
Tabela 23 – Frações volumétricas de austenita retida, em ligas ferrosas com níquel, calculadas pela equação de Koistinen e Marburger.	124
Tabela 24 – Indicadores estatísticos do método de Rietveld para o material envelhecido.	130
Tabela 25 – Tamanho e razão de aspecto médios dos blocos de martensita. Micros- copia óptica. Material como recebido.	140
Tabela 26 – Tamanho e razão de aspecto médios dos blocos de martensita. FIB. . .	142
Tabela 27 – Coeficientes de difusão de não metais no ferro	153
Tabela 28 – Áreas, raios e distâncias médias entre precipitados. 520 °C / 5 h. . . .	169

Tabela 29 – Incrementos no limite de escoamento (Equação 2.25). 520 °C / 5 h.	170
Tabela 30 – Variação no limite de escoamento. Somas dos $\Delta\sigma$ de cada população versus ensaios mecânicos (valores em MPa). 520 °C / 5 h.	171
Tabela 31 – Áreas, raios e distâncias médias entre precipitados. 600 °C / 5 h.	174
Tabela 32 – Incrementos no limite de escoamento (Equação 2.25). 600 °C / 5 h.	174
Tabela 33 – Variação no limite de escoamento. Somas dos $\Delta\sigma$ de cada população versus ensaios mecânicos (valores em MPa). 600 °C / 5 h.	175
Tabela 34 – Variação da velocidade do projétil versus dureza dos alvos	178
Tabela 35 – MO. Tamanho dos blocos de martensita	214
Tabela 36 – MO. Razão de aspecto dos blocos de martensita	215
Tabela 37 – FIB. Tamanho dos blocos de martensita	217
Tabela 38 – FIB. Razão de aspecto dos blocos de martensita	218
Tabela 39 – MEV. Tamanho dos blocos de martensita	219
Tabela 40 – MEV. Razão de aspecto dos blocos de martensita	220
Tabela 41 – Dureza. Influência do tempo e da temperatura de envelhecimento	227
Tabela 42 – Ensaio de tração. Propriedades para o material como recebido e envelhecido a 520 e 600 °C por 5 horas	228
Tabela 43 – Ensaio de compressão. Propriedades para o material como recebido e envelhecido a 490, 520, 545, 570 e 600 °C por 5 horas	229
Tabela 44 – DRX. Indexação dos difratogramas experimentais. Martensita	231
Tabela 45 – DRX. Indexação dos difratogramas experimentais. Austenita	232
Tabela 46 – DRX. Parâmetros de rede da martensita versus envelhecimento	233
Tabela 47 – DRX. Parâmetros de rede da austenita versus envelhecimento	233
Tabela 48 – DRX. Áreas integradas e $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$. Tratamento a 490 °C / 5 horas	234
Tabela 49 – DRX. Áreas integradas e $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$. Tratamento a 520 °C / 5 horas	234
Tabela 50 – DRX. Áreas integradas e $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$. Tratamento a 530 °C / 5 horas	234
Tabela 51 – DRX. Áreas integradas e $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$. Tratamento a 545 °C / 5 horas	235
Tabela 52 – DRX. Áreas integradas e $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$. Tratamento a 570 °C / 5 horas	235
Tabela 53 – DRX. Áreas integradas e $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$. Tratamento a 600 °C / 5 horas	235
Tabela 54 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 490 °C por 5 horas. Composições de fases simuladas	236
Tabela 55 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 520 °C por 5 horas. Composições de fases simuladas	236
Tabela 56 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 530 °C por 5 horas. Composições de fases simuladas	236

Tabela 57 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 545 °C por 5 horas. Composições de fases simuladas	237
Tabela 58 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 570 °C por 5 horas. Composições de fases simuladas	237
Tabela 59 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 600 °C por 5 horas. Composições de fases simuladas	237
Tabela 60 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 510 °C por 4 horas. Composições de fases levantadas na literatura	238
Tabela 61 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 560 °C por 1 hora. Composições de fases levantadas na literatura	238
Tabela 62 – DRX. Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Envelhecimento a 600 °C por 1 hora. Composições de fases levantadas na literatura	238
Tabela 63 – DRX. Cálculo de C_γ a partir das composições simuladas de fases	239
Tabela 64 – DRX. Cálculo de C_γ a partir das composições de α' e γ experimentais	240
Tabela 65 – DRX. Cálculo de C_γ pelo método de Sha e Guo	240

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARBL	Aço de alta resistência e baixa liga
CAEx	Centro de Avaliações do Exército
CALPHAD	<i>Calculation of phase diagrams</i>
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia
CP	Corpo de prova
CR	Como recebido
C18Ni1700	Aço maraging ao cobalto apresentando 1700 MPa de limite de escoamento (valor máximo)
DRX	Difração de raios x
DeSC	Calorimetria exploratória derivativa
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
EBSB	<i>Electron backscatter diffraction</i>
EDS	Espectroscopia dispersiva de energia
FEG	<i>Field emission gun</i> (canhão de emissão de campo)
FIB	<i>Focused ion beam</i> (microscopia por feixe de íons focalizados)
FIM	<i>Field ion microscope</i>
GP	Guinier-Preston
G-T	Greninger-Troiano
HC	Célula hexagonal compacta
HRC	Dureza Rockwell C

(HR)STEM	<i>(High-resolution) scanning transmission electron microscopy</i>
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
HV	Dureza Vickers
IME	Instituto Militar de Engenharia
Inco	<i>The International Nickel Company</i>
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
ISE	<i>Ion-induced secondary electrons</i>
K-S	Kurdjumov-Sachs
Maraging	<i>Martensite + aging</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
N-W	Nishiyama-Wassermann
prec	Precipitado
PH	<i>Precipitation hardening</i> (endurecimento por precipitação)
S	Fase S
SAXS	Difração de raios x de baixo ângulo
TCC	Célula tetragonal de corpo centrado
TFC	Célula tetragonal de face centrada
TRIP	Plasticidade induzida por transformação de fases
TTT	Tempo-temperatura-transformação
TWIP	<i>Twinning-Induced Plasticity steel</i>
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
VAR	Refusão sob vácuo com eletrodo consumível

VIM	Fusão a indução sob vácuo
ZTA	Zona termicamente afetada
α'	Martensita cúbica ou tetragonal de corpo centrado
γ	Austenita
γ_{inter}	Austenita inter-ripas
ϵ	Martensita hexagonal compacta
μ	Fase μ
ω	Fase ω

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Maior dimensão de um bloco de martensita
a	Raio da seção transversal do corpo de prova de tração
A	Área da seção transversal do corpo de prova do ensaio de tração/compressão
A	Peso atômico
a_{CCC}	Parâmetro de rede da célula cúbica de corpo centrado
A_f	Temperatura de término da transformação austenítica
A_i	Temperatura de início da transformação austenítica
$at\%$	Percentual atômico de um elemento
a_0	Parâmetro de rede da célula cúbica
a_ω	Parâmetro de rede da fase ω na aresta basal da célula hexagonal
b	Módulo do vetor de Burgers
b	Menor dimensão de um bloco de martensita
B	Densidade de fluxo
C_α	Fração volumétrica de ferrita determinada por ferritoscopia
C_γ	Fração volumétrica de austenita
C_γ^{DRX}	Fração volumétrica de austenita determinada por difração de raios x
c_ω	Parâmetro de rede da fase ω na aresta prismática da célula hexagonal
D	Coefficiente de difusão
D	Diâmetro do corpo de prova do ensaio de excitação por impulso
$D_{Ni/Fe}^{900^\circ C}$	Coefficiente de difusão do níquel no ferro a 900 °C
d	Diâmetro dos precipitados
d	Distância interplanar
E_1, E_2	Módulos de elasticidade relativos à primeira e à segunda frequências naturais de ressonância

f	Fração volumétrica
F	Fator de estrutura
F	Força
f_1, f_2	Primeira e segunda frequências naturais de ressonância
$f_{\alpha'}, f_{\gamma}$	Fatores de espalhamento atômico da martensita e da austenita
G	Módulo de cisalhamento da matriz
GOF	<i>Goodness of fit</i> . Fator usado para avaliar a convergência do método de Rietveld
H	Intensidade do campo magnético aplicado
h, k, l	Índices de Miller
$I_{\alpha'}, I_{\gamma}$	Áreas integradas dos picos da martensita e da austenita no difratograma
IC	Intervalo de confiança
K_{ps}^{TiC}	Produto de solubilidade do carbeto de titânio
K_1, K_2	Fatores geométricos no cálculo do módulo de elasticidade no ensaio de excitação por impulso
$K_{\alpha'}, K_{\gamma}$	Termos que dependem do volume da célula unitária, do fator de estrutura, do fator de polarização de Lorentz, etc. e utilizados no cálculo da fração volumétrica de martensita e austenita
L	Distância entre dois precipitados
l_0	Comprimento útil do corpo de prova do ensaio de tração/compressão
m	Massa do corpo de prova do ensaio de excitação por impulso
M	Quantidade que depende da amplitude da vibração térmica e do ângulo de difração no cálculo do fator de temperatura e^{-2M}
m, n	Número de picos da martensita e da austenita
M_f	Temperatura de término da transformação martensítica
M_i	Temperatura de início da transformação martensítica
M_s	Magnetização de saturação de uma liga ferromagnética contendo fase paramagnética

$M_{s\alpha'}$	Magnetização de saturação de uma amostra 100 % martensítica
$M_{s\alpha,\beta}$	Magnetizações de saturação das fases α e β
$m\%$	Percentual em massa de um elemento
N	Número de medições
n	Número de interseções dos contornos de blocos da martensita com uma reta aleatoriamente posicionada numa imagem obtida por microscopia de feixe de íons focalizado
p	Fator de multiplicidade
Q	Calor
r	Raio do precipitado
R	Raio de curvatura da estrição no corpo de prova de tração
R^2	Coefficiente de determinação
r_A	Raio do elemento A
RA	Razão de aspecto
R_{wp}	Fator usado para avaliar a convergência do método de Rietveld
r_0	Raio crítico
S_y	Função residual
t	Tempo de envelhecimento
t	Espessura do corpo de prova do ensaio de excitação por impulso
T	Tensão na linha de discordância
T	Temperatura (em °C ou K)
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_c	Temperatura ou ponto Curie
T_0	Temperatura de equilíbrio termodinâmico entre a austenita e a martensita
TB	Tamanho dos blocos de martensita
v	Volume da célula unitária

V_M	Fração volumétrica de martensita calculada pela equação de Koistinen e Marburger
V_1, V_2	Velocidade do projétil no momento do impacto e após a perfuração do alvo
V_γ	Fração volumétrica de austenita retida calculada pela equação de Koistinen e Marburger
W	Trabalho
W_i	Fator de peso
$W_{\alpha,\beta}$	Frações das fases α e β em uma liga binária
\bar{x}, \bar{y}	Média aritmética das medições
XXXX	Limite de escoamento (em MPa)
X_1, X_2	Frações de números de obstáculos do tipo 1 e 2, por unidade de área
y_i	Dado experimental
y_i	Intensidade do difratograma experimental no i-ésimo passo
y_{ci}	Intensidade do difratograma calculada no i-ésimo passo
$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$	Fator de polarização de Lorentz
2θ	Ângulo de difração
$2\theta_s$	Ângulo de difração simulado no programa Powder Cell
α	Constante associada à solubilidade de um elemento na matriz
β	Coefficiente da equação de Koistinen e Marburger
γ_s	Energia superficial
δ	Deformação real
$\Delta d/d$	Erro na determinação do ângulo θ de incidência de raios x em relação a um plano cristalino da amostra
ΔG	Diferença entre os módulos de cisalhamento da matriz e do precipitado
$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$	Variação da energia livre de Gibbs na transformação martensítica
$\Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha'}$	Entalpia da transformação martensítica

$\Delta H_{DSC}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$	Entalpia da transformação martensítica determinada por DSC
Δl	Deslocamento do travessão da máquina universal de ensaios
ΔU	Energia interna de um sistema
$\Delta V\%$	Variação de velocidade do projétil
$\Delta \sigma$	Incremento de tensão normal de escoamento
$\Delta \tau$	Incremento de tensão cisalhante de escoamento
$\Delta \tau_{antifase}$	Incremento de tensão cisalhante de escoamento por contornos de antifase
$\Delta \tau_{co}$	Incremento de tensão cisalhante de escoamento em interface coerente precipitado-matriz
$\Delta \tau_{FE}$	Incremento de tensão cisalhante de escoamento por falha de empilhamento
$\Delta \tau_G$	Incremento de tensão cisalhante de escoamento por diferença no módulo de cisalhamento
$\Delta \tau_{inco}$	Incremento de tensão cisalhante de escoamento em interface incoerente precipitado-matriz
$\Delta \tau_{qui}$	Incremento de tensão cisalhante de escoamento por endurecimento químico
$\gamma_{antifase}$	Energia associada ao contorno de antifase
ε	Deformação de engenharia
θ	Ângulo entre o feixe de raios x e um plano cristalino da amostra
Θ	Temperatura de Debye de um elemento
λ	Distância média entre precipitados
λ	Comprimento de onda do feixe de raios x
μ	Coefficiente de absorção de massa
μ	Valor verdadeiro de uma grandeza
μ_i	Permeabilidade magnética inicial
μ_X	Coefficiente de absorção de massa de um elemento ou de uma fase
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo

ν	Razão de Poisson
ρ_{\perp}	Densidade linear de discordâncias
σ	Desvio-padrão
σ	Tensão no ensaio de tração/compressão
σ_a	Tensão axial
σ_e	Tensão de escoamento
σ_m	Tensão axial média
σ_{max}	Limite de resistência
σ_r	Tensão radial
σ_R	Tensão real
σ_t	Tensão tangencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	32
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	32
1.2	OBJETIVOS GERAIS	32
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
1.4	INEDITISMO DA PESQUISA	33
1.4.1	PRODUÇÃO ACADÊMICA EM AÇOS MARAGING	34
2	REVISÃO DA LITERATURA	35
2.1	OS AÇOS MARAGING	35
2.1.1	HISTÓRICO E CARACTERÍSTICAS GERAIS	35
2.1.2	METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING	42
2.1.3	RELAÇÕES CRYSTALOGRAFICAS ENTRE FASES	46
2.1.4	MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DA MARTENSITA	48
2.1.5	INFLUÊNCIA DA AUSTENITA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	50
2.1.6	ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO (OU ENVELHECIMENTO)	52
2.1.6.1	MECANISMOS PARA O ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO	54
2.1.6.2	ENVELHECIMENTO DOS AÇOS MARAGING	60
2.1.6.3	NATUREZA DOS PRECIPITADOS	63
2.1.7	AÇOS MARAGING E OUTROS TIPOS DE AÇOS USADOS COMO PROTEÇÃO BALÍSTICA	68
3	MATERIAL	71
4	MÉTODOS	72
4.1	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	72
4.1.1	DETERMINAÇÃO DAS FASES E DA COMPOSIÇÃO NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	73
4.1.2	CINÉTICA DE FORMAÇÃO DAS FASES	73
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SEM DANO	75
4.2.1	ENSAIOS MECÂNICOS	75
4.2.1.1	ENSAIO DE DUREZA	75
4.2.1.2	ENSAIO DE MICRODUREZA	76
4.2.1.3	ENSAIO DE TRAÇÃO	77
4.2.1.4	ENSAIO DE COMPRESSÃO	82
4.2.1.5	MEDIDAS DE EXCITAÇÃO POR IMPULSO	84
4.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	85

4.2.2.1	INDEXAÇÃO DOS PICOS	87
4.2.2.2	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE	88
4.2.2.3	DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES	89
4.2.3	FERRITOSCOPIA	93
4.2.4	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL	96
4.2.5	TÉCNICAS DE MICROSCOPIA	97
4.2.5.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	97
4.2.5.2	MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO	98
4.2.5.3	MICROSCOPIA POR FEIXE DE ÍONS FOCALIZADOS	100
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COM DANO	102
4.3.1	ENSAIO VISUAL	104
4.3.2	VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DO PROJÉTIL	104
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
5.1	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	105
5.1.1	CÁLCULO DO DIAGRAMA DE FRAÇÃO MOLAR	105
5.1.2	SIMULAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE FASES	107
5.1.3	CÁLCULOS CINÉTICOS - MÓDULO TC-PRISMA	108
5.1.3.1	AUSTENITA REVERTIDA	108
5.1.3.2	PRECIPITADOS ENDURECEDORES	109
5.2	MATERIAL SEM DANO	110
5.2.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS	110
5.2.1.1	ENSAIO DE DUREZA	110
5.2.1.2	ENSAIO DE MICRODUREZA	111
5.2.1.3	ENSAIO DE TRAÇÃO	112
5.2.1.4	ENSAIO DE COMPRESSÃO	115
5.2.1.5	MEDIDAS DE EXCITAÇÃO POR IMPULSO	117
5.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	118
5.2.2.1	INDEXAÇÃO DOS PICOS	118
5.2.2.2	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE	124
5.2.2.3	ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES	126
5.2.3	FERRITOSCOPIA	130
5.2.4	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL	136
5.2.5	TÉCNICAS DE MICROSCOPIA	139
5.2.5.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	139
5.2.5.2	MICROSCOPIA POR FEIXE DE ÍONS FOCALIZADOS	141
5.2.5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	143
5.2.5.3.1	ANÁLISE DE FASES	143
5.2.5.3.2	ANÁLISE FRATOGRÁFICA	153
5.2.5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	161

5.3	MATERIAL SUJEITO A IMPACTO BALÍSTICO	175
5.3.1	ENSAIO VISUAL	175
5.3.2	VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DO PROJÉTIL	176
5.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	179
6	CONCLUSÕES	182
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	183
	REFERÊNCIAS	185
	APÊNDICE A – CÁLCULO DE TAMANHO E RAZÃO DE AS- PECTO DE BLOCOS DE MARTENSITA	213
A.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	213
A.2	MICROSCOPIA POR FEIXE DE ÍONS FOCALIZADOS	216
A.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	219
	APÊNDICE B – IMAGEJ - DETERMINAÇÃO DA ÁREA DAS BA- SES DOS CP DE COMPRESSÃO	221
	APÊNDICE C – PREPARO DE AMOSTRAS PARA MET	222
	APÊNDICE D – DISPOSITIVO DE FIXAÇÃO DOS ALVOS	223
	APÊNDICE E – PERFIL DE VELOCIDADE	224
	APÊNDICE F – SIMULAÇÃO DE COMPOSIÇÃO DAS FASES	225
	APÊNDICE G – MEDIDAS DE DUREZA	227
	APÊNDICE H – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO	228
	APÊNDICE I – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO	229
	APÊNDICE J – SIMULAÇÃO E INDEXAÇÃO DOS PICOS DA FERRITA E DA AUSTENITA	230
	APÊNDICE K – PARÂMETROS DE REDE	233
	APÊNDICE L – CÁLCULO DE C_{γ}	234
L.1	MÉTODO DA COMPARAÇÃO DIRETA	234
	APÊNDICE M – MAPA DE EDS - INCLUSÃO NÃO METÁLICA - TELA APRESENTADA PELO MEV	244

	APÊNDICE N – ALVOS APÓS IMPACTO BALÍSTICO	245
	ANEXO A – INCLUSÕES EM AÇOS MARAGING. EDS E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS / MEV	251
	ANEXO B – MAPA DE ASHBY - MATERIAIS DE ALTO DESEMPENHO	253
	ANEXO C – PRECIPITADOS LISTADOS POR TEWARI ET AL.	254
	ANEXO D – PRECIPITADOS LISTADOS POR RAO	255
	ANEXO E – RESUMO DOS PRECIPITADOS RELATADOS NA LITERATURA	256
	ANEXO F – CERTIFICADO DE QUALIDADE DO AÇO MARAGING USADO NA TESE	257
	ANEXO G – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS	260
	ANEXO H – FATORES DE ESPALHAMENTO ATÔMICO	262
	ANEXO I – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS - REFINAMENTO DE RIETVELD	263
I.1	MARTENSITA	263
I.2	AUSTENITA	264
	ANEXO J – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE INTERSTICIAIS	265

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Os aços maraging são materiais altamente ligados, possuindo baixo carbono, apresentando elevada resistência mecânica. O mecanismo de endurecimento é devido à precipitação controlada de compostos intermetálicos a partir de uma matriz martensítica. Este mecanismo denomina-se “envelhecimento” e ocorre normalmente na faixa de 455 a 510 °C, de 3 a 12 horas, com subsequente resfriamento ao ar ou em outro meio (1). A matriz martensítica e o envelhecimento (*aging*, em inglês) são, portanto, a origem do acrônimo que denomina esta família de aços. Ou seja: mar (de “martensita”) + aging → MARAGING.

Os **elementos de liga principais** presentes nos aços maraging são o **níquel**, o **cobalto**, o **molibdênio** e o **titânio**, resultando em um elevado preço final devido ao custo destas matérias-primas, em relação aos preços alcançados pelos aços baixa-liga.

Os aços maraging apresentam, tipicamente, limites de escoamento entre 1000 e 2400 MPa, podendo alcançar, excepcionalmente, valores da ordem de 3400 MPa (2). A título de comparação, os aços-carbono estruturais apresentam valores de limites de escoamento da ordem de 275 a 355 MPa (3).

Na Figura 1 são comparados aços maraging com outros tipos de aços, em termos de limite de resistência à tração e deformação até a ruptura (4).

1.2 Objetivos gerais

1. Caracterizar o aço maraging C18Ni1700 como recebido e envelhecido durante 5 horas, em temperaturas que variaram de 490 a 600 °C; e
2. Avaliar o desempenho do aço maraging C18Ni1700 sob impacto de projétil calibre 7,62 mm, visando um possível uso como proteção balística.

1.3 Objetivos específicos

1. Material sem dano balístico - proceder a ensaios mecânicos, análises por difração de raios x, ferritoscopia, calorimetria por varredura diferencial e técnicas microscópicas (óptica, feixe de íons e eletrônicas de varredura e de transmissão) no material como recebido e envelhecido; e

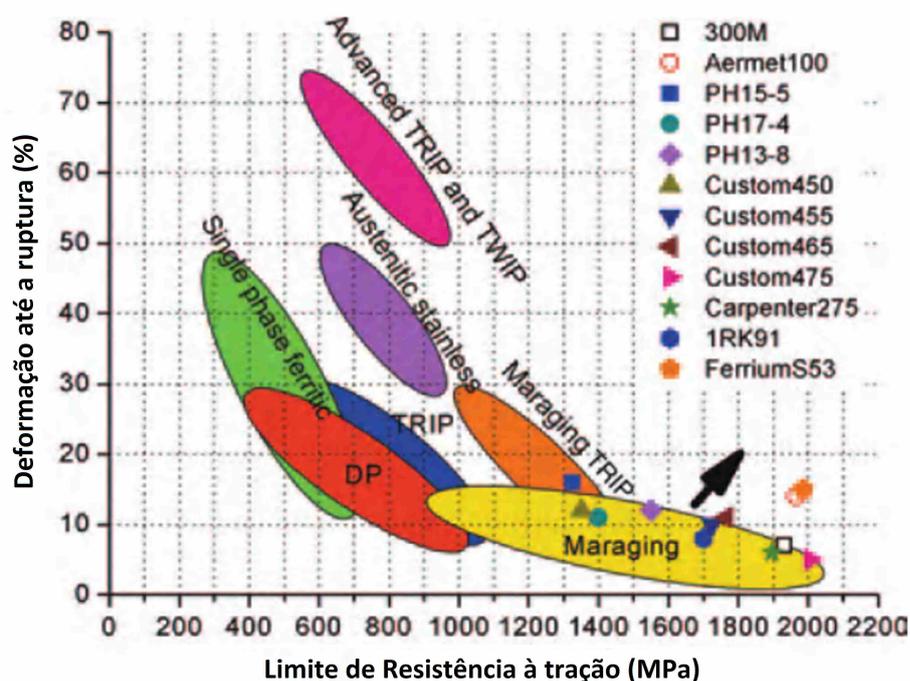


Figura 1 – Limite de resistência e deformação até a ruptura para diferentes aços (4).

2. Material com dano balístico - fazer ensaio visual do dano resultante do ensaio balístico e avaliar a variação de velocidade do projétil após o impacto.

1.4 Ineditismo da pesquisa

Em função da escassez de trabalhos sobre aplicações dos aços maraging como elementos constituintes de blindagens balísticas, julgou-se pertinente um estudo mais aprofundado sobre o tema para justificar uma pesquisa de doutorado.

Três referências foram encontradas sobre aplicações balísticas de aços maraging: uma patente (5), um aço comercial (6) e um artigo científico apresentado em congresso (7).

A patente (5) refere-se a um aço maraging endurecido superficialmente por plasma, além do alcançado por envelhecimento. A aplicação principal é como proteção contra explosões e estilhaços provenientes de bombardeios.

Com relação ao aço comercial (6), basicamente o seu emprego refere-se à proteção contra projéteis oriundos de armas portáteis (revólveres) e de porte (fuzis). Segundo o fabricante, chapas de 9,3 mm de espessura são efetivas contra a perfuração causada pelo impacto de projéteis de aço, calibre 7,62 mm, para um valor de dureza do alvo de 47 ± 2 HRC. Como trata-se de um item comercial, o fabricante não forneceu informações detalhadas sobre o processamento termomecânico para fabricação do produto final.

Quanto ao artigo científico (7), este abordou o tema de maneira um pouco mais aprofundada, comparando o desempenho de aços maraging com aquele apresentando por aços bainíticos, face ao impacto de projéteis de calibre 12,7 mm. Neste estudo foram confeccionados alvos de 50 mm x 50 mm e 10 mm de espessura e verificou-se o estilhaçamento no impacto do aço maraging estudado.

Levando em consideração a ausência de informações sobre a influência da microestrutura - tamanho de grão da austenita prévia, percentual de fases e morfologia dos precipitados - justifica-se um estudo mais aprofundado sobre a utilização de aços maraging comerciais para aplicações balísticas.

1.4.1 Produção acadêmica em aços maraging

Apesar de não ser um material de desenvolvimento recente, tem crescido o interesse na Academia pela pesquisa em aços maraging. Fazendo uso da ferramenta *The Lens*, e utilizando o termo “maraging”, constatou-se um forte crescimento da produção acadêmica nos últimos 5 anos¹, como pode ser observado na Figura 2.



Figura 2 – Produção acadêmica sobre aços maraging levantada no sítio *The Lens*.

¹ www.lens.org. Busca realizada em 29 de agosto de 2023, por ocorrência em título, resumo e palavra-chave.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os aços maraging

2.1.1 Histórico e características gerais

Deve-se a Bieber, da empresa canadense *The International Nickel Company*¹, o desenvolvimento inicial dos aços maraging, no final da década de 1950 (8). Inicialmente, foram projetados aços com dois percentuais de níquel (25 e 20 %², aproximadamente), sem a adição de molibdênio, apresentando como demais elementos de liga o alumínio, o cobalto (1 a 1,5 %), o manganês e o silício (9). Para a composição contendo 25 % de níquel, a matriz era parcialmente martensítica pelo fato do término da transformação estar abaixo de 0°C. De modo a permitir a transformação completa da austenita em martensita, os aços contendo 25 % de níquel foram tratados termicamente no campo austenítico, a 700 °C aproximadamente, ocorrendo a precipitação de compostos intermetálicos ricos em níquel, com o empobrecimento em elementos de liga na matriz austenítica e a subsequente elevação das temperaturas de início (M_i) e fim da transformação martensítica (M_f)³. Em seguida, estes aços foram resfriados rapidamente até -77 °C a fim de garantir transformação por completo da matriz em martensita e, finalmente, tratados termicamente na faixa de 425 a 485 °C para adquirirem uma maior dureza, por envelhecimento. Com relação aos aços contendo 20 % de níquel, a M_i foi da ordem de 200 °C ocorrendo a transformação por completo em martensita a partir do estado solubilizado, sendo necessário tão somente o envelhecimento, na mesma faixa de temperatura dos aços contendo 25 % de níquel (8). No entanto, estas ligas foram abandonadas por se comportarem de forma frágil em tensões elevadas (1).

O desenvolvimento posterior e que praticamente definiu o perfil composicional que os aços maraging viriam a tomar na atualidade foi levado a cabo por Decker e Eash, pesquisadores associados da *The International Nickel Company* (Inco), e por Goldman, aluno de pós-graduação da Yale University (11). Ao estudarem o efeito da adição de molibdênio e de cobalto nas ligas Fe-(18,5 a 20,1 % Ni), os autores verificaram o grande poder endurecedor destes elementos de liga, especialmente após o envelhecimento, conforme é mostrado na Figura 3b.

Foram estudadas duas ligas de Fe-Ni: uma ao molibdênio e outra ao molibdênio e ao cobalto (7 % em massa). Na liga quaternária não envelhecida (Figura 3a), observou-se um leve aumento na dureza com a adição de molibdênio e cobalto, resultante da formação

¹ Atualmente subsidiária da brasileira Vale sob a denominação Vale Canada Limited.

² Assume-se que os percentuais, no presente trabalho, são em massa.

³ Por conveniência, esta temperatura corresponde a 95 % de fração transformada da austenita (10).

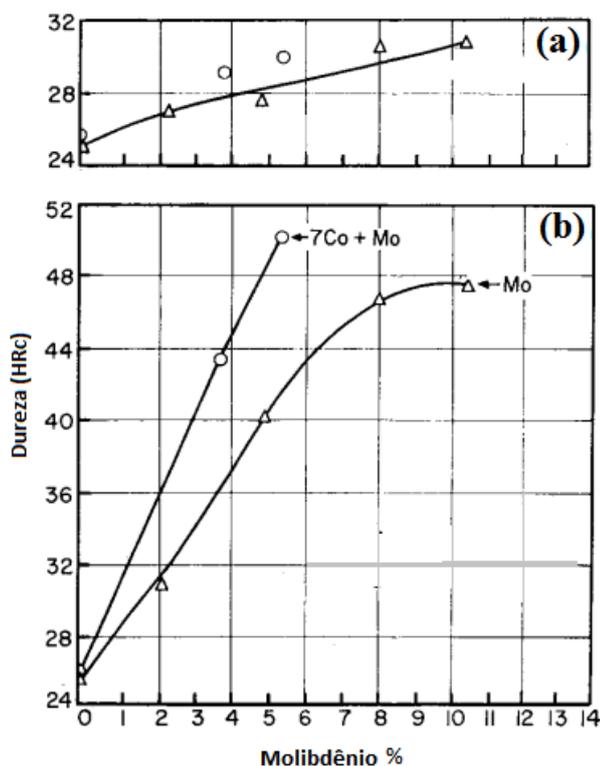


Figura 3 – Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza das ligas Fe-(18,5 a 20,1 % Ni). (a) Liga Fe-Ni-Mo-Co não envelhecida; (b) Ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-Mo-Co envelhecidas. De acordo com Rohrbach e Schmidt (2).

de solução sólida. Com o envelhecimento, a dureza das duas ligas aumentou de forma significativa (Figura 3b). No entanto, a dureza da liga ternária atingiu um patamar com a adição de cerca de 10% de molibdênio. Por outro lado, a liga quaternária atingiu valores de dureza superiores ao patamar, para menores teores de molibdênio, evidenciando um efeito sinérgico entre o cobalto e o molibdênio. Isto pode ser explicado pela diminuição da solubilidade do molibdênio na matriz, favorecida pela adição de cobalto, resultando na formação de precipitados (2). Como a dureza da matriz martensítica foi pouco afetada pela ação conjunta do cobalto e do molibdênio no estado não envelhecido, Decker, Eash e Goldman (11) sugeriram que o material permanecia com o mesmo nível de ductilidade mesmo após o envelhecimento. Tal hipótese foi confirmada pelos autores por ensaio de tração em corpo entalhado (*notch tensile testing*). Posteriormente, o percentual de níquel foi ajustado para 18 %, aproximadamente, de modo a evitar a retenção da austenita após o recozimento, já que o níquel é estabilizador desta fase (11).

Decker, Eash e Goldman (11) também investigaram o efeito de outros elementos de liga. O titânio, adicionado na faixa de 0,1 a 0,7 %, conferiu um incremento de 690 MPa ao limite de escoamento, em média, para cada 1 % de titânio adicionado. O titânio é, portanto, um elemento endurecedor suplementar nas ligas de Fe-Ni-Co-Mo. Por outro lado, o titânio foi altamente reativo com o carbono e o nitrogênio, formando carbeto e

carbonitretos nos contornos de grão, prejudiciais às propriedades mecânicas, devendo estes elementos intersticiais serem mantidos a níveis mínimos. O alumínio, adicionado como desoxidante (0,1 %) na liga Fe-18,4Ni-7Co-5Mo-0,2Ti, aumentou a resistência mecânica e o limite de escoamento, havendo prejuízo na ductilidade para teores da ordem de 0,5 %. O efeito conjunto do silício e do manganês foi similar ao do alumínio na resistência mecânica e na tenacidade. Neste caso, o manganês é mais prejudicial para a tenacidade que o silício, havendo uma redução de 50 % no limite resistência à tração em corpo-de-prova entalhado para uma elevação no manganês de 0,07 a 1,9 %. Finalizando, a adição de boro (0,003 %) e de zircônio (0,01 %) retardou a precipitação nos contornos de grão, melhorando a tenacidade e a resistência à corrosão sob tensão. Quanto ao cálcio, que variou de 0,01 a 0,02 %, não foi determinada a sua influência na tenacidade (11).

Além do carbono, do silício e do manganês, o enxofre também é considerado uma impureza (12), devendo ser mantido o mais baixo possível, pois promove a formação de inclusões que podem servir de locais para inicialização de trincas (2). Ao contrário dos aços convencionais temperados e revenidos, os aços maraging são poucos sensíveis ao arsênio, ao antimônio e ao fósforo (2).

Procter e Paxton (13) estudaram o efeito de elementos a nível traço (concentração menor que 0,3 %) na tenacidade à fratura e na susceptibilidade à corrosão sob tensão em um aço maraging comercial. Estes pesquisadores concluíram que a adição simultânea de silício e manganês, na concentração de 0,15 % cada, reduziu significativamente a tenacidade à fratura ao passo que o cromo (0,24 %) diminuiu a resistência à corrosão sob tensão.

Ao final da década de 1960, os primeiros aços maraging comerciais⁴ já estavam disponíveis. A composição nominal destas ligas é apresentada nas Tabelas 1 e 2. Tendo em vista a elevação no mercado internacional do preço do cobalto⁵, ao término dos anos 1970, foram desenvolvidos aços maraging sem este elemento de liga (3).

Nas ligas que contêm cobalto, o molibdênio é adicionado em uma concentração maior. Isto porque, como visto anteriormente, o cobalto diminui a solubilidade do molibdênio na matriz martensítica, tornando-a mais susceptível a formar precipitados durante o envelhecimento (14).

Existem outras formulações de aços maraging de desenvolvimento mais recente e que apresentam características de resistência à corrosão similares às apresentadas pelos aços inoxidáveis convencionais (16–19). Como exemplo de aço maraging inoxidável, pode-

⁴ A nomenclatura usual dos aços maraging segue o formato 18Ni(XXXX), onde XXXX é o limite de escoamento (em MPa) após o envelhecimento. Também é comum a prática de nomear diferentes classes de aços maraging por um número de três dígitos. Neste caso, faz-se referência ao limite de escoamento em ksi (exemplo: aço maraging 250, etc.). Doravante será usada a nomenclatura de quatro dígitos neste trabalho. Ou seja, em MPa.

⁵ As letras “C” e “T” antes da nomenclatura de quatro dígitos refere-se a ligas com e sem cobalto, respectivamente. Exemplo: C18Ni1700 (material tema desta pesquisa).

Tabela 1 – Composição de aços maraging comerciais ao cobalto (2, 14, 15).

Elementos	C18Ni1400	C18Ni1700	C18Ni2000	C18Ni2400
Níquel	18,5	18,5	18,5	18
Cobalto	8,5	7,5	9	12,5
Molibdênio	3,25	4,8	4,8	4,2
Titânio	0,2	0,4	0,6	1,6
Alumínio	0,1	0,1	0,1	0,1
Silício	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Manganês	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Carbono	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Enxofre	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fósforo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zircônio	0,01	0,01	0,01	0,01
Boro	0,003	0,003	0,003	0,003
Ferro	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

Tabela 2 – Composição de aços maraging comerciais sem cobalto (14, 15).

Elementos	T18Ni1400	T18Ni1700	T18Ni2000
Níquel	18,5	18,5	18,5
Cobalto	-	-	-
Molibdênio	3,0	3,0	3,0
Titânio	0,7	1,4	1,85
Alumínio	0,1	0,1	0,1
Silício	<0,1	<0,1	<0,1
Manganês	<0,1	<0,1	<0,1
Carbono	<0,03	<0,03	<0,03
Enxofre	<0,01	<0,01	<0,01
Fósforo	<0,01	<0,01	<0,01
Zircônio	-	-	-
Boro	-	-	-
Ferro	Bal.	Bal.	Bal.

se citar o 17-4 PH cuja composição é a seguinte⁶: 15-17,5 % Cr; 3-5 % Ni; 3-5 % Cu; 1,0 % Mn (máx.); 1,0 % Si (máx.); 0,15-0,45 % (Nb+Ta); 0,07 % C (máx.); 0,04 % P (máx.) e 0,03 % S (máx.). Este aço é martensítico à temperatura ambiente (20). Como os demais aços inoxidáveis, o cromo confere resistência à corrosão por formação de um filme de óxido protetor aderente à superfície do material. O níquel equivalente varia de 3,9 a 7,0 % o que garante que, na temperatura de solubilização, o aço se encontre no campo austenítico do diagrama Fe-Cr e que ocorra transformação martensítica durante o resfriamento. Nesta condição, o aço está supersaturado de elementos de liga, requisito necessário para a formação de precipitados no envelhecimento.

A título de comparação, o aço 17-4 PH atinge cerca de 1400 MPa de limite de

⁶ A sigla PH significa *precipitation hardening*.

escoamento, após o 1000 horas de envelhecimento a 400°C (20), enquanto que o aço inoxidável martensítico AISI 431, contendo de 15 a 17 % Cr, alcança 930 MPa pós-revenimento (21), no mínimo⁷. Sendo assim, o aço inoxidável 17-4 PH alcança o mesmo limite de escoamento dos aços maraging C18Ni1400 e T18Ni1400 (Tabelas 1 e 2). No entanto, um tempo tão longo de tratamento resulta em fragilização por sensitização⁸. Ou seja, deve ocorrer uma otimização do tratamento térmico tal que não ocorra a fragilização do aço 17-4 PH, resultando em um material com propriedades mecânicas intermediárias entre os aços inoxidáveis convencionais e os aços maraging.

Xiong e co-autores (23) relataram formulações de aços maraging que podem utilizar o manganês como substituto eventual do titânio e do níquel, podendo ser o principal elemento de liga em alguns casos, visando diminuir o custo final. Para citar um exemplo, a liga 8,75Ni-6,26Mn-5,07Mo-1,39Ti-4,51Cr pode alcançar a dureza de 52 HRC e limite de resistência de 1800 MPa mas com decréscimo significativo da ductilidade em relação aos aços maraging comerciais (24).

Mais recentemente, Fonseca e colaboradores (25) fizeram menção ao aço experimental Fe-13Ni-15Co-10Mo-Ti com limite de escoamento acima de 3000 MPa. De forma a permitir uma maior adição de molibdênio em relação aos aços comerciais listados na Tabela 1, o níquel foi reduzido para que a matriz fosse martensítica à temperatura ambiente.

Como visto anteriormente, o **carbono**, o **nitrogênio** e o **enxofre** são considerados **impurezas**, apresentando uma elevada reatividade com o titânio. Em função desta característica, são formadas inclusões de carbeto, nitreto e sulfeto de titânio⁹ nos contornos de grão da austenita, apresentando dimensões micrométricas (28–31). Tal fenômeno ocorre no intervalo de 815 e 980 °C após conformação a quente acima de 1095 °C. Estas inclusões favorecem a fratura intergranular por diminuição da energia interfacial, sendo a presença das impurezas acima associada com o que se convencionou chamar de fragilização térmica (28, 30, 32). O *TiN*, por exemplo, é responsável pela diminuição do número de ciclos até a ruptura por fadiga (33) enquanto que inclusões de *TiC* são sítios para nucleação de trincas no ensaio de tração (30) por quase-clivagem. O Anexo A mostra exemplos de inclusões em aços maraging, por análise de EDS (espectroscopia dispersiva de energia) ou difração de elétrons em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (28, 30, 33).

Técnicas analíticas a nível traço devem ser empregadas para quantificar os elementos

⁷ O tempo e a temperatura de tratamento não são especificados na referência, apenas o fato de ser *hard temper* (revenido para elevada dureza).

⁸ Os autores relatam que, na faixa de 300 a 400 °C, o aço 17-4 PH sofre fragilização para tempos excessivos de envelhecimento, não mencionando a difusão de carbono para os contornos de grão de modo a formar o $Cr_{23}C_6$, como é característico da sensitização de aços inoxidáveis convencionais, responsável pela corrosão intergranular (22).

⁹ Estas inclusões fazem parte da classe dos compostos intersticiais (26, 27), podendo apresentar elevadas temperaturas de fusão. Por exemplo, *TiC* e *TiN* fundem a 3150 e 2940 °C, respectivamente (27).

formadores de inclusões, de modo a determinar se a liga estará susceptível a fragilização térmica, como a espectroscopia de elétrons Auger (32). A utilização de fornos a vácuo - processos VAR e VIM - visa diminuir o nível de impurezas durante a formulação destes aços (31). Valores de concentrações mínimas de carbono e de nitrogênio para que uma liga esteja sujeita a fragilização térmica foram determinados. Por exemplo, Sinha e colaboradores (34) reportaram que o aço C18Ni1700 estaria sujeito a fragilização para 50 e 30 ppm de carbono e nitrogênio, respectivamente, enquanto que para o aço T18Ni1700 as concentrações mínimas foram de 60 e 30 ppm. He e co-autores (35) foram mais rigorosos, chegando a 37 e 16 ppm de carbono e nitrogênio para fragilização térmica do aço T18Ni2000.

Dependendo do tempo de permanência no campo austenítico, a faixa para formação de inclusões entre 815 e 980 °C pode ser alargada, como sugere de forma esquemática o diagrama TTT da Figura 4.

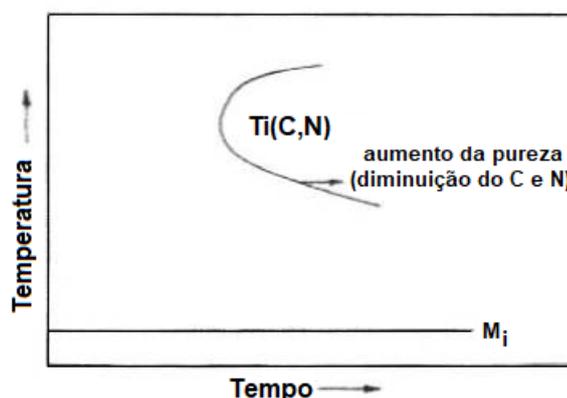


Figura 4 – Diagrama TTT (esquemático) para a precipitação de $Ti(C, N)$ nos contornos de grão da austenita (15).

Do diagrama TTT conclui-se sobre a importância em manter ao mínimo os níveis de carbono e nitrogênio, de forma a deslocar para a direita a “baía” de precipitação das inclusões.

Os aços maraging, além da elevada resistência mecânica, possuem boa usinabilidade no estado não envelhecido e apresentam boa soldabilidade. Outra característica importante é a estabilidade dimensional (36), havendo uma mínima distorção após o envelhecimento, permitindo que peças sejam usinadas já em suas dimensões finais antes do tratamento térmico. Por exemplo, para os aços 18Ni1400, 1700, 2000 e 2400, observa-se uma contração de 0,04, 0,06, 0,08 e 0,08 % devido ao envelhecimento, respectivamente (1).

Os seguintes campos da engenharia utilizam aços maraging (37):

- Produção (ferramentaria);
- Aeroespacial;

- Automobilístico;
- Náutico;
- Nuclear;
- Militar, etc.

Como exemplos específicos de sistemas/itens manufaturados em aços maraging, podemos citar: trens de pouso (38–42), centrífugas para enriquecimento de urânio (25), passadeiras de engenharia de combate, componentes de fuzis e partes estruturais de mísseis e foguetes (3, 42–46), vasos de pressão (47), lanchas rápidas¹⁰ (42) e materiais esportivos (tacos de golfe, sabres para esgrima) (48). As estruturas de mísseis e foguetes consistem em peças tubulares produzidas, no passado, por calandragem seguida de soldagem e que, atualmente, são obtidas pelo processo de conformação *flow forming* (14, 49), resultando em peças sem costura¹¹

A elevada resistência mecânica dos aços maraging tem como consequência um alto valor da relação resistência mecânica/densidade (ou resistência mecânica específica), tendo em vista não ocorrer uma mudança significativa na densidade em relação a outros aços. Esta característica torna estratégicos os aços maraging, como constatamos pelos exemplos de aplicação mostrados.

Para finalizar esta subseção, o mapa de Ashby (63) do Anexo B apresenta uma comparação entre propriedades mecânicas de aços maraging com outros materiais de alto desempenho (59). Observa-se que os aços maraging competem, em termos de tensão de escoamento específico, com outras ligas metálicas, de aplicação aeroespacial (64–74), tais como:

- ligas de titânio - utilizadas, também, como biomateriais (68, 75, 76);
- aços de alta e baixa-liga e
- ligas especiais de alumínio.

No entanto, a tenacidade à fratura do aço 18Ni1700, por exemplo, é superior às apresentadas pelos materiais mencionados.

¹⁰ A exemplo do aerobarco FHE 400, da então Real Marinha do Canadá, em uso na década de 1960 (42).

¹¹ Observa-se um aumento significativo na pesquisa sobre manufatura aditiva de aços maraging (36, 50–60). No entanto, verifica-se uma queda na ductilidade devido à presença de porosidade inerente ao processo (61), assim como no número de ciclos até a fratura por fadiga (62).

2.1.2 Metalurgia física dos aços maraging

Sendo o níquel o elemento de liga principal, o estudo do sistema Fe-Ni serve de ponto de partida para o entendimento da metalurgia física dos aços maraging. Na Figura 5 é mostrado um diagrama de equilíbrio deste sistema (77).

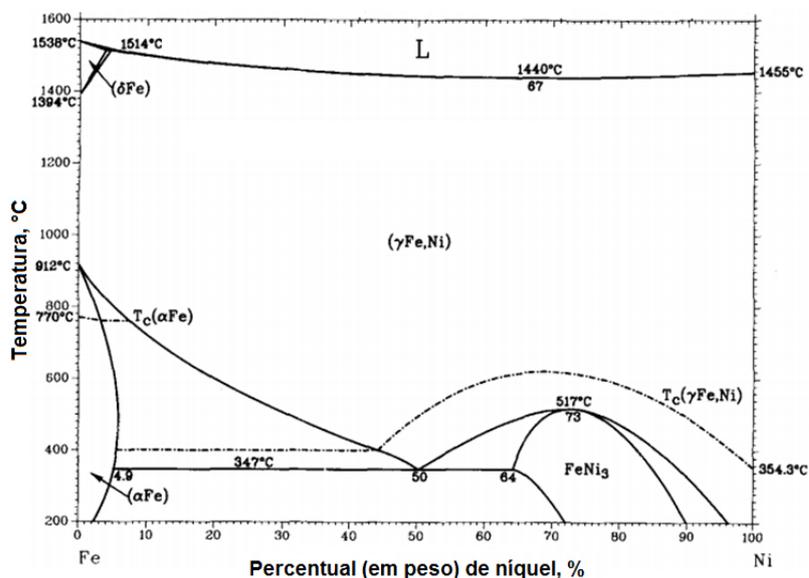


Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ni (77).

Neste diagrama, observa-se a existência de um grande campo austenítico ($\gamma\text{Fe,Ni}$ - CFC) para todos os percentuais de níquel, evidenciando a forte tendência do níquel e do ferro em formarem soluções sólidas substitucionais entre si a elevadas temperaturas (78), sendo o níquel estabilizador da fase austenítica. Outras fases constantes no diagrama são a líquida (acima de 1440 °C), as demais formas alotrópicas do ferro ($Fe-\alpha$ e $Fe-\delta$, ambas CCC) e o composto intermetálico $FeNi_3$, resultante de uma transformação ordem-desordem abaixo de 517 °C (77). Na extremidade rica em ferro, observam-se duas regiões bifásicas: austenita-ferrita (acima de 347 °C) e outra $Fe-\alpha/FeNi_3$, abaixo desta temperatura. No entanto, à medida em que se diminui a temperatura torna-se cada vez mais difícil atingir o equilíbrio termodinâmico pelo fato do níquel possuir um coeficiente de difusão no ferro muitíssimo inferior ao coeficiente de elementos intersticiais, como o carbono: $D_{Ni/Fe}^{900^\circ C} = 7,7 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ e $D_{C/Fe}^{900^\circ C} = 1,8 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ (79). Sendo assim, existe uma grande dispersão dos dados termodinâmicos obtidos, dificultando a determinação da fronteira exata entre as fases para temperaturas abaixo de 800 °C (80). Por esta razão, o diagrama da Figura 5 deve ser usado com limitações. A ausência de difusão caracteriza as transformações de fase militares (ou adifusionais), cuja fase resultante da transformação recebe o nome genérico de martensita, sendo metaestável.

Como em todas ligas que apresentam transformações adifusionais no resfriamento, a martensita do sistema Fe-Ni é formada por movimentos coordenados dos átomos da rede cristalina da austenita. Ao contrário das transformações difusionais (ou civis), previstas no

diagrama de equilíbrio, a transformação martensítica é atérmica. Ou seja, a força motriz para a transformação será a diferença de energia livre de Gibbs ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$) entre as fases austenítica (γ) e martensítica (α'), sendo dada pela equação a seguir (81):

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} = \Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha'} \cdot \frac{(T_0 - M_i)}{T_0} \quad (2.1)$$

em que $\Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ é a entalpia da transformação e T_0 a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as fases. De forma a ilustrar a mudança de energia livre de Gibbs do sistema, seja a Figura 6.

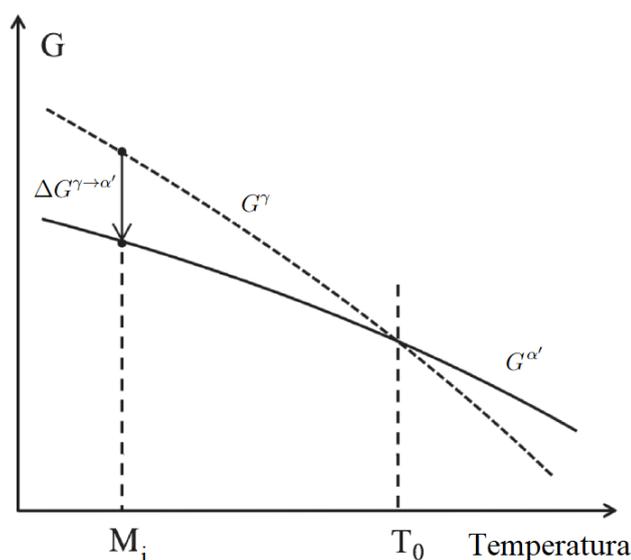


Figura 6 – Evolução da energia livre de Gibbs, com o resfriamento, na transformação martensítica (81).

Acima de T_0 , a austenita é a fase mais estável por ter menor energia livre que a da martensita. O equilíbrio termodinâmico entre as fases é alcançado em T_0 pois as energias livres se igualam. Com o resfriamento abaixo de T_0 , a martensita passa a ser a fase com menor energia. Em dado momento, quando atinge-se a temperatura M_i , ocorre a transformação martensítica, com a interface deslocando-se praticamente à velocidade do som (81).

Em virtude da transformação martensítica ocorrer por cisalhamento da austenita nos aços (82), isto resulta na formação de uma nova fase com estrutura cristalina distinta, possuindo relação de orientação com a austenita. Quando a diferença de volume entre as estruturas das duas fases (austenita e martensita) for significativa, haverá aumento da densidade de discordâncias (83) que se acomodam na interface entre a austenita e a martensita, tornando-a semi-coerente. Estas atuarão como sítios preferenciais para nucleação de precipitados no envelhecimento (2) com a transformação levando a tensões residuais (84).

Um outro ponto a ser destacado é que a composição da martensita é a mesma da austenita de origem pelo fato de não ocorrer difusão. Em função do que foi abordado, o diagrama metaestável da Figura 7 reflete as transformações do sistema Fe-Ni durante o resfriamento ou o aquecimento, tendo mais aplicação prática que o diagrama de equilíbrio da Figura 5. Como pode ser visto, a fração de martensita irá depender da temperatura final no resfriamento, resultando em austenita não transformada ou **retida**.

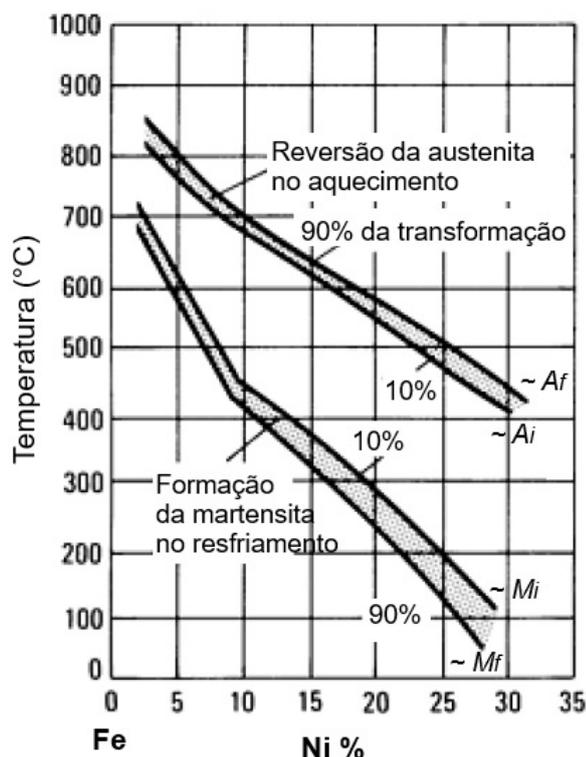


Figura 7 – Diagrama metaestável do sistema Fe-Ni (2).

Ainda na Figura 7, observa-se a transformação da martensita para austenita no aquecimento, sendo definidas as temperaturas de início e fim da transformação (A_i e A_f , respectivamente) de forma análoga às temperaturas M_i e M_f no resfriamento. No caso da formação da austenita, a transformação é difusional. Tal fenômeno de transformação da martensita no aquecimento é denominado reversão.

Como as faixas de temperatura para a transformação martensítica e a reversão da martensita em austenita são distintas, diz-se que ocorre uma histerese no ciclo térmico. Do ponto de vista prático, este comportamento não prejudica as propriedades finais dos aços maraging tratados termicamente, dependendo do tempo e da temperatura de envelhecimento (2,42).

Quanto aos elementos de liga, além do níquel, estes diminuem M_i e M_f , com exceção do cobalto que eleva a temperatura da faixa de transformação (82,85). O aumento da temperatura de transformação martensítica, devido ao cobalto, permite maiores adições

de elemento de liga, evitando que o material seja parcialmente martensítico à temperatura ambiente devido à presença de austenita retida.

Algumas fórmulas empíricas existem na literatura com o objetivo de determinar M_i em função da composição, para aços de alta e baixa liga. Kung e Rayment (86) e Krauss (82) fizeram uma revisão das expressões existentes, sendo três destacadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Fórmulas empíricas para determinação de M_i em aços (percentuais em massa).

Autores	M_i ($^{\circ}\text{C}$) =
Grange e Stewart (87)	$538 - 350C - 37,7Mn - 37,7Cr - 18,9Ni - 27Mo + 10Co$
Steven e Haynes (88)	$561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo + 10Co - 7,5Si$
Andrews (89)	$539 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo + 10Co - 7,5Si$

Kung e Rayment (86) destacam as fórmulas de Andrews e de Steven e Haynes como as que melhor preveem M_i para aços de alta liga. Por outro lado, a fórmula de Grange e Stewart é a que apresenta o maior desvio na determinação de M_i , no caso dos aços de baixa liga (86). Na Tabela 3, o cobalto é o único elemento que contribui para a elevação de M_i , como foi mencionado anteriormente.

O conhecimento de M_i pode dar uma indicação da fração volumétrica de martensita em uma dada temperatura (e também de austenita retida). Tendo este objetivo em mente, Koistinen e Marburger (90) estabeleceram a seguinte relação para aços de baixo e médio carbono, a partir de análises de difração de raios x:

$$V_M = 1 - e^{-\beta(M_i - T)} \quad (2.2)$$

Onde V_M é a fração volumétrica de martensita presente em uma dada temperatura (T) e β , um coeficiente igual a $0,011 K^{-1}$. Com alterações no valor de β para outras composições de aços ou até mesmo alterações na Equação 2.2, levando em consideração o tamanho de grão da austenita, dados termodinâmicos, etc., a equação de Koistinen e Marburger tem sido bastante citada na literatura (91–107). Durante a revisão, não foram encontrados trabalhos sobre a aplicação da Equação 2.2 em aços maraging comerciais. No entanto, para ligas de ferro contendo 15 % de níquel (em massa) o coeficiente β variou de 0,0205 (104) a 0,025 (106), enquanto que para aços TRIP (107) o coeficiente pode ser expresso por (percentuais em massa):

$$\beta(\times 10^{-3} K^{-1}) = 27,2 - 19,8(1 - e^{-1,56 \cdot C}) - 0,14Mn - 0,21Si - 0,11Cr - 0,08Ni - 0,05Mo \quad (2.3)$$

Cabe salientar que a Equação 2.3 é válida para um somatório dos elementos substitucionais menor que 7 % (107).

Com relação à estrutura cristalina da martensita nos aços maraging, esta é cúbica de corpo centrado por conter um baixíssimo teor de carbono, como é indicado na Figura 8. Embora o gráfico indique que os parâmetros se igualem somente na ausência total de carbono, na prática a célula unitária continua CCC dentro do limite de solubilidade do soluto na rede cristalina.

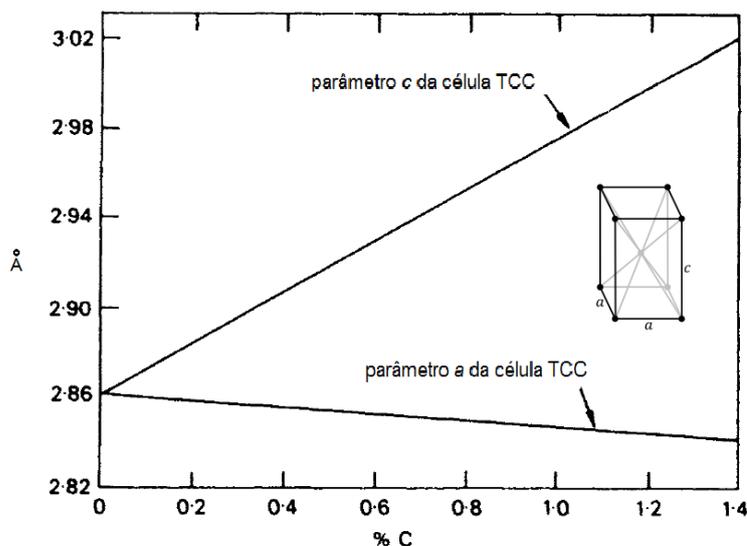


Figura 8 – Parâmetros de rede da martensita versus percentual de carbono (10).

O teor baixo de carbono torna a martensita dos aços maraging dútil, apresentando uma boa usinabilidade por conta da dureza ser menor (cerca de 30 HRC), na condição não envelhecida (2). Devido à pequena distorção pós-envelhecimento, uma peça pode ser usinada nas dimensões finais. Contrastando com os aços maraging, a martensita de aços-carbono contendo 0,8 % C, por exemplo, possui mais que o dobro da dureza, atingindo 69 HRC (108).

2.1.3 Relações cristalográficas entre fases

A natureza não difusional da transformação martensítica implica na existência de movimentos coordenados na rede cristalina da austenita para que a martensita se forme. Como consequência, haverá relações cristalográficas entre as fases.

Em 1924, Bain propôs as seguintes relações entre as direções da austenita (γ) e da martensita (α') (10):

$$[001]_{\gamma} \parallel [001]_{\alpha'} \quad (2.4)$$

$$[1\bar{1}0]_{\gamma} \parallel [100]_{\alpha'} \quad (2.5)$$

$$[110]_{\gamma} \parallel [010]_{\alpha'} \quad (2.6)$$

Isto significa que, para que haja paralelismo entre pares de direções $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ e $\langle 100 \rangle_{\alpha'}$ que satisfazem as relações acima, a transformação deve ocorrer por meio de uma rotação¹² de 45° em torno da direção [001], comum às duas fases (eixo de zona). Existem, deste modo três possibilidades para esta transformação (ou variantes), tendo como eixos de zona as direções [001].

Trabalhando em conjunto, Kurdjumov e Sachs (109) propuseram as seguintes relações de orientação entre a martensita e a austenita retida em um aço contendo 1,4 % C, observada também em aços de baixo carbono (10, 110):

$$\{111\}_{\gamma} \parallel \{011\}_{\alpha'} \quad (2.7)$$

$$\langle 110 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'} \quad (2.8)$$

As relações K-S (de Kurdjumov e Sachs) significam que os planos compactos das células CFC e TCC (ou CCC, em função do percentual de carbono) da austenita e da martensita, respectivamente, são paralelos entre si assim como as respectivas direções compactas. Da mesma forma que as relações de Bain, as relações K-S podem ser descritas como uma rotação de 90° em torno de um eixo comum, neste caso (111) pertencendo à família $\langle 112 \rangle$.

Para ligas Fe-Ni contendo acima de 28 % Ni, Nishiyama e Wassermann, de forma independente, propuseram novas relações de orientação, mantendo o paralelismo entre planos compactos (110):

$$\{111\}_{\gamma} \parallel \{011\}_{\alpha'} \quad (2.9)$$

$$\langle 112 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 011 \rangle_{\alpha'} \quad (2.10)$$

Badeshia (10) menciona que a relação 2.10 é apresentada de forma aproximada, não sendo possível usar índices de Miller racionais, propondo um ângulo de 5,3° entre $\langle 101 \rangle_{\gamma}$ e $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$. Quanto ao eixo de zona, este corresponde aproximadamente à direção $\langle 483 \rangle$ e a transformação ocorre por rotação de cerca de 95,3° (111).

Como pôde ser constatado das relações K-S e N-W (de Nishiyama e Wassermann), existe influência da composição. Em vista disto, Greninger e Troiano propuseram um quarto par de relações (110) para o aço 22 % Ni - 0,8 % C, sendo um meio termo entre K-S e N-W:

$$\{111\}_{\gamma} \text{ a } 0,2^{\circ} \text{ de } \{011\}_{\alpha'}$$

$$\langle 101 \rangle_{\gamma} \text{ a } 2,7^{\circ} \text{ de } \langle 111 \rangle_{\alpha'}$$

¹² Não há rotação física na transformação. A operação de rotação é apenas matemática.

Sha e Guo (3) relatam que ambas as relações (K-S e N-W) são citadas na literatura para os aços maraging. No entanto, é razoável supor que a relação G-T (de Greninger e Troiano) esteja mais de acordo com a transformação martensítica dos aços maraging, contendo 18 % Ni, em função da proximidade do teor de níquel destes aços com o da liga estudada por Greninger e Troiano.

A necessidade de minimização da energia interfacial durante a nucleação da martensita, segundo Strangwood (112), seria o fator que explicaria a adoção de alguma das relações de orientação mencionadas acima.

A transformação da austenita em ferrita, para aços baixo-carbono, segue parcialmente as relações de orientação listadas anteriormente. King e Bell (113) relataram a nucleação e o crescimento de ferrita pro-eutetóide, em um aço com 0,47 % de carbono, e que guardava as relações K-S e N-W com pelo menos um grão de austenita adjacente. Aproximadamente metade dos grãos seguia uma das relações.

2.1.4 Morfologia e microestrutura da martensita

A austenita (γ) em materiais ferrosos pode se transformar nos seguintes tipos de martensita (114), dependendo dos elementos de liga e da composição:

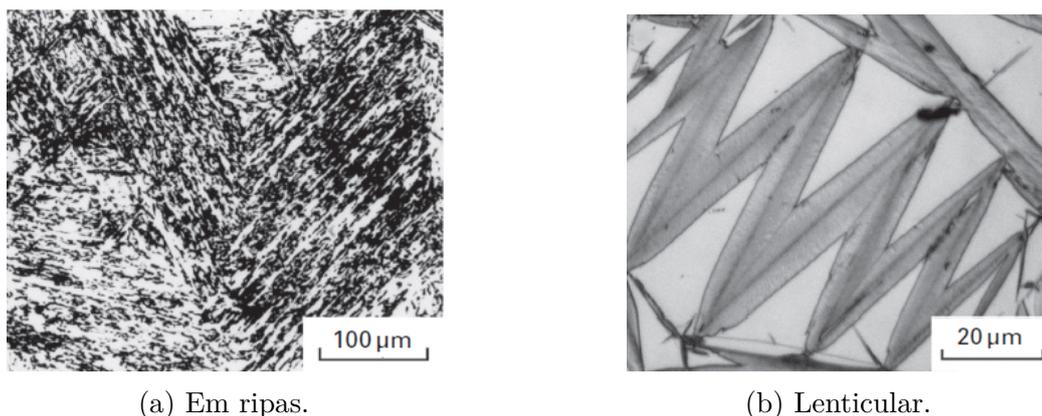
1. $\gamma \rightarrow \alpha'$ - Martensita de estrutura CCC ou TCC, como mencionado anteriormente, dependendo do teor de carbono. A mais comum entre as martensitas ferrosas, encontrada em ligas Fe-Ni e Fe-C.
2. $\gamma \rightarrow \epsilon$ - Martensita hexagonal compacta. Associada à austenita com baixa energia de falha de empilhamento. Identificada em ligas Fe-Cr-Ni e Fe-alto Mn (115), a exemplo do aço ao manganês X120Mn12, com cerca de 12 % Mn (116).
3. $\gamma \rightarrow$ martensita TFC - encontrada nas ligas Fe-30Pd e Fe-25Pt.

No caso da martensita α' , 5 morfologias podem ser identificadas (114, 117): ripa (*lath*), borboleta, tipo placa $\{225\}_{\gamma}$, lenticular¹³ e placa fina. Dentre estas morfologias, as mais comumente identificadas são a martensita em ripas e a lenticular (Figura 9).

A martensita em ripas é verificada nas ligas Fe-C ($C < 0,6$ %), Fe-Ni ($Ni < 28$ %) e Fe-Mn ($Mn < 10$ %) (10, 114, 118, 119), ocorrendo também em aços baixa-liga e aços livres de elementos intersticiais (120).

Quanto à martensita lenticular, sua ocorrência é verificada em ligas de ferro com alto carbono (0,8 a 1,8 % C) e alto níquel (29 a 33 % Ni) (114, 118). Como pode ser

¹³ Do latim *lēns*, *lentis*, formas no nominativo e no genitivo, respectivamente, significando “lentilha”. A introdução do sufixo de diminutivo *-cola/-cula* deu origem ao neologismo *lenticulāris* (“em forma de pequena lentilha”, graças ao sufixo *-āris/-ālis* adicionado ao substantivo para adjetivá-lo). O termo “lente” também tem origem em *lēns*, *lentis*.



(a) Em ripas.

(b) Lenticular.

Figura 9 – Micrografias ópticas das principais morfologias da martensita α' de ligas ferrosas, em função da composição (114). (a) Fe-7Ni-0,22C e (b) Fe-29Ni-0,26C.

inferido, em uma faixa de composição intermediária entre as ligas que contêm martensita em ripas e lenticular¹⁴, as duas morfologias podem ocorrer (121).

Além da morfologia, a temperatura de início da transformação martensítica é uma propriedade que diferencia as martensitas em ripa e lenticular. Por exemplo, para ligas de Fe-Ni-C, M_s pode variar de 40 a 300 °C (ripas) e de -170 °C a T_{amb} (lenticular) (114).

Em função do níquel ser o elemento de liga principal ($\approx 18\%$) e do carbono ser mantido o mais baixo possível, por ser uma impureza, a matriz dos aços maraging será martensítica em ripas. A Figura 10a apresenta uma micrografia óptica do aço C18Ni2000, após transformação a partir de austenita não-deformada.

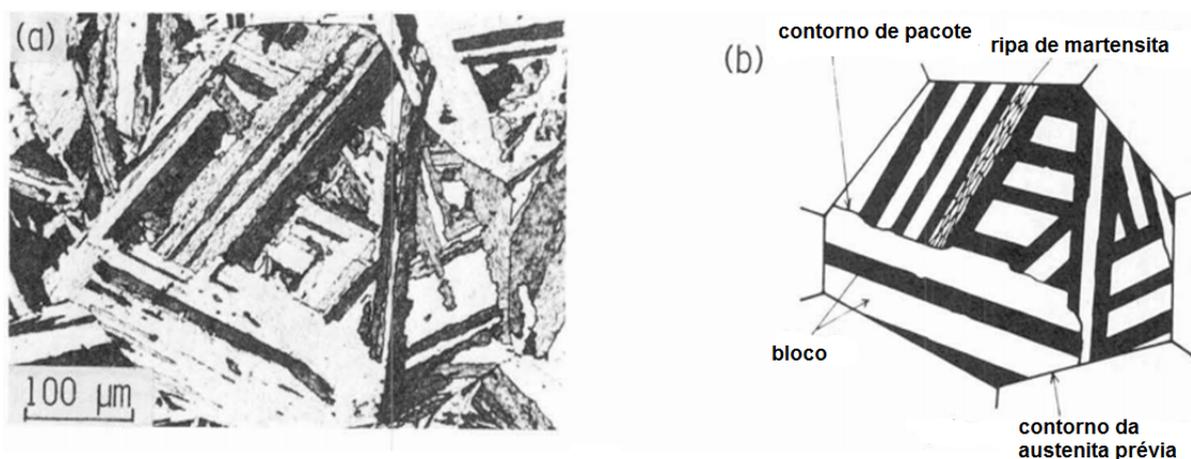
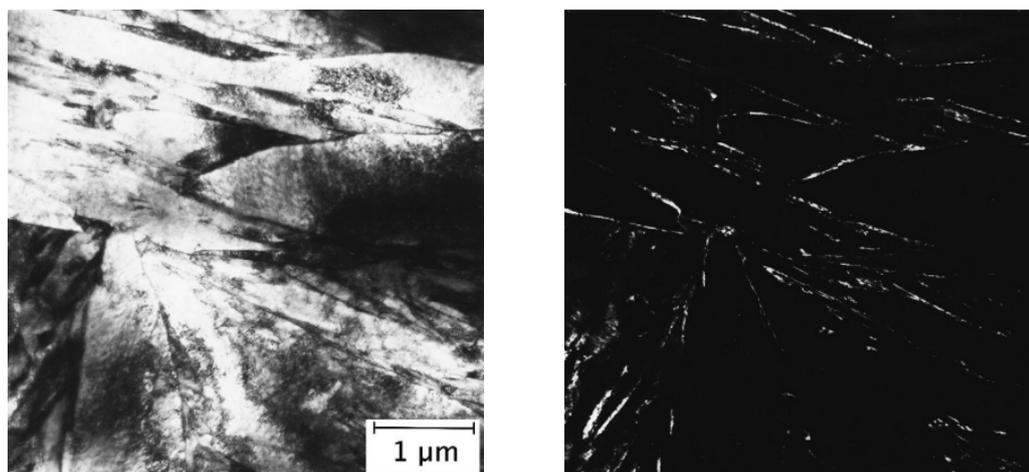


Figura 10 – Aço C18Ni2000. (a) Microestrutura; (b) Visão esquemática (122).

Três estruturas de sub-grão estão presentes, além dos contornos de grão da austenita prévia. Duas são facilmente observáveis por microscopia óptica: blocos (*blocks*) e

¹⁴ Cabe ressaltar que, no passado, houve uma grande variação na terminologia das morfologias da martensita (118). Por exemplo, para a martensita em ripas, observou-se a ocorrência dos termos *massive martensite*, *untwinned martensite*, *packet martensite*, etc. ao passo que a martensita lenticular apresentou como termos alternativos *acicular martensite*, *twinned martensite*, *twinned plate martensite*, etc.

pacotes (*packets*), cada pacote constituído por blocos paralelos. Por sua vez, os blocos são constituídos por ripas (*laths*), observáveis apenas por microscopia eletrônica de transmissão (1,10,123–126) e apresentadas esquematicamente na Figura 10b. As regiões claras e escuras observadas na Figura 10a resultam de diferenças de orientação cristalográfica entre os blocos (82). Quanto às ripas, a Figura 11 mostra esta estrutura no aço Fe-4Mo-0,2C, assim como a presença de austenita retida entre ripas (126).



(a) Ripas de martensita (campo claro). (b) Austenita entre ripas (campo escuro).

Figura 11 – Estrutura martensítica em ripas do aço Fe-4Mo-0,2C, analisada por MET. As imagens (a) e (b) são de uma mesma amostra.

Matsuda, Inoue e colaboradores (127,128), ao analisarem os modos de fratura ao longo dos blocos, em aços ARBL (aço de alta resistência e baixa liga), constataram que a resistência e a tenacidade estão correlacionadas com o tamanho destas sub-estruturas (ou “tamanho de grão efetivo”, conforme expressão utilizada pelos pesquisadores). Morito e co-autores (119), por sua vez, concluíram que tanto o tamanho dos pacotes quanto o dos blocos impactaram na tensão de escoamento de aços baixo-carbono (Fe-0,2C e Fe-0,2C-2Mn), obedecendo a relação de Hall-Petch (129). A mesma dependência foi observada entre tamanho de bloco e tensão crítica de cisalhamento em amostras mono e multi-blocos, no aço Fe-0,092C–1,68Mn–0,24Si–0,57Cr, por meio do ensaio de microtração acoplado a EBSD (*electron backscatter diffraction*) (130).

2.1.5 Influência da austenita nas propriedades mecânicas

A austenita pode ser benéfica ou deletéria ao desempenho do material em serviço, dependendo de sua fração e das condições de solitação mecânica, como será exemplificado a seguir. De acordo com a Equação 2.2, não há uma temperatura M_f para a transformação da austenita em 100 % de martensita, estando sempre presente uma fração não transformada do material. Tal austenita é denominada **retida**. Esta pode ser detectada em regiões com segregação de elementos que diminuem M_i (1), alertando-nos da importância da homogeneização destes aços durante o processo de fabricação.

Adicionalmente à presença de austenita retida, esta também pode ser formada durante o envelhecimento, para um tempo ou temperatura excessivos de tratamento térmico, levando ao super-envelhecimento destas ligas. A austenita formada no super-envelhecimento é chamada de **revertida**¹⁵, sendo livre de precipitados (131). Por exemplo, para o aço 15Ni2400 um tempo de permanência de 24 horas a 595 °C é capaz de gerar uma fração volumétrica de austenita revertida superior a 30 %, enquanto que o mesmo tempo de permanência a 480 °C praticamente não forma esta fase (132). Deste modo, flutuações de temperatura de tratamento podem levar a uma grande diferença nas propriedades mecânicas (133).

A influência do tempo e da temperatura na reversão da austenita em aço C18Ni1700 foi estudada por Naim e Bahadur (134), sendo mencionados por Rohit e Rao (135) em artigo sobre soldagem de aços maraging com e sem cobalto. Naim e Bahadur (134) identificaram três zonas na curva de evolução da fração de austenita com o tempo, conforme apresentado de maneira esquemática na Figura 12.

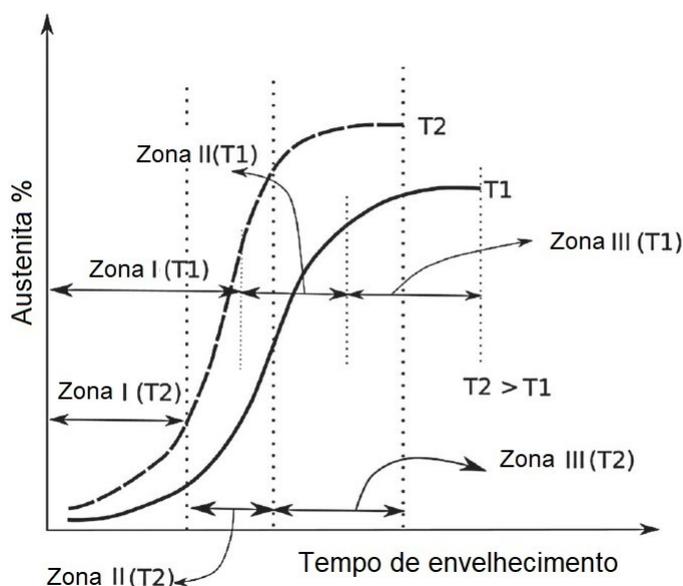


Figura 12 – Cinética de reversão da austenita (135).

A quantidade de austenita aumenta monotonicamente com o tempo e a temperatura, como pode ser concluído comparando-se as curvas da Figura 12. Na zona I, tem início a reversão, havendo um aumento drástico na velocidade de formação da austenita na zona II. Finalmente, na zona III atingi-se o equilíbrio. De fato, todo o processo é característico de transformações difusionais (136).

A ocorrência de austenita revertida em pequena fração pode facilitar a usinagem (1, 137), aumentar a tenacidade à fratura (138) ou mesmo melhorar a ductilidade e a resistência ao impacto (139, 140) às custas da diminuição do limite de resistência (55).

¹⁵ Quando não especificado o tipo, entende-se por “austenita revertida” neste trabalho.

Mesmo assim, não se descarta a severa fragilização que a austenita revertida provoca (139). De forma simultânea à formação de austenita, ocorre o coalescimento dos precipitados, impactando negativamente nas propriedades mecânicas. Em aplicações criogênicas (18,141), a reversão da austenita oferece uma boa tenacidade mantendo um alto nível de resistência mecânica. Nos aços 18Ni1700, 2000 e 2400, em uma fração volumétrica inferior a 5 %, a austenita revertida pode até aumentar o limite de resistência à fadiga (142).

Os contornos de grão da austenita prévia e o limite entre as ripas de martensita são locais preferenciais para nucleação e crescimento da austenita revertida (2,123–125). A análise da superfície de fratura de corpos de prova de impacto de aços maraging C18Ni2400, realizada por microscopia eletrônica de varredura, indica fratura com características de clivagem ou mesmo por separação dos contornos de grão da austenita prévia, em condições de super-envelhecimento (640 °C por 8 horas, por exemplo), destacando o efeito fragilizador da austenita (139).

Em geral, a temperatura de serviço dos aços maraging pode ser estendida até cerca de 400 °C. Nesta temperatura, os limites de escoamento e de resistência correspondem a 80 % dos valores destas propriedades à temperatura ambiente. Acima de 400 °C, a reversão da martensita para austenita passa a ser um fator que deve ser levado em consideração, dependendo do tempo em serviço (2). Sun e colaboradores (143) relatam o desenvolvimento de um aço maraging (9,9Cr-8,02Co-6,99Ni-1,8Al-2,75Mo-2,43W) que apresentou 2000 horas de tempo de vida em serviço sob uma tensão de 700 MPa, a 500 °C.

2.1.6 Endurecimento por precipitação (ou envelhecimento)

O endurecimento por precipitação¹⁶ é um dos métodos utilizados para aumentar a resistência mecânica dos materiais metálicos, além da adição de elementos de liga (10,149,150), do refino do tamanho de grão (10,141,151–154), do encruamento causado por conformação (154,155) e do resultante de transformações martensítica e bainítica em aços (116,156)¹⁷.

A descoberta do endurecimento por precipitação ocorreu no início do século XX, quando o engenheiro alemão Alfred Vilm buscou endurecer ligas de alumínio por resfriamento rápido, tal como é feito em aços-carbono (160). Uma das ligas testadas - 4 % de cobre, 0,5 % de magnésio e pequenas quantidades de manganês - ao ser conformada a quente e sofrer resfriamento, foi capaz de endurecer por meio de tratamento térmico (161). Mais tarde, esta liga foi batizada de duralumínio (161,162), estando o magnésio

¹⁶ Existe um processo análogo ao envelhecimento denominado *endurecimento por dispersão* que consiste na adição de partículas à matriz fundida ou incorporadas ao material por meio de técnicas de metalurgia do pó (144–146) e manufatura aditiva (147,148).

¹⁷ A grosso modo, o endurecimento superficial também pode ser incluído como processo para melhoria das propriedades, como a resistência à abrasão (157–159), ocorrendo por difusão de elementos intersticiais (158) ou por transformação martensítica (157,159).

presente em outras ligas de alumínio (163, 164) endurecíveis por precipitação (Al-Mg-Zn e Al-Mg-Si, por exemplo), assim como o lítio (165). Desde então, este novo processo tem sido intensivamente estudado com vistas a aplicações tecnológicas (166, 167). Além do alumínio e dos aços maraging, outras ligas são endurecíveis por precipitação, tais como: superligas de níquel (164, 167), ligas de magnésio (164, 168, 169) e de cobre (164, 170), ligas de alta entropia (164, 171, 172), aços micro-ligados (173–177), inoxidáveis (16–19, 164, 178, 179) e de alta liga (180). Destes últimos exemplos de ligas endurecíveis por precipitação, convém destacar os aços Ferrium®S53 (179) e Aermet 100 (180), endurecíveis por carbeto, com propriedades próximas das apresentadas pelos aços maraging, sendo mostrados no gráfico da Figura 1.

Três requisitos devem ser satisfeitos para que uma liga seja susceptível ao endurecimento por precipitação: a) dissolução dos elementos formadores de precipitados no campo monofásico do diagrama de equilíbrio; b) resfriamento rápido numa taxa que garanta que o material seja monofásico e metaestável à temperatura ambiente, dando origem a uma solução super-saturada em elementos de liga e c) formação de precipitados finamente dispersos na matriz, por aquecimento, havendo uma evolução que começa com estruturas de transição e continuando com o crescimento dos precipitados (181).

Os momentos iniciais do envelhecimento correspondem à formação de agregados de átomos solutos em planos cristalinos e direções específicas da matriz. Tais agregados foram batizados de zonas de Guinier-Preston - ou zonas GP - em homenagem aos pesquisadores que descobriram, de forma independente, tais estruturas por difração de raios x de ligas de alumínio-cobre. Estas zonas possuem extensão de poucos átomos, não apresentando ainda a morfologia de precipitados (182), sendo coerentes com a matriz (181). Com a evolução das zonas GP para precipitados¹⁸, começa a ocorrer deformação na interface entre os precipitados e a matriz por diferenças nos parâmetros de rede de cada fase, associado ao crescimento dos precipitados. Com isto surge um campo de tensões ao passo que a interface perde gradativamente a coerência com a matriz. Por outro lado, observa-se um incremento de dureza do material com a natureza semi-coerente da interface. O estágio final é a perda total de coerência na interface precipitado-matriz, associada ao super-envelhecimento.

No envelhecimento ocorre a formação de precipitados metaestáveis e estáveis (163) a partir de uma matriz supersaturada em elementos de liga, sendo responsáveis pelo ganho de resistência mecânica do material. Tais precipitados apresentam dimensões que vão da escala nanométrica - sendo visíveis somente por MET - até a micrométrica, em alguns casos.

Além do aumento na resistência mecânica, a precipitação tem o importante papel

¹⁸ A formação de precipitados ocorre em etapas. Ou seja, a partir das zonas GP tem-se a ocorrência de fases de transição em que a energia de ativação é substancialmente menor que a barreira energética para formação de precipitados diretamente a partir das zonas GP (136).

de estabilizar a microestrutura, evitando o crescimento do tamanho de grão, dependendo da temperatura de serviço (151), devido aos mecanismos de *pinning* e *dragging* (10).

2.1.6.1 Mecanismos para o endurecimento por precipitação

Como acaba de ser abordado, a formação de precipitados (intermetálicos e carbetos, por exemplo) gera um campo de tensões na interface partícula-matriz, causado por diferenças na estrutura cristalina de ambas as fases. Como consequência, a movimentação de discordâncias, que caracteriza o regime plástico, é dificultada. Tal distorção na rede cristalina é semelhante à ocasionada por átomos solutos incorporados à matriz - provocada pela diferença de raio atômico - ou por emaranhados de discordâncias em um material que sofreu conformação (183).

O endurecimento por precipitação é um processo complexo, sendo modelado por diversos autores ao longo dos últimos anos (182, 184–187).

Uma primeira abordagem ao endurecimento por precipitação é considerar o esquema mostrado na Figura 13.

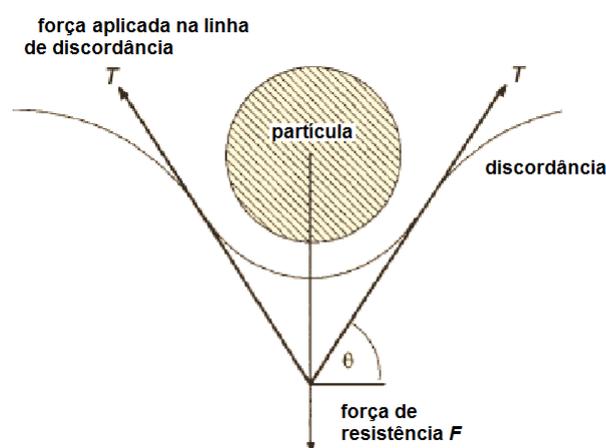


Figura 13 – Balanço de forças na interação discordância-partícula (185).

Uma discordância em movimento, ao interagir com o campo de tensões em volta de um precipitado (ou partícula), irá se curvar de modo que surja um ângulo θ entre o eixo de aplicação da força T e a direção da linha de discordância, antes da interação. Uma força F de reação será resultante desta interação precipitado-discordância. Com o aumento do grau de encurvamento, o ângulo θ atingirá o limite de 90° .

Sendo assim, existem dois mecanismos que explicam o endurecimento devido à formação de precipitados de segunda fase, sendo os efeitos na microestrutura visualizados por MET (188, 189):

1. **formação de arcos e anéis de discordâncias** em torno dos precipitados; e

2. **corte dos precipitados**, por cisalhamento, provocado pela movimentação de discordâncias.

O primeiro dos mecanismos foi idealizado por Orowan (190) e acontece quando os precipitados são “rígidos”¹⁹. Ou seja, o ângulo θ atinge 90° (Figura 13) sem que o precipitado seja seccionado. No caso do corte do precipitado, a força de reação F atinge um máximo para $\theta < 90^\circ$.

Para a formação de arcos e anéis de discordâncias, a seguinte equação para o incremento de tensão cisalhante de escoamento foi proposta por Orowan (185):

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{L} \quad (2.11)$$

onde G é o módulo de cisalhamento da matriz, b o módulo do vetor de Burgers e L a distância entre dois precipitados. Mais tarde, Ashby (185) modificou a Equação 2.11, levando em consideração a fração volumétrica e o diâmetro dos precipitados, sendo o incremento de tensão normal de escoamento expresso por:

$$\Delta\sigma = \frac{0,538 \cdot Gbf^{1/2}}{d} \ln\left(\frac{d}{2b}\right) \quad (2.12)$$

onde f é a fração volumétrica dos precipitados e d o diâmetro dos mesmos. A Figura 14 faz uma comparação entre os modelos propostos pelas equações 2.11 e 2.12.

Como pode ser concluído da Figura 14, o incremento de tensão de escoamento **diminui** com o crescimento das partículas²⁰ tendo em vista o recíproco do diâmetro dominar o termo logarítmico na Equação 2.12. Resultados experimentais e teóricos, calculados a partir do modelo de Ashby-Orowan, convergiram no caso de aços micro-ligados (176,177,191), maraging (192) e inoxidáveis duplex (178), por exemplo.

Deve ser comentado que a Equação de Orowan-Ashby (2.12) não leva em conta as características físico-químicas dos precipitados.

Com relação ao corte dos precipitados, para f em equilíbrio, alguns mecanismos foram propostos para explicar o incremento na tensão de escoamento, sendo listados a seguir (182,186):

2.a Endurecimento químico - o corte do precipitado por uma discordância tem, como consequência, o aumento da superfície específica da interface precipitado-matriz,

¹⁹ Embora facilite o entendimento, o conceito de rigidez aqui é um tanto teórico tendo em vista a dificuldade experimental em determinar a dureza de um precipitado com alguns nanômetros de diâmetro, por exemplo. Na realidade, a dimensão do precipitado é que irá determinar se ocorrerá o corte (186).

²⁰ Considerando que a fração volumétrica dos precipitados atingiu o valor de equilíbrio, para facilitar a discussão.

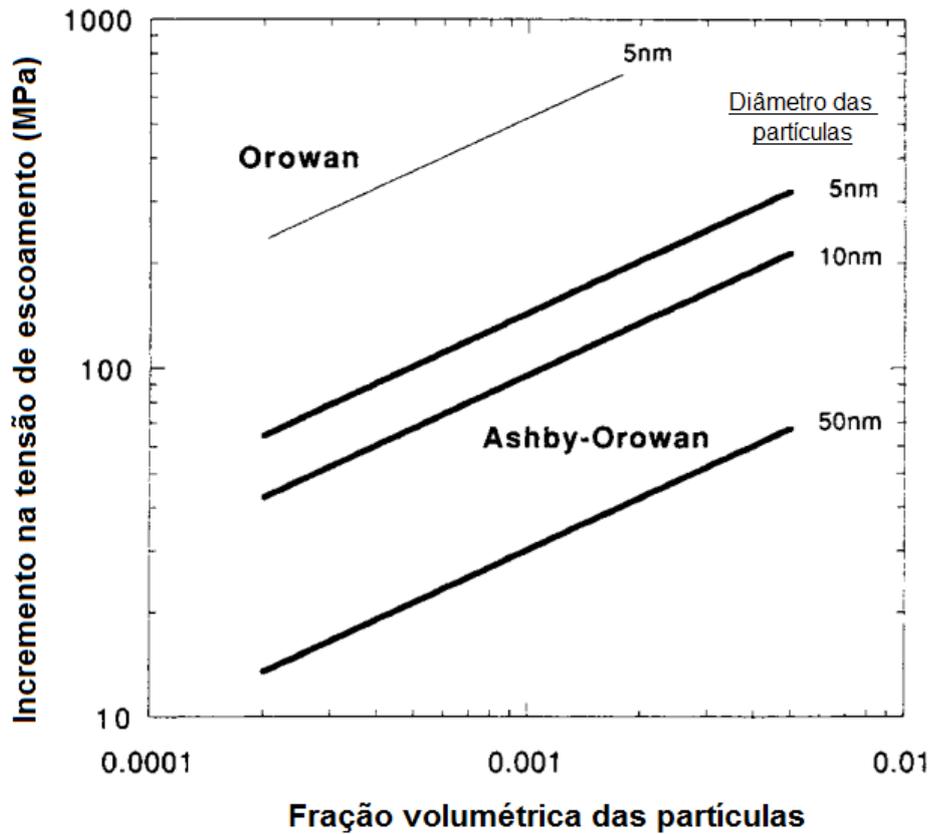


Figura 14 – Comparação entre os modelos de Orowan e Ashby-Orowan (185).

havendo a formação de um degrau. Como há energia superficial associada a tal fenômeno, trabalho é efetuado, resultando no incremento da tensão de escoamento. O incremento na tensão de escoamento é dado pela Equação 2.13:

$$\Delta\tau_{qui} = 2G \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_s}{Gb}\right)^{3/2} \left(\frac{b}{r}\right) f^{1/2} \quad (2.13)$$

Em que γ_s é a energia superficial na interface, onde $\Delta\tau_{qui}$ diminui com o raio do precipitado. Se o número de precipitados não sofrer alteração nos estágios iniciais do envelhecimento, temos (186) $\Delta\tau_{qui} \propto r^{1/2}$. Ou seja, o incremento de tensão aumenta com o raio;

2.b Endurecimento por falha de empilhamento - discordâncias em materiais com estrutura compacta (cúbica ou hexagonal) estão sujeitas a serem decompostas em discordâncias parciais, por falha de empilhamento entre os planos cristalinos. A separação entre as discordâncias parciais então relacionadas com a energia de falha de empilhamento do material, sendo menor quanto maior for a separação entre as discordâncias parciais. Supondo as estruturas da matriz e do precipitados serem compactas, o incremento de tensão de escoamento é dado por (186):

$$\Delta\tau_{FE} \propto (\Delta\gamma)^{3/2} b^{-1/2} (r \cdot f)^{1/2} \quad (2.14)$$

onde $\Delta\gamma$ é a diferença entre as energias de falha de empilhamento entre a matriz e o precipitado;

- 2.c Endurecimento por diferença no módulo de cisalhamento - proposto por Melander e Persson (193) e verificado experimentalmente na liga de Al-2Zn-1,4Mg e em (194), sendo o incremento de tensão dado por (186):

$$\Delta\tau_G = \frac{0,9T}{b} \left(\frac{\Delta G}{G} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2b \cdot \ln \left(\frac{2r}{f^{1/2}b} \right) \right)^{-\frac{3}{2}} (r \cdot f)^{1/2} \quad (2.15)$$

em que T é a tensão na linha de discordância e ΔG a diferença entre os módulos de cisalhamento matriz-precipitado.

- 2.d Endurecimento devido à coerência na interface - quando há coerência na interface precipitado-matriz, Gladman (185) propôs as seguintes equações para o incremento de tensão de escoamento, para os casos de precipitados relativamente pequenos e grandes, respectivamente:

$$\Delta\tau_{co} = 4,1G\varepsilon^{3/2} \left(\frac{rf}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

$$\Delta\tau_{inco} = 0,7Gf^{1/2}\varepsilon^{1/4} \left(\frac{b}{r} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (2.17)$$

onde ε está relacionado aos módulos elásticos do precipitado e da matriz e à razão de Poisson da matriz. Ou seja, para precipitados pequenos há aumento no incremento de tensão de escoamento, conforme a Equação 2.16. À medida que o precipitado aumenta de tamanho, há perda de coerência com a matriz e a diminuição do incremento de tensão, conforme conclui-se da Equação 2.17. Este mecanismo é operativo em aço inoxidável citado em (194);

- 2.e Endurecimento por antifase (*order strengthening*) - resultante da criação de contornos de antifase com o corte do precipitado pela discordância. Martin (182) propôs a seguinte equação para o incremento da tensão de escoamento:

$$\Delta\tau_{antifase} = \frac{\gamma_{antifase}}{2b} \left(\left(\frac{3\pi^2\gamma_{antifase}fr}{32T} \right)^{1/2} - f \right) \quad (2.18)$$

em que $\gamma_{antifase}$ é a energia associada ao contorno de antifase. Em ligas de níquel este mecanismo desempenha um papel importante no endurecimento, estando associado a uma elevada fração volumétrica de fase γ' ordenada (Ni_3Al , Ni_3Ti e $Ni_3(Al, Ti)$).

Um ou mais dos mecanismos de corte listados acima podem operar simultaneamente (182), em geral ocorrendo aumento do incremento de tensão com o crescimento dos

precipitados. No entanto, há controvérsias na literatura se o incremento de tensão aumenta ou diminui com o crescimento das partículas (186,195).

O corte é verificado para precipitados pequenos e interface coerente. Por outro lado, o mecanismo de Orowan passa a ser predominante quando há perda de coerência e o tamanho do precipitado excede um raio r_0 crítico (164). A Figura 15 mostra esquematicamente como cada grande mecanismo (Orowan e corte) opera, considerando, mais uma vez, que a fração volumétrica de equilíbrio tenha sido atingida.

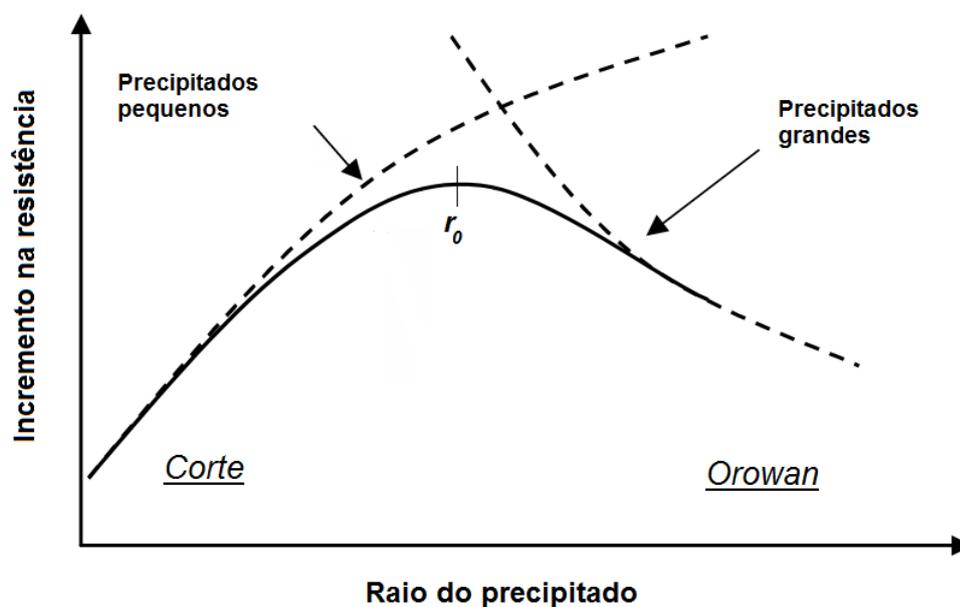


Figura 15 – Curva esquemática de envelhecimento (186).

Quanto à relação entre o raio r do precipitado e tempo t de envelhecimento, Guo e Sha (186) citam a equação de Zener, assumindo a esfericidade total da partícula:

$$r = \alpha(Dt)^{1/2} \quad (2.19)$$

Onde α é uma constante relacionada à solubilidade do elemento na matriz e D o coeficiente de difusão. Uma relação análoga é proposta por Zener (196) para o crescimento de um precipitado em forma de placa.

Ao contrário do que a Figura 15 sugere, há ligas que apresentam mais de um pico na curva de envelhecimento, podendo este fato estar associado a co-precipitações (174,177,195,197–199). Fan e colaboradores (195) fizeram uma revisão dos sistemas que apresentam precipitação dual. Phaniraj e colaboradores (177) mencionam a ocorrência de $(Ti, Mo)C$ e de partículas de cobre como fases endurecedoras em um aço de alta resistência e baixa liga (ARBL). Murakami e outros (198), por sua vez, relatam a precipitação de NbC

e cobre em um outro tipo de aço de baixa liga em que verifica-se um discreto efeito sinérgico entre as duas populações de precipitados, em relação a aços de composição semelhante e que contenham apenas um tipo de cada precipitado. Por último, em um artigo de revisão (174) é mencionado o fato de aços que apresentam co-precipitações possam apresentar desempenho superior os de aços comerciais comuns, a exemplo dos aços ARBL.

Martin (182), além de diferenças na composição química, cita a ocorrência de populações de mesma composição mas com tamanhos médios distintos como exemplo de co-precipitação. Em todo o caso, o incremento total na tensão de escoamento causado por cada população pode ser determinado das seguintes formas (182):

1. Superposição linear - o incremento total é dado pela soma das contribuições individuais de cada população de precipitados:

$$\Delta\tau = \Delta\tau_1 + \Delta\tau_1 \quad (2.20)$$

2. Adição pitagórica - considera o incremento na tensão inversamente proporcional à distância média entre os precipitados:

$$\Delta\tau^2 = \Delta\tau_1^2 + \Delta\tau_1^2 \quad (2.21)$$

Ardell (184), além dos métodos acima, relatou o uso da lei das misturas no cálculo do incremento na tensão de escoamento, como a seguir:

$$\Delta\tau = \Delta\tau_1 X_1 + \Delta\tau_1 X_2 \quad (2.22)$$

Onde X_1 e X_2 são as frações do número de obstáculos do tipo 1 e 2, respectivamente, por unidade de área.

Outras regras de adição foram propostas, como a que se segue (184):

$$\Delta\tau^{3/2} = \Delta\tau_1^{3/2} + \Delta\tau_1^{3/2} \quad (2.23)$$

A adição pitagórica é obedecida para aços baixa-liga (177, 200) sendo que a contribuição do encruamento também pode constar como termo na Equação 2.21 (151, 200).

Embora as equações 2.20, 2.21, 2.22 e 2.23 sejam expressões para o cálculo do incremento de tensão de escoamento para sistemas com duas populações de precipitados, estas também podem ser aplicadas para o caso de multi-populações, a exemplo da expressão geral a seguir (201):

$$\Delta\tau^q = \sum_{i=1}^n \Delta\tau_i^q \quad (2.24)$$

Onde $1 \leq q \leq 2$ e $n \geq 2$.

Niu e colaboradores (194) mencionaram um aço inoxidável que continha três populações de precipitados em que o resultado de uma tripla adição pitagórica foi próximo ao valor do incremento determinado experimentalmente.

2.1.6.2 Envelhecimento dos aços maraging

Os estágios iniciais de formação dos precipitados, nos aços maraging, têm sido pouco investigados.

Servant, Maeder e Cizeron (202) observaram a ocorrência de agregados ricos em molibdênio com 5 a 6 Å de raio, por difração de raios x de baixo ângulo, na martensita não envelhecida da liga quaternária Fe-Ni-Co-Mo. Durante o envelhecimento, estes pesquisadores observaram o crescimento destes agregados, alcançando 20 Å de raio e ocorrendo, de forma simultânea, o coalescimento. No entanto, apontaram dificuldades em caracterizar estas zonas em uma liga comercial.

Li e colaboradores (203) registraram o surgimento de dois tipos de zonas: uma rica em cobalto e outra em níquel, molibdênio e titânio. A técnica utilizada para identificá-las foi a espectroscopia Mössbauer, em um aço comercial maraging de grau 2400 MPa, envelhecido a 500 °C. Nos estágios iniciais do envelhecimento, a redistribuição de elementos de liga foi rápida passando a ser mais lenta com o tempo, havendo a precipitação de compostos intermetálicos nas zonas ricas em níquel, molibdênio e titânio.

A mesma técnica foi utilizada por Marcus, Fine e Schwartz (204) na identificação de zonas e precipitados em ligas binárias Fe-Mo, com 2,5 a 40 % de molibdênio.

Garabagh e Nedjad (205) também fizeram uso da espectroscopia Mössbauer, além da análise do alargamento de pico em DRX, para estudar os estágios iniciais de envelhecimento da liga Fe-10,6Ni-7,4Mn.

E, por último, Xiong e co-autores (23), em artigo de revisão de 2021, citaram a formação de agregados Ni-Ti, Ti-Al, Ti-Al-Ni e Ti-Mn mesmo para poucos segundos de exposição à temperatura de envelhecimento. Neste caso, técnicas como a microscopia de íons em campo (FIM) e a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram empregadas.

Relembrando que o raio médio dos precipitados depende do tempo de tratamento térmico (Equação 2.19), as curvas de envelhecimento dos aços maraging comerciais seguem a tendência mostrada de forma esquemática na Figura 15. Para ilustrar o fato, a Figura 16 apresenta a evolução da dureza com o tempo para aços com e sem cobalto, a uma temperatura fixa.

Observa-se que a dureza aumenta até que se atinja um pico, para uma determinada

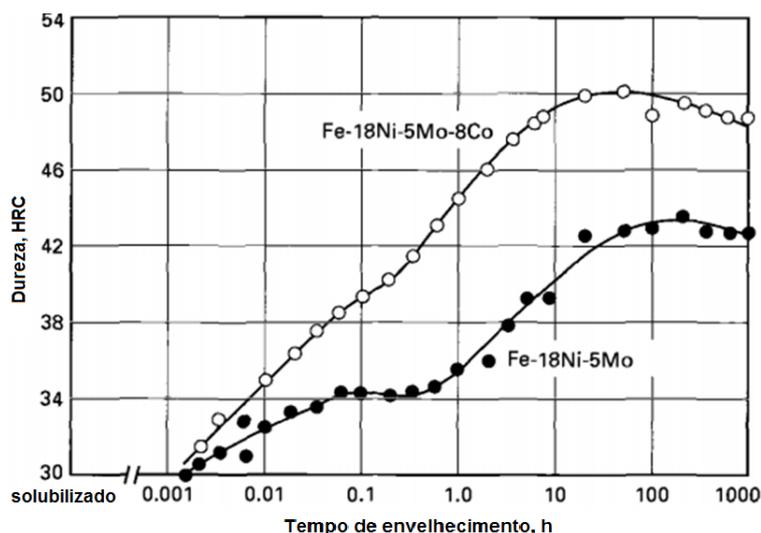


Figura 16 – Curvas de envelhecimento (455°C) para aços maraging com e sem cobalto (1).

permanência na temperatura de tratamento térmico, começando a cair para tempos excessivamente longos de envelhecimento. Diz-se, então, que ocorreu o super-envelhecimento do material²¹. Por ser um processo que envolve nucleação e crescimento, haverá uma temperatura a partir da qual os primeiros núcleos serão viáveis para formação de precipitados. Além disso, a conjunção de tempo e temperatura estará intimamente relacionada com a distribuição e o tamanho dos mesmos. Sendo assim, quanto maior o tempo e/ou a temperatura de envelhecimento, maior o tamanho dos precipitados que crescerão graças aos elementos de liga ainda solubilizados na matriz ou às expensas dos precipitados menores, aumentando-se a distância média entre eles (182, 186). Portanto, haverá uma combinação ótima de tempo e temperatura para as propriedades mecânicas finais do material envelhecido.

A curva da Figura 16, para o aço sem cobalto, sugere duas populações de precipitados, com um discreto primeiro pico ocorrendo após 6 minutos de tratamento térmico. Mais uma vez se verifica o efeito sinérgico entre o cobalto e o molibdênio, mostrado anteriormente na Figura 3.

As Tabelas 4 e 5 mostram as propriedades mecânicas de aços maraging comerciais solubilizados (não envelhecidos) e os envelhecidos, respectivamente, a título de comparação (206). Confirmando o estudo de Decker (11), a variação de composição tem pouca influência nas propriedades mecânicas quando os elementos de liga estão em solução sólida na matriz (Tabela 4). Com o envelhecimento, ocorre um aumento significativo na tensão de escoamento e no limite de resistência (Tabela 5). Por outro lado, a ductilidade cai.

Com relação à dependência do incremento da tensão de escoamento $\Delta\sigma$ com o diâmetro dos precipitados, Sha e Guo (207) propuseram a seguinte relação, para o caso do

²¹ Também há que se considerar a reversão da austenita que irá contribuir para a queda da dureza/resistência mecânica, além do aumento de raio dos precipitados.

Tabela 4 – Aços maraging comerciais solubilizados.

Liga	σ_e (MPa)	σ_{max} (MPa)	Ductilidade (%)
18Ni1400	807	1000	17
18Ni1700	800	1010	19
18Ni2000	793	1013	17

Tabela 5 – Aços maraging comerciais envelhecidos (propriedades otimizadas).

Liga	σ_e (MPa)	σ_{max} (MPa)	Ductilidade (%)
18Ni1400	1310-1550	1340-1590	11-15
18Ni1700	1650-1830	1690-1860	10-12
18Ni2000	1790-2070	1830-2100	7-11
18Ni2400	2170-2410	2280-2480	7-8

aço maraging sem cobalto T18Ni2000:

$$\Delta\sigma = \frac{Gb}{2\pi(\lambda - d)} \left(\frac{1 + 1/(1 - \nu)}{2} \right) \ln \left(\frac{\lambda - d}{2b} \right) \quad (2.25)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento da matriz, ν a razão de Poisson, λ o espaçamento médio entre os precipitados e d o diâmetro dos mesmos. A Equação 2.25 é uma versão da Equação de Orowan-Ashby (2.12) em que o espaçamento médio é contabilizado no cálculo da tensão de escoamento no lugar da fração volumétrica. De acordo com os autores, o raio crítico é da ordem de 15 vezes o módulo do vetor de Burgers. Embora Sha e Guo (207) não apresentem resultados experimentais que confirmem a validade da Equação 2.25, Vasudevan, Kim e Wayman (208) relataram convergência entre resultados experimentais e teóricos, para aços 18Ni1700 com e sem cobalto. Além de dados dimensionais (distância e raio), não é feita qualquer menção às características físico-químicas dos precipitados na Equação 2.25, assim como na Equação 2.12.

A multi-precipitação também é verificada em aços maraging. Por exemplo, o aço maraging não-comercial Fe-20Ni-1,8Mn-1,6Ti-0,59Al (199) apresenta um pico na curva de envelhecimento, associado a um agregado de átomos de níquel, titânio, alumínio e manganês, seguido de um segundo pico correspondente ao composto intermetálico $Ni_3Ti - \eta$. O limite de resistência máximo verificado foi de 1300 MPa. Li e outros (197) relataram a formação de três populações de precipitados - $Ni_3(Ti, Al)$ e duas fases ricas em molibdênio e cromo, cada - em um aço maraging inoxidável experimental com limite de resistência e tensão de escoamento superior a 1900 e 1600 MPa, respectivamente. Ou seja, com tensão de escoamento acima da apresentada pelos aços maraging inoxidáveis listados na subseção 2.1.1 e compatível com os aços maraging comerciais da Tabela 5. A tripla precipitação também foi verificada em outra formulação de aço maraging inoxidável (194), com precipitados de morfologia semelhante²² aos do aço estudado por Li e colaboradores

²² Os autores relataram a precipitação de Ni_3Ti que, de acordo com Martin (182), é sujeito a endurecer

(197). No caso do aço citado em (194), a tensão de escoamento superou 1700 MPa, à temperatura ambiente, caindo para 1100 MPa a 500 °C.

2.1.6.3 Natureza dos precipitados

Desde o desenvolvimento dos aços maraging, na década de 1960, a identificação de precipitados vem despertando o interesse da Academia. Floreen (8), em sua revisão sobre a metalurgia física dos aços maraging, publicada em 1968, fez um levantamento sobre os compostos intermetálicos identificados até então. De forma qualitativa, Floreen propôs a seguinte classificação dos elementos de liga em função do poder de endurecimento: a) elementos fortemente (Be e Ti); b) moderadamente (Al, Nb, Mn, Mo, Si, Ta, V e W) e fracamente endurecedores (Co, Cu e Zr). Em função do que foi visto até o momento, justificase a classificação do cobalto como sendo pouco endurecedor, uma vez que praticamente não há efeito nas propriedades quando em solução sólida (Tabela 4) e por não tomar parte na composição de precipitados. Apesar do titânio ser um forte endurecedor, de acordo com Floreen, seu emprego é limitado em função de sua elevada reatividade com impurezas formadoras de inclusões (Anexo A). Hosomi e colaboradores (12) fizeram um estudo sistemático do efeito dos elementos de liga na dureza de um aço maraging contendo 15 % Ni e percentuais variáveis de molibdênio, cobalto e titânio, para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento. Demonstrando a classificação proposta por Floreen, foi verificado o forte efeito endurecedor do titânio (80 HV por 1 % Ti, em média) ao passo que o molibdênio apresentou um efeito menos pronunciado (30 HV). O cobalto, por sua vez, foi o que menos influência teve na dureza (8 HV).

Do levantamento em 24 referências, Floreen (8) listou os seguintes compostos, identificados como precipitados, pela análise de padrões de difração obtidos por MET: $NiAl$, Ni_3Al , Ni_3Mo , Ni_3Mn , Ni_3Mo_6 , $NiTi$, $Ni_3Ti(\eta)$, $Ni_3Ti(\gamma')$, $Ni_3Ta(\eta)$, Ni_3Ta ortorrômbico, $Ni_3Si(\gamma')$, $Ni_3Be(\gamma')$, $(Fe, Ni)Al$, $FeMo(\sigma)$, Fe_2Ti , Fe_2Mo , $Fe_7Mo_6(\mu)$, $(Fe, Ni)_3Al$, Fe_3Al , $FeV(\sigma)$, $FeTi(\sigma)$, Fe_2Nb , $Ni_3Ti + Fe_2Mo$, $Cu(\varepsilon)$ e $Cu(\alpha)$. Houve incerteza na identificação de determinados compostos (Ni_3Mo e Ni_3Ti) ao passo que, em alguns casos, só foi possível identificar o tipo de rede cristalina. A temperatura de envelhecimento variou de 485 a 670°C, para períodos de tratamento de 1 a 100 horas.

Foram apontadas na revisão dificuldades experimentais relacionadas ao fato do tamanho dos precipitados obtidos por tratamentos térmicos usuais serem de poucos nanômetros, motivo pelo qual em alguns trabalhos as ligas foram super-envelhecidas para facilitar a análise. Em alguns casos, não houve concordância entre os padrões de difração obtidos e aqueles disponíveis nos bancos de fichas cristalográficas e também por não ser possível distinguir padrões de compostos diferentes por causa da semelhança na

o material por formação de contornos de antifase. Três mecanismos de endurecimento foram citados no artigo (antifase, coerência e módulo) sendo predominante o de formação de contornos de antifase, corroborando Martin (182).

estrutura cristalina. Como técnicas adicionais de identificação, foram utilizadas a análise por microsonda e a espectroscopia Mössbauer. Outra discrepância apontada foi que ligas de composição praticamente igual apresentaram distintas populações de precipitados, em termos de composição (8). Convém mencionar o fato dos aços maraging serem fortemente magnetizáveis, interferindo na estabilidade do feixe no canhão de elétrons do MET.

Algumas tendências foram apontadas pelo estudo, como a ocorrência do precipitado metaestável Ni_3Mo , para envelhecimento a 485 °C por várias horas, no caso dos aços com 18 % de níquel. Para tempos ou temperaturas maiores, fases Laves Fe_2Mo ou σ foram sugeridas. E, finalmente, ligas com maior percentual de molibdênio e/ou menor percentual de ferro tenderam a formar Fe_2Mo e Fe_7Mo_6 (8). Convém salientar que o elevado número espécies identificadas pelo levantamento de Floreen refletiu a busca por novas composições de aços maraging que se seguiu ao trabalho pioneiro de Decker e colaboradores (11).

Em 1974, Suzuki (209) publicou um artigo de revisão (249 referências citadas), tendo por finalidade complementar o trabalho de Floreen. Como ponto de partida, Suzuki estabeleceu a seguinte fórmula geral para os aços maraging: $Fe - X - Y$, em que X é um elemento estabilizador da austenita (Ni, Mn, Co e Pt), respondendo pela formação da matriz martensítica, e Y um elemento endurecedor (Al, Be, Cr, Cu, Mo, Si, Ti, V, W, etc.). Partindo desta premissa, foram listados os resultados da análise de ligas ternárias (e eventualmente quaternárias), em função da fórmula geral de Suzuki.

Por exemplo, para os sistemas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-Co-Mo - base para os aços maraging - e com o níquel variando de 8 a 23,6 %, o cobalto de 7,5 a 25 % e o molibdênio de 4,6 a 14 %, as seguintes espécies de precipitados foram identificadas: Ni_3Mo , $(Fe, Ni)_2Mo$, $(Fe, Ni, Co)_2Mo$, Fe_2Mo , $(Ni_{0,3}, Fe_{0,7})Mo(\sigma)$, $(Ni_{0,4}, Fe_{0,55}, Mo_{0,05})Mo(\sigma)$, $FeMo(\sigma)$ e $(Fe, Co)_7Mo_6(\mu)$. Como pode ser observado, o cobalto é um dos constituintes da fase μ e de $(Fe, Ni, Co)_2Mo$, contrariando o que foi dito na Subseção 2.1.1 sobre o papel deste elemento de liga. Nas ligas do artigo cujas composições mais se aproximaram das apresentadas por aços maraging comerciais, foram identificadas os seguintes precipitados: fase σ , Ni_3Mo , Fe_2Mo (fase do tipo Laves). Também foi apontado que a fase μ é termodinamicamente mais estável, sendo resultante de transformações da fase σ e de Fe_2Mo .

Suzuki também citou estudos sobre o sistema Fe-Ni-Ti, sendo o composto intermetálico $Ni_3Ti - \eta$ o mais estável, para um percentual de níquel variando de 18 a 20 %, podendo ser substituído parcialmente pelo ferro. Esta fase também foi observada nas ligas Fe-27Ni-(1 a 3,5)Ti, Fe-16Ni-1,3Ti e Fe-10Ni-1,4Ti. A fase Laves $(Fe, Ni)_2Ti$ foi reportada em aços maraging com 20 % e 25 % Ni, ao passo que o composto $NiTi$ ocorreu na liga Fe-8Ni-1,5Ti.

Outros sistemas foram reportados no trabalho de Suzuki: Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Si, Fe-

Ni-Cr²³, Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-Mn²⁴, Fe-Pt-Mn, Fe-Ni-V, etc. No entanto, listar as espécies identificadas está fora do escopo da tese.

Em 2000, Tewari e colaboradores (210) fizeram um levantamento na literatura sobre as fases encontradas em aços maraging de um modo geral (Anexo C). Complementando os dados de outros autores, empreenderam um estudo a respeito da precipitação em aço maraging 18Ni2400, ao cobalto, para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento, utilizando a microscopia eletrônica de transmissão e a difração de raios x de baixo ângulo (SAXS).

A Figura 17 sumariza os resultados de Tewari e colaboradores (210) para o aço C18Ni2400, complementados com dados encontrados na literatura. Como pode ser observado, foram propostos dois conjuntos de curvas TTT: um correspondente à evolução da fase ω a partir da fase S ²⁵, abaixo de 450 °C, e outro à nucleação e crescimento de $Ni_3(Ti, Mo)$, para temperaturas acima de 470 °C. Para tempos prolongados de envelhecimento, observa-se a formação de Fe_2Mo . Há uma faixa de temperatura intermediária em que dois conjuntos de fases co-existem.

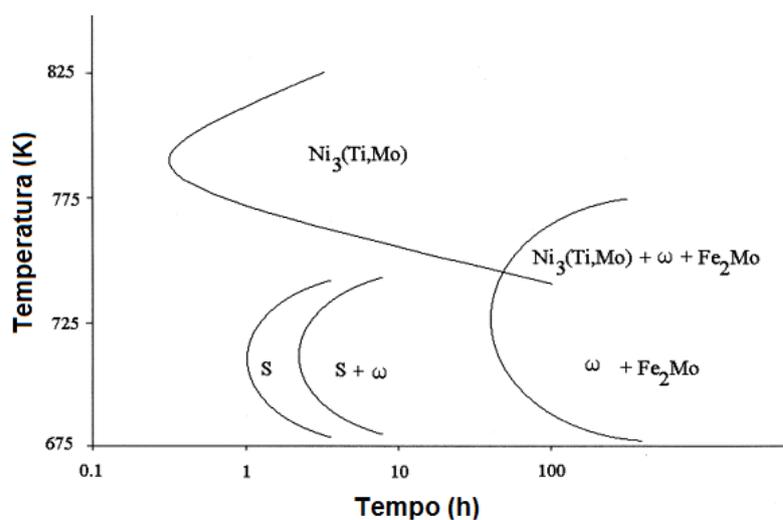


Figura 17 – Diagrama TTT do aço maraging C18Ni2400 (210).

A fase ω mostrada na Figura 17 foi citada pela primeira vez por Servant e Bouzid (212), sendo uma fase metaestável, encontrada em aços CCC (213, 214). Esta apresenta estrutura hexagonal e elevada coerência, guardando as seguintes relações de parâmetros de rede com a matriz (213):

$$a_{\omega} = \sqrt{2} \times a_{CCC} \quad (2.26)$$

²³ Suzuki cita o negligenciável poder de endurecimento do cromo, tendo função pela capacidade de formar óxido protetor contra corrosão. Por exemplo, a liga Fe-18Ni-6Cr foi relatada como não envelhecível.

²⁴ Apesar do manganês ser um substituto eventual do níquel (23) para formar a matriz, também é capaz de formar precipitados, de acordo com a revisão de Suzuki.

²⁵ Trata-se de uma super-rede de estrutura hexagonal (211).

$$c_w = \sqrt{3/2} \times a_{CCC} \quad (2.27)$$

Quanto à fase X (Anexo C), também relatada por Servant e Bouzid (212), apresenta uma forma quase esférica, sendo formada após 128 horas a 500 °C na liga Fe-12Mn-9Co-5Mo.

Mais recentemente (2006), Rao (14, 15) publicou um estado da arte sobre a identificação de precipitados, inclusive nos aços maraging sem cobalto, conforme mostrado nos Quadros 4 e 5 do Anexo D. Rao propôs que a fórmula $(Ni, Fe, Co)_3(Ti, Mo)$ seria representativa dos precipitados presentes. A diferença estaria na proporção dos elementos, em função da composição da liga.

Por último (2021), Xiong e co-autores (23) trazem mais uma relação de precipitados, tais como: $Ni_3Ti(\eta)$, $Ni_3(Ti, Al)$, $Ni_3(Ti, Mo)$, $Ni_{16}Si_7Ti_6$, $NiAl(\beta')$, $Ni(Mn, Al, Ti)$, Ni_2MnAl , Ni_3Mo , $NiMn(\beta)$, $NiMn(\theta)$, Ni_3Mn , $Ni_3Mo(\eta)$ e $Fe_2Mo(Laves)$.

O quadro do Anexo E faz uma sinopse das espécies identificadas nos trabalhos citados acima, levando em consideração os quatro principais elementos de liga (Ni, Co, Mo e Ti) presentes nos aços maraging comerciais, das Tabelas 1 e 2.

Analisando o Anexo E²⁶, constata-se a existência dos seguintes grupos de compostos intermetálicos:

1. Fases Laves - de fórmula geral B_2A , são o mais numeroso grupo de compostos intermetálicos, totalizando mais de 1400 fases (215). Possuem estrutura complexa. O empacotamento máximo é alcançado quando $r_A/r_B = 1,225$, embora a maioria dos compostos tidos como fases Laves desviem deste valor, apresentando razão de raios entre 1,05 e 1,68 (26). Todos os autores citados no Anexo E relatam a ocorrência de fases Laves - Fe_2Ti , Fe_2Mo , $(Fe, Ni)_2Mo$, $(Fe, Ni, Co)_2Mo$ e $(Fe, Ni, Co)_2(Mo, Ti)$ - em que r_A/r_B variou²⁷ de 1,093 a 1,164.
2. Ni_3Ti - estrutura proposta por Laves e Wallbaum (217), é resultante do empilhamento de planos compactos, de forma análoga aos metais CFC e HC (26). Apresenta duas formas alotrópicas (η -HC e γ' -CFC), mostradas na Figura 18, onde consta a sequência de empilhamento de cada uma (218). As designações de Strukturbericht $D0_{24}$ e $L1_2$ correspondem aos grupos espaciais $P6_3/mmc$ e $Pm\bar{3}m$, respectivamente. Para tempos e/ou temperaturas excessivas de envelhecimento, a fase η tende a formar austenita (218), sendo a fase γ' um composto intermediário ($\eta \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$).

²⁶ Em alguns casos não foi citada a forma alotrópica ou a designação alternativa, entre parênteses após a fórmula do composto.

²⁷ Raios atômicos retirados de (216). Foram considerados apenas os compostos binários no cálculo de r_A/r_B .

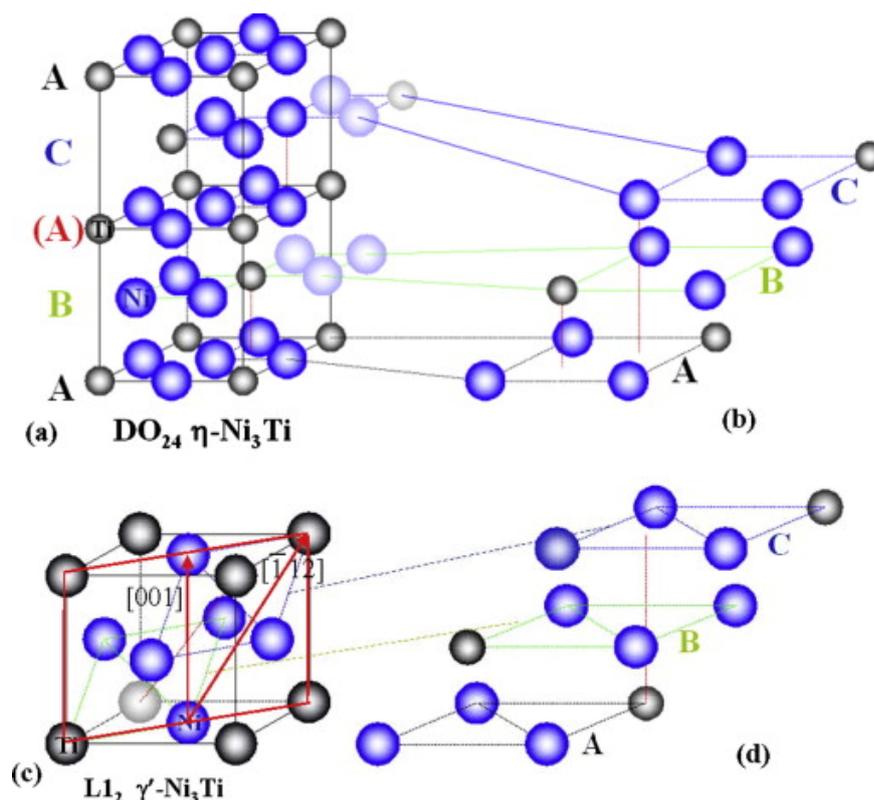


Figura 18 – Formas alotrópicas do Ni_3Ti (218). (a) e (c) Células unitárias com a sequência de empilhamento. (b) e (d) Planos compactos.

3. Ni_3Mo - mesmo aparentando pertencer à classe anterior, por causa da semelhança entre as fórmulas, (26) e (219) não sustentam o Ni_3Mo como fase análoga ao Ni_3Ti . De fato, trata-se de um composto de estrutura ortorrômbica, resultante de transformação de fase ordem-desordem (220). Embora Tewari e co-autores (210) não mostrem o Ni_3Mo no diagrama TTT da Figura 17, para o caso específico do aço C18Ni2400, relacionam esta fase na revisão da literatura no artigo. As diferentes estruturas cristalinas são um meio para determinar se compostos de composição variável são de fato ou Ni_3Mo ou Ni_3Ti , como foi o caso de $Ni_3(Ti, Mo)$ citado por Tewari (210) e Rao (14, 15).
4. Fe_7Mo_6 e $FeMo$ - pertencem à classe das fases topologicamente compactas (*topologically close packed phases*) (221), sendo o Fe_7Mo_6 e o $FeMo$ conhecidos, também, como fases μ e σ , respectivamente.
5. Fase ω - descrita anteriormente, está associada a envelhecimentos abaixo de 500 °C na fase inicial, de acordo com Tewari (210) e Rao (14, 15).

Constatamos que existe uma variedade de espécies que podem precipitar, em função da composição e das condições de envelhecimento. Valores de espaçamentos interplanares próximos dificultam a identificação. Portanto, a análise qualitativa dos precipitados é tema que suscita uma certa discussão (208, 222).

Para trazer um maior entendimento sobre o assunto, Moshka e colaboradores (222) utilizaram um programa de simulação para prever as fases termodinamicamente estáveis, em paralelo com a microscopia eletrônica de transmissão. Tal procedimento visou refinar os resultados. O programa Thermo-Calc²⁸ foi a ferramenta de simulação empregada. Além da matriz CCC e de austenita (retida ou revertida, o programa não faz distinção entre as duas), a simulação mostrou serem termodinamicamente estáveis as fases μ e Ni_3Ti . O envelhecimento ocorreu a 510 °C e em intervalo de tempo variando de 3 a 1200 horas. A liga estudada foi o aço maraging C18Ni1700. Para validar a simulação, foram utilizadas as ligas Fe-15,34Ni-9,18Co-2,13Ti e Fe-15Ni-9,26Co-4,17Mo com a finalidade de que apenas um tipo de precipitado estivesse presente após o envelhecimento, facilitando a identificação por MET, e não houvesse algum tipo de interferência.

Sha (224) fez uso da simulação termodinâmica para aços maraging contendo cromo, manganês, cobre e alumínio, levando a cabo a validação por meio da microanálise de sonda atômica.

El-Fawkhry et al. (225) previram fase Laves em aço maraging ao cromo, validando a simulação por difração de raios x.

A simulação termodinâmica também foi empregada por Würzinger, Rabitsch e Meyer (31) para estudar a estabilidade de inclusões fragilizantes (compostos intersticiais) e otimizar a rota de produção.

2.1.7 Aços maraging e outros tipos de aços usados como proteção balística

O aço é o principal material usado na tecnologia, tendo sido intensivamente empregado como proteção balística, além dos materiais cerâmicos, poliméricos e compósitos (226, 227). As ameaças (226) podem ser estilhaços de explosões e projetis oriundos de armas portáteis (fuzis) e de porte (pistolas e revólveres).

De uma forma geral, os aços de aplicação balística podem ser classificados como se segue (228):

1. Aços de baixo carbono (229–231) - teor de carbono inferior a 0,25 %. Possuem baixo limite de escoamento (150 a 250 MPa) e são endurecíveis por conformação a frio. Não são propícios para aplicações em que uma elevada resistência mecânica específica é o principal requisito de projeto.
2. Aços ARBL (232–235) - o limite de escoamento pode atingir 500 MPa. Apresentam boa soldabilidade e moderada resistência à penetração do projétil.

²⁸ Este programa pertence a uma família de ferramentas computacionais chamada CALPHAD - *CALculation of PHase Diagrams* - idealizada por Larry Kaufman (223).

3. Aços temperados e revenidos (236–243) - Possuem limite de resistência da ordem de 800 a 1000 MPa. Também possuem boa soldabilidade e são candidatos a serem usados em blindagens leves.
4. Aços de alto carbono (7, 244) - carbono na faixa de 0,6 a 1,4 %. Apresentam elevada resistência mecânica devido à presença de cementita. Podem ser frágeis.
5. Aços de alta liga - de custo elevado devido aos elementos de liga que são adicionados. Para aplicações especiais. Elevados valores de resistência e tenacidade.

A principal propriedade que uma proteção balística deve apresentar é a **dureza** (227, 245) pois acarretará na erosão da ponta do projétil, diminuindo a concentração de tensões e reduzindo a profundidade da penetração. Por outro lado, uma blindagem com elevada dureza está sujeita a colapsar por estilhaçamento (fratura frágil). Sendo assim, há uma faixa de trabalho que o material deve satisfazer em que a resistência à penetração e a possibilidade de estilhaçamento devem estar conciliados (227).

Ao contrário dos aços ARBL e dos temperados e revenidos, os aços maraging são pouco citados na literatura como materiais para blindagem balística (5–7), apesar de suas propriedades mecânicas vantajosas em relação a outros materiais (Anexo B). Além disso, o fato dos aços maraging serem altamente ligados encarece o preço final destas ligas, reduzindo o campo de aplicações.

Como vantagem, os aços maraging possuem uma excelente soldabilidade (246), havendo pouca perda de propriedades mecânicas no cordão de solda e na zona termicamente afetada. Também não existe a necessidade de pré-aquecimento do metal de base e na indisponibilidade de metal de adição, sendo excelentes candidatos para processos autógenos (246).

É fato conhecido que o aporte de calor durante a soldagem resulta em deterioração das propriedades no cordão de solda e na ZTA. Reddy, Mohandas e Papukutty (235) relatam que o cordão de solda e a ZTA de um aço ARBL são regiões sujeitas à penetração por projetis de calibre 7,62 mm.

De forma a comparar o efeito do aporte de calor durante a soldagem, a Figura 19 apresenta o perfil de dureza de um aço maraging 18Ni1700 (247) e do aço ARBL mencionado por Reddy, Mohandas e Papukutty (235).

Como pode ser observado na Figura 19(a), as propriedades do aço maraging são recuperadas após o envelhecimento do cordão de solda e da ZTA enquanto que não só estas regiões como o próprio metal de base apresentam dureza inferior, no caso do aço ARBL da Figura 19(b).

De forma a mencionar o emprego de aços maraging como proteção balística, serão descritos os três trabalhos citados na introdução da tese.

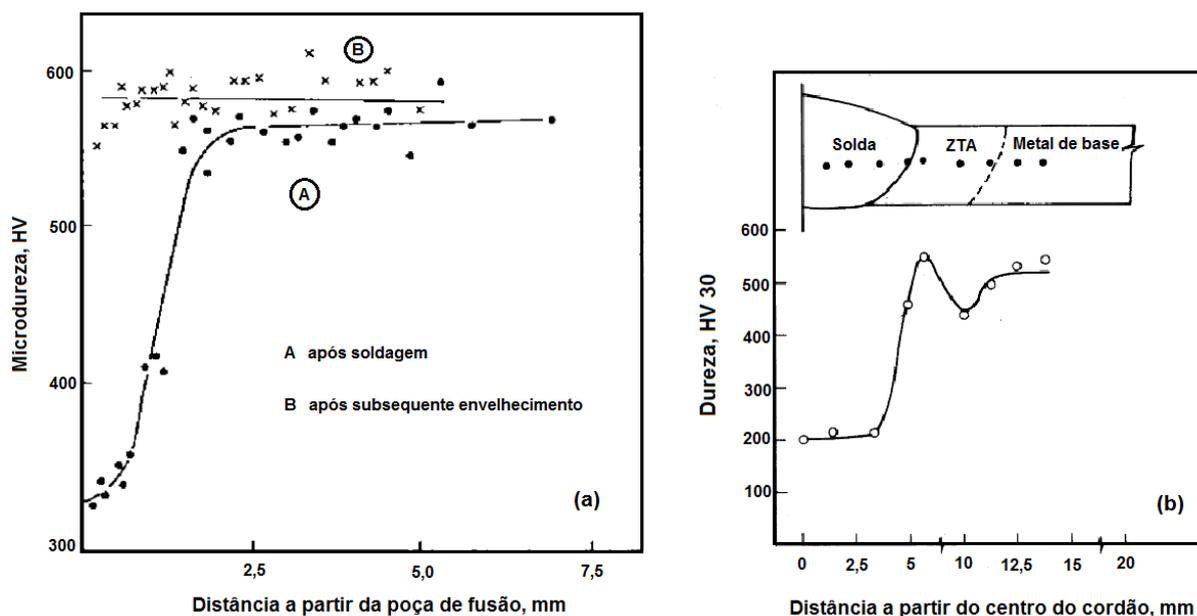


Figura 19 – Perfis de dureza de juntas soldadas. (a) Aço maraging após soldagem (A) e (B) envelhecido (247); (b) aço ARBL (235).

A patente europeia EP1008659B1 (5), reivindica o uso de um aço maraging de composição aproximada de 17 a 19 % Ni, 7 a 16 % Co, 4 a 6,5 % Mo e 0,5 a 2,0 % Ti para proteção de veículos terrestres contra a ação de explosivos.

A empresa alemã Edelstahl Witten-Krefeld GMBH, posteriormente adquirida pelo grupo Schmolz-Bickenbach, chegou a possuir em seu portfólio o aço maraging ULTRAFORT 63551 (6), com a seguinte composição: <0,03 % C, 18 % Ni, 5 % Mo, 10 % Co e 0,5 a 1,0 % Ti. Após laminação e envelhecimento, tal aço adquire 60 HRC de dureza. Para espessuras da ordem de 3 mm este aço foi eficaz contra munições de revólver 0,357 e 0,44 Magnum (9,1 e 10,9 mm, respectivamente). Com relação a impacto por munição de fuzil (calibres 5,56 e 7,62 mm), a espessura capaz de evitar a penetração total variou na faixa de 5 a 9,3 mm. Por se tratar de produto comercial, a empresa não dá maiores informações sobre características microestruturais do aço.

De forma a encerrar a Revisão da Literatura, Marcisz e colaboradores (7) estudaram uma classe experimental de aços maraging desenvolvida para aplicações balísticas. Neste trabalho, alvos de 50 mm x 50 mm e 10 mm de espessura foram confeccionados e envelhecidos para valores de dureza na faixa de 52 a 61 HRC, sendo impactados por projéteis de calibre 12,7 mm, perfurante e incendiário, do tipo B-32. Cada alvo recebeu quatro tiros, um em cada canto dos alvos. Apesar das folhas-testemunhos não terem sido atingidas, ocorreu desintegração completa dos alvos, de forma frágil, e espalhamento dos estilhaços. Os autores não apresentaram resultados para calibres inferiores.

3 MATERIAL

O material usado na pesquisa consistiu de chapas laminadas a quente, de aço maraging C18Ni1700, fornecidas pela empresa Villares Metals. A Tabela 6 apresenta a composição do material, retirada do certificado de qualidade constante no Anexo F.

Tabela 6 – Composição do aço maraging usado na pesquisa.

Elemento	Percentual em peso (%)	Elemento	Percentual em peso (%)	Elemento	Percentual em peso (%)
C	0,04	Mo	5,2	Zr	0,012
Si	0,05	Ni	18,23	Mg	<0,005
Mn	<0,01	Cu	0,02	Ca	<0,0010
P	<0,05	Ti	0,47	N	<0,0010
S	0,011	Al	0,107	O	<0,0010
Co	8,49	B	0,018	Fe	Restante
Cr	0,08				

As chapas tinham cerca de 850 mm x 280 mm x 3,8 mm, sendo uma destas mostrada na Figura 20.



Figura 20 – Chapa de aço maraging C18Ni1700 usado na pesquisa.

Alíquotas aproximadamente retangulares foram cortadas (Figura 21) em máquina tipo Discotom (abrasivo de SiC) e envelhecidas a 3, 4, 5 e 6 horas, em uma faixa de temperatura que variou de 490 a 600 °C. Estas amostras foram usadas nas caracterizações que não necessitaram da usinagem de corpos de prova, previstos em norma.



Figura 21 – Amostras usadas nas caracterizações. Óxido superficial retirado por lixamento.

4 MÉTODOS

Os métodos usados na pesquisa envolveram as seguintes etapas:

1. Simulação termodinâmica.
2. Caracterização do material sem dano.
3. Caracterização do material após sofrer dano causado por impacto de projétil calibre 7,62 mm.

Ensaio que forneceram resultados numéricos foram tratados estatisticamente, como se segue:

1. *Margem de erro* - de modo a estabelecer uma margem de erro para a medição, foi estabelecido o seguinte intervalo de confiança (*IC*):

$$IC = \left\{ \bar{x} - 1,96 \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \leq \mu \leq \bar{x} + 1,96 \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \right\} \quad (4.1)$$

onde N é o número de medições, \bar{x} a média aritmética dos valores medidos, μ o valor “verdadeiro” da grandeza medida e σ o desvio-padrão da média das medições. O termo numérico é um coeficiente que corresponde a 95 % de confiança.

2. *Coefficiente de determinação (R^2)* - estabelece o grau de interdependência de duas grandezas físicas, sendo dado pela seguinte expressão:

$$R^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (4.2)$$

onde o termo $(y_i - \bar{y})^2$ é o quadrado do desvio entre dados experimentais e a aqueles da curva de ajuste. $R^2 > 0,7$ sugere correlação entre grandezas.

Com relação aos gráficos gerados a partir dos dados experimentais, foi utilizado o *software* livre SciDavis, versão 2017, congênere do *software* pago Origin. As funções estatísticas, constantes no programa SciDavis, foram usadas durante o processamento dos resultados experimentais numéricos, para o ajuste linear e a determinação de R^2 .

4.1 Simulação termodinâmica

Principais objetivos perseguidos pela simulação termodinâmica (programa ThermoCalc, versão 2018b):

1. Determinar a fração volumétrica (ou molar, de acordo com a nomenclatura utilizada pelo programa) de equilíbrio das fases presentes no material, bem como a composição elementar de cada fase, em função da temperatura.
2. Estudar a cinética de formação das fases.

Em ambos os casos, buscou-se a correlação das simulações com os resultados experimentais obtidos na tese ou disponíveis na literatura.

4.1.1 Determinação das fases e da composição no equilíbrio termodinâmico

Por meio de dados de energia livre de formação foi possível construir um diagrama de fração molar de fases versus temperatura. O banco de dados TCS Steel and Fe-alloys Database (TCFE), disponível no programa Thermo-Calc, foi utilizado na obtenção do diagrama de fases. Foram considerados os seguintes elementos na simulação do diagrama de fração molar de fases: Fe, Ni, Co, Mo, Ti, Al, C, N e S. Demais elementos (cerca de 0,3 % em massa do total da liga) foram descartados para otimizar a simulação.

Uma outra funcionalidade disponível no programa foi simular a composição elementar das fases. Esta informação foi utilizada no cálculo da fração volumétrica da austenita revertida, por difração de raios x, conforme será discutido no item 4.2.2.3.

4.1.2 Cinética de formação das fases

O módulo TC-PRISMA, disponível no Thermo-Calc, foi usado para simular processos controlados por difusão, tais como a reversão da austenita e a precipitação dos compostos intermetálicos responsáveis pelo aumento de resistência mecânica. Como resultados, o módulo retornou informações como fração volumétrica e raio médio de fases em função do tempo, para determinadas temperaturas estabelecidas pelo usuário.

Para o emprego do módulo TC-PRISMA, foi necessário introduzir dados sobre a fase mãe, como tamanho e razão de aspecto de grão¹ e a densidade de discordâncias (ρ_{\perp})². Quanto às fases que se formaram no envelhecimento, o módulo requereu informações sobre a geometria (placa, esfera, agulha, cubo e cuboide)³ e os sítios preferenciais para nucleação (contornos de grão, discordâncias, *bulk* do material, etc.). Não foi encontrado na literatura um valor de ρ_{\perp} característico do aço C18Ni1700. Considerando a microestrutura da matriz, foram levantados ρ_{\perp} de aços contendo martensita em ripas, com as densidades mostradas na Tabela 7.

¹ Conforme a Subseção 2.1.4, entende-se aqui como o “grão efetivo” (127,128). Ou seja, tamanho e razão de aspecto dos blocos de martensita. A razão de aspecto padrão no módulo (248) é unitária.

² ρ_{\perp} padrão no TC-PRISMA (248): $5 \times 10^{12} m^{-2}$.

³ **Placa** (*plate*) é o esferoide obtido por rotação de uma elipse em torno do eixo menor. **Agulha** (*needle*), o análogo da placa mas gerado por rotação em torno do eixo maior da elipse (248).

Tabela 7 – ρ_{\perp} de aços com estrutura martensítica em ripas.

Materiais	ρ_{\perp} (m^{-2})	Referências
Aço maraging inox	3 a 4×10^{15}	Macek (83)
Aço baixo carbono (0,2 % C)	10^{14} a 10^{15}	Takaki (249)
Liga Fe-18Ni	7.9×10^{14}	Morito (250)

Morito (250) apresentou resultados para as ligas Fe-15Ni e Fe-23Ni, sendo que a densidade de discordâncias mostrada na Tabela 7 foi calculada por interpolação linear, levando em conta que a liga Fe-18Ni apresenta uma composição intermediária. Por carência de um valor mais fidedigno, a densidade de $4 \times 10^{15} m^{-2}$ do aço maraging inox foi utilizada nos cálculos cinéticos. Conforme Maki (114), a ordem de grandeza dos valores mostrados na Tabela 7 corresponde àquela da densidade de discordâncias de materiais que foram submetidos a conformação a frio.

O Quadro 1 apresenta os sítios preferenciais para nucleação e as geometrias das fases para a simulação da cinética de formação de fases no módulo TC-PRISMA.

Quadro 1 – Nucleação e geometrias das fases simuladas no módulo TC-PRISMA.

Fase	Sítio de nucleação	Geometria	Referências
γ revertida	limite entre blocos	placa	(2, 123–125)
Ni_3Ti	discordâncias	agulha	(208, 251–255)
μ	discordâncias	esfera	-

Imagens de MET, obtidas na tese, justificaram a escolha da geometria em esfera da fase μ . Por falta de referências que sustentassem a nucleação e o crescimento desta fase nas discordâncias, foi assumido o efeito de *pipe diffusion* mencionado por Vasudevan (208) para o Ni_3Ti .

As seguintes condições de contorno foram estabelecidas para a simulação da cinética de formação das fases:

1. Tamanho e razão de aspecto dos blocos⁴: 1,540 μm e 0,4, respectivamente (no caso da austenita revertida).
2. Intervalo de tempo: 0 a 10 horas.
3. Temperaturas: 490, 520, 545, 570 e 600 °C.

Proprietário das licenças do programa Thermo-Calc e do módulo TC-PRISMA: Laboratório de Propriedades Mecânicas do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

⁴ Na discussão sobre a microestrutura serão justificados estes valores.

4.2 Caracterização do material sem dano

Foi a parte da pesquisa que dispendeu mais tempo para a execução. Pode ser dividida nos ensaios:

1. Ensaio mecânicos
 - a) Dureza
 - b) Microdureza
 - c) Tração
 - d) Compressão
 - e) Excitação por impulso
2. Difração de raios x
3. Ferritoscopia
4. Calorimetria de varredura diferencial
5. Microscopias
 - a) MO
 - b) FIB
 - c) MEV
 - d) MET

4.2.1 Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos envolveram dureza, ensaios de tração e de compressão e excitação por impulso. Foram ensaiados o material como recebido e envelhecido.

4.2.1.1 Ensaio de dureza

Dureza⁵ de um material é a resistência à penetração de um indentador (normalmente de diamante ou outro material duro) posicionado sobre uma superfície devidamente preparada. Além disso, a dureza oferece uma ideia da resistência mecânica do material pois apresenta correlação com esta propriedade. A geometria do indentador e a carga aplicada determina o tipo de escala (Rockwell, Brinell, Vickers, etc.). No caso da tese, foi usado o ensaio de dureza Rockwell C, indicado para a faixa de dureza levantada na pesquisa (30 a 53 HRC).

⁵ Existem outras definições, como a resistência à deformação plástica, a capacidade de um material riscar outro, etc (256).

O durômetro utilizado foi o Wilson Hardness (Figura 22a), modelo Rockwell 574, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do IME. Foi seguida a norma ASTM E18 (257) que determina as condições para o não mascaramento dos resultados (distância entre indentações e espessura da amostra). A superfície a ser ensaiada foi lixada, até a retirada completa do óxido, e polida até a granulometria de $1\ \mu\text{m}$ (alumina). A face oposta foi lixada apenas (*SiC*, 200 mesh), de forma a garantir uma superfície de apoio plana. A pré-carga foi de 10 kgf e a carga, 150 kgf.



(a) Durômetro Wilson Hardness Rockwell 574 (amostra e resultado).



(b) Microdurômetro Shimadzu HMV-G.

Figura 22 – Equipamentos usados nas medidas de dureza e microdureza.

4.2.1.2 Ensaio de microdureza

Com o objetivo de verificar variação de propriedade mecânica ao longo da espessura, foi utilizado o ensaio de microdureza. O microdurômetro Shimadzu (modelo HMV-G), também disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do IME (Figura 22b), foi empregado nas medições. Fez-se uso de um penetrador de microdureza Vickers, com carga estipulada em 100 g. Dois parafusos micrométricos garantiram a translação do porta-amostras, em passos de cerca de $50\ \mu\text{m}$. E, finalmente, um microscópio óptico, acoplado ao equipamento (objetiva de 40 vezes) foi empregado para acompanhar o deslocamento do porta-amostras e delimitar as diagonais em cada indentação. Em seguida, um programa retornava o valor da microdureza em unidades Vickers (*HV*).

A norma ASTM E 384 norteou a execução do ensaio (258). Conforme prescreve o documento, a superfície ensaiada **não foi atacada** após o polimento ($1 \mu\text{m}$ - alumina). As condições da amostra ensaiadas foram a como recebida e a envelhecida a $490 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. As amostras precisaram ser embutidas em baquelite para a realização do ensaio para garantir a posição perpendicular do penetrador em relação à superfície. Dois perfis de dureza foram obtidos para cada condição das amostras. A camada de óxido não foi retirada.

4.2.1.3 Ensaio de tração

As seguintes propriedades podem ser calculadas a partir de uma curva de tração, de acordo com a norma ASTM E8 (259):

1. tensão de escoamento;
2. alongamento na fratura;
3. redução de área; e
4. limite de resistência.

A transição do regime elástico para o plástico é verificada quando o material alcança a **tensão de escoamento**. Ou seja, retirada a carga após entrada no regime plástico, o corpo de prova apresentará uma deformação residual. Tendo início o regime plástico, chega o momento em que é atingida a carga máxima, a partir da qual a deformação do CP passa a ser localizada. Este fenômeno é conhecido como empescoamento ou estricção. De posse da carga máxima, é calculado o **limite de resistência**. A medida da ductilidade⁶ de um material pode ser dada pelo **alongamento na fratura** e pela **redução de área** da seção transversal (261), sendo normalmente esta última propriedade calculada após o rompimento do CP. Quanto à **tenacidade**⁷, esta propriedade está relacionada ao limite de resistência e ao alongamento na fratura.

Na Figura 23 estão as dimensões dos corpos de prova, sendo cortados por eletroerosão a fio a partir da chapa. Cinco unidades por condição de tratamento térmico foram ensaiadas. Foi estipulado o paralelismo entre o eixo principal dos corpos de prova e a direção de laminação da chapa⁸. A dimensão de 3,8 mm correspondeu à espessura média do material laminado.

⁶ A ductilidade expressa a capacidade de a amostra deformar-se até a ruptura, sendo a resistência à propagação de trincas dependente diretamente desta propriedade, ocorrendo o alívio de tensões na ponta do concentrador (trinca ou entalhe) para materiais dúcteis (260).

⁷ Define-se tenacidade como “a sua capacidade de absorver energia na zona plástica (...) sendo essa quantidade de energia [a tenacidade] dada pela área total sob a curva tensão-deformação.” (256)

⁸ Fugiu ao escopo da tese a determinação do grau de anisotropia do material.

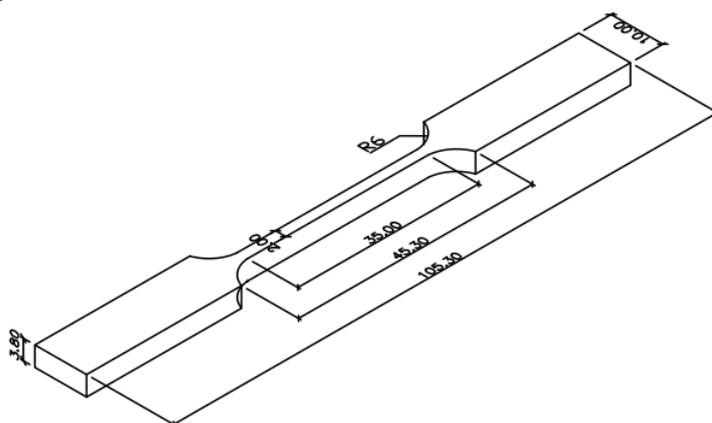


Figura 23 – Corpo de prova de tração. Dimensões em milímetros.

A máquina de tração empregada foi uma EMIC, modelo DL 10000 (Figura 24), do Laboratório de Ensaaios Mecânicos do IME. O travessão superior deslocou-se a 0,5 mm/min.



Figura 24 – Máquina universal de ensaios EMIC.

O ensaio forneceu a força medida pela célula de carga em função do deslocamento do travessão da máquina de ensaios. Para o cálculo da deformação e da tensão de engenharia, foram utilizadas as seguintes equações, respectivamente:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.4)$$

onde Δl correspondeu ao deslocamento do travessão, l_0 ao comprimento útil, F à força e A à área inicial da secção transversal do corpo de prova. O comprimento útil (Figura 23) foi de 35 mm.

Para o cálculo da tensão (σ_R) e da deformação (δ) reais, considerando a conservação do volume durante o regime plástico (262), as seguintes equações foram utilizadas (256):

$$\delta = \ln(1 + \varepsilon) \quad (4.5)$$

$$\sigma_R = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (4.6)$$

A Figura 25 compara as curvas de tração de engenharia e real do material como recebido⁹.

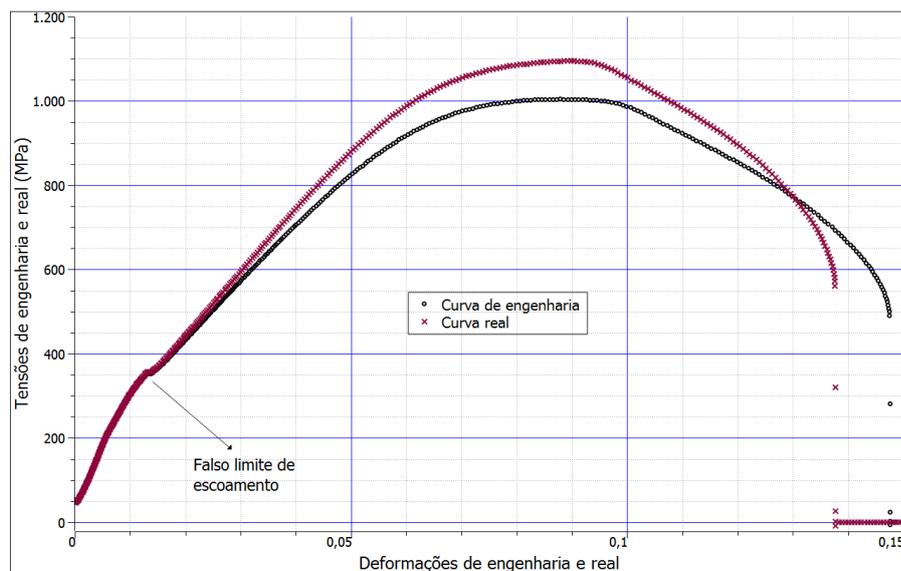


Figura 25 – Comparação entre as curvas de tração de engenharia (○) e real (×). Material como recebido.

Convém ressaltar que, com o início do deslocamento do travessão superior da máquina, foi verificada a ocorrência de um cotovelo nas curvas, sendo chamado aqui de “falso limite de escoamento”. Tal ocorrência pode estar associada a algum problema experimental não determinado. Após este cotovelo, as curvas apresentaram um trecho linear característico do regime elástico.

Um outro ponto que deve ser chamado à atenção é o fato do início das curvas não corresponder à origem dos eixos cartesianos. Isto porque foi desconsiderado os momentos

⁹ Cyr e colaboradores (263) apresentam exemplos de curvas de tração de engenharia e real, com um perfil semelhante, para um aço maraging submetido à manufatura aditiva.

iniciais do deslocamento do travessão pelo fato dos CP apresentarem uma leve curvatura causada pela geometria da chapa (Figura 20). Foi utilizada a derivada da força em função do deslocamento para estabelecer o critério de corte. Ou seja, a partir do momento que a derivada passa a subir é o ponto em que o CP está alinhado e tem início a deformação propriamente dita (Figura 26).

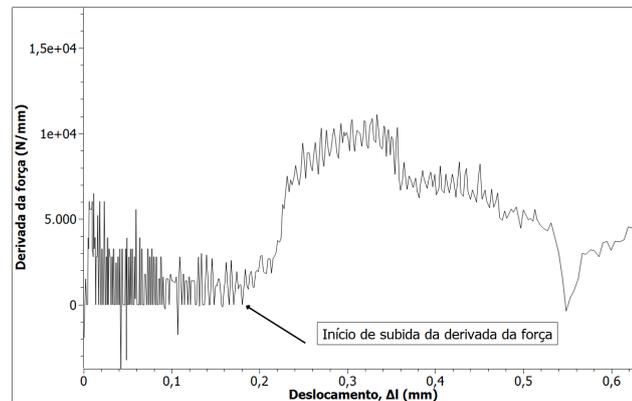


Figura 26 – Curva da derivada da força em relação ao deslocamento.

Quanto às propriedades obtidas a partir da curva de tração real, as seguintes observações devem ser feitas:

1. Tensão de escoamento - não foi verificada uma transição definida entre o regime elástico e o plástico. Sendo assim, foi estabelecido como limite de escoamento a tensão correspondente a 0,2 % de deformação plástica, conforme prescreve a norma ASTM E8. A figura 27 ilustra como foi feita a determinação do limite de escoamento pela metodologia indicada pela norma;

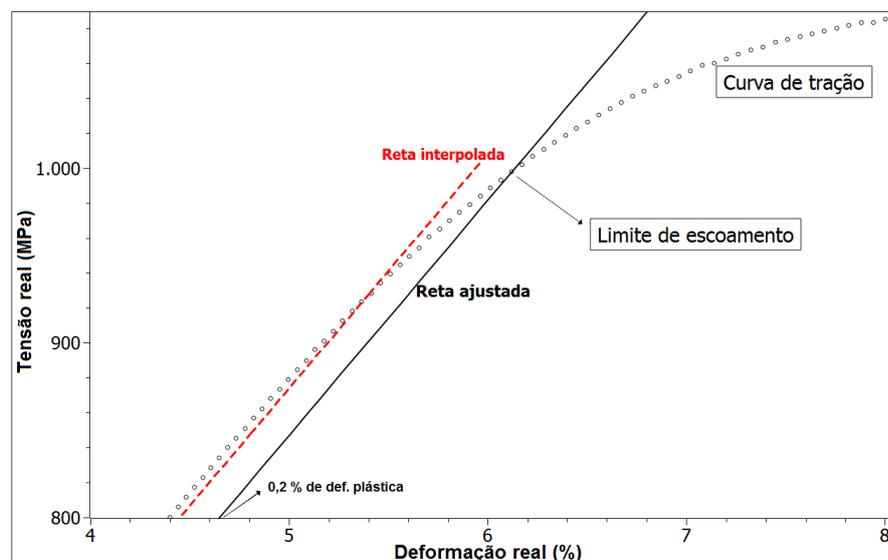


Figura 27 – Determinação do limite de escoamento.

2. Alongamento - aplicado o comprimento útil de 35 mm na equação 4.3, sendo o resultado apresentado na forma percentual;
3. Redução de área - considerada como a área inicial da seção transversal os valores apresentados na Figura 23. Quanto à área após a fratura, esta foi determinada por microscopia eletrônica de varredura¹⁰. A redução de área também foi apresentada percentualmente;
4. Limite de resistência - determinado a partir da curva real, como será discutido a seguir; e
5. Tenacidade - calculada por integração numérica por meio do programa SciDavis.

Após o ensaio, foi aplicada uma resina à base de nitrocelulose (esmalte de unha incolor) nas superfícies de fratura, para protegê-las da oxidação (264)¹¹, até que fosse realizada a análise fratográfica no MEV. A retirada da resina foi realizada por imersão em acetona P.A., de um dia para o outro, seguido de banho em ultrassom por 5 minutos. Em seguida, secou-se a fratura com fluxo de ar quente para minimizar a contaminação da câmara do MEV com resquícios de solvente. A fixação das amostras no *stub* do microscópio e a análise deram-se logo a seguir.

Antes de fechar o tópico, deve ser destacado que as equações 4.5 e 4.6 são **válidas somente até o ponto de carga máxima**. Acima deste valor, normalmente tem início o empescoamento do corpo de prova e queda na tensão de engenharia, sendo induzido um complexo estado triaxial de tensões localizado.

Para um corpo de prova de seção circular, tal estado de tensões apresentará os seguintes componentes: radial (σ_r), tangencial (σ_t) e axial (σ_a). σ_r e σ_t não contribuem para deformação plástica. Quanto a σ_a , é obtido a partir da tensão axial média (σ_m), esta última resultante da divisão da carga pela área da seção transversal no pescoço. De posse de σ_a , faz-se a correção da curva real de tensão versus deformação, por substituição de σ_R por σ_a (265). Bridgman (266) propôs a seguinte equação para o cálculo de σ_a :

$$\sigma_a = \frac{\sigma_m}{(1 + 2R/a) \cdot \ln(1 + a/2R)} \quad (4.7)$$

onde a e R são os raios da seção transversal e de curvatura do pescoço, respectivamente. Isto pode impor dificuldades de ordem prática, como a necessidade no registro contínuo dos raios durante o ensaio. O efeito da correção de Bridgman na curva de tração é mostrado de forma esquemática na Figura 28.

¹⁰ Com o fim de reduzir o efeito do não paralelismo entre o eixo dos CP fraturados e o feixe de elétrons, por dificuldade de posicionamento das amostras no *stub* do MEV, foram analisadas as duas metades da peça fraturada, em cada condição de tratamento térmico, e realizada a média das áreas.

¹¹ A referência cita o uso de fita de acetato de celulose, aplicada no preparo de réplicas metalográficas.

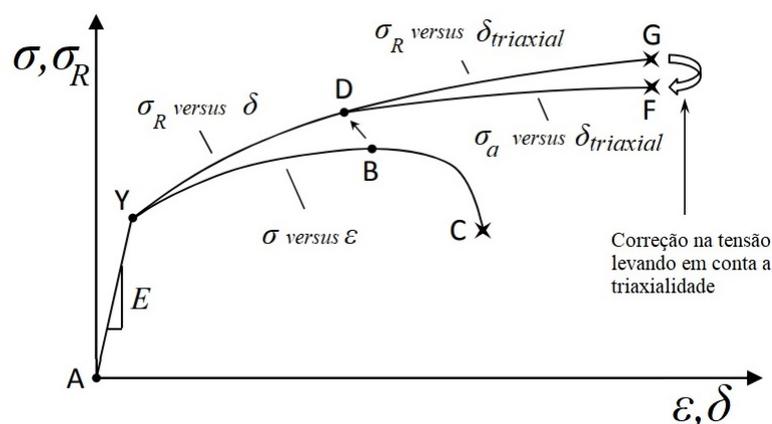


Figura 28 – Curvas de tração de engenharia, real e real corrigida (267).

A Equação 4.7 não se aplica a corpos de prova de seção retangular, o caso do presente estudo, complicando o tópico (265). A distribuição bem como a magnitude das tensões no pescoço é sensível à razão espessura/largura dos corpos de prova, como demonstrou Aronofsky (268). Outras soluções para a determinação da distribuição de tensões foram propostas, como utilizando o método dos elementos finitos (269,270).

Devido à complexidade do problema e por limitações de ordem experimental, como a falta de dados sobre a evolução do pescoço durante o ensaio, a discussão dos resultados limitar-se-á à curva AYD (Figura 28)¹². Ou seja, o alongamento e a tenacidade serão determinados até o ponto D da curva real, que corresponde ao ponto B da curva de engenharia. De igual maneira, o limite de resistência considerado será a tensão no ponto D da curva real.

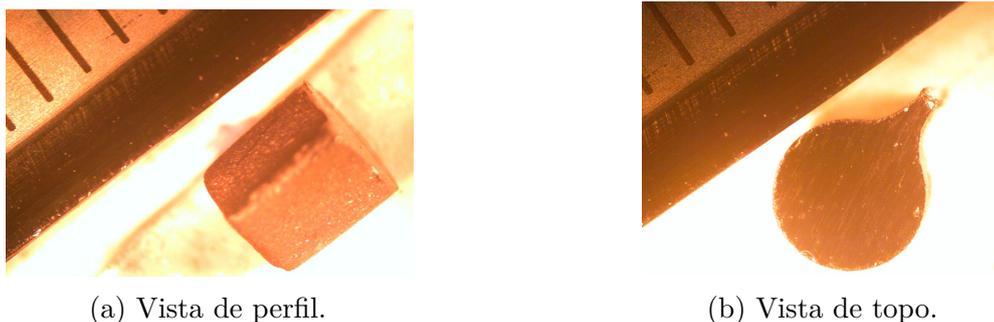
4.2.1.4 Ensaio de compressão

Foi seguida a norma ASTM E9 (271). Para obtenção de corpos de prova, inicialmente foi feita uma retífica em ambas as faces da região da chapa onde ocorreria a usinagem. Em seguida, procedeu-se ao corte com água, sendo obtidos troncos de cone¹³ com cerca de 3 mm de diâmetro médio. A altura correspondeu à espessura da chapa na condição retificada: 3 mm. As Figuras 29a e 29b (imagens obtidas em um estereoscópio Zeiss Stemi 2000-C) mostram as vistas de perfil e de topo de um corpo de prova cortado por jato de água.

Nas imagens pode-se ver uma rebarba, que não foi retirada para o ensaio. O processo de corte gerou uma diferença entre as dimensões das bases, sendo feita a média entre as áreas para o cálculo da tensão. No Apêndice B é possível ver um exemplo de utilização do programa de processamento de imagens ImageJ para a determinação da área de umas das

¹² Apesar das curvas serem referentes a corpos de prova de seção circular, foi assumido um comportamento análogo para seção retangular.

¹³ O jato d'água espalhou-se ao incidir na amostra, causando esta geometria.



(a) Vista de perfil.

(b) Vista de topo.

Figura 29 – Corpo de prova de compressão (escala em milímetros).

bases do corpo de prova.

A norma ASTM E9 recomenda lubrificação para minimizar o atrito entre as bases do corpo de prova e os pratos de compressão, evitando o fenômeno do embarrilamento da amostra. No presente estudo, utilizou-se graxa de grafite. Proteções de 25 mm de diâmetro e 10 mm de altura, confeccionadas em aço maraging C18Ni2400 e apresentando dureza de 54 HRC, foram posicionadas entre as bases do corpo de prova e os pratos de compressão. Tal procedimento preveniu danos ao equipamento por efeito de concentração de tensão advinda dos corpos de prova. A velocidade de descida do travessão superior foi de 0,5 mm/min, numericamente igual à empregada no ensaio de tração.

As equações 4.5 e 4.6 determinaram o cálculo de σ_R e de δ . Em função do sentido de deslocamento do travessão da máquina, um ajuste de sinais foi necessário nas equações 4.5 e 4.6, resultando em:

$$\delta = -\ln(1 - \varepsilon) \quad (4.8)$$

$$\sigma_R = \sigma(1 - \varepsilon) \quad (4.9)$$

A Figura 30 apresenta as curvas de engenharia e real, calculadas à luz das equações 4.8 e 4.9.

Não ocorreu a ruptura dos corpos de prova. O ensaio foi interrompido ao atingir-se uma carga limite¹⁴ ou por fim de curso do travessão. Em outras palavras, os corpos de prova foram achatados até aproximadamente 90% de deformação (vide curva de engenharia¹⁵ da Figura 30). Quanto à curva real, esta deixa de ter significado físico para deformações acima de 100 %.

Voltando à Figura 30, observa-se, também, o efeito da acomodação do corpo de prova nos estágios iniciais do ensaio até cerca de 10 % de deformação.

¹⁴ Fixou-se uma margem de segurança de cerca de 80% do limite superior da célula de carga (100 kN).

¹⁵ Citando mais uma vez Cyr e colaboradores (263), estes pesquisadores apresentam curvas de compressão - real e de engenharia - semelhantes às obtidas no presente trabalho.

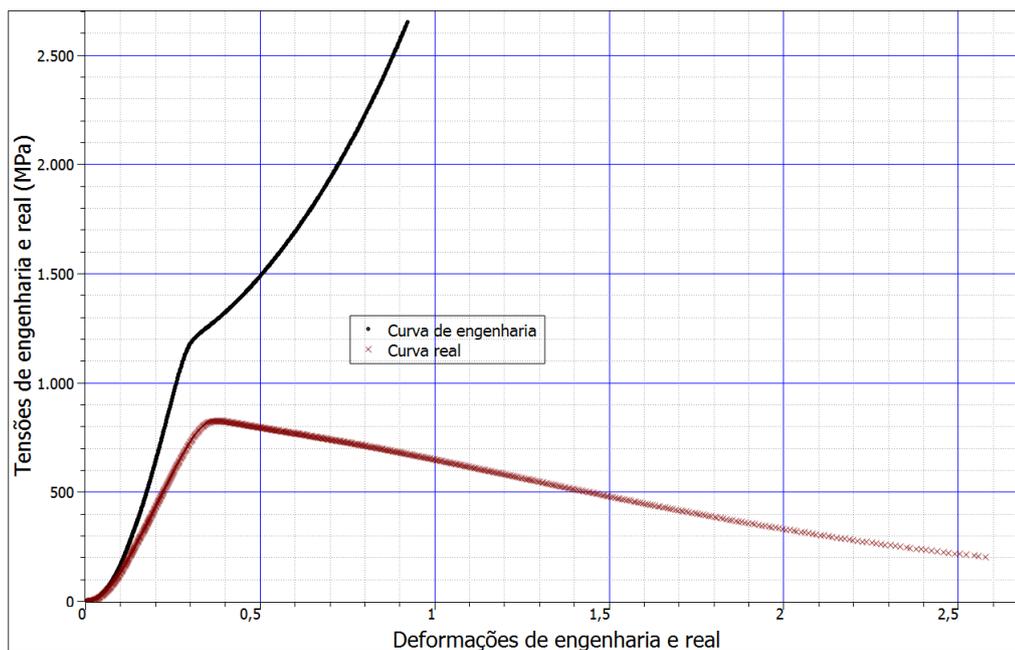


Figura 30 – Comparação entre as curvas de engenharia (o) e real (x). Ensaio de compressão. Material como recebido.

A determinação do limite de resistência e da tensão de escoamento seguiu a mesma metodologia adotada no ensaio de tração.

4.2.1.5 Medidas de excitação por impulso

Este ensaio¹⁶ consiste em medir a resposta acústica após o operador percutir manualmente a amostra com um instrumento contendo uma esfera de aço na ponta (Figura 31). Em função dos modos naturais de vibração e dos harmônicos que são gerados, é possível obter uma medida indireta e não-destrutiva das propriedades mecânicas do material, no regime elástico.

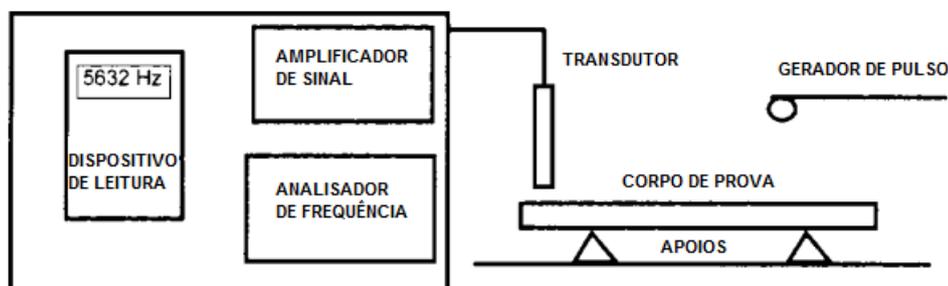


Figura 31 – Diagrama de blocos de um sistema de medição de excitação por impulso (272).

Os corpos de prova consistiram de discos de 50 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. A superfície que sofreu impacto do gerador de pulso foi polida até a granulometria de 9

¹⁶ Norma ASTM E 1876 (272).

μm (pasta de diamante). A Figura 32 apresenta um exemplo de corpo de prova ensaiado.

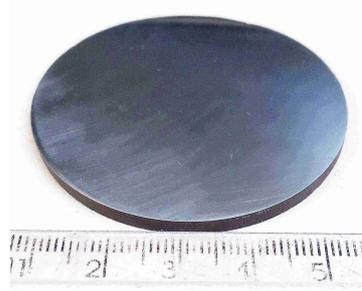


Figura 32 – Corpo de prova usado nas medições de excitação por impulso.

O módulo de Young é calculado por meio das seguintes expressões (272), para uma amostra em forma de disco:

$$E_1 = \frac{37,6691 f_1^2 D^2 m (1 - \nu^2)}{K_1^2 t^3} \quad (4.10)$$

$$E_2 = \frac{37,6691 f_2^2 D^2 m (1 - \nu^2)}{K_2^2 t^3} \quad (4.11)$$

onde E_1 e E_2 são os módulos relativos às primeira e segunda frequências naturais de ressonância (f_1 e f_2), m a massa do disco, D o diâmetro, t a espessura, ν a razão de Poisson, K_1 e K_2 fatores geométricos. Foi utilizada a razão de Poisson de 0,3 para aços maraging, disponível na literatura (2,273). O módulo de Young é obtido por média aritmética de E_1 e E_2 .

Este ensaio se justificou por dificuldades experimentais em calcular o módulo de Young a partir das curvas de tração¹⁷.

O equipamento utilizado foi o Sonelastic, disponível no Grupo de Materiais do IPqM, retornando automaticamente o valor final do módulo de Young após o fornecimento de ν , da massa e das dimensões do corpo de prova.

A Figura 33 apresenta um exemplo de transdutor (um microfone) retirado de um trabalho de Otani e Pereira (275).

4.2.2 Difração de raios x

Por meio da difração de raios x, é possível identificar as fases presentes, determinar o parâmetro de rede da célula unitária e realizar a análise quantitativa de fases, dentre outras aplicações (276,277). Em linhas gerais, a técnica pode ser ilustrada na Figura 34.

¹⁷ O valor calculado a partir da curva foi cerca de 10 vezes inferior ao esperado. Kostic e co-autores (274) discutem possíveis fontes de erro na determinação do módulo de Young, como características de certos subsistemas da máquina de ensaios, etc.



Figura 33 – Exemplo de transdutor utilizado na técnica de excitação por impulso (275).

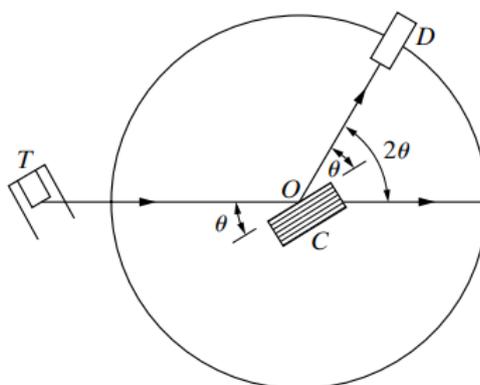


Figura 34 – Difração de raios x (visão esquemática) (276).

Um feixe monocromático de raio x, oriundo de uma fonte denominada tubo (T), incide no ponto O de um cristal C da amostra, sendo θ o ângulo entre o feixe e um plano do cristal. Devido ao espalhamento do feixe, este será captado por um detector D . Tanto o tubo quanto o cristal permanecem fixos, enquanto o detector realiza uma varredura de trajetória circular com centro em O , de modo a captar o espalhamento (ou difração) causado por outros planos cristalinos. 2θ é o ângulo de difração, sendo medido em relação à direção do feixe caso este não sofresse espalhamento pela amostra. Para que ocorra difração, a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (4.12)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe e d , a distância interplanar para um determinado ângulo de incidência θ . A Equação 4.12 é conhecida como **Lei de Bragg**¹⁸. Durante a

¹⁸ Em homenagem a William Lawrence Bragg e seu pai, William Henry Bragg, ambos laureados com o Prêmio Nobel de Física de 1915. William Lawrence foi o mais jovem receptor do Nobel de Física até a atualidade, com a idade de 25 anos.

análise é gerado um gráfico (difratograma) de contagens do detector versus o ângulo de difração 2θ .

O poder de penetração dos raios x na amostra depende da energia do feixe incidente que, por sua vez, está relacionada ao alvo metálico que gera a radiação no tubo, sendo da ordem de $10 \mu\text{m}$ (278). Por este motivo, a difração de raios x é mais adequada para análises superficiais. Havendo gradiente de propriedades ao longo da espessura, se faz necessário o desbaste de material até a região de interesse.

O equipamento utilizado foi o X'Pert PRO, da PANalytical, do Laboratório de Difração de Raios X do IME. Um tubo contendo cobalto como alvo foi utilizado para gerar o feixe. O programa HighScore Plus foi usado para abrir os difratogramas gerados pelo equipamento.

As análises de difração de raios x foram executadas sob as seguintes condições:

- Tubo de raios x: PW3376/00 Co LFF DK415126
- Tipo de foco: linha
- Filtro: ferro
- Faixa de varredura (2θ): 34,987 a 134,9905°
- Tamanho do passo: 0,0295°
- Tempo por passo: 150 ms

A introdução de artefatos¹⁹ foi verificada durante o preparo das amostras. Estes foram causados pela deformação plástica superficial durante o lixamento e o polimento²⁰ mecânico das amostras. De acordo com Pardal (280), a deformação plástica induz a transformação da austenita revertida em martensita. Para minimizar a ocorrência de artefatos, as amostras foram polidas até a granulometria de $1 \mu\text{m}$ (alumina) e submetidas a decapagem em solução a 10 % (em volume) de ácido sulfúrico em água, por 5 minutos a 80 °C. Após esta etapa, procedeu-se à limpeza das amostras com esponja, água e detergente.

4.2.2.1 Indexação dos picos

Como ponto de partida para a indexação dos picos, foi feita a simulação dos difratogramas da ferrita (sob a forma de martensita α') e da austenita, por meio do programa Powder Cell, versão 2.3. Apenas a radiação $K\alpha_1$ do cobalto, de comprimento

¹⁹ **Artefato** (*artifact*) - “Feature caused by preparation or manipulation of a sample or, sometimes, by investigation conditions.” (279)

²⁰ O lixamento teve por objetivo retirar a camada de óxido superficial das amostras. O subsequente preparo até a etapa de polimento visou retirar ao máximo a camada de material deformado plasticamente.

de onda 1,789007 Å, foi considerada na simulação para não sobrecarregar o difratograma. A geometria de Bragg-Brentano foi fixada e o intervalo 2θ , 40 a 150°. Com relação aos parâmetros de rede, foram utilizadas as fichas cristalográficas do Anexo G. As posições de Wyckoff aplicadas para a ferrita e a austenita foram 2a e 4a, respectivamente²¹.

4.2.2.2 Determinação dos parâmetros de rede

A evolução do parâmetro de rede com o aumento do tempo e/ou da temperatura de envelhecimento pode trazer informações sobre a difusão dos elementos de liga. Ou seja, se está ocorrendo solubilização ou precipitação destes elementos. O parâmetro de rede pode ser determinado a partir da distância interplanar d , calculada a partir da Lei de Bragg (equação 4.12). De posse de d , para o sistema cúbico, temos que:

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.13)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede e h , k e l , os índices de Miller do plano cristalino.

O erro na medida de θ é descrito pela seguinte equação (277):

$$\frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta \cot\theta \quad (4.14)$$

Ou seja, $\Delta d/d$ é igual a zero quando θ é 90°. Sob o ponto de vista experimental, a difração com θ igual 90° não é possível pois implicaria em 2θ igual a 180°, com o detector posicionado atrás do tubo, não recebendo radiação. Na prática, os valores dos parâmetros de rede calculados a partir da equação 4.12, para cada pico no difratograma, são plotados versus funções de θ que apresentam um intervalo de linearidade nas condições experimentais e extrapolados para valores nulos destas funções. Neste caso, o valor do parâmetro de rede obtido apresentaria um erro mínimo. A Figura 35 ilustra o que foi dito, onde a_0 é o parâmetro de rede obtido por extrapolação.

No presente trabalho, foi utilizada a função de extrapolação de Taylor-Sinclair-Nelson-Riley (281):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad (4.15)$$

²¹ De acordo com a página <https://www.cryst.ehu.es>, da Euskal Herriko Unibertsitatea (Universidade do País Basco). Visitada em 29 de julho de 2021.

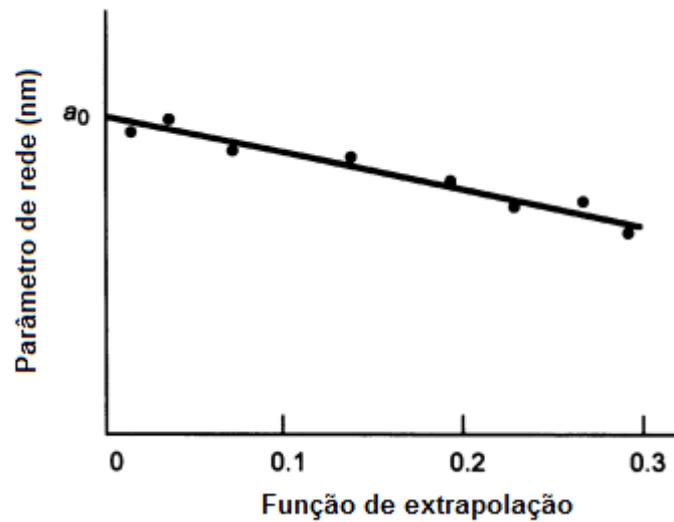


Figura 35 – Determinação do parâmetro de rede por função de extrapolação (277).

4.2.2.3 Determinação da fração volumétrica de fases

O cálculo da fração volumétrica das fases presentes^{22,23} foi feito por meio de três métodos²⁴: comparação direta (276), emprego de equação proposta por Sha e Guo (285) e Rietveld (286–290). Com exceção do último método, cujo refinamento foi realizado por meio do programa HighScore Plus, os cálculos foram executados com auxílio de planilhas do LibreOffice Calc, após leitura das áreas integradas dos picos nos difratogramas.

O método da comparação direta baseia-se na razão entre as áreas integradas dos picos relativos a cada fase, levando em consideração fatores como o espalhamento atômico, etc. Para um aço bifásico, por exemplo, a determinação da fração volumétrica da austenita é dada pela seguinte equação (280):

$$C_{\gamma} = \left(\frac{I_{\alpha'} \cdot K_{\gamma}}{I_{\gamma} \cdot K_{\alpha'}} + 1 \right)^{-1} \quad (4.16)$$

onde C_{γ} é a fração volumétrica da austenita e $I_{\alpha'}$ e I_{γ} são as áreas integradas dos picos relativos à martensita e à austenita, respectivamente.

Quanto à martensita, $C_{\alpha'}$ é obtido a partir da expressão $C_{\alpha'} + C_{\gamma} = 1$, uma vez que o material é bifásico na prática.

Com relação a $K_{\alpha'}$ e K_{γ} na Equação 4.16, estes termos podem ser calculados a partir da equação a seguir (276):

²² Devido à baixa intensidade e ao pequeno número de picos referentes aos precipitados, como aproximação o material da pesquisa foi considerado bifásico.

²³ O limite de detecção da fração volumétrica de austenita por difração de raios x é de cerca de 2 % (282).

²⁴ Na verdade tratam-se de variantes de *single peak methods* (283) e *whole powder pattern methods* (284).

$$K_{\alpha',\gamma} = \frac{1}{v^2} \left[|F|^2 \cdot p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \right] \left[\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right] \quad (4.17)$$

onde: v - volume da célula unitária; F - fator de estrutura; p - o fator de multiplicidade; $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right)$ - fator de polarização de Lorentz; e^{-2M} - fator de temperatura e μ - o coeficiente de absorção de massa.

Os fatores de estrutura são $2f_{\alpha'}$ e $4f_{\gamma}$ para fases CCC e CFC, respectivamente, sendo $f_{\alpha'}$ e f_{γ} os fatores de espalhamento atômico. Por sua vez, $f_{\alpha'}$ e f_{γ} são calculados por meio da seguinte expressão:

$$f_{\alpha',\gamma} = \frac{1}{100} \sum_{X=1}^6 (at\%_X \cdot f_X) \quad (4.18)$$

onde $at\%_X$ e f_X são o percentual e o coeficiente de espalhamento atômicos de cada elemento presente nas fases, considerando os seis principais (ferro, níquel, cobalto, molibdênio, titânio e alumínio). Os demais elementos (impurezas) foram desprezados no cálculo.

O mesmo raciocínio foi aplicado para a determinação do coeficiente de absorção de massa de cada fase:

$$\mu_{\alpha',\gamma} = \frac{1}{100} \sum_{X=1}^6 (m\%_X \cdot \mu_X) \quad (4.19)$$

Desta vez, foi usado o percentual em massa ($m\%_X$) dos seis principais elementos, enquanto que μ_X é o coeficiente de absorção de massa de cada.

f_X e μ_X são tabelados na literatura (276). O Anexo H da tese apresenta os fatores de espalhamento atômico na forma de gráfico. Foi usada interpolação linear para obter os fatores de espalhamento relativos a $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ intermediários.

O perfil elementar de cada fase não foi determinado de forma experimental, sendo feita a simulação de composição no programa Thermo-Calc. De modo a validar os cálculos de fração baseados na simulação de composição, foram utilizados dados experimentais²⁵ de outros autores (280, 291, 292) (Tabela 8). Também é apresentada a composição do aço usado na pesquisa, considerando somente os elementos metálicos, para fim de comparação.

Quanto ao fator de temperatura e^{-2M} , foi usada a seguinte equação (276):

$$M = \frac{11500 \cdot T}{A \cdot \Theta^2} \left[\phi(x) + \frac{x}{4} \right] \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (4.20)$$

onde: T - temperatura em que a análise foi realizada; Θ - temperatura de Debye do elemento; A - peso atômico e x a razão Θ/T .

²⁵ Para o aço maraging C18Ni2000.

Tabela 8 – Composição elementar (at%). Aço da pesquisa, martensita e austenita.

Aço e fases	Al	Mo	Fe	Co	Ni	Ti	Trat. térmico	Referência
C18Ni1700	0,23	3,13	69,81	8,32	17,94	0,57	-	Anexo F
martensita	0,00	1,00	74,30	10,20	14,30	0,04	510 °C / 4 h	(291, 292)
martensita	0,00	0,47	74,93	10,97	13,04	0,59	560 °C / 1 h	(280)
martensita	0,00	0,53	72,59	12,12	13,72	0,95	600 °C / 1h	(280)
austenita	0,50	3,20	38,30	6,30	49,00	2,70	510 °C / 4 h	(291, 292)
austenita	0,00	1,13	59,94	4,46	31,73	2,74	560 °C / 1 h	(280)
austenita	0,00	1,01	63,21	6,20	27,44	2,27	600 °C / 1h	(280)

As temperaturas de Debye utilizadas são mostradas na Tabela 9, cujos valores foram retirados de Stewart (293).

Tabela 9 – Temperaturas de Debye dos elementos metálicos do aço maraging.

Elemento	Θ (K)
Al	433
Mo	423
Fe	477
Co	460
Ni	477
Ti	420

A temperatura de análise foi a ambiente ($\simeq 294,15$ K).

De posse da razão $x = \Theta/T$ de cada elemento, o valor de $\phi(x)$ na Equação 4.20 foi calculado como a seguir (276):

$$\phi(x) = \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi \quad (4.21)$$

A existência de orientação cristalográfica preferencial (ou textura), induzida por deformação, tem como consequência a alteração nas intensidades relativas dos picos no difratograma (294). Para minimizar este efeito, utilizou-se a seguinte equação:

$$C_\gamma = \frac{1}{m \cdot n} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{I_{\alpha',i} \cdot K_{\gamma,j}}{I_{\gamma,j} \cdot K_{\alpha',i}} + 1 \right)^{-1} \quad (4.22)$$

em que m e n correspondem aos números de picos da martensita e da austenita, respectivamente. A Equação 4.22 nada mais é que a média aritmética de todas as combinações possíveis de razões entre picos, calculadas pela Equação 4.16.

Complementando o método da comparação direta, detalhado acima, Sha e Guo (285) propuseram a seguinte equação para o cálculo de C_γ :

$$C_\gamma = \left(I_{(200)\gamma} + I_{(220)\gamma} \right) \cdot \left(I_{(200)\gamma} + I_{(220)\gamma} + \frac{R_{(200)\gamma} + R_{(220)\gamma}}{R_{(200)\alpha'}} I_{(200)\alpha'} \right)^{-1} \quad (4.23)$$

sendo R igual a 81,6, 44,4 e 31,9 para os planos $(200)_\gamma$, $(220)_\gamma$ e $(200)_{\alpha'}$, respectivamente. Sha e Guo consideraram apenas dois picos da austenita e um da martensita, com a Equação 4.23 sendo aplicada ao aço C18Ni1700, contendo 0,2 % em massa de carbono²⁶.

C_γ foi determinado por meio das Equações 4.22 e 4.23, com o resultados sendo comparados mais adiante na tese. Os cálculos para C_γ foram efetuados na planilha LibreOffice Calc, versão 5.1.6.2.

Fechando a determinação da fração de austenita, empregou-se também o método de Rietveld (286–290). Consiste em uma ferramenta computacional que ajusta um difratograma teórico, mediante o método dos mínimos quadrados, ao difratograma experimental. A técnica é muito útil para a quantificação de fases em materiais cujas estruturas cristalinas apresentam menor simetria (287, 295, 296) em comparação ao sistema cúbico, acarretando em uma grande quantidade e sobreposição de picos no difratograma. Isto acaba inviabilizando a análise pelo método da comparação direta.

É operacionalizado mediante diversos passos em programas como o TOPAS ou o HighScore Plus - este último usado na tese - até que se atinja o ajuste no grau desejado. É necessário o uso de fichas cristalográficas relativas às fases a serem quantificadas. Empregou-se a função de pseudo-Voigt (297) para o ajuste do difratograma calculado aos dados experimentais. As fichas cristalográficas usadas foram as seguintes: ICSD53451 (martensita) e a ICSD631730 (austenita)²⁷. O Anexo I apresenta extratos de cada ficha.

Matematicamente, o método de Rietveld pode ser assim expresso (298):

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.24)$$

onde: S_y - função residual a ser minimizada; y_i - intensidade do difratograma experimental no i -ésimo passo; y_{ci} - intensidade calculada no i -ésimo passo e W_i é um fator de peso.

Dos diversos indicadores estatísticos citados na literatura - ou *R factors* - os seguintes foram usados na pesquisa (286, 298):

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum W_i (y_i - \frac{1}{c} \cdot y_{ci})^2}{\sum W_i y_i^2} \right)^{1/2} \quad (4.25)$$

$$G^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (4.26)$$

²⁶ Percentual de carbono muito acima do quantificado no aço da presente pesquisa (0,004 % em massa).

²⁷ Ficha construída a partir da análise de difração do ferro em câmara de alta temperatura.

onde: c - fator de escala; G - *goodness of fit* (GOF) e $R_{exp} = \frac{N}{\sum W_i y_i^2}$, sendo N o grau de liberdade (298). Se R_{wp} convergir para valores abaixo de 10 % é sinal de que o ajuste está ocorrendo conforme o esperado (299–303), ao passo que um GOF menor do que 5 indica uma otimização (296, 300, 303, 304). Toby (298) destaca que, mesmo com R_{wp} e G pequenos, é necessária a visualização da diferença entre os difratogramas teórico e experimental para ter a garantia de que o método de Rietveld teve significado físico.

C_γ também foi calculada²⁸ pelo método de Rietveld, sendo confrontado com os resultados obtidos por comparação direta e utilizando a equação proposta por Sha e Guo.

4.2.3 Ferritoscopia

Ferro, níquel e cobalto são metais ferromagnéticos, assim como suas ligas. Dentre as propriedades magnéticas que são insensíveis a mudanças na microestrutura²⁹, tem-se a **magnetização de saturação** (305, 306), consistindo no alinhamento quase total dos domínios com um campo magnético aplicado. A magnetização de saturação (M_s) varia com a composição, como pode ser verificado na Figura 36 para uma liga binária.

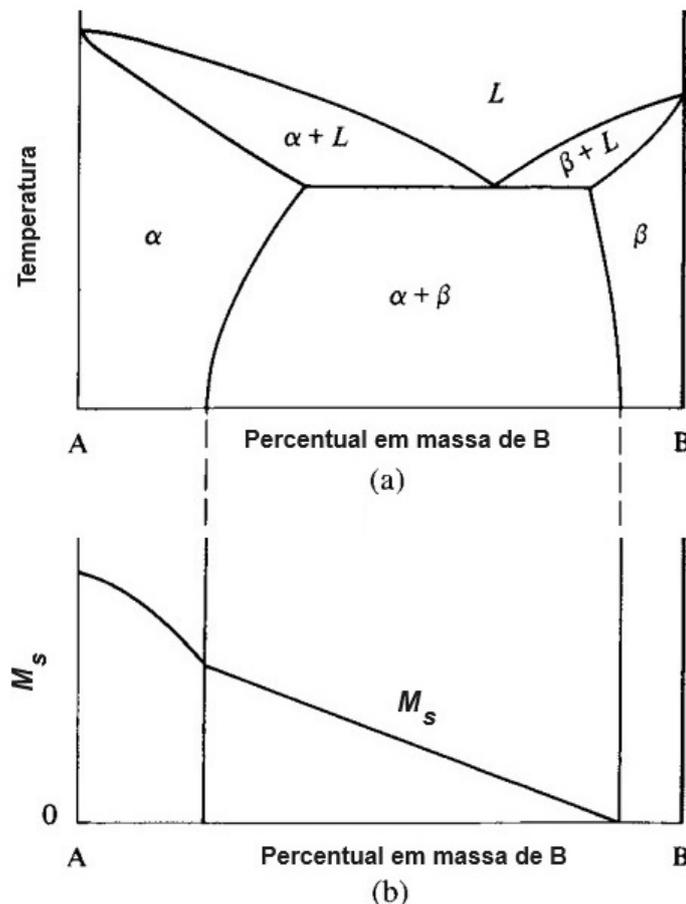


Figura 36 – Liga binária. (a) Diagrama de fases; (b) Magnetização de saturação (307).

²⁸ Função disponível no programa HighScore Plus.

²⁹ Resultantes do processamento (tensões residuais, alteração do tamanho de grão, etc.). O ponto Curie é outro exemplo de propriedade na mesma categoria.

Sendo as fases α e β ricas nos elementos A (ferromagnético) e B (paramagnético ou diamagnético), respectivamente, M_s apresentará comportamentos bem distintos³⁰. No campo monofásico β , M_s será próximo de zero³¹. Quanto ao campo α , a magnetização em geral terá um comportamento não linear, chegando a ser imprevisível em função dos componentes do sistema (305,307).

Por sua vez, as fases terão composições fixas no campo $\alpha + \beta$, sendo determinadas pelas linhas *solvi* do diagrama. Neste caso, ocorre tão somente a variação das frações de fases em função da composição. Em vista disso, M_s será uma função linear do percentual em massa de um dos elementos. Ou seja, M_s da liga binária poderá ser expresso por meio da seguinte equação (307):

$$M_s = W_\alpha \cdot M_{s\alpha} + W_\beta \cdot M_{s\beta} = W_\alpha \cdot M_{s\alpha} + (1 - W_\alpha) \cdot M_{s\beta} \quad (4.27)$$

Se $M_{s\alpha}$ e $M_{s\beta}$ são conhecidos (magnetizações de saturação de α e β , respectivamente), as frações de fases W_α e W_β poderão ser obtidas a partir da medida de magnetização de saturação da liga, consistindo em uma ferramenta útil para a construção de diagramas de fase (307).

Tendo em vista que $M_{s\beta} \approx 0$, a equação 4.27 pode ser reescrita como:

$$M_s = W_\alpha \cdot M_{s\alpha} = (1 - W_\beta) \cdot M_{s\alpha} \quad (4.28)$$

$$W_\beta = \frac{M_{s\alpha} - M_s}{M_{s\alpha}} \quad (4.29)$$

Ou seja, o aumento de fração da fase β não magnetizável está diretamente relacionado com a diminuição da magnetização de saturação da liga (M_s). Para $W_\beta = 0$ tem-se que $M_s = M_{s\alpha}$, caracterizando uma amostra ferromagnética monofásica. Como a magnetização de saturação depende da composição (305,307,309), $M_{s\alpha}$ do material de interesse deve ser conhecido para o cálculo da fração de fase.

No caso do presente estudo, a martensita e a austenita são fases ferromagnética e paramagnética, respectivamente (95,307,310–315). Desta forma, a Equação 4.29 pode ser reescrita como:

$$C_\gamma = \frac{M_{s\alpha'} - M_s}{M_{s\alpha'}} \quad (4.30)$$

³⁰ Considerando que a temperatura do sistema esteja abaixo de T_c (ponto Curie).

³¹ Materiais paramagnéticos e diamagnéticos não apresentam magnetização de saturação (308). Como a magnetização adquirida é muito fraca na presença de um campo externo, comparando-se com aquela adquirida pelos materiais ferromagnéticos, M_s foi considerado nulo para fim de discussão.

Tem-se, então, um segundo método para o cálculo da fração de austenita que poderia ser confrontado com o obtido por difração de raios x (316–318). A determinação de M_s normalmente é feita por três técnicas de magnetometria: de amostra vibrante (319) e de correntes contínua e alternada (320).

Em razão de sua disponibilidade à época da realização da parte experimental da tese, foi utilizado um ferritoscópio³² Fischer, modelo FMP30, para magnetizar as amostras e obter as frações de ferrita. Desta maneira, os resultados serão comparados com os obtidos por DRX, considerando-se também que o material seja bifásico. Por ser portátil, o equipamento é comumente utilizado em campo (316) para análise de aços inoxidáveis austeníticos e duplex. A Figura 37, a seguir, apresenta um exemplo de aplicação do ferritoscópio Fisher FMP30 em uma junta soldada³³.



Figura 37 – Ferritoscópio sendo utilizado em uma junta soldada.

Ao contrário do que poder-se-ia supor, o equipamento não retorna a magnetização de saturação da amostra, indicando tão somente a fração de ferrita no visor. Um conjunto de padrões, fornecido pelo fabricante, foi usado para aferir/calibrar o ferritoscópio³⁴. Devido a limitações de tamanho e potência, o equipamento possui um baixo nível de excitação. Neste caso, a permeabilidade magnética inicial³⁵ (μ_i) é a propriedade usada

³² De propriedade do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), campus Paracambi.

³³ <https://loja.helmut-fischer.com.br/medidor-de-teor-de-ferrita-feritscope-fmp30>. Visitado em 8 de maio de 2023.

³⁴ Não foi necessária a calibração em virtude dos percentuais de ferrita fornecidos pelo equipamento estarem em concordância com os valores listados no certificado que acompanhava os padrões.

³⁵ Definida como $\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H}$, onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, H a intensidade do campo magnético aplicado e B , a densidade de fluxo (321). Contrastando com M_s , μ_i é sensi-

na determinação da fração de ferrita (320, 322, 323), após a construção de uma curva de calibração. Os padrões possuíam frações de 100, 58,3 e 32,8 % de ferrita, de acordo com o fabricante. Todavia, a composição elementar destes não era conhecida. O poder de penetração da técnica é da ordem de 1 a 2 mm, a partir da superfície (324).

As amostras analisadas por ferritoscopia apresentaram o mesmo acabamento superficial usado nas caracterizações por difração de raios x. Ou seja, polimento a 1 μm seguido de decapagem ácida.

4.2.4 Calorimetria de varredura diferencial

A calorimetria de varredura diferencial, sendo mais conhecida pela sigla em inglês DSC, é uma técnica que permite determinar temperaturas de transição em diversos tipos de materiais. Em função das características do forno, da existência de controle de temperatura sub-ambiente, etc. é possível obter as seguintes informações:

- Transição vítrea em polímeros³⁶.
- Temperatura de fusão.
- Percentual de cristalinidade em polímeros.
- Temperatura de início da transformação martensítica em aços, etc.

Guo, Sha e Li (325), ao caracterizarem um aço C18Ni1700 por DSC, a 50 K/min de taxa de aquecimento, estabeleceram a existência de quatro zonas na curva calorimétrica (Quadro 2). É importante ressaltar que os autores mencionam que não há consenso na Academia sobre as transformações mostradas no quadro, devendo ser encaradas como uma referência qualitativa.

Um calorímetro NETZSCH DSC 404F1 foi utilizado no presente estudo, sob atmosfera de nitrogênio, de propriedade da Seção de Engenharia de Materiais do IME. O corpo de prova consistiu em um cilíndrico de 3 mm \varnothing \times 3 mm, usinado com jato d'água. A taxa de aquecimento foi 40 °C/min, no intervalo de temperatura de T_{amb} a 950 °C, com permanência de 5 minutos nesta temperatura. No resfriamento, a taxa foi a natural de arrefecimento do forno, até a T_{amb} .

vel a alterações na microestrutura (305, 306), interferindo no alinhamento dos domínios durante a magnetização.

³⁶ Temperatura na qual um fluido passa a apresentar viscosidade da ordem de 10^{13} poise (279), lembrando que os polímeros apresentam características de sólidos e de fluidos (visco-elasticidade).

Quadro 2 – Interpretação de uma curva de DSC para o aço C18Ni1700.

Zona	Sentido do fluxo de calor	Faixa de temperatura (°C)	Possíveis transformações
I	Exotérmico	310-510	- Recuperação da martensita - Formação de carbetos - Formação de zonas de precipitação coerente
II	Exotérmico	535-603	Formação dos principais precipitados endurecedores
III	Endotérmico	635-730	Reversão da austenita
IV	Endotérmico	730-800	- $\alpha' \rightarrow \gamma$ por cisalhamento - Dissolução de precipitados ou recristalização

Fonte: Guo, Sha e Li (325)

4.2.5 Técnicas de microscopia

4.2.5.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica tentou mostrar a microestrutura da matriz assim como a formação de austenita revertida durante o envelhecimento. Relembrando o que foi dito na Revisão da Literatura, não é possível visualizar as ripas de martensita por esta técnica, sendo os blocos as menores estruturas resolvíveis.

De modo a ter uma superfície o mais especular possível, diminuindo a possibilidade da introdução de artefatos na imagem (arranhões e cometas, por exemplo), a seguinte sequência de lixamento e polimento foi usada:

1. lixamento (*SiC*) - 80, 220, 400, 600, 1200, 2000 e 4000 mesh.
2. polimento (pasta de diamante) - 3, 1, 0,25 e 0,05 μm .

Dois ataques químicos foram empregados para revelar a microestrutura (326):

1. Marble - $\text{CuSO}_4(10\text{g}) + \text{HCl} (50 \text{ mL}) + \text{água destilada} (50 \text{ mL})$
2. Vilella - ácido pícrico (1g) + $\text{HCl} (5 \text{ mL}) + \text{metanol} (95 \text{ mL})$

Como mencionado na Seção 4.1, o programa Thermo-Calc requereu dados sobre tamanho e razão de aspecto dos contornos de grão para simular a cinética da austenita revertida. Tendo em mente que os blocos de martensita são as menores estruturas nos aços maraging resolvidas por microscopia óptica, estas foram consideradas no cálculo do tamanho de bloco (TB) para a simulação da cinética de reversão da austenita:

$$TB = \frac{L}{n - 1} \quad (4.31)$$

onde L é o comprimento de uma reta aleatoriamente disposta sobre a imagem, de acordo com a escala, e n o número de interseções do contorno de bloco com a reta.

Quanto à razão de aspecto (RA), temos:

$$RA = \frac{b}{a} \quad (4.32)$$

a e b são as dimensões maior e menor da estrutura com a razão de aspecto a ser determinada, respectivamente, sendo RA adimensional.

Na Figura 38 há exemplos de cálculo de TB e RA (material como recebido).

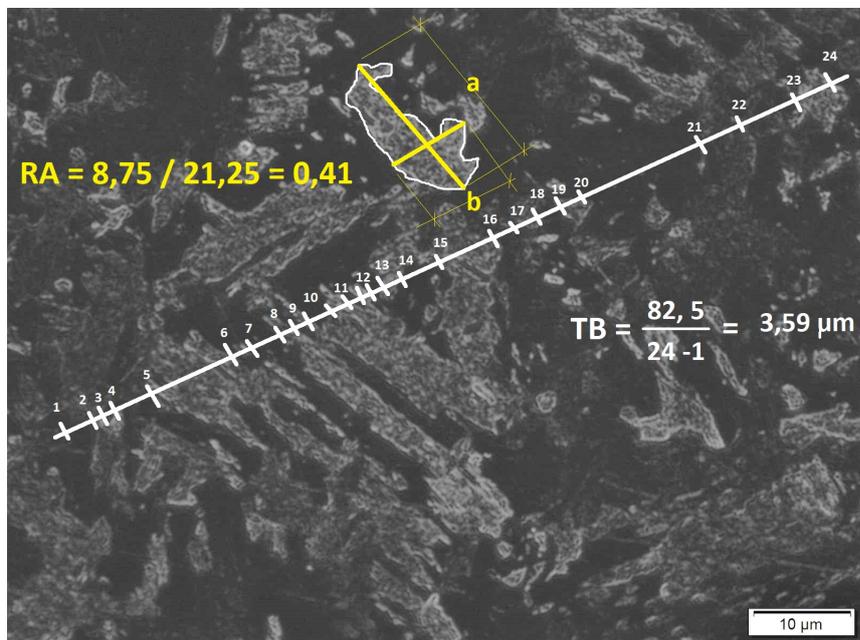


Figura 38 – Exemplos de cálculo de tamanho de bloco e razão de aspecto. Material como recebido. Ataque: Marble.

Foi utilizado um microscópio metalográfico Olympus, modelo BX53M, para visualização da estrutura. Uma câmera digital Olympus, modelo U-TV0.5XC-3, foi responsável pela aquisição das imagens em conjunto com o programa LCmicro 2.2, do mesmo fabricante. Todos estes itens eram de propriedade do Laboratório de Metalografia da Seção de Engenharia de Materiais do IME.

4.2.5.2 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão

Um nível maior de detalhamento da microestrutura foi perseguido por meio da microscopia eletrônica, tanto de varredura (MEV) como de transmissão (MET). Teve por objetivos principais:

1. Revelar e acompanhar alterações na microestrutura no material como recebido e envelhecido (MEV e MET).
2. Proceder ao exame fratógráfico dos corpos de prova ensaiados por tração (MEV).
3. Determinar a morfologia dos precipitados bem como acompanhar o tamanho e distribuição no material com o tratamento térmico (MET).
4. Fazer a análise elementar das fases (MEV e MET).

Como princípio fundamental da microscopia eletrônica, esta se baseia na interação de um feixe de elétrons com a matéria, ocorrendo diversos fenômenos, sendo esquematizados na Figura 39.

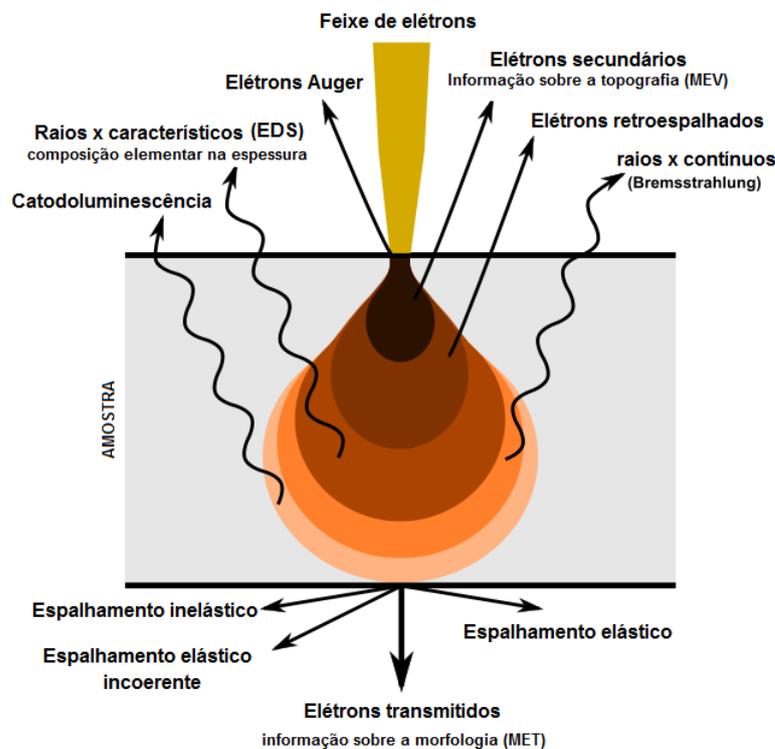


Figura 39 – Interação elétron-matéria (327).

Os tipos de interações de interesse do presente trabalho são os seguintes:

1. Elétrons secundários - determinação da topografia das amostras e visualização das fases (MEV);
2. Raios x característicos - utilizados para análise elementar, por meio do acoplamento de detectores de EDS (MEV e MET³⁷); e
3. Elétrons transmitidos - análise da microestrutura (MET).

³⁷ No modo STEM (*scanning transmission electron microscopy*).

As amostras para MEV e MET foram submetidas à mesma sequência de lixamento e polimento usada na microscopia óptica, com exceção do ataque: nital (HNO_3 a 2 % em metanol) (326).

Foram utilizados três microscópios eletrônicos de varredura e um de transmissão, disponíveis nos seguintes locais:

1. CTE_x - microscópio eletrônico de varredura, modelo Zeiss EVO 10;
2. IME - microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV FEG), modelo Quanta 250 FEG, da FEI Company;
3. Inmetro
 - a) Microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 200 FEI, da Thermo Fisher, com detector de análise elementar por EDS; e
 - b) Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, modelo FEI Titan 80-300, da FEI Company, com monocromador e corretor de aberração esférica funcionando nos modos HRTEM e HRSTEM, em paralelo, com detector de análise elementar por EDS.

4.2.5.3 Microscopia por feixe de íons focalizados

A técnica consiste no bombardeamento da amostra por um feixe de íons de Ga^+ . Daí a sigla em inglês FIB (*focused ion beam*). Objetivos no emprego da técnica para o presente estudo:

1. Revelar a microestrutura.
2. Preparar amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

Das interações íon-amostra, são de interesse a formação de imagens (328) pela detecção de elétrons de baixa energia³⁸ (abaixo de 10 eV) bem como a ejeção de material por *sputtering* no processo de *ion milling*, de modo a obterem-se amostras transparentes a feixe de elétrons, para análise no MET (328–331).

Devido ao feixe de Ga^+ , uma fração do íon acaba por ser incorporada à superfície. Esta deposição pode ser útil para aumentar a condutividade e minimizar o carregamento de elétrons na superfície (328), a exemplo do que ocorre com materiais não condutores no MEV. Um detalhe que deve ser mencionado é que o canhão de íons é normalmente utilizado em conjunto com outro (desta vez de elétrons) em configuração duplo-feixe,

³⁸ Também conhecidos pela sigla ISE (*ion-induced secondary electrons*).

ocorrendo a focalização em um mesmo ponto da amostra. Ou seja, é possível a formação de imagens por emissão de elétrons ISE e secundários, de forma simultânea.

Em comparação ao MEV, o FIB oferece melhor contraste porque a taxa de emissão de elétrons ISE depende da orientação do cristal em relação ao feixe de Ga^+ , sendo este fenômeno denominado *channelling contrast*. A Figura 40 exemplifica a diferença de contraste entre o MEV e o FIB, no caso do latão (328).

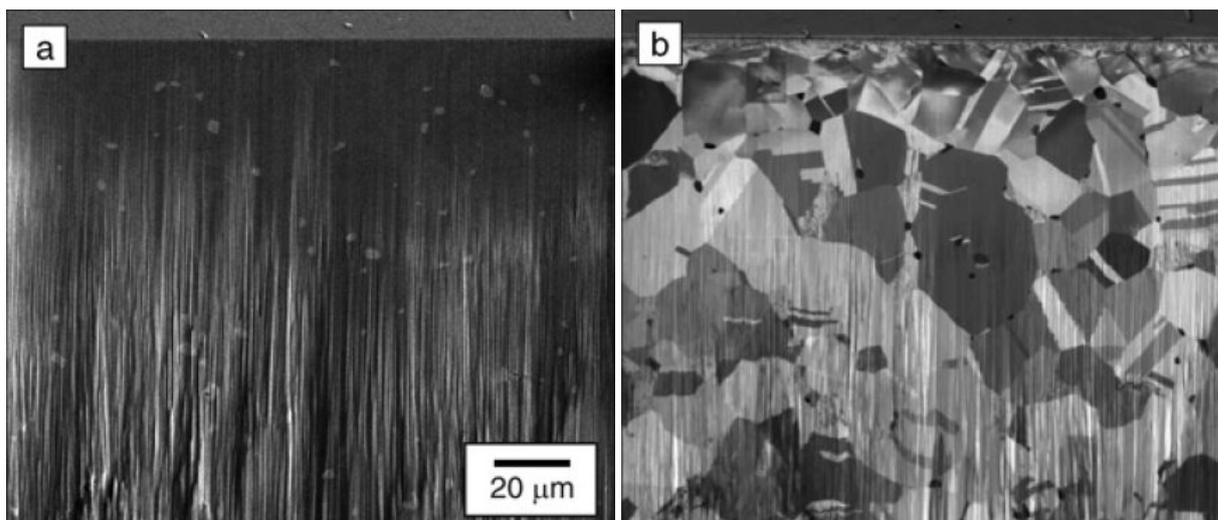


Figura 40 – *Channelling contrast* (328). (a) MEV e (b) FIB em amostra de latão.

Em ambas as sub-figuras é possível visualizar partículas de segunda fase, com as posições coincidindo em função do sistema ser duplo-feixe de íons. No entanto, os contornos de grão e as maclas são visíveis apenas por FIB (328). Aliás, a amostra da Figura 40 foi preparada por FIB, sendo possível visualizar as ranhuras verticais resultantes da incidência do feixe. Como as estruturas de sub-grão dos aços maraging apresentam diferenças de orientação cristalográfica, justificou-se o uso do FIB no presente trabalho, considerando o *channelling contrast*.

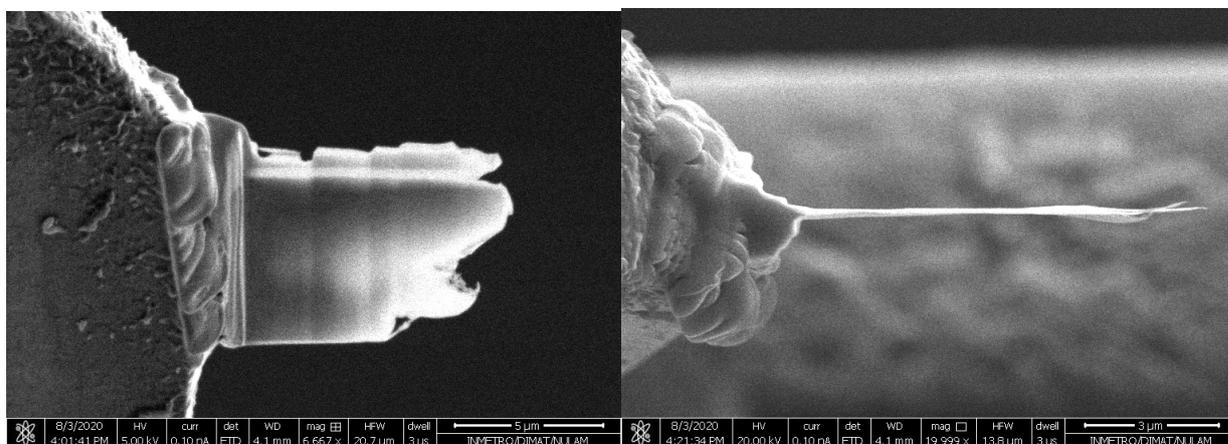
As principais desvantagens do FIB são: a menor capacidade de foco em relação à microscopia eletrônica, comprometendo a resolução, e o fato da técnica ser mais destrutiva para a superfície que o MEV (328).

Da mesma forma que na microscopia óptica, as imagens obtidas por FIB foram utilizadas para o cálculo dos tamanhos e das razões de aspecto dos blocos de martensita, por meio das equações 4.31 e 4.32.

No Apêndice C é apresentada a sequência de preparo das amostras para MET³⁹, utilizando feixe de Ga^+ . Inicialmente, foi depositada uma camada de platina, por meio de um gás organometálico (333), para proteger e demarcar a região de interesse (Figura 117a). Com a erosão em estágio avançado (Figura 117b), foi fixado um nanomanipulador

³⁹ Opatová (60) e Zhu (332) também usaram a técnica para preparo de amostras de maraging.

(Figura 117c). Após extração da amostra, seguiu-se o polimento com feixe de Ga^+ para redução da espessura (Figuras 117d e 41, esta última a seguir).



(a) Vista de frente.

(b) Vista de perfil.

Figura 41 – Amostra de MET preparada por FIB, visualizada no MEV. Material como recebido.

Um microscópio de feixe duplo (MEV/FIB), modelo Helios Nanolab 650, da FEI Company, foi empregado no presente trabalho. Este equipamento estava disponível no Inmetro.

4.3 Caracterização do material com dano

Com a finalidade de estudar o comportamento do aço maraging sob impacto balístico, foram confeccionados alvos com cerca de 8 cm x 8 cm e 3,8 mm de espessura, em diferentes condições de tratamento térmico.

O alvos foram montados sobre uma chapa de aço vazado (Apêndice D) para que pudessem ser transpassados sem que alguma parte do sistema de fixação fosse atingida pelo tiro.

A norma NBR 15000 (334) norteou o teste balístico.

Após a montagem dos conjuntos alvo-chapa de fixação, estes foram presos por morsas em uma armação metálica para que fosse efetuado o disparo (Figura 42).

Como pode ser observado na Figura 42a, o alvo recebeu um adesivo circular⁴⁰ para que servisse de referência ao sistema de mira. Na Figura 42b observamos a obreira iluminada pelo feixe de laser, indicando o ponto em que ocorreria o impacto.

Quanto à munição utilizada no ensaio, esta era equivalente à CBC⁴¹ 7,62x51 mm comum. A diferença residiu no fato de que cada cartucho foi montado na oficina da linha

⁴⁰ Ou obreira, no jargão do Exército.

⁴¹ CBC - Companhia Brasileira de Cartuchos.



(a) Conjunto alvo-chapa.



(b) Conjunto iluminado por laser.

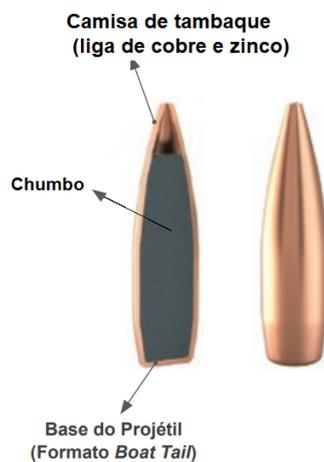
Figura 42 – Alvo em condições de ser submetido ao ensaio balístico.

de tiro, após preenchimento de estojos vazios de latão (70 % Cu e 30 % Zn) com propelente da CBC (base dupla⁴² PR 844).

Na Figura 43a observamos as partes que compõe um cartucho de munição (335). A Figura 43b mostra um corte do projétil, que é a parte do cartucho que atingirá o alvo após a detonação do propelente por percussão na espoleta (tanto munição de revólver como a usada em fuzis).



(a) Partes principais.



(b) Corte de um projétil. Fonte: Informativo Técnico N° 32 - CBC.

Figura 43 – Estrutura de um cartucho de munição.

Todos os alvos foram transpassados nos impactos. Não houve recuperação dos estilhaços.

Os ensaios balísticos foram realizados na Linha 4 do Centro de Avaliações do Exército.

⁴² Composição do propelente (dados contidos no rótulo da embalagem): nitrocelulose, nitroglicerina, difenilamina, dibutilftalato, carbonato de cálcio, sulfato de sódio, nitrato de potássio e grafite.

4.3.1 Ensaio visual

Este ensaio a olho nu foi a primeira análise dos efeitos terminais do tiro, podendo ser executado na própria linha de tiro. A formação de trincas e o espalhamento do material do projétil na superfície frontal dos alvos foram objeto do ensaio.

4.3.2 Variação da velocidade do projétil

Um radar Doppler, da empresa Weibel Scientific, foi o equipamento utilizado para medir as velocidades dos projéteis, desde a saída do cano da arma até o espalhamento em estilhaços após transpassar os alvos.

A Figura 119 do Apêndice E mostra um exemplo de perfil de velocidades em função do tempo, sendo as regiões em tons de laranja na parte superior e no centro correspondentes ao projétil e estilhaços. Nota-se uma trajetória retilínea e paralela ao eixo do tempo, sugerindo ser relativo ao percurso do projétil antes do impacto.

No cálculo da variação da velocidade do projétil foi usada a seguinte equação:

$$\Delta V\% = -\frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad (4.33)$$

onde V_1 é a velocidade no momento do impacto e V_2 após a perfuração do alvo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Simulação termodinâmica

5.1.1 Cálculo do diagrama de fração molar

O diagrama de fração volumétrica (ou molar, de acordo com nomenclatura empregada no programa) de fases versus a temperatura, simulado pelo programa Thermo-Calc, é mostrado na Figura 44.

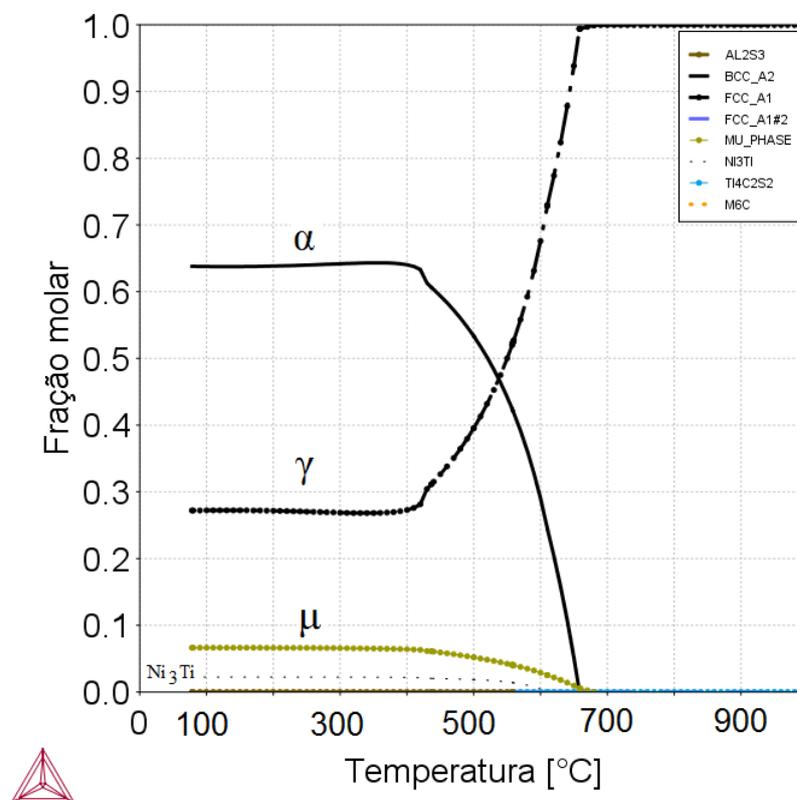


Figura 44 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o aço C18Ni1700, de acordo com simulação no Thermo-Calc, com as fases presentes.

O diagrama mostra a condição de maior estabilidade termodinâmica do material. Do exposto, podemos interpretá-lo como um limite teórico para a fração de fases.

São visíveis no diagrama:

1. BCC_A2 - resultante da transformação da martensita em ferrita. Fase predominante abaixo de 530 °C.
2. FCC_A1 - fase austenítica. Predomina a partir de 530 °C, estando associado à reversão da martensita em austenita.

3. MU_PHASE e NI3TI - correspondem às fases μ e Ni_3Ti , respectivamente. Responsáveis pelo aumento da resistência mecânica do material, com o envelhecimento.

É sempre oportuno frisar que não há qualquer informação relativa ao tempo que uma determinada fase começa a nuclear. Apesar dos compostos intermetálicos μ e Ni_3Ti constarem no diagrama para temperaturas abaixo de 100 °C, na prática nucleiam a partir de 450 °C (325).

As curvas das demais fases do diagrama da Figura 44 são melhor visualizadas nas ampliações da Figura 45.

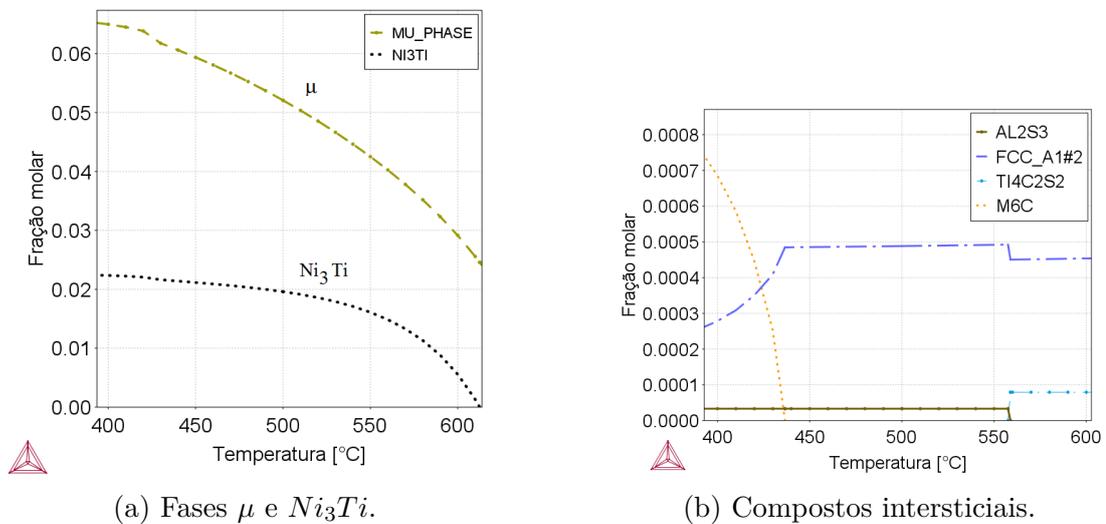


Figura 45 – Ampliações da Figura 44.

Podemos observar dois níveis de aumento no diagrama. No primeiro (Figura 45a) temos as curvas de fração molar para os compostos intermetálicos, fases μ e Ni_3Ti , na faixa de temperatura usual no envelhecimento de aços maraging. A fração de ambos decai monotonicamente com a temperatura, sugerindo a dissolução dos precipitados. Por outro lado, na figura 45b temos o seguinte:

1. AL2S3 - Refere-se à inclusão Al_2S_3 identificada em aços de médio-carbono, durante a solidificação (336). No entanto, não foi encontrada uma referência que sustentasse a sua ocorrência em aços maraging.
2. FCC_A1#2 - Jarfors et al. (337) identificaram este item como sendo o $Ti(C, N)$ em aço maraging de composição próxima ao C18Ni2400, por EDS, sujeito a manufatura aditiva. Trata-se de inclusão prejudicial às propriedades, citada anteriormente e mostrada no Anexo A.
3. TI4C2S2 - Corresponde à inclusão $Ti_4C_2S_2$, também descrita no Anexo A.

4. M₆C - Trata-se de carbeto do tipo M_6C , onde M é um metal (338), podendo ser Fe ou Mo (339) considerando a composição típica dos aços maraging. Comparando as faixas de temperatura do Quadro 2 com aquela da curva para a fase M₆C, o estudo por DSC de Sha, Guo e Li (325) validou a simulação termodinâmica para a formação de carbetos (310 a 510 °C de acordo com Sha, Guo e Li; abaixo de 440 °C na simulação).

A simulação de Moshka e co-autores (222) chegou a resultados similares, levando em consideração terem estudado também o aço C18Ni1700. No entanto, não consideraram a ocorrência de compostos intersticiais.

5.1.2 Simulação da composição elementar de fases

As Tabelas 10 e 11 mostram as composições atômicas da martensita e da austenita, calculadas por simulação termodinâmica, obtidas a partir dos gráficos mostrados no Apêndice F¹.

Tabela 10 – Composição da martensita (at%), simulada pelo programa Thermo-Calc, em função da temperatura de envelhecimento.

Envelhecimento (°C)	Al	Mo	Fe	Co	Ni	Ti
490	0,00	0,24	82,75	12,95	4,04	0,02
520	0,00	0,32	82,30	13,20	4,15	0,03
530	0,00	0,33	82,21	13,27	4,16	0,03
545	0,00	0,38	82,01	13,44	4,14	0,03
570	0,00	0,48	81,63	13,72	4,14	0,03
600	0,00	0,55	81,51	13,90	3,95	0,09

Tabela 11 – Composição da austenita (at%), simulada pelo programa Thermo-Calc, em função da temperatura de envelhecimento.

Envelhecimento (°C)	Al	Mo	Fe	Co	Ni	Ti
490	0,00	1,46	58,70	2,85	36,87	0,12
520	0,00	1,79	61,41	3,58	33,05	0,17
530	0,00	1,90	62,28	3,87	31,75	0,19
545	0,00	2,04	63,36	4,29	30,07	0,24
570	0,00	2,26	65,03	5,06	27,30	0,34
600	0,00	2,48	66,81	6,10	24,06	0,54

Fazendo uma análise sumária das Tabelas 10 e 11, constata-se que ocorreu uma redistribuição dos elementos de liga em relação à composição elementar do material como recebido (Tabela 8). Chama a atenção o enriquecimento em níquel da austenita em relação

¹ Para fim de cálculo dos resultados mostrados nas Tabelas 10 e 11, foi considerado a ocorrência somente de ferrita martensítica e de austenita, com os devidos ajustes nos valores de composição lidos nos gráficos do Apêndice F. Na leitura foi utilizado o programa GetData Graph Digitizer.

à martensita, confirmando o papel deste elemento como estabilizador da fase γ (10). Com relação ao alumínio, a simulação não mostrou a presença deste elemento nos gráficos do Apêndice F, para o nível de aumento apresentado. Sendo assim, o percentual de alumínio foi considerado igual a zero. Cabe ressaltar que os resultados de simulação de composição são referentes ao equilíbrio. Ou seja, para um tempo de tratamento térmico longo o suficiente para tanto.

5.1.3 Cálculos cinéticos - módulo TC-PRISMA

5.1.3.1 Austenita revertida

A Figura 46 apresenta o resultado da simulação da cinética de reversão da austenita.

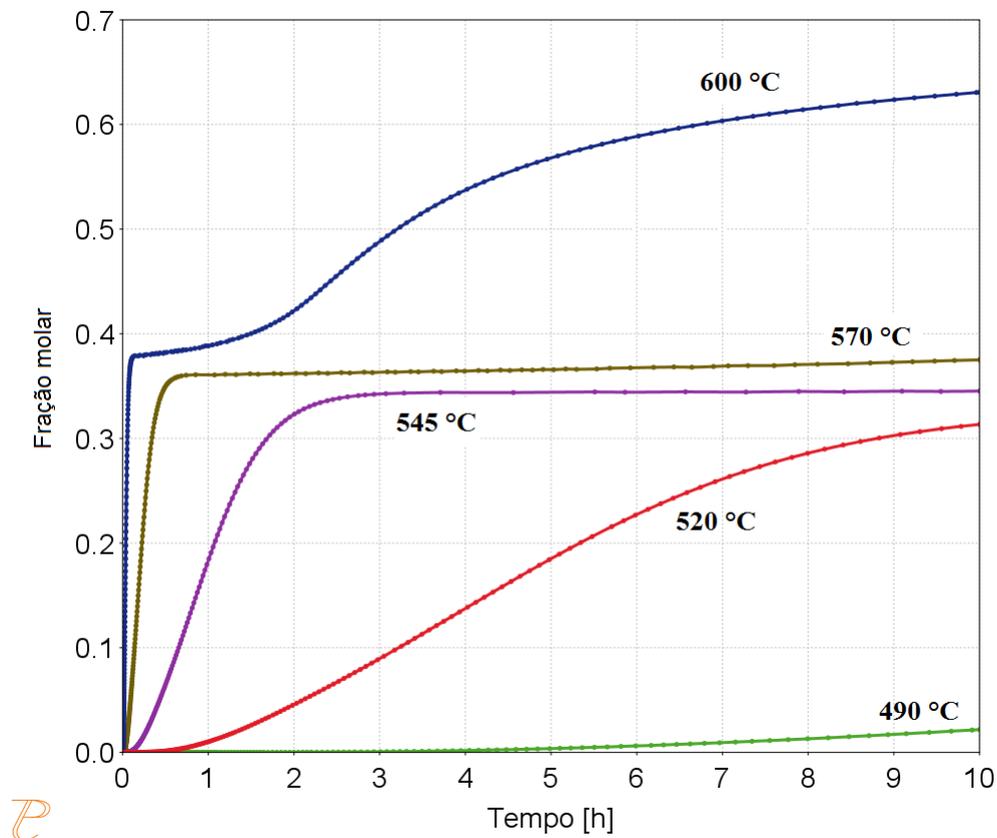


Figura 46 – Simulação da cinética de reversão da austenita.

Comparando a simulação de reversão da austenita com a Figura 12, foram identificadas as três zonas características da curva de transformação (134, 135), exceto a 490 °C (apenas a zona I). Observa-se, também, o encurtamento da zona I com o aumento da temperatura, não sendo perceptível para 570 e 600 °C na escala de tempo do gráfico. Além disso, a velocidade da transformação aumenta com a temperatura, como podemos observar pela derivada em relação ao tempo das curvas na zona II. O patamar específico da zona III foi discreto na simulação para 600 °C.

5.1.3.2 Precipitados endurecedores

A simulação da cinética de formação dos precipitados (Ni_3Ti e fase μ) é apresentada nos gráficos das Figuras 47 e 48.

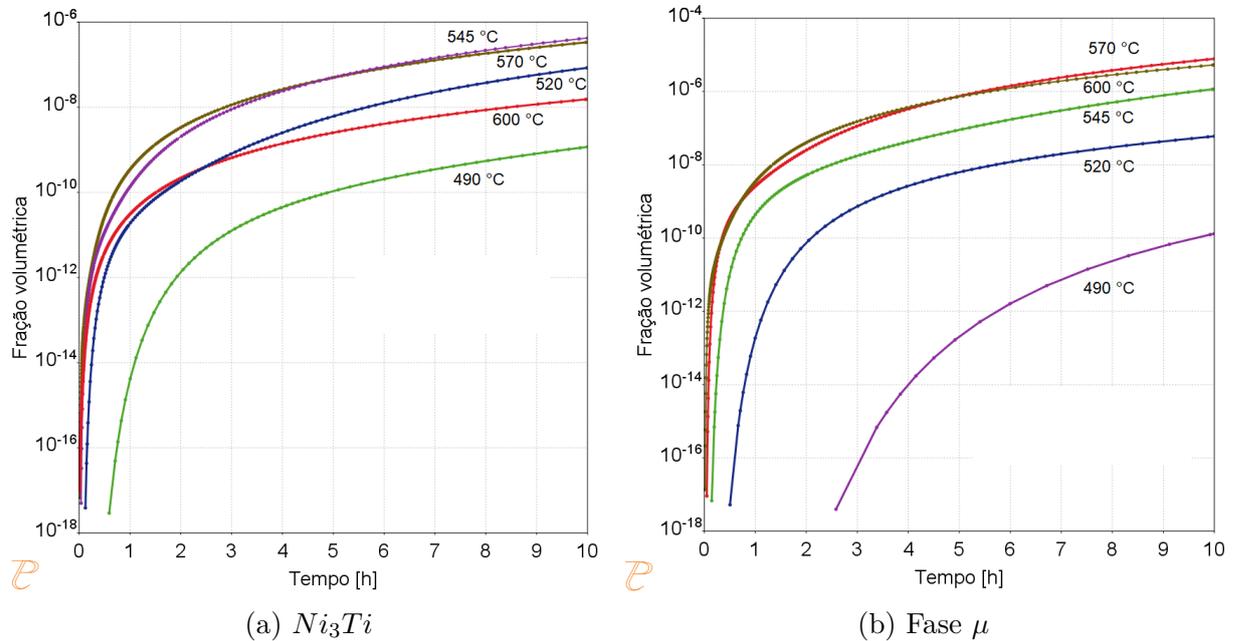


Figura 47 – Fração volumétrica dos precipitados.

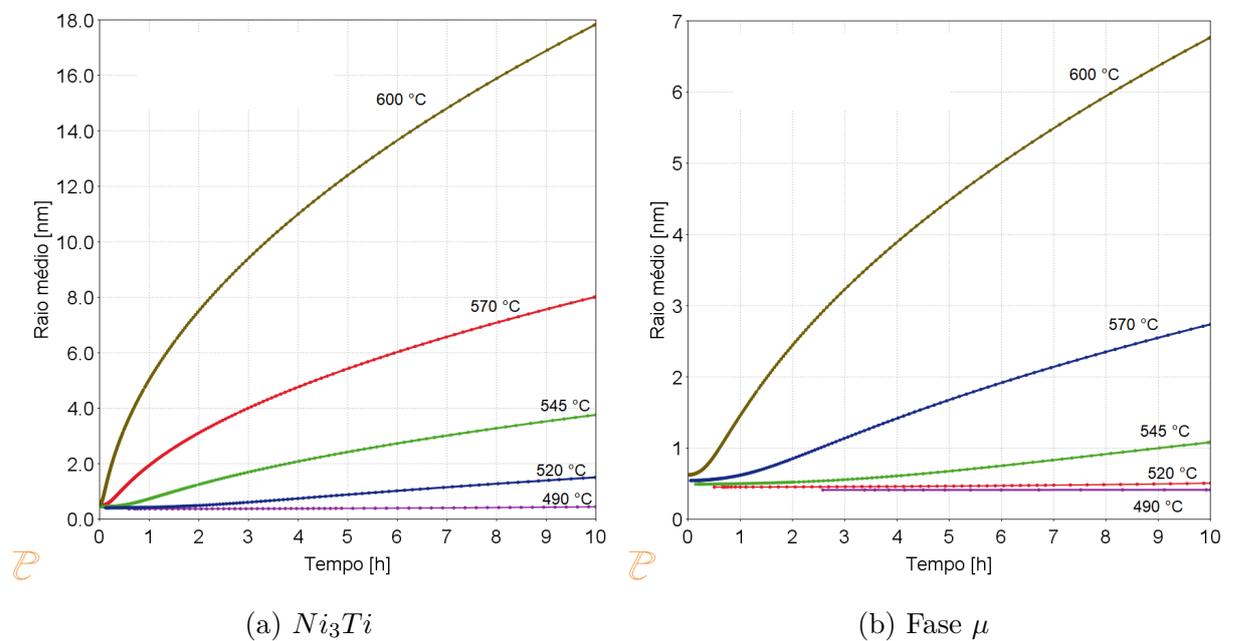


Figura 48 – Raio médio dos precipitados.

Na Figura 47 podemos observar a evolução da fração volumétrica dos precipitados com o tempo e a temperatura. Por analogia com a cinética de reversão da austenita, identificam-se as zonas II e III nos dois conjuntos de gráficos. A velocidade de precipitação na zona II mostra uma clara dependência com a temperatura, estabilizando a partir de 520

(Ni_3Ti) e 570 °C (fase μ). Quanto à fração volumétrica, esta experimenta uma diminuição acima de 570 °C (Ni_3Ti), em todo intervalo de tempo considerado. Em relação à fase μ , a fração volumétrica experimenta uma discreta queda a partir de 5 horas, a 600 °C. Como a diminuição da fração de precipitados também é observada na Figura 45a, pode ser sugerida uma aproximação com o equilíbrio termodinâmico na simulação feita no módulo TC-PRISMA, para tempos e temperaturas mais elevados.

Já o raio médio dos precipitados (Figura 48) aumentou monotonicamente com o tempo e a temperatura, para os dois tipos de precipitados, segundo uma função quadrática inversa (Equação 2.19), de forma aproximada. Levando em consideração a diminuição da fração volumétrica para temperaturas elevadas, é razoável supor que **o contínuo crescimento dos raios dos precipitados maiores ocorreu à custa da solubilização dos menores** (186). Mais adiante, os raios médios dos precipitados no MET serão comparados com as curvas da Figura 48, com a finalidade de validar a simulação.

5.2 Material sem dano

5.2.1 Propriedades mecânicas

5.2.1.1 Ensaio de dureza

A Figura 49 mostra quatro curvas de dureza Rockwell em função do tempo (3 a 6 horas) e da temperatura de envelhecimento (420 a 600 °C). Os pontos tabelados estão no Apêndice G.

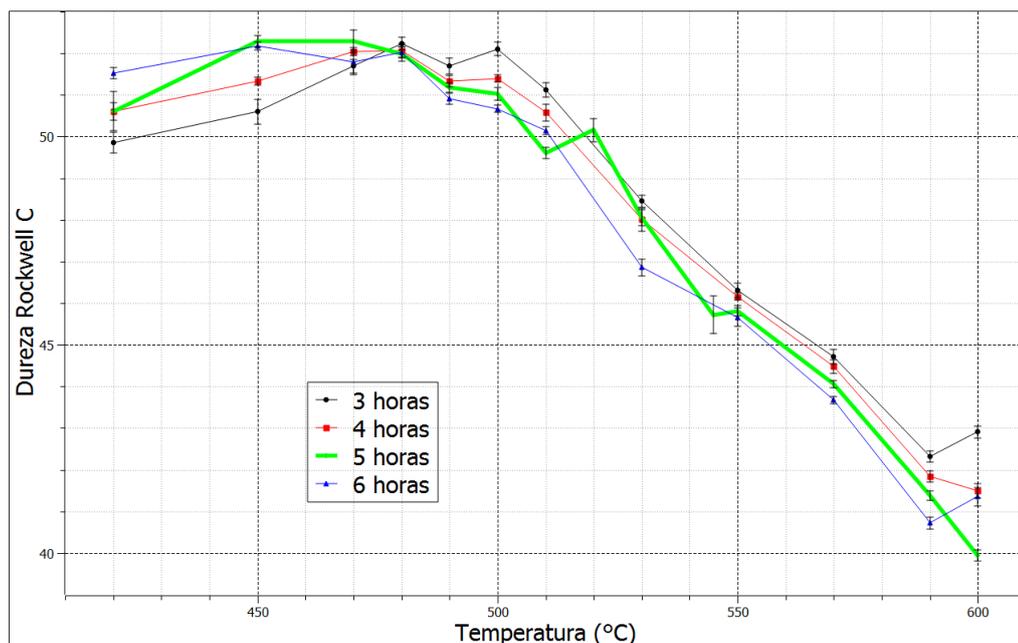


Figura 49 – Curvas de dureza para o aço da pesquisa (C18Ni1700).

O tempo afetou pouco a dureza, nas condições da pesquisa. Por outro lado, ocorreu queda significativa de dureza para $T > 510^{\circ}\text{C}$. De fato, como foi discutido na Subseção 2.1.5, a temperatura é deletéria às propriedades mecânicas. Da análise da cinética de reversão da austenita e da precipitação de Ni_3Ti e fase μ (Figuras 46 e 47), percebe-se que os processos são concorrentes. Ou seja, o aumento de fração dos precipitados endurecedores é anulado pela reversão da austenita, que alcança valores de fração bem superiores aos dos precipitados. Com o crescimento do tamanho dos precipitados (Figura 48), é plausível que o raio crítico tenha sido ultrapassado (Figura 15), havendo um fator adicional que tenha contribuído para a diminuição da dureza.

A diferença entre as curvas está na temperatura em que o valor máximo de dureza foi alcançado, conforme a Tabela 12.

Tabela 12 – Máximos de dureza para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento.

Tempo (h)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Dureza (HRC)
3	480	$52,22 \pm 0,15$
4	470	$52,04 \pm 0,10$
5	470	$52,29 \pm 0,27$
6	450	$52,17 \pm 0,10$

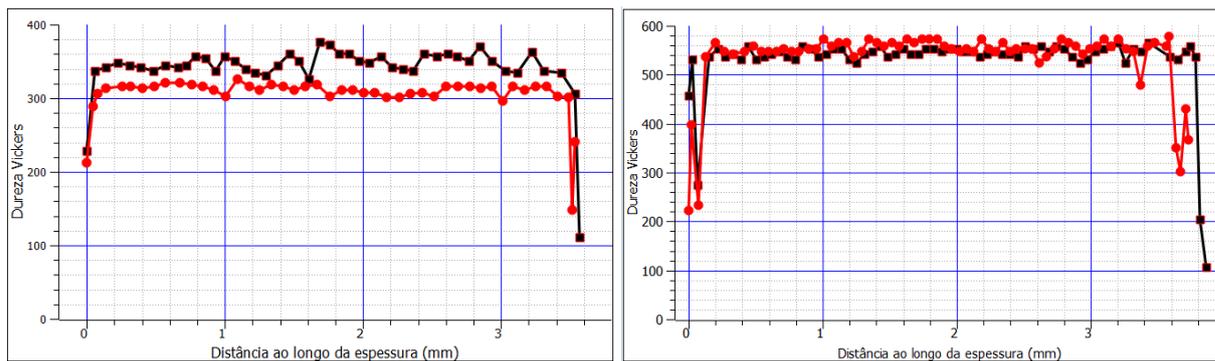
Em outras palavras, com o aumento da temperatura leva-se menos tempo para se atingir a dureza máxima. Como a dureza do material como recebido é de $30,48 \pm 0,28$ HRC, obteve-se um incremento de aproximadamente 73 %, com o envelhecimento. Tomando como referência a curva de reversão a 490°C (Figura 46), com 3 horas a fração de austenita é próxima de zero. Portanto, é razoável supor que não tenha ocorrido reversão da austenita a 480°C , para o mesmo tempo de permanência, resultando em um pico de dureza.

O envelhecimento a 600°C , por 5 horas, foi a condição de mínima dureza atingida pelo material ($39,94 \pm 0,14$ HRC), na curva em destaque da Figura 49. Devido a este valor mínimo, **o tempo de 5 horas foi escolhido como padrão nos tratamentos e caracterizações subsequentes.**

5.2.1.2 Ensaio de microdureza

A microdureza ao longo da espessura é mostrada nas Figuras 50a e 50b, para o material como recebido e envelhecido a 490°C por cinco horas, respectivamente. Em cada condição, foram obtidas duas curvas de microdureza em posições distintas da amostra.

No envelhecimento (Figura 50b), os perfis de dureza praticamente coincidiram. Por outro lado, no material como recebido ocorreu uma ligeira diferença entre os perfis (Figura 50a). Possivelmente, alguma heterogeneidade possa ter contribuído para a diferença entre as curvas. Em todo o caso, é marcante o papel homogeneizador da laminação em



(a) Como recebido.

(b) Envelhecimento a 490 °C por 5 horas.

Figura 50 – Medidas de microdureza ao longo da espessura.

termos de propriedades mecânicas, já que a microdureza variou muito pouco ao longo da espessura. No início e no término de cada perfil, são observados valores consideravelmente inferiores de microdureza. Estas medidas foram tomadas na região próxima a cada face normal ao plano de ensaio. Como hipóteses para estes valores baixos de microdureza, estariam a influência da camada de óxido ou até mesmo algum efeito de borda, mascarando os resultados. Em função da geometria do ensaio são ser adequada para determinar a microdureza de revestimentos, a exemplo da norma ASTM B578 (340), não há como tirar conclusões sobre a microdureza da camada de óxido. Os valores médios de cada perfil estão mostrados nas Tabelas 13a e 13b.

Tabela 13 – Valores médios de microdureza Vickers ao longo da espessura das amostras.

	μHV	Erro
Perfil 1	339,696	11,788
Perfil 2	304,087	8,760

(a) Como recebido.

	μHV	Erro
Perfil 1	528,265	17,816
Perfil 2	532,362	17,475

(b) Envelhecimento a 520 °C por 5 horas.

Analizando a dureza do material como recebido e os valores listados nas Tabelas 12, 13a e 13b, chega-se à seguinte relação entre as escalas:

$$10 \cdot HRC \approx \mu HV \quad (5.1)$$

Seriam necessárias medidas adicionais de dureza e microdureza, em outras condições de envelhecimento, para assumir como válida a equação 5.1.

5.2.1.3 Ensaio de tração

O ensaio de tração avaliou três condições de tratamento térmico: como recebido e envelhecimento a 520 e 600 °C, por 5 horas. Em cada condição, cinco corpos de prova foram ensaiados para que houvesse reprodutividade. A Figura 51 apresenta exemplos de curvas de tração, para cada condição. O Apêndice H apresenta os resultados para todos os

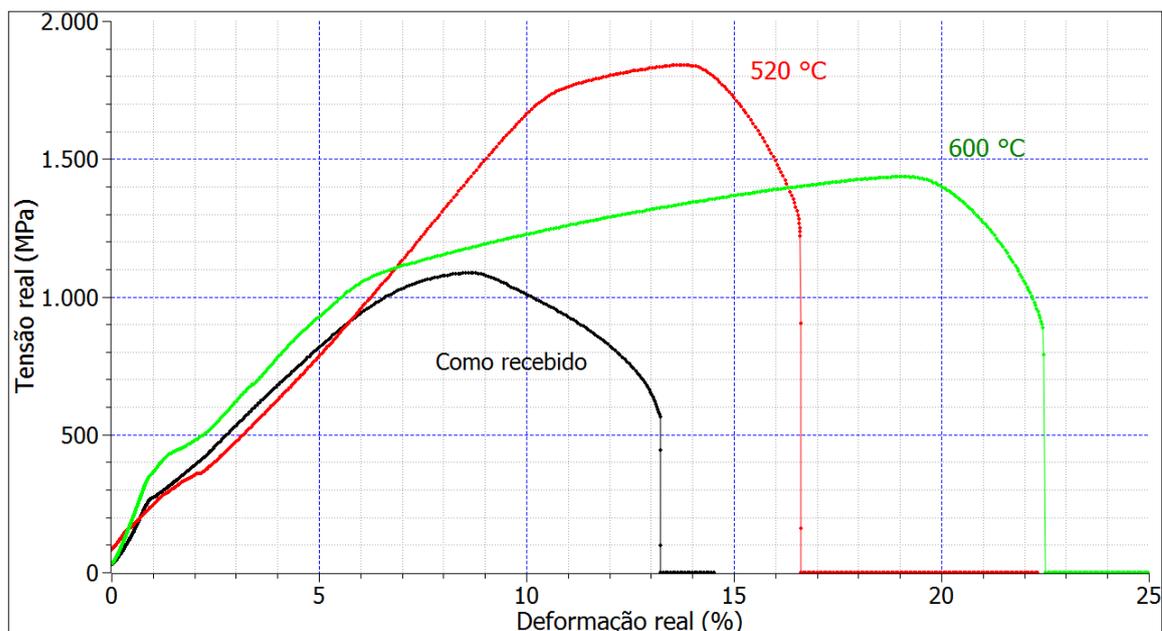


Figura 51 – Material envelhecido (5 horas) e como recebido.

corpos de prova. Os valores médios das propriedades estão apresentados nas Tabelas 14 e 15 a seguir.

Tabela 14 – Resultados médios do ensaio de tração.

	Tensão de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Tenacidade (MPa)	Alongamento (%)
CR	994±24	1093±7	61±3	9,27±0,69
520 °C	1671±48	1831±40	142±14	13,20±0,96
600 °C	1030±23	1472±33	205±11	18,65±0,82

Tabela 15 – Redução de área da seção transversal dos corpos de prova fraturados.

	Área (mm^2)	Diferença (%)	Média (mm^2)	Redução de área (%)
CR	2,113	3,60	2,075	72,70
CR	2,037			
520 °C	4,493	0,76	4,476	41,11
520 °C	4,459			
600 °C	3,159	2,53	3,119	58,96
600 °C	3,079			

Comparando os resultados da Tabela 14 com as propriedades disponíveis na literatura (Tabelas 4 e 5), temos o seguinte:

1. Material como recebido - a tensão de escoamento e o limite de resistência estiveram cerca de 24 e 8 % acima, respectivamente, dos valores correspondentes na Tabela 4. Esta elevação pode ser atribuída a um menor tamanho de grão efetivo (119,127,128)

do material usado na tese ou, até mesmo, a algum encruamento prévio (chapa laminada a quente).

2. Envelhecimento a 520 °C - condição 50 °C acima do valor máximo de dureza (vide Tabela 12, para 5 horas de envelhecimento). A tensão de escoamento e o limite de resistência estiveram dentro da faixa esperada para a otimização de propriedades, conforme Tabela 5, havendo um **incremento aproximado de 700 MPa (ou 68 %) para cada propriedade** em relação às apresentadas por CR. Quanto ao alongamento, este subiu ligeiramente, considerando as barras de erro, em contraste com dados da literatura (Tabelas 4 e 5) que preveem uma queda com o envelhecimento.
3. Envelhecimento a 600 °C - a tensão de escoamento e o limite de resistência caíram cerca de 640 e 360 MPa, respectivamente, em relação aos valores alcançados no tratamento a 520 °C. Ou seja, o ganho de 700 MPa no limite de escoamento, a 520 °C, praticamente foi perdido. Quanto ao limite de resistência, foi mantido um residual de cerca de 50 % desta propriedade. Com a perda de propriedades, podemos afirmar que o material foi **super-envelhecido**.

Viswanathan e colaboradores (139) observaram um comportamento semelhante para o aço C18Ni2400: grandes incrementos na tensão de escoamento e no limite de resistência, no pico de otimização destas propriedades (acima de 100 %, a 510 °C por 3 horas), com perda significativa no super-envelhecimento (640 °C por 1 a 8 horas). Por outro lado, o alongamento na fratura apresentou um comportamento distinto em relação aos resultados da tese: foi menor no pico de otimização ao passo que ocorreu um aumento contínuo desta propriedade, no presente trabalho (CR → 520 °C → 600 °C). Viswanathan aponta a causa de diminuição da tensão de escoamento e do limite de resistência à **reversão da austenita**: quanto maior a fração volumétrica desta fase, mais severa a perda de propriedades (139). Também o alongamento na fratura esteve associado à reversão (139).

Jacob e co-autores (341) chegaram às mesmas conclusões do estudo de Viswanathan, desta vez para um aço C18Ni1700: incremento nas propriedades no pico de otimização (480 °C por 3 horas) com perda no super-envelhecimento (540 °C por 3 horas), também associada à reversão da austenita. O alongamento na fratura também apresentou o menor valor na otimização, sendo intermediário no presente trabalho. Nos estudos de Jacob (341) e Viswanathan (139), não foi detectada a reversão da austenita na otimização das propriedades.

Wang e colaboradores (342) estudaram o efeito da reversão da austenita - 500 e 550 °C / 5 horas e 600 e 630 °C / 3 horas - no ensaio de tração, para o aço maraging C18Ni1700: foi verificada a diminuição da tensão de escoamento e do limite de resistência com o aumento da fração volumétrica de austenita revertida, presente em todos os tratamentos, resultando em um ganho de alongamento na fratura.

Com relação à tenacidade, esta aumentou monotonicamente com o alongamento, considerando que este último compensou a perda na tensão de escoamento e no limite de resistência com o super-envelhecimento, também verificada nas referências citadas.

Por outro lado, a conservação de volume poderia induzir a expectativa de que a redução de área (Tabela 15) acompanhasse o alongamento. No entanto, a redução caiu para 41 % no envelhecimento a 520 °C, vindo a aumentar para 59 % a 600 °C. Uma hipótese para este comportamento inesperado estaria relacionado ao estado triaxial de tensões no pescoço, que foi alterado no ensaio de tração do corpo de prova envelhecido a 520 °C. Como resultado, um componente de tensão responsável pela diminuição da superfície de fratura foi atenuado, aumentando de intensidade para o corpo de prova super-envelhecido. Como somente um corpo de prova teve a superfície de fratura mensurada no MEV (as duas metades), seriam necessárias mais determinações de área para embasar melhor a discussão.

5.2.1.4 Ensaio de compressão

Como não foi necessário a contratação dos serviços de uma empresa especializada em usinagem, o custo para obtenção dos corpos de prova de compressão foi bastante reduzido em relação aos de tração. Assim sendo, foi possível avaliar o comportamento em compressão para mais temperaturas de envelhecimento. A Figura 52 apresenta exemplos de curvas de compressão para o material envelhecido entre 490 e 600°C e como recebido.

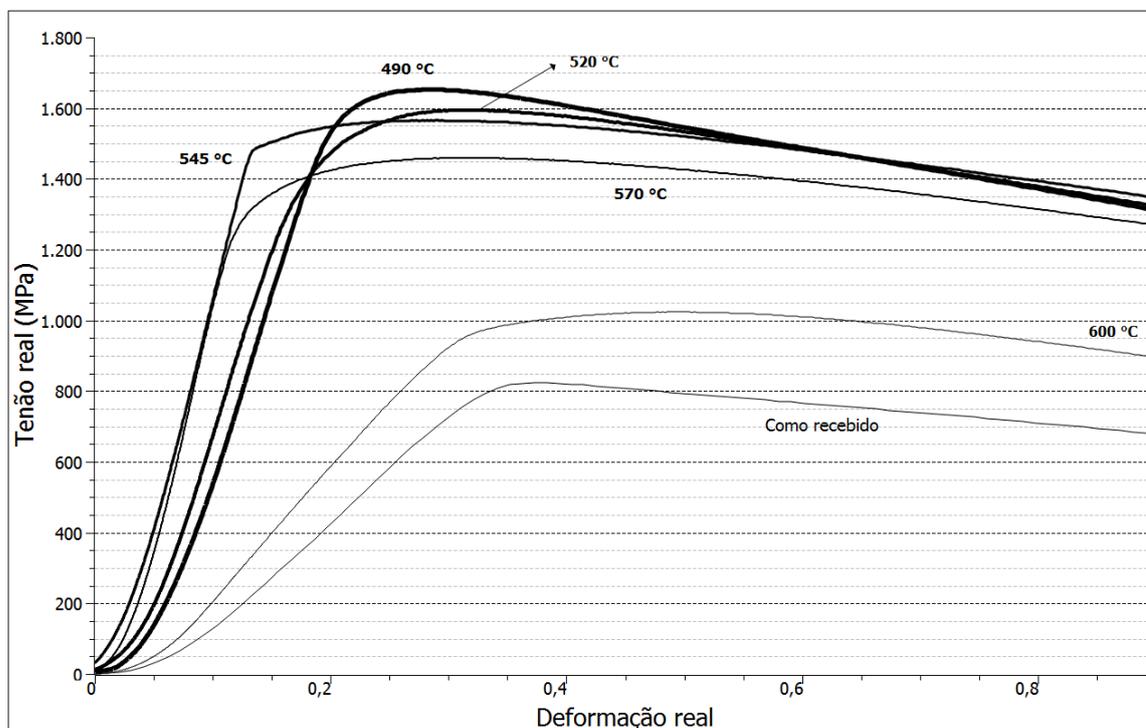


Figura 52 – Material envelhecido (5 horas) e como recebido.

A Tabela 16 apresenta os valores médios para a tensão de escoamento e o limite

de resistência calculados a partir dos dados mostrados na Tabela 43 do Apêndice I, lembrando que não ocorreu a ruptura dos corpos de prova.

Tabela 16 – Médias dos resultados do ensaio de compressão.

Envelhecimento (°C)	Tensão de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)
Como recebido	730±8	850±13
490	1464±29	1674±26
520	1368±84	1653±29
545	1319±77	1519±27
570	1210±23	1446±20
600	792±30	993±23

O material apresentou praticamente a mesma tensão de escoamento entre 490 e 545 °C de envelhecimento, considerando o intervalo de confiança. Quanto ao limite de resistência, os corpos de prova tratados a 545 °C apresentaram valores para esta propriedade ligeiramente abaixo aos envelhecidos a 490 e 520 °C. A 570 °C, o decaimento das propriedades já é mais perceptível. Finalmente, o envelhecimento a 600 °C foi bastante deletério, levando o material a apresentar propriedades próximas do material como recebido, de forma semelhante ao que ocorreu no ensaio de tração para a mesma temperatura de envelhecimento.

Ao contrário do ensaio de dureza - onde foi possível acompanhar mudanças da propriedade na faixa de 490 a 550°C - o ensaio de compressão foi pouco sensível nesta faixa de temperatura. Isto pode estar associado ao número de ensaios por condição de tratamento térmico: cinco, com exceção do envelhecimento a 520 °C (seis), o que influenciou no tamanho da barra de erro. No ensaio de dureza, foram dez medições por condição de tratamento.

Outro ponto a ser discutido é que as propriedades em tração e em compressão diferiram de forma significativa, nas condições como recebida e tratadas a 520 e 600 °C. Nos três casos, os valores de tensão de escoamento e do limite de resistência em compressão estiveram **inferiores** aos correspondentes em tração. Spitzig (343) e Hall (42) também relataram existir uma diferença entre propriedades nos dois ensaios, mas os valores em compressão foram **superiores** aos de tração. Tallon (344) e Cyr (263) citam uma assimetria semelhante nas propriedades, em aço maraging sujeito a manufatura aditiva.

Possivelmente a razão altura/diâmetro dos corpos de prova usados na tese teve alguma influência nos resultados, por não ter sido seguida a razão recomendada pela norma ASTM E9. Ou mesmo devido a algum erro experimental, como o uso de lubrificante inadequado para o ensaio de compressão, causado um embarrilamento acima do tolerável, etc.

5.2.1.5 Medidas de excitação por impulso

Os módulos de Young para oito temperaturas de envelhecimento, além da condição como recebida, são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 – Módulo de Young em função da temperatura de envelhecimento. Tempo de tratamento térmico: 5 horas.

Temperatura (°C)	Módulo de Young (GPa)
Como recebido	166,22 ± 1,59
490	180,32 ± 2,12
510	175,10 ± 1,42
520	175,75 ± 2,19
530	177,95 ± 0,76
545	173,37 ± 0,79
570	173,61 ± 1,13
590	175,52 ± 1,15
600	179,01 ± 0,69

Com o envelhecimento a 490 °C, foi verificado um ligeiro aumento no módulo de Young em relação à condição como recebida. A 510 °C ocorreu uma pequena queda, menor em módulo que o aumento a 490 °C, vindo a manter-se estável até 590 °C. A 600 °C foi recuperado o valor do módulo alcançado a 490 °C.

Comparando a Tabela 17 com a Figura 49, verificou-se **a não correlação entre os módulos e os valores de dureza**, embora o aumento de módulo com o envelhecimento a 490 °C sugerisse o contrário. A dureza caiu monotonicamente com a temperatura de envelhecimento ao passo que o módulo manteve-se constante no intervalo de 510 a 590 °C. De fato, o módulo de Young depende fortemente das forças interatômicas predominantes, havendo pouca influência de mudanças na estrutura, tais como: trabalho a frio, elementos de liga e tratamento térmico (260,261). Este fato é mostrado na Tabela 18, onde o módulo apresenta pouca variação entre aços. Por outro lado, o latão Cu-30%Zn e as ligas de alumínio apresentam módulos de 100 e 71 GPa, respectivamente (345), contrastando com os valores da Tabela 18.

Usando a mesma técnica mas não citando os parâmetros do envelhecimento, Salem e Singh (346) obtiveram valores de módulo um pouco acima do determinado para o tratamento a 490 °C: na faixa de 184 a 186 GPa (aço C18Ni1700). A variação foi justificada em função do método de interpolação usado no tratamento dos dados.

Salvo melhor juízo, não foram encontrados resultados na literatura que confrontassem com os valores de módulos de Young para o envelhecimento entre 510 e 600 °C. Braccini e co-autores (347) até fizeram medidas de excitação por impulso em diferentes condições de envelhecimento, no aço C18Ni1700, mas a oxidação severa na superfície dos corpos de prova pode ter mascarado os resultados. Apenas na condição solubilizada (165 GPa)

houve concordância com o resultado correspondente ao material da tese ($166,22 \pm 1,59$ GPa), em virtude da superfície não apresentar oxidação no estudo de Braccini.

A partir da determinação das velocidades longitudinal e transversal de ondas ultrassônicas, Ledbetter e Austin (273) chegaram aos seguintes valores de módulo de elasticidade, para o aço C18Ni1700 solubilizado e envelhecido, respectivamente²: 174,9 e 188,8 GPa. Estes resultados estiveram próximos aos listados na Tabela 17, no caso do envelhecimento a 490 °C por 5 horas e como recebido.

Considerando que a dureza do material no tratamento a 490 °C por 5 horas esteve apenas 1 HRC abaixo da dureza máxima (52 HRC), o módulo de ($180,32 \pm 2,12$) GPa esteve ligeiramente abaixo do encontrado em manuais sobre propriedades mecânicas de ligas metálicas. Por exemplo, em documento publicado pela Nickel Development Institute (348), o aço maraging C18Ni1700, envelhecido a 480 °C / 3 h, apresentou 186 GPa de módulo de Young. O mesmo valor consta no *ASM Handbook* (2), sem ser detalhado o tratamento térmico.

O desvio entre módulos também foi observado por Massara e colaboradores (349) para outros tipos de aços. Na tabela 18 estão listados alguns módulos de elasticidade determinados pela técnica de excitação por impulso (349) e confrontados com os disponíveis em tabelas e manuais, a título de exemplo.

Tabela 18 – Módulos de elasticidade de diferentes tipos de aços (em GPa).

Aço	Módulo de elasticidade (excitação por impulso)	Módulo de elasticidade (tabelado)
maraging C18Ni1700	180 ± 2	186
AISI 304	166	193
AISI 316	170	193
DIN C45E	184	190
EN Fe37 - 3FN (estirado)	201	200

5.2.2 Difração de raios x

5.2.2.1 Indexação dos picos

Os difratogramas simulados de cada fase estão mostrados no Apêndice J. A Tabela 19 apresenta os picos indexados na simulação. Com relação aos difratogramas experimentais, a Figura 53 apresenta a evolução das intensidades de picos de difração para diferentes temperaturas de envelhecimento.

O material como recebido apresentou quatro picos no difratograma. Picos adicionais são visíveis a partir de 490 °C, aumentando de intensidade à medida que cresce a

² Material envelhecido a 489 °C por 4,5 horas. Durezas: 29 (solubilizado) e 51 (envelhecido) HRC.

Tabela 19 – Picos da ferrita e da austenita calculados pelo programa Powder Cell.

h	k	l	2θ (°)
1	1	0	52,346
2	0	0	77,186
2	1	1	99,632
2	2	0	123,808

(a) Ferrita.

h	k	l	$2\theta_s$ (°)
1	1	1	50,635
2	0	0	59,180
2	2	0	88,586
3	1	1	109,942
2	2	2	117,580

(b) Austenita

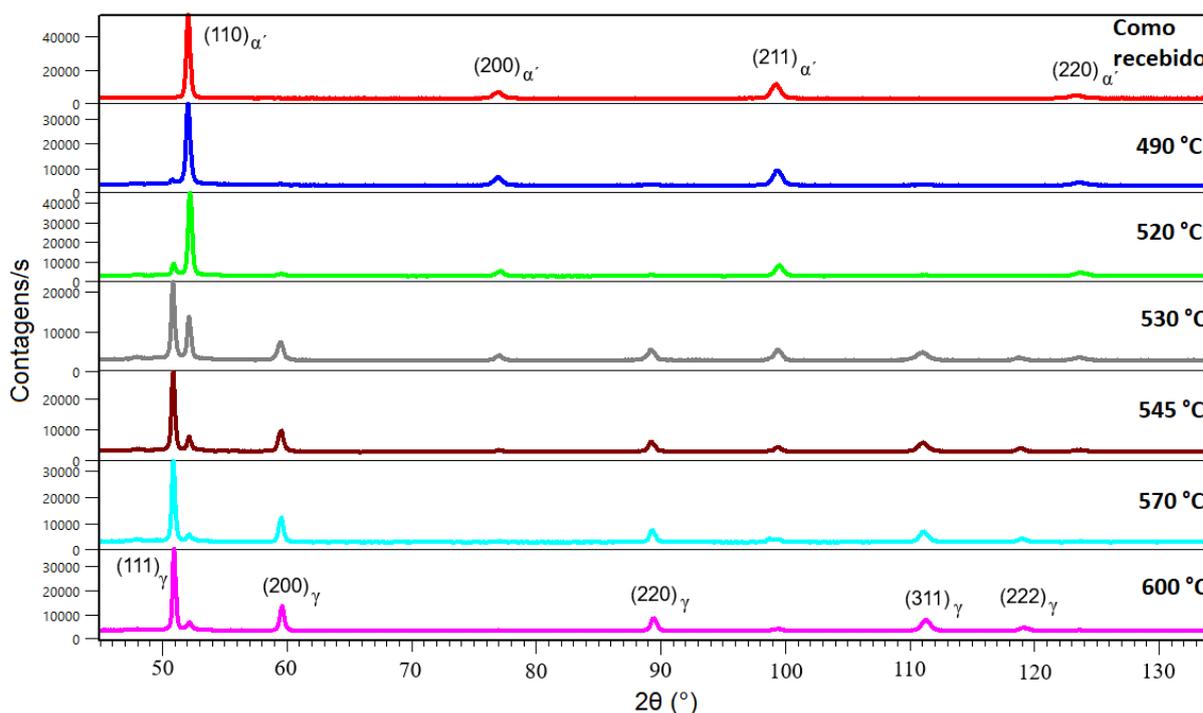


Figura 53 – Difratogramas do material como recebido e envelhecido (5 horas).

temperatura de envelhecimento. Ao mesmo tempo, os picos presentes no difratograma do material como recebido sofrem diminuição de intensidade.

Para a indexação, foi realizada a comparação pico a pico entre as posições 2θ experimentais e aquelas relacionadas na Tabela 19. A título de exemplo, é mostrada a indexação para o envelhecimento a 530 °C (Tabelas 20 e 21).

Tabela 20 – Indexação do difratograma experimental. Envelhecimento a 530 °C. Martensita

2θ teórico (°)	2θ experimental (°)	Diferença (°)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,107	0,239	0,457	1	1	0
77,186	76,930	0,256	0,332	2	0	0
99,632	99,292	0,340	0,341	2	1	1
123,808	123,450	0,358	0,289	2	2	0

A diferença mínima e máxima entre as posições experimentais e teóricas variou de 0,181 a 1,080°, em módulo, o que correspondeu a desvios de 0,356 a 0,919 % em relação às

Tabela 21 – Indexação do difratograma experimental. Envelhecimento a 530 °C. Austenita.

2θ teórico (°)	2θ experimental (°)	Diferença (°)	Desvio (%)	h	k	l
50,635	50,816	-0,181	-0,356	1	1	1
59,180	59,429	-0,249	-0,421	2	0	0
88,586	89,139	-0,553	-0,624	2	2	0
109,942	110,842	-0,900	-0,819	3	1	1
117,580	118,660	-1,080	-0,919	2	2	2

posições calculadas.

A não coincidência de posição dos picos pode ser explicada por diferença de composição do material da pesquisa, afetando o parâmetro de rede, em relação àquelas das ligas que serviram para a elaboração das fichas cristalográficas do Anexo G. Mesmo assim, como todos os materiais analisados são ligas de ferro, podemos muito bem partir do pressuposto que as indexações mostradas nas Tabelas 20 e 21 estão corretas. O Apêndice J (Tabelas 44 e 45) apresenta a indexação de cada fase para as demais temperaturas de envelhecimento. Na condição como recebida, não foram identificados picos referentes a austenita.

Embora a decapagem por ácido sulfúrico resulte na formação de $FeSO_4$ (350,351), não foram detectados picos relativos a qualquer substância estranha depositada na superfície das amostras. Ao que parece, a lavagem pós decapagem foi eficaz na retirada do sulfato.

Além da martensita e da austenita, foram detectados picos nos intervalos de 47 a 50° e de 98 a 99°, por meio da ampliação dos difratogramas. Estes picos extras estão marcados com asteriscos nas Figuras 54 e 55, vindo a surgir a partir de 520 °C. No envelhecimento a 600 °C, os picos marcados com duplo e triplo asteriscos deixaram de ser visíveis. Tais picos podem estar associados à formação de precipitados, previstos pela simulação termodinâmica. No entanto, não é possível afirmar com certeza a que compostos intermetálicos se referem por não ser possível a indexação com um número tão diminuto de picos, ao contrário do relato de alguns autores (24, 325, 352).

Para justificar a dificuldade na identificação de precipitados por DRX, na Tabela 22 são comparadas as distâncias interplanares obtidas na pesquisa, calculadas pelo programa HighScore Plus, com aquelas disponíveis na literatura (207). Embora a presença de Ni_3Ti seja sugerida pela grande quantidade de correspondências (marcadas com) , $Fe_{0,54}Mo_{0,73}$, Fe_2Ti , Ni_3Mo e Fe_2Mo também podem ser considerados. Mahadevan e co-autores (353), ao envelhecerem o aço C18Ni1700 a 480 °C por 100 horas, também detectaram um ou dois picos de baixa intensidade próximos a $(111)_\gamma$. Porém, relataram dificuldades na indexação devido ao seu pequeno número, apontando o Ni_3Ti e/ou o Fe_2Mo como possíveis candidatos. No estudo de Mahadevan (353), não foi relatada a ocorrência de pico na vizinhança de $(211)_{\alpha'}$.

Tabela 22 – Distâncias interplanares calculadas a partir dos ângulos de difração, comparadas com dados da literatura para alguns compostos intermetálicos (207). Temperaturas de envelhecimento: 1) 520 °C; 2) 530 °C; 3) 545 °C; 4) 570 °C; 5) 600 °C.

Ângulos de difração/ distâncias interplanares (difratogramas)	Ni_3Ti 2,21 Å 2,13 Å	$Fe_{0,54}Mo_{0,73}$ 2,208 Å	Fe_2Ti 2,199 Å	Ni_3Mo 1,186 Å	Fe_2Mo 1,18 Å
1) 48,185° / 2,193 Å			☑		
2) 47,862° / 2,207 Å	☑	☑			
2) 49,418° / 2,141 Å	☑				
3) 47,982° / 2,202 Å	☑	☑	☑		
3) 49,535° / 2,137 Å	☑				
3) 47,905° / 2,205 Å	☑	☑	☑		
4) 49,435° / 2,141 Å	☑				
4) 98,680° / 1,180 Å				☑	☑
5) 47,958° / 2,203 Å	☑	☑	☑		

Na Figura 54 também é possível visualizar em detalhe a evolução das intensidades dos picos da martensita e da austenita, com a mudança na temperatura de envelhecimento.

O efeito do preparo superficial das amostras foi estudado brevemente na pesquisa, tendo em vista uma possível introdução de artefatos por deformação plástica (280). Na Figura 56, são mostrados difratogramas para três métodos de preparo de superfície: decapagem ácida, polimento com ataque metalográfico e lixamento, para uma mesma temperatura de envelhecimento (600 °C). Como pode ser constatado, na decapagem em solução de ácido sulfúrico os picos de austenita apresentaram as maiores intensidades dentre os difratogramas. Embora tenha ocorrido o ataque metalográfico com solução de Marble, este não foi suficiente para retirar a camada deformada plasticamente, como podemos inferir pela diminuição dos picos da austenita em decorrência da deformação. Quanto ao lixamento, a granulometria de 80 mesh foi muito deletéria à austenita, pois ocorreu uma diminuição brusca das intensidades dos picos em relação aqueles do difratograma da amostra decapada.

Um comportamento distinto ao mostrado acima foi observado por Habiby e co-autores (354) na usinagem do aço maraging C18Ni2400. No estudo em questão, a transformação de fase deu-se no sentido **oposto**. Ou seja, a deformação plástica induziu a formação de austenita a partir da martensita, **sugerindo** que a composição da liga pode determinar o sentido da transformação de fase. Ou até mesmo a severidade da deformação pode ser um fator determinante, traduzida na espessura da região deformada plasticamente.

Como foi verificado na etapa de indexação, o material como recebido não apresentou picos relativos à austenita, considerando-se o limite mínimo de fração volumétrica detectável de 2 % (282). Posto que o material não sofreu envelhecimento prévio - dureza de 30,48

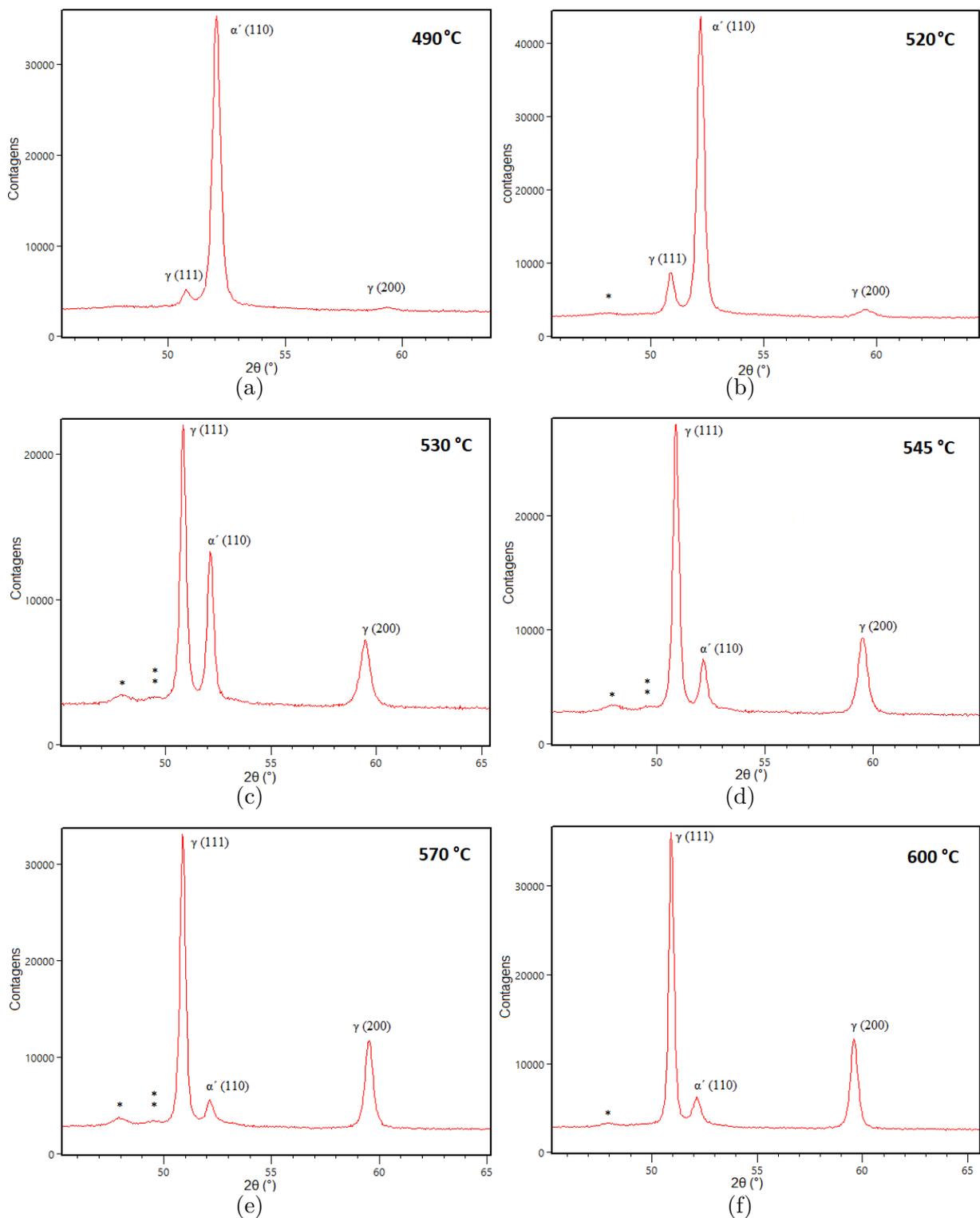


Figura 54 – Detalhes dos difratogramas para diferentes temperaturas de envelhecimento (picos relativos a possíveis precipitados estão marcados com asteriscos).

HRC na condição como recebida - qualquer pico extra, que por ventura estivesse presente, estaria ligado à ocorrência de austenita **retida**.

De modo a explicar a ausência de picos de austenita retida, a fração volumétrica desta fase foi estimada por meio da equação empírica de Koistinen e Marburger (Equação

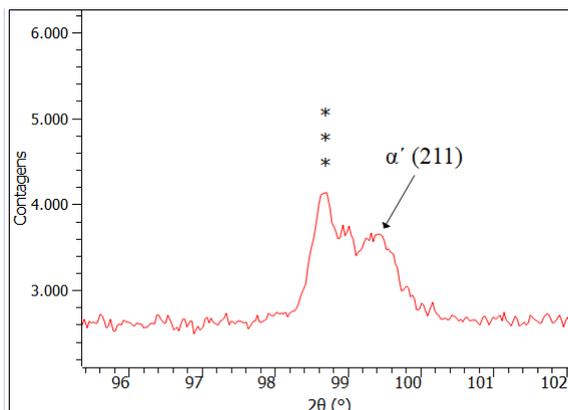


Figura 55 – Detalhe do difratograma no envelhecimento a 570 °C por 5 horas (pico relativo a um possível precipitado marcado com asteriscos).

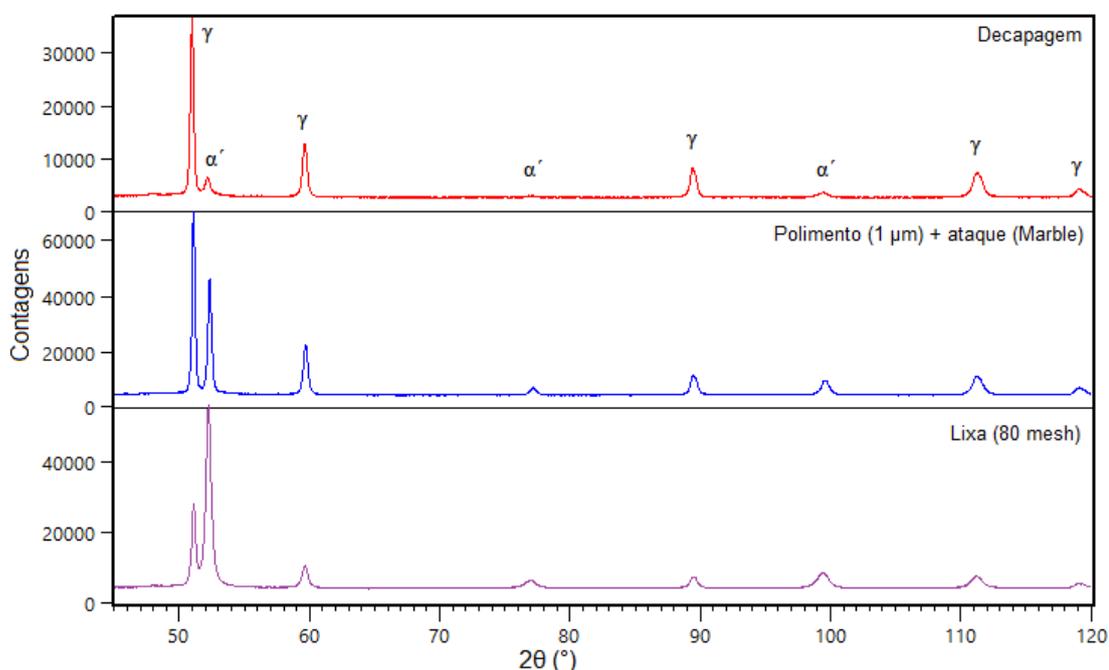


Figura 56 – Efeito do preparo de superfície na difração de raios x. Amostra envelhecida a 600 °C por 5 horas.

2.2), na hipótese de um resfriamento contínuo desde o campo austenítico até a temperatura ambiente. Foram retirados da literatura coeficientes β de ligas ferrosas em que o níquel é o elemento de liga principal. Além disso, foi aplicada a Equação 2.3, empregada para o cálculo de β de aços TRIP, ao material da tese³. A temperatura M_i usada no cálculo da fração foi de 199 °C, determinada por DSC (Subseção 5.2.4).

As frações volumétricas de austenita retida, calculadas⁴ pela Equação 2.2, estão na Tabela 23. Como pode ser observado, V_γ esteve abaixo ou ligeiramente acima do limite inferior de detecção de 2% da técnica.

³ Como o cobalto não está previsto na Equação 2.3, o teor deste elemento de liga não foi considerado.

⁴ Na prática, $V_M = 1 - V_\gamma$, onde V_γ refere-se à austenita retida.

Tabela 23 – Frações volumétricas de austenita retida, em ligas ferrosas com níquel, calculadas pela equação de Koistinen e Marburger.

Liga	β (K^{-1})	Referência	V_γ (%)
Fe-14,95Ni	0,0250	(106)	1,17
Fe-0,42C-0,004Mn-0,04Si-14,9Ni-0,7Cr	0,0205	(104)	2,60
Aço TRIP	0,0243	(107)	1,32

Obs.: $M_i = 199$ °C (Subseção 5.2.4)

Embora fora da faixa de aplicabilidade, segundo Dai e colaboradores (107), o coeficiente β calculado (Equação 2.3) a partir da composição do aço da tese resultou em uma fração volumétrica de austenita de 1,32%. Ou seja, abaixo do limite inferior de detecção de austenita por DRX. Sendo válida esta constatação, explica-se porque não foram detectados picos de austenita no difratograma do material como recebido.

5.2.2.2 Determinação dos parâmetros de rede

A evolução com a temperatura de envelhecimento dos parâmetros de rede da martensita e da austenita revertida, calculados pela função de extrapolação de Taylor-Sinclair-Nelson-Riley, estão mostrados nas Figuras 57 e 58. No Apêndice K constam as mesmas informações dos gráficos, com o acréscimo do coeficiente de determinação.

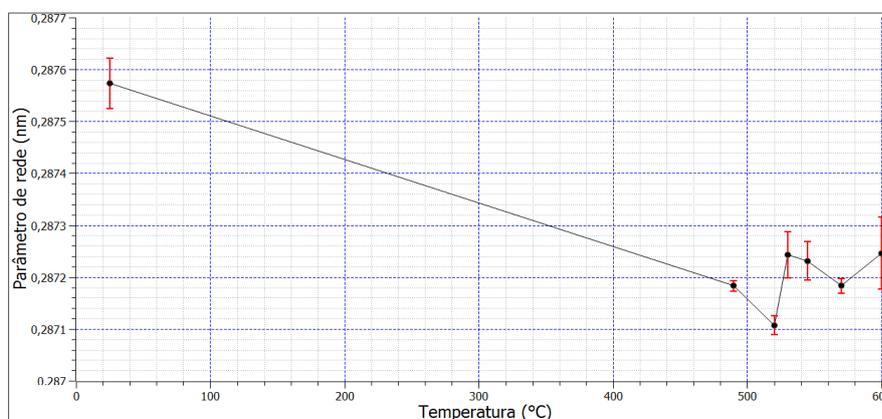


Figura 57 – Parâmetro de rede da martensita em função da temperatura de envelhecimento.

O fato que mais chama a atenção é a acentuada diminuição do parâmetro de rede da martensita nas temperaturas de 490 e 520 °C, em relação ao material não envelhecido (plotado no gráfico como se fosse um envelhecimento a 25 °C, para fim de referência). A partir de 530 °C, ocorre um pequeno aumento no parâmetro. Este fato pode estar associado à dissolução de precipitados mas é difícil tirar conclusões neste sentido em função do tamanho das barras de erro⁵.

⁵ A presença de um quinto pico no difratograma da martensita certamente teria contribuído para a redução de tamanho das barras de erro. De acordo com simulação feita no programa Powder Cell, o pico extra ocorreria em $2\theta \approx 163^\circ$. Em função deste pico estar fora da faixa de varredura do goniômetro do equipamento (2θ máximo de 135°), um dado adicional não foi utilizado na determinação do parâmetro de rede da martensita.

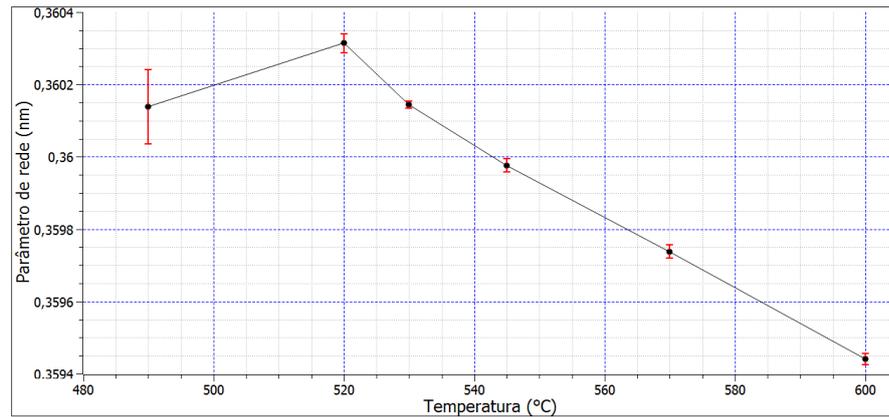


Figura 58 – Parâmetro de rede da austenita revertida em função da temperatura de envelhecimento.

Quanto à evolução do parâmetro de rede da austenita revertida (Figura 58), constata-se que ocorre um contínuo encolhimento da célula unitária a partir de 520 °C. Como o parâmetro da martensita não sofre um aumento significativo entre 510 e 520 °C (Figura 57), é razoável supor que a diminuição da célula unitária da austenita é resultante da precipitação de compostos intermetálicos.

A análise de composição das fases pode sustentar a ocorrência de precipitação. Tomando os quatro principais elementos de liga - níquel, cobalto, molibdênio e titânio - temos os gráficos de evolução da composição com a temperatura de envelhecimento (Figura 59), construídos a partir dos dados listados nas Tabelas 8, 10 e 11.

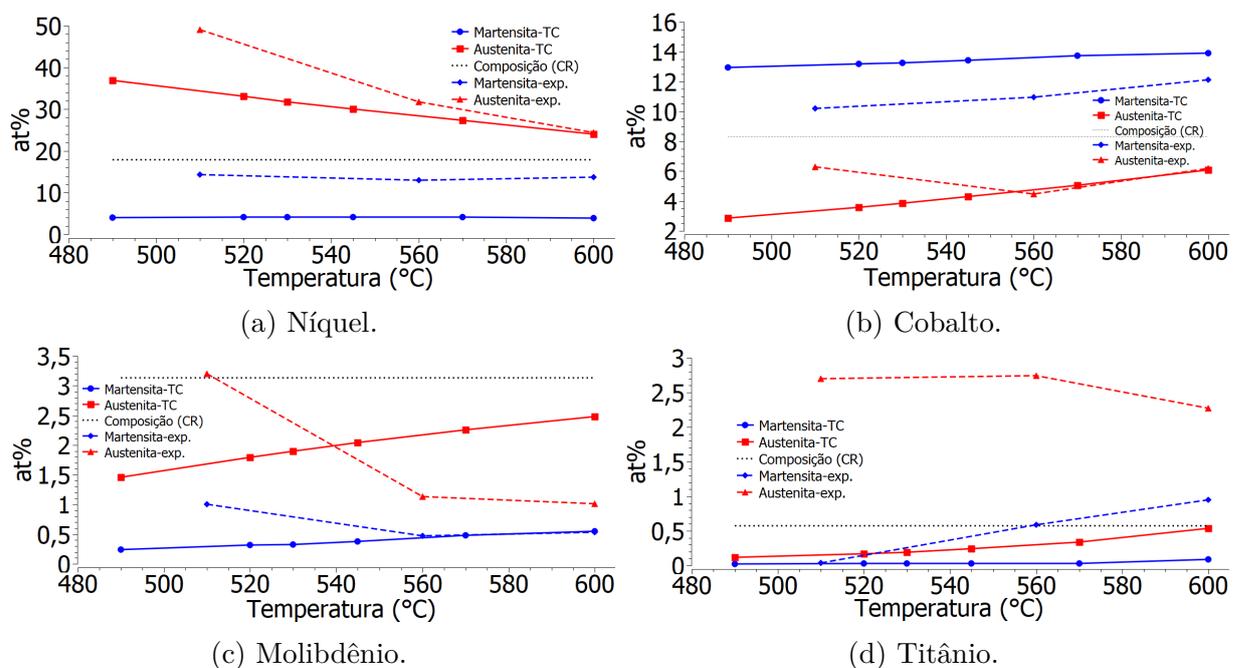


Figura 59 – Composição, em percentual atômico, da martensita e da austenita. TC - Thermo-Calc (linhas cheias); exp. - dados experimentais retirados da literatura (linhas tracejadas); Composição do elemento no material como recebido: linhas pontilhadas.

Com exceção da composição de titânio na austenita, ocorreu uma razoável convergência entre dados simulado e experimental.

Por ser o principal elemento de liga, o níquel tem o maior impacto na reversão da austenita, já que é estabilizador desta fase⁶. A 490 °C, picos de austenita já estão presentes, como pode ser visto no difratograma da Figura 54a. Isto correspondeu a um empobrecimento em níquel da matriz martensítica, cujo teor ficou abaixo da linha pontilhada (percentual deste elemento de liga no material como recebido). O aumento na temperatura traduziu-se numa maior diminuição no níquel, simultaneamente ao encolhimento da célula unitária da austenita. Como a composição em níquel na martensita segue constante, pode ser concluído que a diminuição no parâmetro de rede da austenita é devido à precipitação do composto intermetálico Ni_3Ti , conforme simulação termodinâmica das fases presentes no material. A queda abrupta no níquel, assim como no parâmetro de rede da austenita, também pode ser entendida em função da estequiometria do composto Ni_3Ti , pois são consumidos três átomos de níquel para cada átomo de titânio para a sua formação.

A precipitação de Ni_3Ti também correspondeu à diminuição do titânio na austenita (curva experimental) a partir de 560 °C, porém em menor magnitude. O titânio consumido para a formação de Ni_3Ti também enriqueceu a martensita, por difusão.

O empobrecimento em molibdênio na austenita (Figura 59c) também pode ter contribuído para a diminuição no parâmetro de rede. Isto é justificado porque o molibdênio faz parte de outro composto intermetálico endurecedor - a fase μ^7 - de acordo com a simulação termodinâmica.

Habiby e colaboradores (355), ao estudarem o efeito da temperatura de envelhecimento em aço maraging C18Ni2400, verificaram uma diminuição do parâmetro de rede da martensita entre 400 a 650 °C, devido ao empobrecimento em elementos de liga. Segundo os autores, este evento corresponderia à precipitação de compostos intermetálicos e à formação de austenita. As frações foram calculadas a partir de difratogramas de raios x, com o uso da radiação $CoK\alpha$. Pardal e co-autores (280) também observaram a diminuição no parâmetro de rede da martensita com o tempo de envelhecimento, nas temperaturas de 560 e 600 °C, para o aço C18Ni2000.

5.2.2.3 Análise quantitativa de fases

Na Figura 60 estão os resultados da quantificação da austenita pelos métodos da comparação direta e Rietveld, para envelhecimentos entre 490 e 600 °C, por 5 horas. No método da comparação direta, foram usadas composições simuladas no Thermo-Calc bem como experimentais (Tabela 8). Também constam no gráfico as frações volumétricas

⁶ Vide, também, a Figura 5 onde é mostrado o poder do níquel na ampliação do campo austenítico no diagrama Fe-Ni.

⁷ Fe_7Mo_6 - Subseção 2.1.6.3.

calculadas por meio da equação 4.23, proposta por Sha e Guo (285).

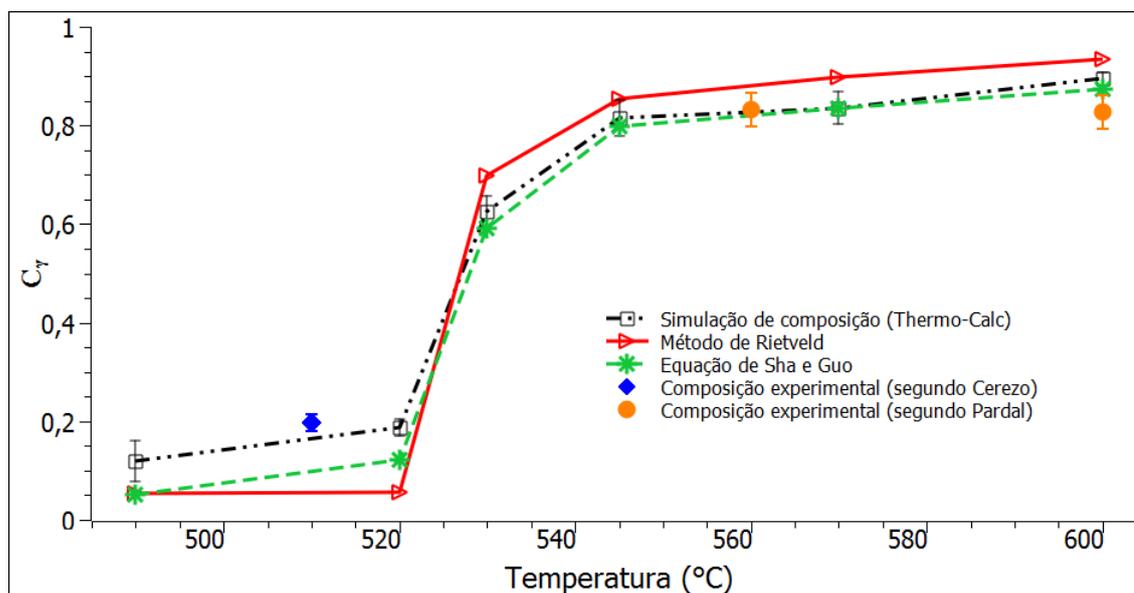


Figura 60 – Fração volumétrica de austenita calculada por meio dos métodos da comparação direta, de Rietveld e o proposto por Sha e Guo (Equação 4.23), para diferentes temperaturas de envelhecimento.

As memórias de cálculo, na forma de planilhas, dos métodos da comparação direta e o proposto por Sha e Guo, estão no Apêndice L. De forma adicional, são apresentados os difratogramas ajustados, as frações de fases e os indicadores estatísticos (GOF e R_{wp}) do método de Rietveld para cada condição de envelhecimento.

As frações volumétricas de austenita, determinadas pelos três métodos, apresentaram valores próximos, sendo a convergência dos resultados mais pronunciada a partir de 520 °C. As curvas mostradas na Figura 60 apresentaram um formato aproximadamente sigmoidal, característico de transformações de fase difusionais (325,356).

Como mencionado no capítulo sobre métodos, foram retirados da literatura dados experimentais para validar a determinação de C_γ baseada na simulação de composição.

O cálculo de fração a partir das composições de fase experimentais, relatadas por Pardal (280) e Cerezo (291,292), resultou em valores próximos dos demais resultados⁸.

No estudo de Sha e Guo (285), apenas um pico relativo à martensita e dois à austenita foram considerados no cálculo da fração volumétrica. Ou seja, a Equação 4.23 perderia a validade caso o material apresentasse textura já que as intensidades dos picos no difratograma - e, por consequência, as áreas integradas - sofreriam alteração. Como no método da comparação direta, no presente estudo, foi feita uma média de todas as razões de áreas possíveis, é razoável supor que o material da tese não apresentasse uma elevada

⁸ Relembrando que as composições experimentais foram aplicadas no método da comparação direta.

textura por conta da convergência de resultados obtidos nos dois métodos. Pelo menos na superfície das amostras, onde se deu a penetração do feixe de raios x.

Embora a utilização de dados de composição, calculados pelo Thermo-Calc, abra uma perspectiva promissora para a determinação de fração volumétrica de fases, sempre se deve ter em mente que a simulação retorna valores para uma situação de **equilíbrio termodinâmico**. Ou seja, as composições simulada e experimental podem não convergir, em função dos elementos presentes e da quantidade. Dependendo dos fatores de espalhamento atômico e dos coeficientes de absorção, as frações volumétricas calculadas também podem diferir significativamente.

No caso específico do material utilizado na tese, quatro dos seis principais elementos constituintes - ferro, níquel, cobalto e titânio - apresentaram valores de fatores de espalhamento e de coeficientes de absorção muito próximos (Anexo H e Cullity (276)). Como resultado imediato, os coeficientes $K_{\alpha'}$ e K_{γ} praticamente se sobrepueram, tanto para o cálculo a partir das composições simuladas como experimentais, conforme pode ser visto na Figura 61.

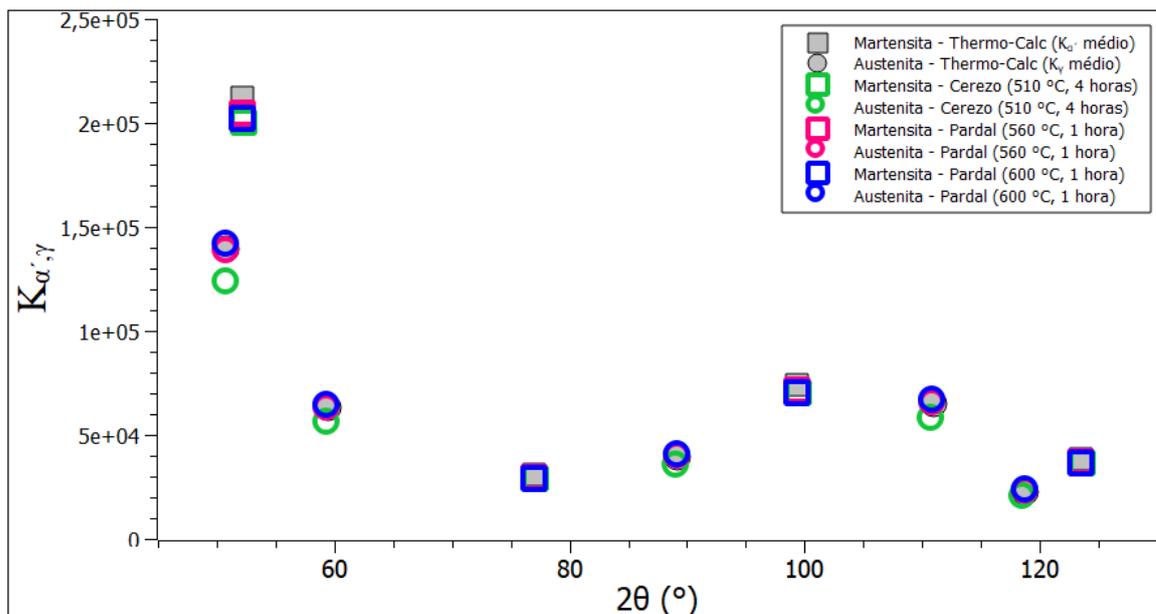


Figura 61 – Comparação entre os $K_{\alpha'}$ e K_{γ} para as composições simuladas e experimentais. Observação: $K_{\alpha'}$ e K_{γ} médios foram calculados a partir dos coeficientes para cada temperatura de envelhecimento (por serem menores que os símbolos, as barras de erro foram omitas).

Foi testada a hipótese de se tomar a composição global da liga como igual às das fases, por aproximação (357). Neste caso, seria eliminando o termo 2μ da Equação 4.17, pois este é cancelado nos cálculos de fração (Equação 4.16) por igualdade dos coeficientes de absorção de cada fase. A Figura 62 ilustra o resultado desta aproximação. Ou seja, quer tomando as composições simuladas (por exemplo) como considerando a composição das fases igual à da liga, o resultado é praticamente o mesmo.

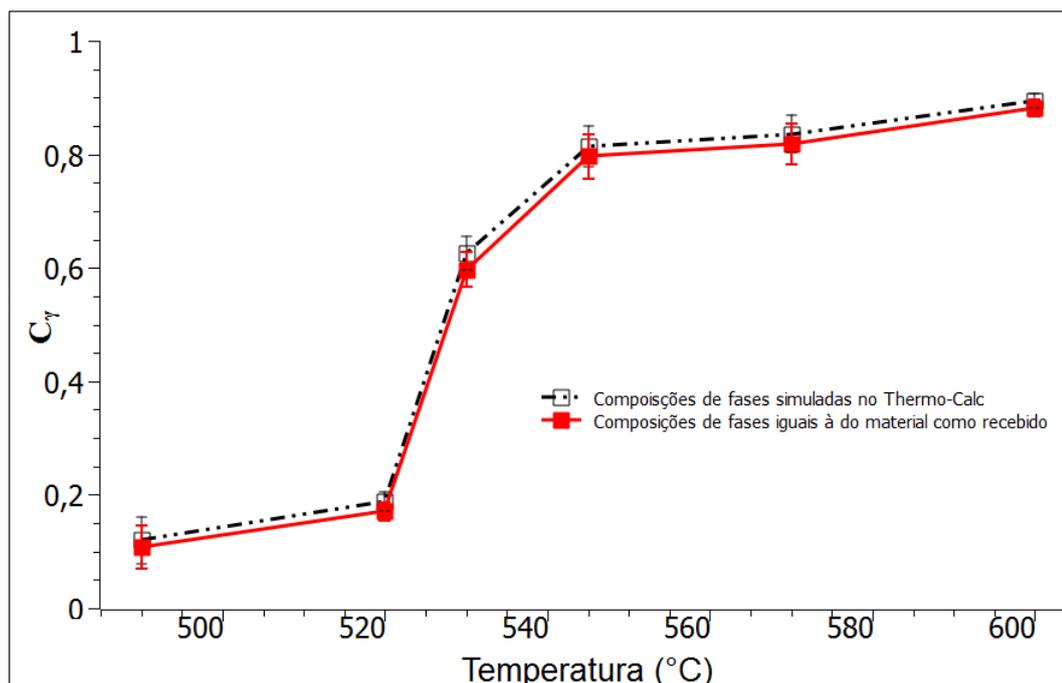


Figura 62 – Frações volumétricas de austenita calculadas a partir das composições simuladas e considerando a composição das fases igual à da liga.

A pequena dependência dos coeficientes $K_{\alpha'}$ e K_{γ} com a composição pode ter motivado Sha e Guo a proporem a Equação 4.23, em que somente constam como variáveis as intensidades integradas dos picos. Resta saber se esta equação seria válida para outras formulações de aços maraging.

Com relação ao método de Rietveld, os indicadores estatísticos podem ser sumarizados na Tabela 24. Tanto o R_{wp} como o GOF estiveram na faixa que indica uma convergência no refinamento, conforme tratado em Materiais e Métodos.

Foram observados resíduos - Figuras 125 a 130 do Apêndice L - em todos os difratogramas sujeitos ao refinamento. De forma antagônica, o ajuste para a amostra envelhecida a 600 °C resultou no menor GOF mas com picos espúrios no difratograma calculado, na região do pico $(220)_{\alpha'}$. Os precipitados, não contabilizados no refinamento por desconhecimento de sua estrutura, corresponderam à presença de picos de igual intensidade na linha de resíduo. E, por último, a possibilidade do material apresentar textura pode ter contribuído também para o resíduo (304). Por estas circunstâncias, explica-se porque a curva de fração volumétrica por meio do método de Rietveld foi a que mais se afastou das curvas obtidas pelos métodos da comparação direta e o proposto por Sha e Guo (Figura 60).

Em estudo comparativo, para a determinação da quantidade de austenita em aço maraging 18Ni2400, a diferença entre os resultados obtidos por intensidade integrada e por refinamento de Rietveld foi da mesma ordem de grandeza (357).

Para fechar esta subseção, cabe destacar que a determinação da quantidade de

Tabela 24 – Indicadores estatísticos do método de Rietveld para o material envelhecido.

Temperatura de envelhecimento (°C)	R_{wp} (%)	GOF
490	2,75244	1,42
520	6,25456	2,49
530	4,11032	1,68
545	2,79987	1,61
570	4,26465	3,57
600	4,00646	1,34

austenita ocorreu na região próxima à superfície da chapa, após retirada por lixamento da camada oxidada e posterior decapagem ácida. Como a radiação tem um poder de penetração da ordem de $10 \mu\text{m}$, existe a possibilidade de ocorrer variação na fração volumétrica ao longo da espessura do material. Kuznetsov e colaboradores (278) relataram o uso de três tubos de raios x (Cu, Cr e Mo) para comprovar como a fração de austenita pode variar com o poder de penetração do feixe.

5.2.3 Ferritoscopia

Complementando o DRX, a Figura 63 mostra duas curvas de $C_{\gamma}^{\text{ferritoscopia}}$ em função da temperatura de envelhecimento.

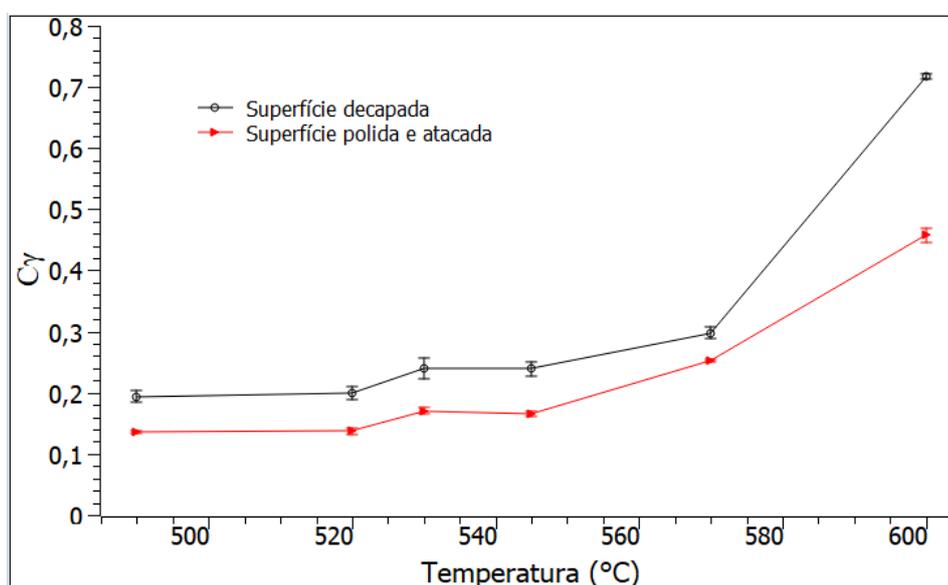


Figura 63 – Fração volumétrica de austenita, por ferritoscopia, em função da temperatura de envelhecimento. Efeito do preparo superficial.

É notório o efeito do preparo superficial⁹ nos resultados, tal como na difração de raios x (Figura 56), com as barras de incerteza ligeiramente maiores para o caso da

⁹ Realmente, o preparo da superfície é crucial para a análise por ferritoscopia. Não só a existência de camada plasticamente deformada mas a existência de impurezas, óxidos e revestimentos podem impactar de forma significativa nos resultados (358).

decapagem ácida. Isto pode ter relação com a rugosidade R_a , que foi de $(0,674 \pm 0,037) \mu\text{m}$ para as amostras decapadas e de $(0,034 \pm 0,012) \mu\text{m}$ para as superfícies polidas e atacadas. A maior rugosidade das amostras decapadas pode ter resultado em uma maior dispersão das medidas de ferritoscopia¹⁰.

Apesar da difração de raios x e da ferritoscopia indicarem o aumento de C_γ com a temperatura de envelhecimento, foi verificada uma divergência considerável entre os resultados fornecidos por cada técnica¹¹ (Figura 64).

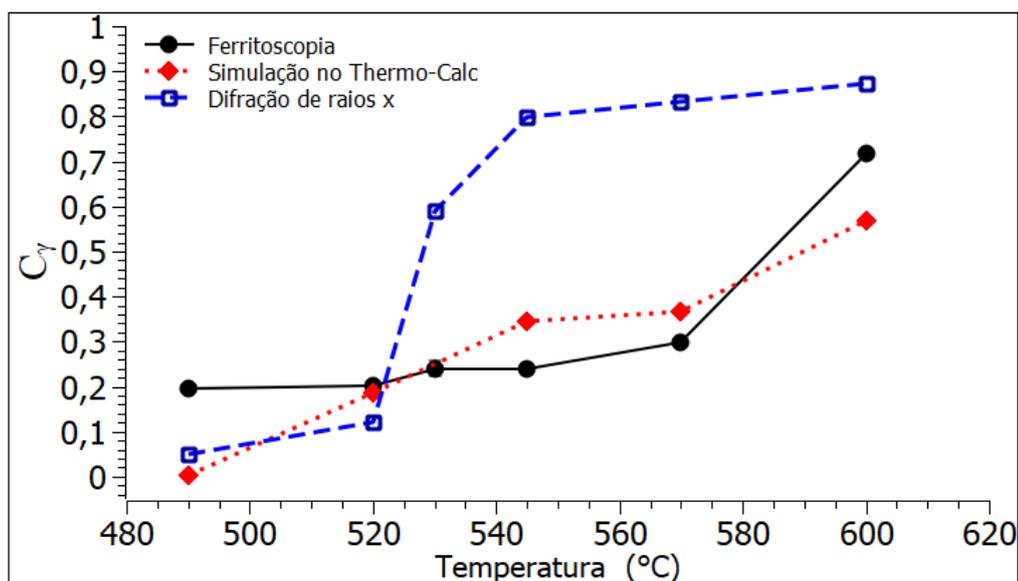


Figura 64 – Fração volumétrica de austenita revertida no aço 18Ni1700, em função da temperatura de envelhecimento. Técnicas de análise: DRX, ferritoscopia e simulação termodinâmica. Tempo de envelhecimento: 5 horas. Observação: as barra de erro da curva de ferritoscopia são menores que os símbolos.

Além de comparar técnicas, a Figura 64 apresenta a fração volumétrica de austenita simulada no Thermo-Calc (Figura 46), para 5 horas de envelhecimento. Considerando a decapagem ácida como método padrão de preparo, verificam-se temperaturas distintas para o início de uma subida mais pronunciada em C_γ : a partir de 520 (DRX) e 570 °C (ferritoscopia). Um outro ponto a ser destacado é que $C_\gamma^{ferritoscopia}$ não atingiu um patamar, tal como ocorreu com C_γ^{DRX} a partir de 570 °C. As curvas de $C_\gamma^{ferritoscopia}$ e $C_\gamma^{Thermo-Calc}$ praticamente coincidiram em toda a faixa de temperatura de envelhecimento. Por outro lado, C_γ^{DRX} divergiu da simulação no intervalo de 530 a 570 °C. Em vista disto, as medidas de ferritoscopia sugerem a validação do modelo para o cálculo de $C_\gamma^{Thermo-Calc}$, que utilizou como condições de contorno o tamanho e a razão de aspecto dos blocos de martensita (determinados no presente trabalho).

¹⁰ Foi utilizado o rugosímetro Mitutoyo, modelo SurfTest SJ-310, para a medição desta propriedade. Rugosidades dadas em R_a (desvio médio aritmético). Equipamento de propriedade do Laboratório de Biomateriais (IME).

¹¹ Foi usada a Equação 4.23 para a determinação de C_γ por DRX.

Com efeito, o uso de diferentes técnicas¹² resulta em valores de frações de fases distintos para aços de alta liga (315, 317, 320, 324, 359–362). Algumas referências serão comentadas em seguida.

Forgas, Otubo e Magnabosco (317) relataram uma razoável concordância entre frações de ferrita obtidas por ferritoscopia, metalografia quantitativa e simulação no Thermo-Calc, ao passo que a difração de raios x superestimou a presença da fase em relação às demais técnicas. Como explicação para a divergência, os autores citaram a introdução de textura durante a laminação, afetando o cálculo de fração por DRX.

Kaňa e colaboradores (324) efetuaram um estudo semelhante, sem a simulação termodinâmica. Foi verificado, também, o desvio da fração de ferrita por DRX em comparação às demais técnicas (ferritoscopia e análise de imagens). Como possíveis fontes para a não concordância estariam o pequeno volume de material passível de ser analisado por DRX, devido à baixa penetração do feixe na amostra, e ao fato da largura e da área integrada dos picos no difratograma dependerem do tamanho médio de grão e do grau de textura, respectivamente.

A possibilidade no uso *in situ* (317) e a operação trivial (320,324) de um ferritoscópio foram características positivas apontadas nos dois últimos trabalhos, ainda mais devido à proximidade dos resultados com os obtidos por metalografia quantitativa. Em contrapartida, a necessidade de operadores treinados, o elevado tempo de processamento dos resultados e o custo do equipamento foram aspectos negativos apontados para a difração de raios x (317,361).

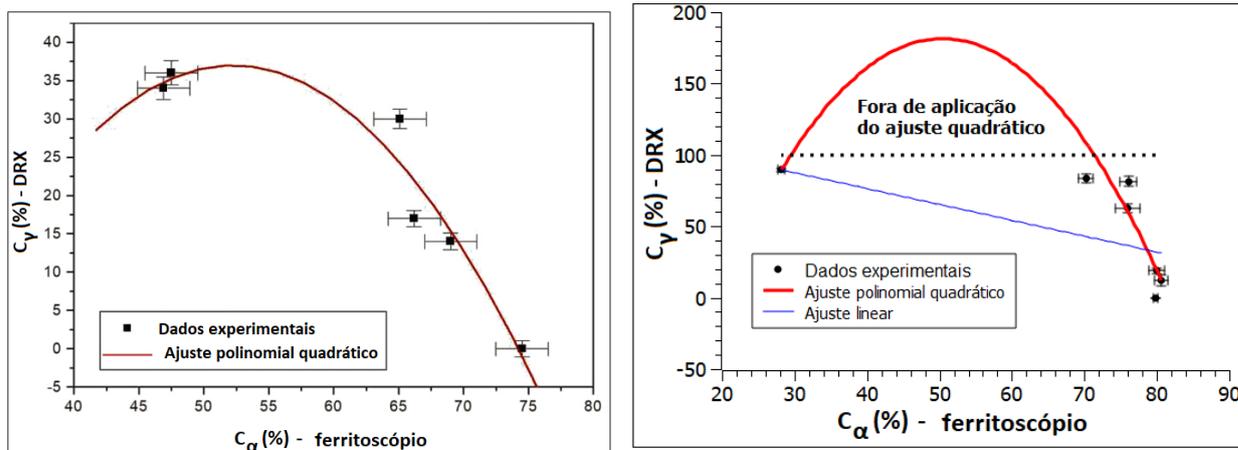
Tal como na ferritoscopia, Zhao e colaboradores (362) relataram divergências entre as frações de austenita determinadas por DRX e por magnetização de saturação (Equação 4.30). Uma possível causa para a diferença, mais uma vez, estaria ligada à influência da textura nos difratogramas, além das condições experimentais (*step size*, delimitação dos picos, etc.) do método.

A Equação 4.30 é satisfatória para aços TRIP (362), duplex e super duplex (363). No caso dos aços maraging, não foram encontrados exemplos que confirmassem a sua validade. Com efeito, Pardal e colaboradores (364) relataram que C_{γ}^{DRX} apresenta uma correlação quadrática com a magnetização de saturação no aço C18Ni2000, ao invés da linearidade proposta pela Equação supracitada. A variação de composição de α' e γ , durante o envelhecimento, foi a causa apontada pelos autores para a não linearidade entre C_{γ}^{DRX} e M_s . A evolução dos parâmetros de rede das fases (Figuras 57 e 58), determinada no presente estudo, corrobora o que foi sustentado por Pardal (364).

De forma análoga à relação C_{γ}^{DRX} versus M_s , Carvalho e colaboradores (318) propuseram a uma relação quadrática entre C_{γ}^{DRX} e $C_{\alpha}^{ferritoscopia}$ no aço C18Ni2400. As

¹² Difração de raios x, métodos baseados em magnetização, microscopia óptica, EBSD, diagrama de Schaeffler, simulação no Thermo-Calc, medida de densidade em balança de Arquimedes, etc.

Figuras 65a e 65b apresentam, na forma de gráficos, o que foi dito.



(a) Segundo Carvalho (318).

(b) Resultados da tese.

Figura 65 – Relação entre a fração de austenita revertida calculada por DRX e a fração de ferrita fornecida pelo ferritoscópio, para aços maraging.

Em ambas as sub-figuras, chama à atenção o fato de C_γ^{DRX} nulo não corresponder a 100 % de ferrita. Com efeito, os valores obtidos de $C_\alpha^{ferritoscopia}$, tanto no estudo de Carvalho como na tese, são próximos: cerca de 75 e 80%, respectivamente. A análise de fases por DRX não sustenta estes resultados para o material não envelhecido, tendo em vista a ausência de picos de austenita nesta condição¹³. Retomando a Subseção 4.2.3, a magnetização de saturação é função da composição. Sendo assim, caso a determinação de C_γ fosse feita por medida de M_s (Equação 4.30), o erro de cálculo para a fração de ferrita em amostras não envelhecidas seria ocasionado por $M_{s\alpha}$. Ou seja, a utilização de padrão 100 % ferrítico de composição distinta da amostra de interesse acarretaria em erros na determinação de C_γ . Como a permeabilidade magnética inicial é a grandeza utilizada pelo ferritoscópio para a determinação de C_α , por meio da construção de curvas de calibração, é razoável supor que diferenças de composição entre as amostras de interesse e os padrões de calibração sejam a causa de valores de fração de ferrita abaixo de 100 %, para C_γ^{DRX} nulo.

Camerini e colaboradores (316) relataram divergências entre a ferritoscopia e a difração de raios x na determinação de fração de ferrita δ em aços inoxidáveis superduplex, causadas por diferenças de composição entre os padrões de calibração do ferritoscópio e as amostras. Os autores chegaram, inclusive, a proceder à análise de composição dos padrões, apontando não conformidades com o certificado que acompanhava os mesmos.

¹³ De forma a descartar a presença de austenita no material como recebido, foi feita a análise por DRX da seção transversal da alíquota. Para evitar a incidência do feixe no porta amostras, ocorrendo interferência de picos espúrios no difratograma, foram embutidas cinco amostras com a seção transversal normal ao plano de lixamento e polimento. A aplicação de uma resina à base de cianoacrilato manteve unidas as tiras de material, evitando um possível deslocamento durante o embutimento. Por fim, poliu-se a amostra até 1 μm (alumina), seguido de decaapagem ácida.

Sendo assim, como solução para que os resultados de ferritoscopia (técnica não destrutiva e aplicável *in situ*) e DRX (técnica destrutiva, pois requer uma amostra do material, e de uso laboratorial) correspondam, os autores sugerem a calibração do equipamento com padrões de mesma composição e histórico de processamento das amostras de interesse.

Voltando aos resultados mostrados na Figura 65, o coeficiente de determinação R^2 calculado para os dados da tese foi de cerca de 97 % (94 % no estudo de Carvalho et al.). No entanto, o ajuste quadrático mostrou ser de pouca serventia porque, em um intervalo de 32 a 74 % de ferrita, C_{γ}^{DRX} esteve acima de 100 %. Ou seja, sem significado físico. Também foi realizado um ajuste linear, resultando em um R^2 de 62 %. Por falta de dados experimentais na faixa de 35 a 65 % de $C_{\alpha}^{ferritoscopia}$, não foram testados outros tipos de ajuste.

Uma outra hipótese sobre a divergência entre o DRX e a ferritoscopia estaria relacionada a uma possível variação na fração volumétrica de austenita ao longo da espessura, tendo em vista as diferentes capacidades de penetração de cada técnica na amostra. No entanto, os perfis de microdureza determinados na Subseção 5.2.1.2 não confirmam esta suposição, em razão da propriedade não apresentar variação significativa ao longo da espessura.

Após a discussão sobre os diferentes métodos para obtenção de C_{γ} , podem ser tiradas as seguintes conclusões parciais sobre a influência da fração de austenita revertida nas propriedades mecânicas do material:

1. C_{γ} versus dureza - não importando o método utilizado para a determinação de C_{γ} , **a dureza cai com o aumento da fração volumétrica de austenita.**
2. C_{γ} versus ensaio de tração - há apenas dois grupos de dados (envelhecimento a 520 e 600 °C - Tabela 14) para fim de correlação com a fração volumétrica de austenita. Mesmo assim, podemos concluir que **o aumento da fração de austenita foi deletério para a tensão de escoamento e o limite de resistência.** Por outro lado, **ocorreu aumento da tenacidade e da ductilidade com a reversão da austenita.**
3. C_{γ} versus ensaio de compressão - analisando os resultados da Tabela 16, constata-se que o menor valor de fração volumétrica de austenita, para a temperatura de 490 °C, correspondeu aos máximos de tensão de escoamento e de limite de resistência. Com a reversão da austenita, deu-se a queda nos valores destas propriedades mecânicas. De forma semelhante ao que se sucedeu no ensaio de tração, **a reversão da austenita foi deletéria à tensão de escoamento e ao limite de resistência, em compressão.**
4. C_{γ} versus módulo de elasticidade - **a evolução da reversão de austenita aparenta não ter correlação com os valores de módulos de elasticidade,**

mostrados na Tabela 17, pois não ocorreu mudança desta propriedade mecânica. Apenas no envelhecimento a 490 °C deu-se um pequeno aumento no módulo, em relação à condição como recebida.

De fato, quando os valores de tensão de escoamento e de limite de resistência, obtidos a partir do ensaio de compressão, são plotados em função de C_γ , observa-se que existem correlações **lineares** (Figura 66) entre os dados. Tendo por referência o coeficiente de determinação obtido a partir do ajuste linear dos pontos experimentais, conclui-se que é **fraca** ($R^2 \approx 0,5$) a correlação entre as propriedades mecânicas em compressão e C_γ^{DRX} (Figura 66a).

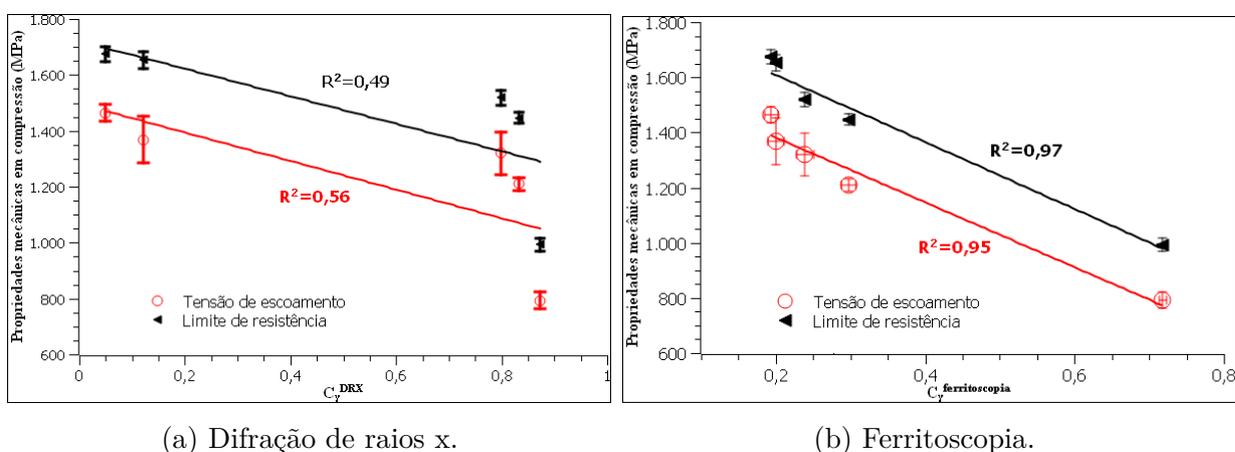


Figura 66 – Correlações entre propriedades mecânicas em compressão e fração volumétrica de austenita, determinada por métodos diferentes.

Em contrapartida, verifica-se que a correlação é **forte** ($R^2 \geq 0,95$) quando as propriedades em compressão são plotadas em função de $C_\gamma^{ferritoscopia}$ (Figura 66b).

Fugiu ao escopo do presente trabalho testar outras funções matemáticas de maneira a verificar a dependência das propriedades mecânicas com a reversão da austenita.

Pelo fato de R^2 ser elevado para as medidas de fração de austenita por ferritoscopia, podemos concluir que esta técnica foi bastante adequada no caso do material da tese, apesar dos problemas relatados sobre o uso de padrões de composição distinta das amostras de interesse¹⁴. Além disso, o campo magnético gerado pela sonda do ferritoscópio tem uma maior capacidade de interagir com o volume do material.

Tendo em vista que o material da tese foi laminado, é provável que a textura introduzida tenha impactado no fator de correlação entre as propriedades mecânicas e C_γ^{DRX} .

¹⁴ Para citar um exemplo, a composição do padrão 100 % ferrítico era de 38,5 % Ni e 61 % Fe, de acordo com Camerini (316).

5.2.4 Calorimetria de varredura diferencial

A curva calorimétrica obtida para o aço da tese, em rampa de aquecimento de 40 K/min, é comparada com os resultados de Guo, Sha e Li (325) para o C18Ni1700 (Figura 67), com diferentes rampas. São demarcadas nas curvas do artigo as zonas listadas no Quadro 2, relativas a possíveis transformações no material. Afora a diferença de inclinação entre as linhas de base, nota-se uma grande semelhança entre as curvas. Quantos às zonas de transformação citadas no artigo, os picos endotérmicos das zonas III e IV são mais nitidamente identificáveis na curva do presente estudo, relacionados à formação dos dois tipos de austenita - retida e revertida (zona III) - e a zona IV. Por outro lado, as zonas correspondentes à formação de carbeto e de precipitados coerentes (zona I) e endurecedores (zonas II), foram mais discretos. Aliás, o pico exotérmico previsto para a zona II foi o mais difícil de identificar, mais se confundindo com a linha de base. De mesma forma que a zona I do artigo, também na curva da tese este pico é de baixa intensidade e largo.

Podemos interpretar a dificuldade em visualizar os picos exotérmicos tomando como referência a simulação levada a cabo no Thermo-Calc. Por exemplo, o carbeto de fórmula geral M_6C tem uma fração volumétrica prevista no equilíbrio a não mais que 0,08 % a 400 °C. Considerando a entalpia de formação de M_6C abaixo do limite de detecção do termopar no forno, uma hipótese para o pico exotérmico da zona I estaria relacionada à recuperação da martensita, devido à elevada densidade de discordâncias do material, que foi laminado. Quantos aos precipitados endurecedores (Ni_3Ti e fase μ), a quase ausência do pico exotérmico não encontra respaldo na fração volumétrica **em equilíbrio termodinâmico** (teórica, portanto) prevista pelo Thermo-Calc (entre 1 e 5 %, dependendo da temperatura) e tampouco na difração de raios x, uma vez que picos de pequena amplitude foram detectados, provavelmente associados aos precipitados. Portanto, algum problema de ordem experimental de origem desconhecida pode ter interferido na curva calorimétrica.

As amostras para difração de raios x foram tratadas termicamente em condições distintas da amostra submetida ao DSC. Portanto, os intervalos de temperatura para formação da austenita não serão os mesmos. As diferentes rampas de aquecimento utilizadas no estudo de Guo, Sha e Li já dão uma indicação, uma vez que a posição das zonas de transformação se altera.

Fechando os resultados de calorimetria, a Figura 68 apresenta a curva de DSC obtida no resfriamento.

Na Figura 68a podemos observar um pronunciado pico exotérmico, com início em 199 °C (Figura 68b). Excetuando o não paralelismo da linha de base com o eixo de temperatura, nenhum evento significativo foi verificado além deste pico. Salvo melhor juízo,

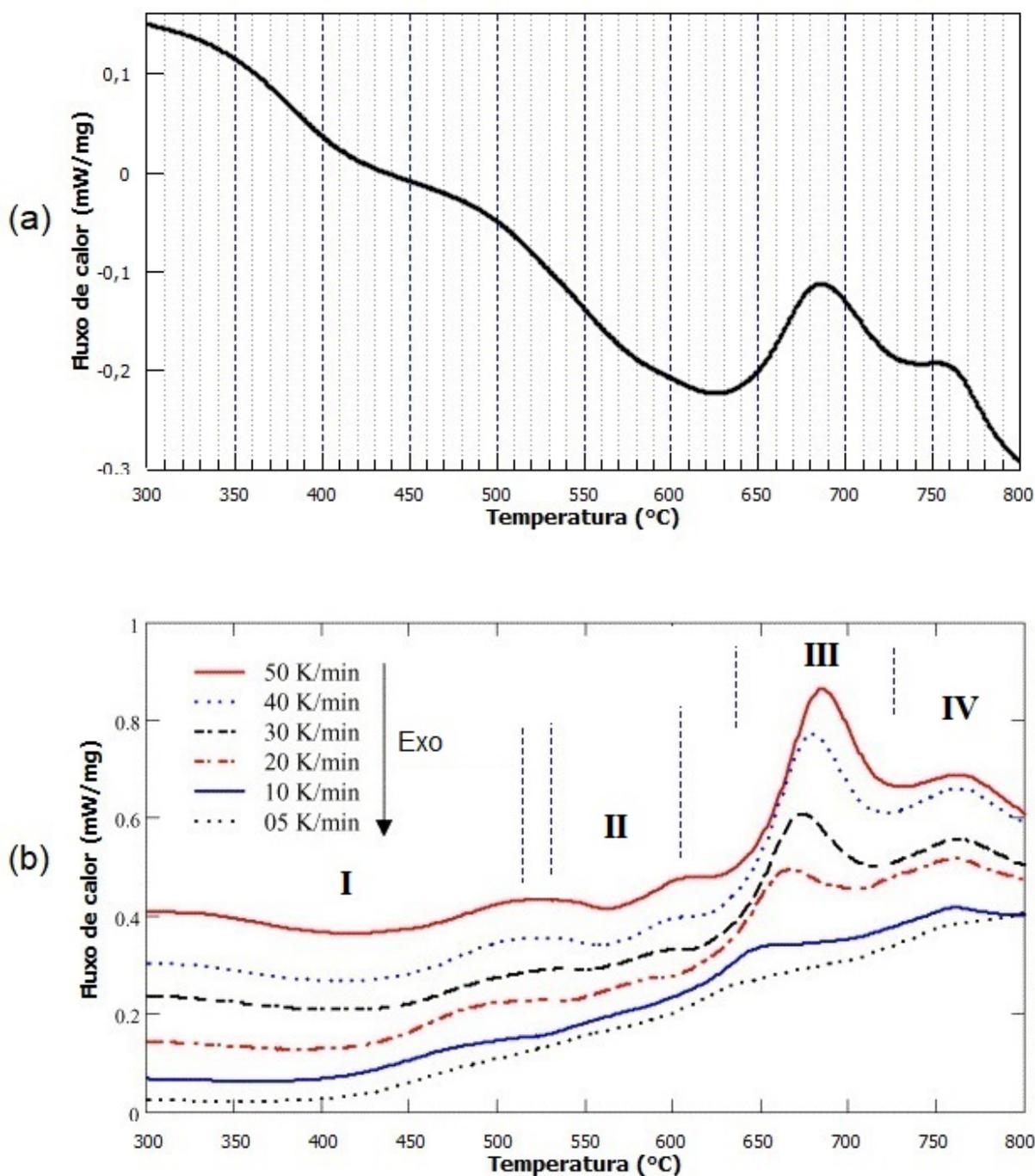


Figura 67 – Curva calorimétrica de aço C18Ni1700. Aquecimento. (a) Curva da tese; (b) Guo, Sha e Li (325).

não foram encontradas referências sobre aplicações do DSC no resfriamento (acoplado a um sistema de sub-ambiente) para análise de aços maraging.

Considerando a primeira lei da termodinâmica (365), em que a energia interna (ΔU) é um balanço entre o calor (Q) cedido a um sistema fechado e o trabalho (W) realizado por este, temos o seguinte:

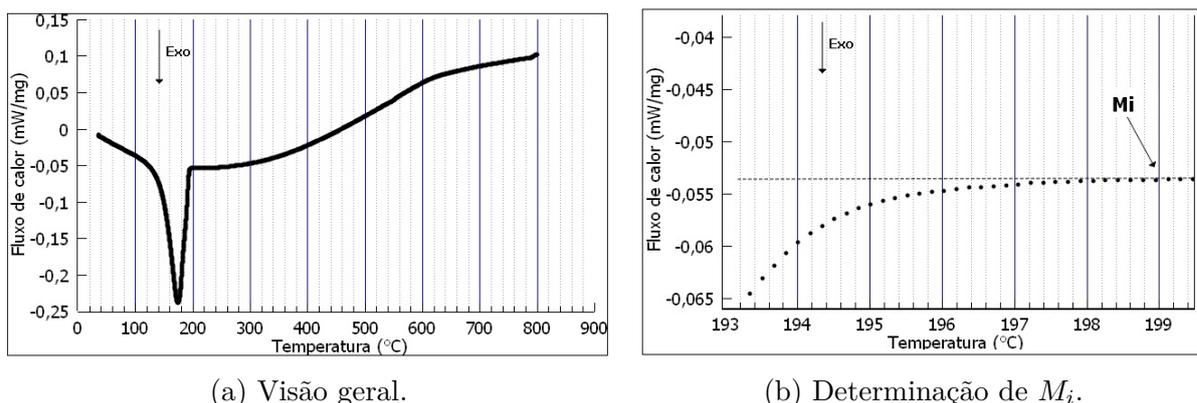


Figura 68 – Curva calorimétrica do aço C18Ni1700. Resfriamento.

- Primeira lei da termodinâmica: $\Delta U = Q - W$
- Q: picos endotérmicos (zona III e IV), onde $\alpha' \rightarrow \gamma$.
- W: trabalho liberado com a transformação martensítica.

Com efeito, a transformação martensítica é identificada como picos exotérmicos no DSC, a exemplo de ligas com memória de forma (366–368) e aços TWIP e TRIP (115). Melhor dizendo, os fluxos de calor de cada transformação ($\alpha' \rightarrow \gamma$ e $\gamma \rightarrow \alpha'$) terão sinais opostos. Um outro ponto que deve ser salientado é que as transições no aquecimento e no resfriamento ocorreram em faixas bem distintas de temperatura, a exemplo do diagrama metaestável Fe-Ni da Figura 7, mostrando a histerese do sistema.

Voltando à Equação 2.1, que relaciona a energia livre de Gibbs com a entalpia da transformação martensítica, a espontaneidade implica em $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} < 0$. Como $(T_0 - M_i) > 0$ (Figura 6), necessariamente devemos ter $\Delta H_{DSC}^{\gamma \rightarrow \alpha'} < 0$, justificando o pico exotérmico na curva de resfriamento¹⁵ (Figura 68a).

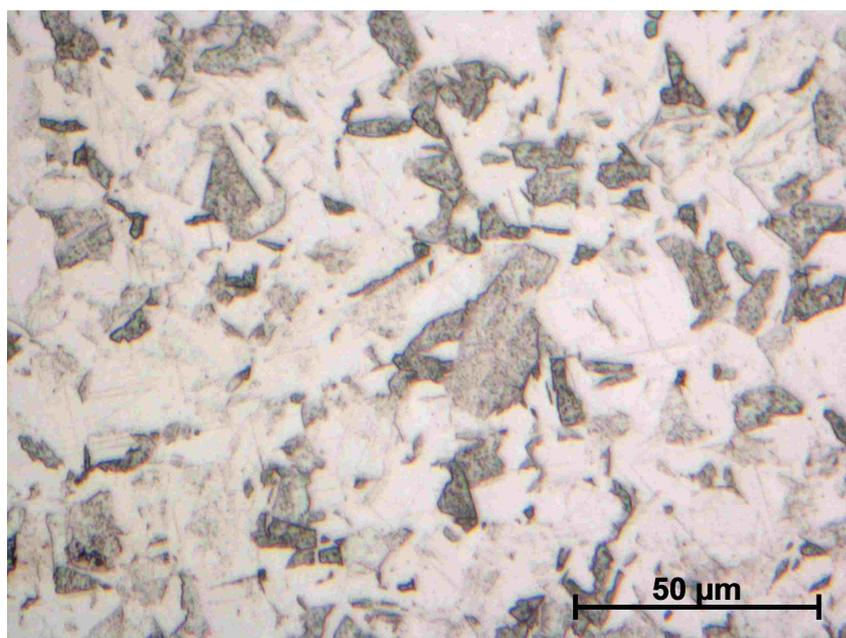
Alguns autores fizeram uso da dilatometria para investigar a temperatura de início da transformação martensítica. Carvalho e colaboradores (369,370) chegaram à faixa de 203 a 208 °C (aço C18Ni2400) enquanto que Reis e co-autores (371), 194 °C (C18Ni2000). E, finalmente, Król (372) determinou M_i entre 213 e 221 °C (C18Ni2000), dependendo da rampa de aquecimento. Considerando que os fluxos de calor das transformações austenítica e martensítica terão sentidos opostos e levando em conta os resultados referenciados de dilatometria, **é bastante razoável que 199 °C corresponda à temperatura de início de transformação martensítica do material da tese** (Figura 68b).

¹⁵ A título de comparação, $(T_0 - M_i)$ é 20 K para ligas Ti-Ni enquanto que para a liga Fe-28Ni é de 140 K (81).

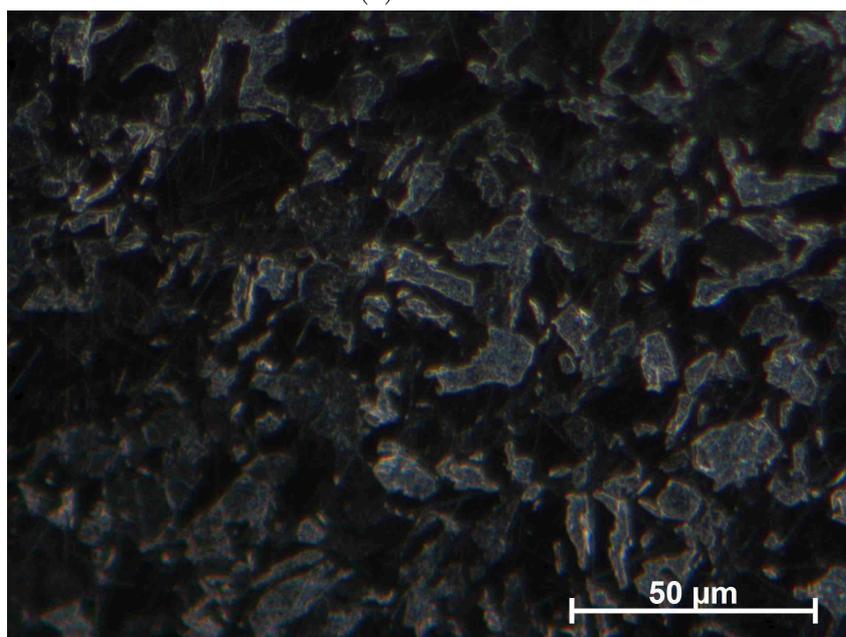
5.2.5 Técnicas de microscopia

5.2.5.1 Microscopia óptica

A Figura 69 apresenta a microestrutura do material como recebido, revelada por Marble e Vilella, em campo claro. As imagens são semelhantes, aparentando uma ser a versão em negativo da outra. Tal como na Figura 10, somente é possível visualizar os blocos e os pacotes de martensita no interior dos ex-grãos austeníticos. Aliás, apenas alguns contornos de austenita prévia são visíveis com nitidez.



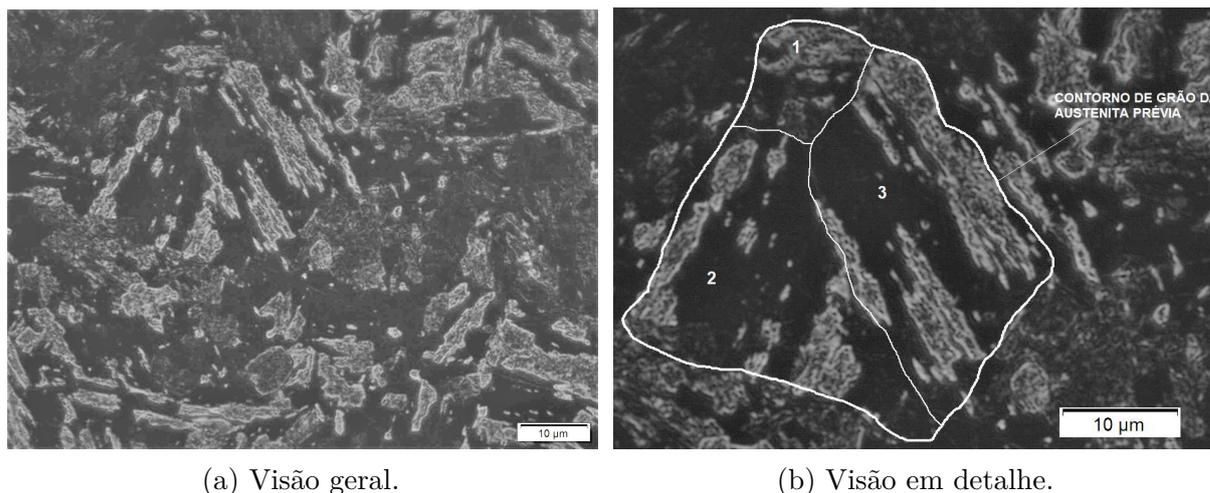
(a) Marble.



(b) Vilella.

Figura 69 – Microestrutura do material como recebido, revelada por meio de diferentes ataques (campo claro).

Na Figura 70a, podemos observar um contorno de austenita prévia englobando três pacotes de martensita, no canto superior esquerdo da imagem. Desta vez, foi utilizado o reagente de Marble no ataque, em campo escuro, com a imagem apresentando um aspecto muito semelhante aquele obtido por reagente de Vilella, em campo claro (Figura 69b). Nos pacotes n° 2 e 3 (Figura 70b) ocorre orientação preferencial dos blocos, ao passo que no pacote n° 1 não foi identificada uma orientação definida em função do tamanho reduzido dos mesmos.



(a) Visão geral.

(b) Visão em detalhe.

Figura 70 – Microestrutura do material como recebido. Ataque: Marble. Campo escuro.

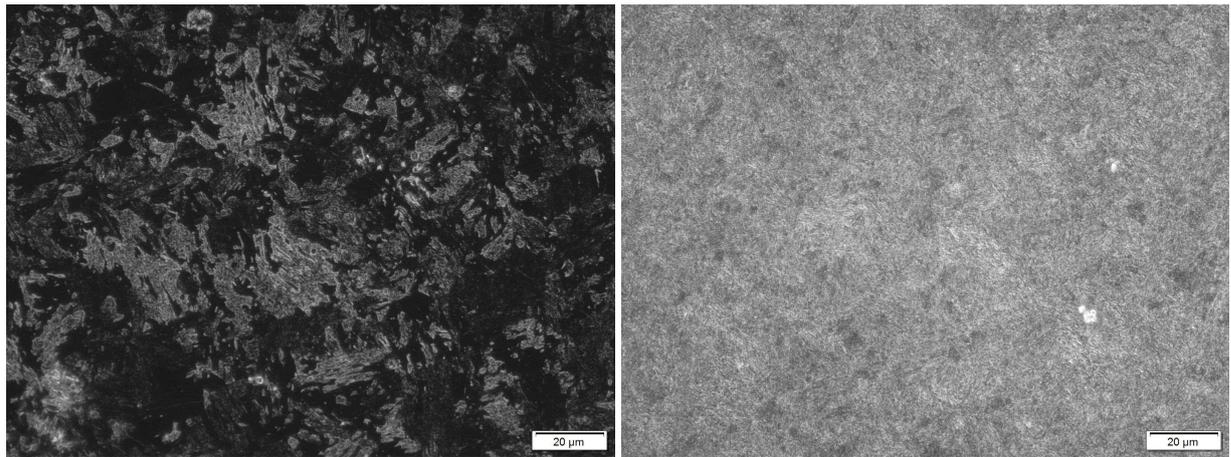
Não só a nítida delimitação dos contornos de grão da austenita prévia foi um problema, como em alguns casos sequer foi possível visualizar pacotes e blocos (Figura 114 do Apêndice A.1). Provavelmente, o tempo de ataque¹⁶ não foi suficiente para revelar por completo as estruturas de sub-grão. Mesmo assim, procedeu-se ao cálculo do tamanho e da razão de aspecto médios dos blocos, conforme Apêndice A.1, sendo os resultados apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Tamanho e razão de aspecto médios dos blocos de martensita. Microscopia óptica. Material como recebido.

TB (μm)	$3,535 \pm 0,256$
RA	$0,392 \pm 0,045$

O efeito da reversão da austenita também foi verificado por microscopia óptica. Com o super-envelhecimento (Figura 71b), a estrutura do material como recebido (Figura 71a) foi praticamente “apagada” pela austenita revertida, não sendo possível visualizar as estruturas de sub-grão (pacotes e blocos). Além disso, sob as mesmas condições de iluminação, a austenita foi mais reflexiva tornando a micrografia mais clara que a obtida a partir do material como recebido. Carvalho e co-autores (318) obtiveram microestruturas semelhantes utilizando o ataque de Marble, revelando a austenita revertida para diferentes tempos de envelhecimento do aço maraging C18Ni2400.

¹⁶ Gotejamento de Marble na superfície, 1 min de ataque e rinsagem com água.



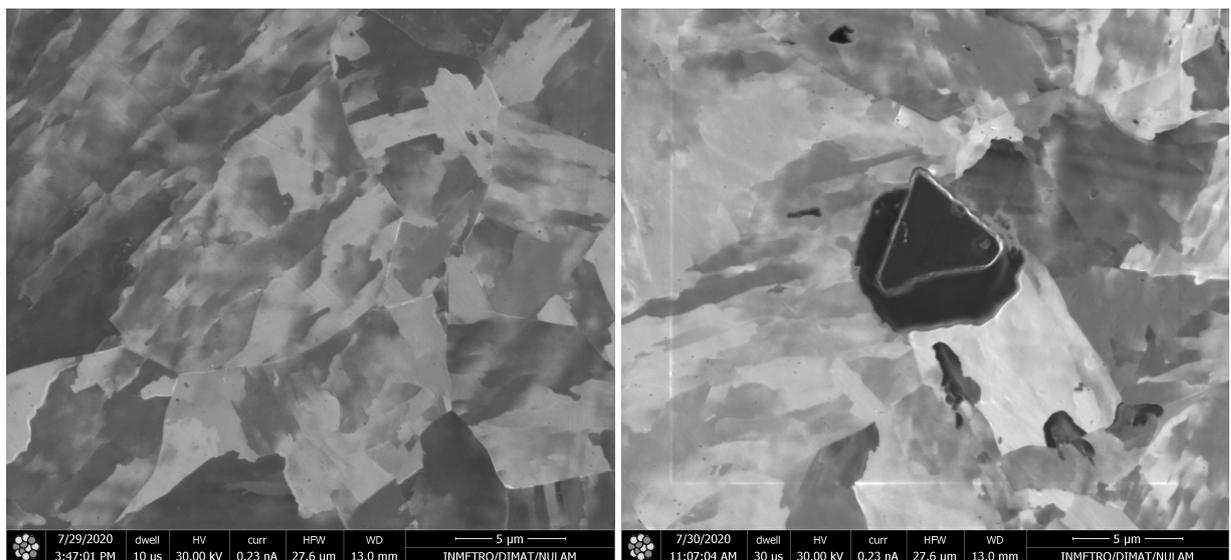
(a) Como recebido.

(b) 600 °C por 5 horas.

Figura 71 – Microestruturas dos materiais como recebido e envelhecido. Campo escuro. Ataque: Marble.

5.2.5.2 Microscopia por feixe de íons focalizados

A Figura 72 apresenta duas imagens do material como recebido. Contrastando com a microscopia óptica, são bem nítidos os contornos de grão da austenita prévia bem como as estruturas de sub-grão, evidenciando o efeito de *channelling contrast*. Afora uma pequena diferença de brilho entre as imagens, percebe-se uma estrutura de formato triangular circundada por uma região escurecida, no centro da Figura 72b. Considerando o que foi mencionado sobre fragilização durante o resfriamento, a estrutura facetada sugere ser uma inclusão não metálica.



(a) Matriz martensítica.

(b) Inclusão não metálica.

Figura 72 – Material como recebido.

O envelhecimento também foi atestado pela técnica (Figura 73). Como diferença marcante em relação ao material solubilizado está uma profusão de estruturas aciculares.

Na imagem, ainda, é possível visualizar alguns contornos de grão da austenita prévia mas com dificuldade. Dentro de cada grão, percebe-se a orientação das agulhas em certas direções e o crescimento a partir dos contornos de alto ângulo da austenita prévia. O *channelling contrast* também foi atenuado com a saturação da imagem com as agulhas.

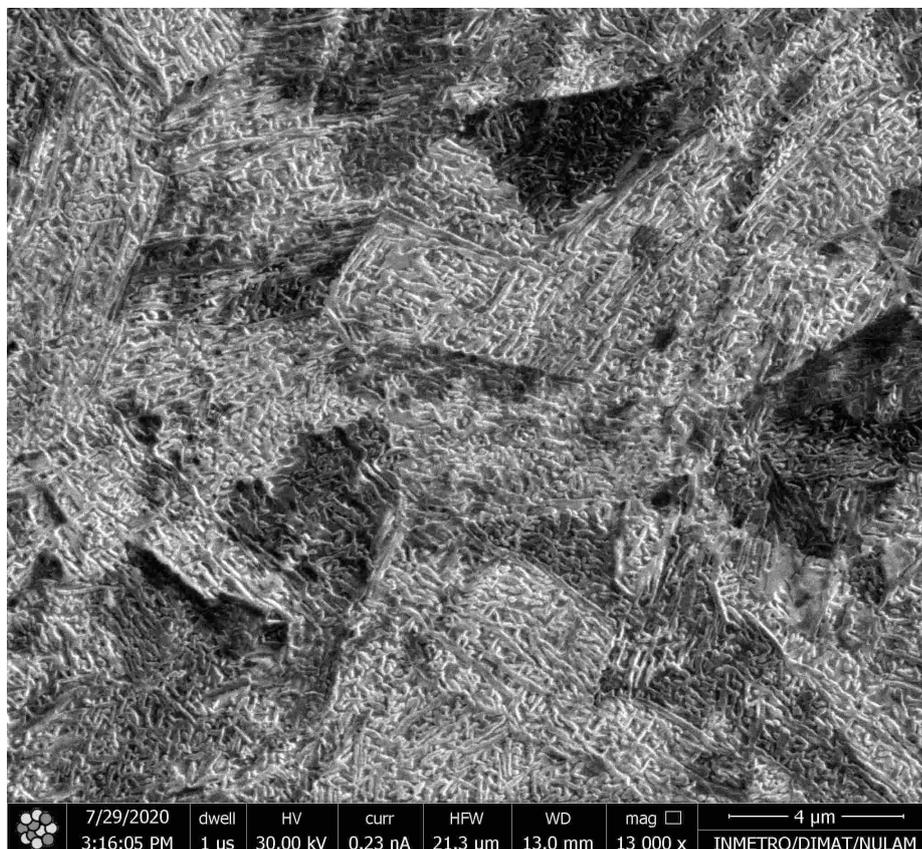


Figura 73 – Material envelhecido a 600 °C por 5 horas.

Em conformidade com os resultados que foram discutidos até o momento, é bem provável que as agulhas sejam de austenita revertida, que nuclearam e cresceram nos contornos de grão e entre os blocos de martensita.

De posse de imagens de FIB do material como recebido, foi realizado o cálculo do tamanho e da razão de aspecto dos blocos de martensita (Apêndice A.2), sendo os valores apresentados na Tabela 26, a seguir.

Tabela 26 – Tamanho e razão de aspecto médios dos blocos de martensita. FIB.

TB (μm)	$1,540 \pm 0,097$
RA	$0,400 \pm 0,038$

Comparando-se os dados das Tabelas 25 e 26, constatamos que o **tamanho de bloco** para a microscopia óptica foi mais que o **dobro** do valor obtido por FIB. Em compensação, as **razões de aspecto** foram **praticamente as mesmas**. Como uma possível explicação, temos o fato do ataque não ter revelado de maneira uniforme a

microestrutura, dificultando ou até mesmo impossibilitando a determinação dos pontos de interseção dos blocos com a reta usada para o cálculo do tamanho, por microscopia óptica. Embora o ataque de Marble tenha oferecido um bom contraste entre pacotes, mostrou-se inadequado para revelar na totalidade as estruturas de sub-grão do material. Em contrapartida, as imagens obtidas por FIB revelaram de maneira uniforme e nítida os limites entre blocos, graças ao *channelling contrast*. Por conta disso, o valor do tamanho de bloco foi menor por FIB por existirem mais interseções com a reta usada no cálculo. Quanto à razão de aspecto, o cálculo foi feito individualmente para cada bloco, resultando em valores próximos para MO e FIB. Ou seja, independente da técnica de microscopia utilizada, uma característica microestrutural do material foi preservada, não sofrendo ação de artefatos (tempo de ataque inadequado para a MO).

Pelo fato do FIB ter gerado valores mais confiáveis de tamanho e razão de aspecto dos blocos de martensita, os dados da Tabela foram utilizados na simulação da cinética de reversão da austenita pelo módulo TC-PRISMA.

5.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

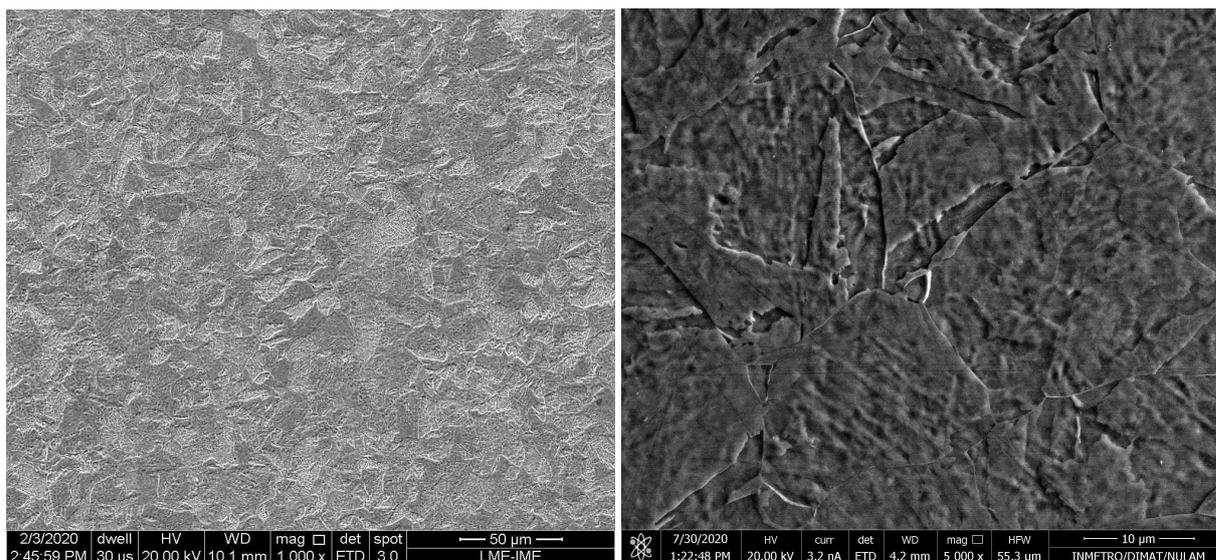
A Figura 74 apresenta o material como recebido, sob dois aumentos. Quando comparada com a micrografia óptica, observa-se correspondência entre as microestruturas. Com um aumento de 5000 vezes, é possível visualizar parcialmente as estruturas de sub-grão e os contornos de grão da austenita prévia (Figura 74b), sendo resolvíveis alguns blocos¹⁷. Todas as imagens de MEV mostradas nesta sub-seção foram obtidas a partir da detecção de elétrons secundários.

5.2.5.3.1 Análise de fases

Com relação à austenita revertida, foi possível acompanhar a evolução desta fase com o aumento da temperatura de envelhecimento (Figura 75). Após o tratamento a 510 °C (Figura 75a), os contornos de grão da austenita prévia e alguns pacotes passaram a ser evidenciados por estruturas na forma de veios, mais claras que a matriz. Em função do material apresentar picos de austenita no difratograma, a partir de 490 °C de envelhecimento - correspondendo a cerca de 12 % de fração volumétrica de austenita - podemos inferir que tais regiões mais claras referem-se à austenita revertida.

A 550 °C (Figura 75b), ocorreu uma abrupta mudança na microestrutura. Ou seja, de forma semi-quantitativa podemos afirmar que C_{γ}^{MEV} subiu com a temperatura, por aumento da área ocupada pela austenita no campo de observação.

¹⁷ À igual maneira que a microscopia óptica, o MEV foi inadequado para determinação do tamanho dos blocos (Apêndice A.3). No entanto, a razão de aspecto calculada foi praticamente a mesma ($0,465 \pm 0,050$) que a obtida nas outras técnicas.



(a) 1000 x.

(b) 5000 x.

Figura 74 – Material como recebido. Ataque: nital 2 %.

Para temperaturas maiores, a microestrutura não se alterou significativamente (Figuras 75c e 75d), afora diferenças de brilho e contraste. Tal episódio correspondeu ao quase-patamar de C_{γ}^{DRX} , a partir de 550 °C (Figura 64). Ou seja, C_{γ}^{MEV} e C_{γ}^{DRX} apresentaram um comportamento similar. Isto pode ser explicado porque tanto o DRX quanto o MEV recolhem dados superficiais da amostra, ao passo que a ferritoscopia, por seu poder maior de penetração, ser uma análise de volume (ou *bulk*) do material. Carvalho (318) e Feitosa (373) chegaram a resultados semelhantes sobre a evolução da microestrutura com a temperatura de envelhecimento (C18Ni2400) no MEV.

Na Subseção 2.1.3, foi mencionada a existência de relações de orientação entre α' e γ . Embora estivesse fora do escopo da tese validar tais relações, a 550 °C por 3 horas a austenita cresceu segundo direções específicas, sob a forma de bastões nanométricos (Figura 76). Dependendo da orientação do grão prévio com o plano da imagem¹⁸, os bastões de austenita estarão dispostos segundo certas direções (Figura 77). Carvalho e outros (318), identificaram a existência de orientação entre fases (C18Ni2400), com envelhecimento a 520 °C por 18 horas (Figura 78). Sem dúvida, as imagens obtidas na tese (Figuras 76 e 77) são semelhantes à do estudo de Carvalho (318).

A discrepância esteve no espaçamento entre os bastões: na Figura 76 foi estimado ser menor que 100 nm enquanto que no estudo de Carvalho, \simeq 500 nm. Aumentando a temperatura, as taxas de nucleação e crescimento são aceleradas, lembrando que na Figura 76 a liga foi envelhecida a apenas 30 °C acima daquela do artigo (318), mesmo que num tempo seis vezes menor. Cabe assinalar que foram desconsideradas composição e microestrutura (tamanho de grão prévio, ρ_{\perp} , etc.) prévia ao envelhecimento.

¹⁸ Em última análise, será a orientação das ripas que determinará a direção de crescimento da austenita.

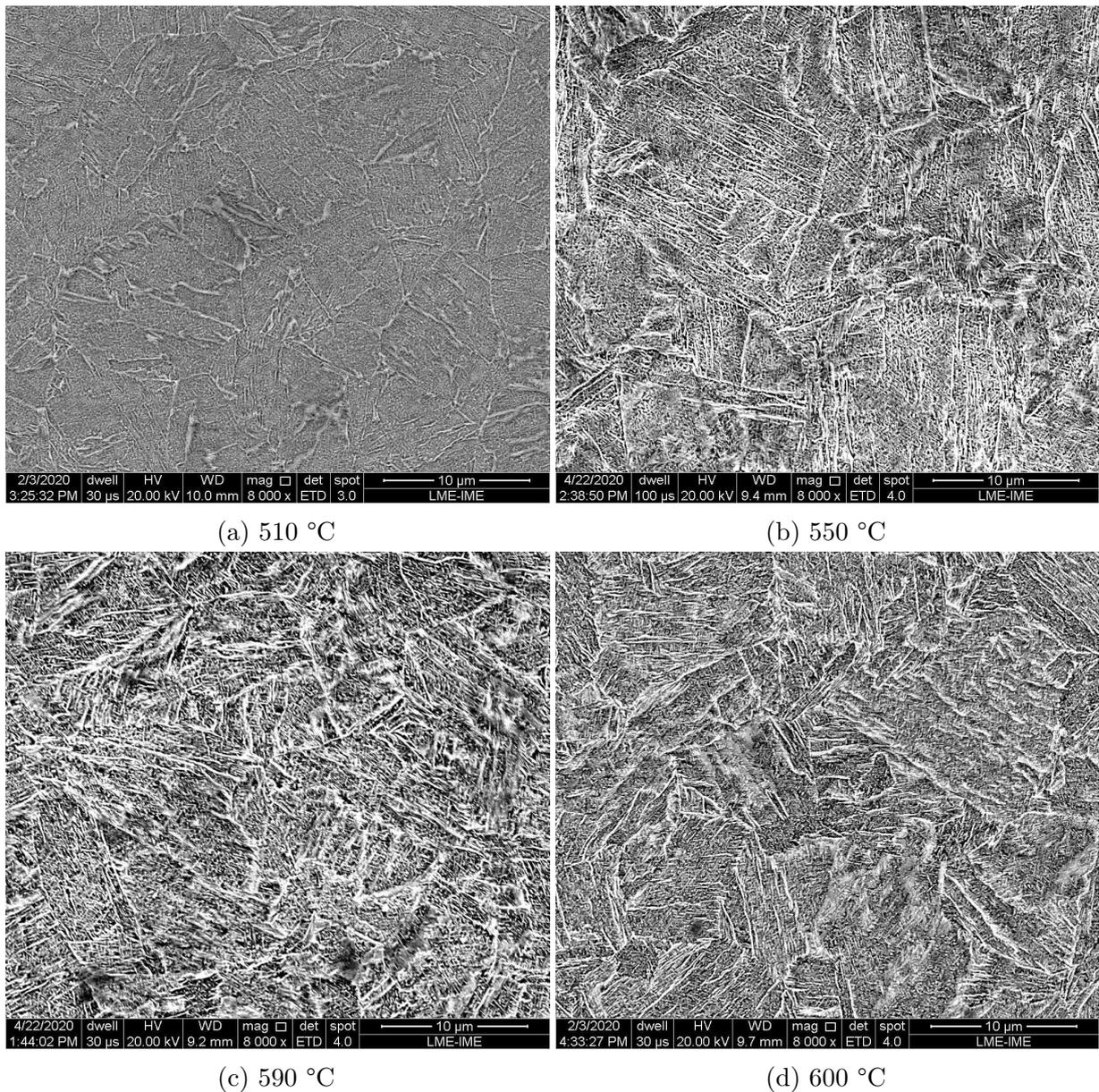


Figura 75 – Evolução da microestrutura com a temperatura de envelhecimento. Tempo: 5 horas. Ataque: nital 2 %.

Um contorno de $\gamma_{\text{prévio}}$ está assinalado na Figura 76. As orientações dos grãos prévios foram realçadas pelas direções de crescimento da austenita revertida. Também o fato de contorno de alto ângulo ser sítio preferencial para nucleação (de γ , no caso) resultou em um aspecto de espinha de peixe.

Feitosa (373) e Carvalho (318) relatam que é possível resolver estruturas semelhantes a precipitados por MEV, não mencionando o tipo. A Figura 78 apresenta estes possíveis precipitados entre a austenita revertida, segundo (318). No presente estudo foram resolvidas estruturas à semelhança de precipitados, após envelhecimento a 600 °C, conforme Figuras 79 e 80.

Nas ampliações mostradas na Figura 80 foi possível detectar a presença de partículas

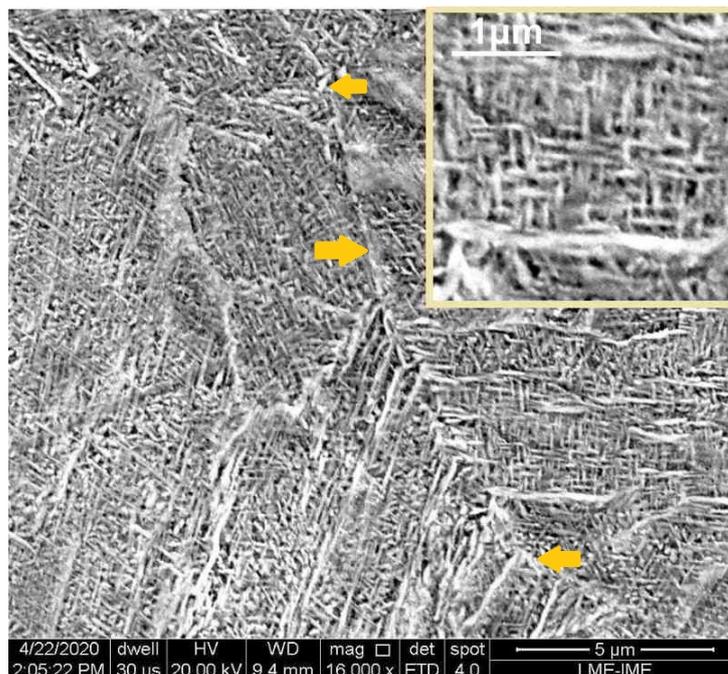


Figura 76 – Aço C18Ni1700 envelhecido a 550 °C por 3 horas. Nital 2 %.

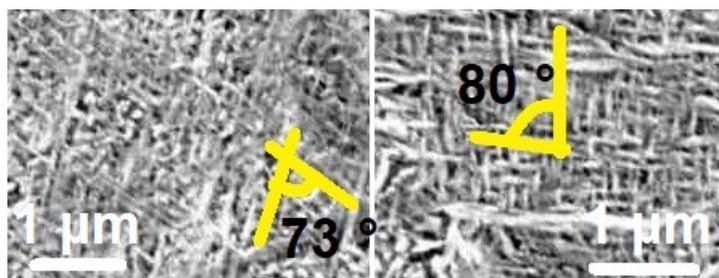


Figura 77 – Ampliações da Figura 76. Orientação da $\gamma_{revertida}$ com a matriz.

de formato aproximadamente esférico, com diâmetro inferior a 50 nm, entre e sobre a austenita revertida. Também foram identificados bastões paralelos e de comprimento variando entre 50 a 100 nm. Tal paralelismo sugeriu a existência de relação de orientação com a matriz, tal como foi mencionado no estudo de Carvalho (318). Não havendo dados de composição e tampouco informações sobre a estrutura cristalina dos possíveis precipitados, com os resultados discutidos até o momento não é possível afirmar sobre a capacidade do MEV em resolver precipitados intermetálicos.

O MEV, acoplado a um detector de EDS, revelou-se uma ferramenta útil para análise elementar de inclusões. Duas geometrias foram investigadas (Figura 81). Como pode ser observado, as inclusões nuclearam na convergência de contornos de grão da austenita prévia bem como entre pacotes de martensita.

Mapas elementares foram construídos (Figuras 82 e 83) a partir de análise ponto a ponto, sendo exemplo de tela o mostrado no Apêndice M. Elementos metálicos bem como não metálicos (impurezas) foram investigados.

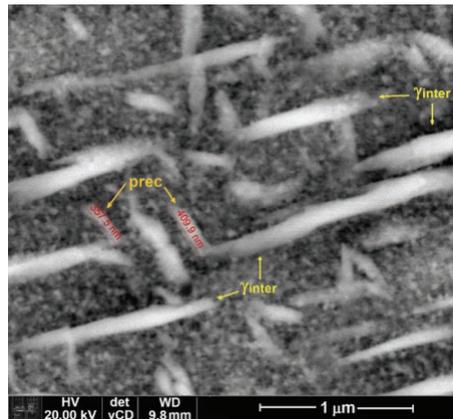


Figura 78 – Austenita inter-ripas (γ_{inter}) e precipitados (prec) segundo Carvalho (370).

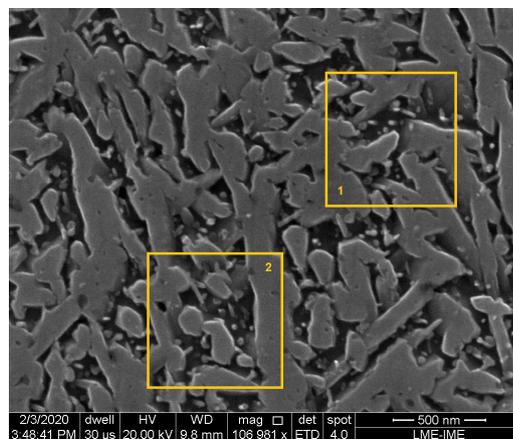
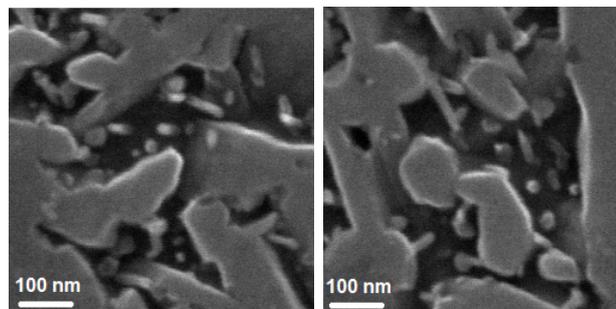


Figura 79 – Material envelhecido a 600 °C por 5 horas. Ataque: nital 2 %.



(a) Área 1.

(b) Área 2.

Figura 80 – Ampliações de áreas selecionadas na Figura 79.

A primeira constatação é que a quantidade de pixels coloridos diminui com o teor dos elementos na liga, no caso da matriz, considerando os quatro principais: ferro, níquel, cobalto e molibdênio. Justamente estes elementos estão ausentes no centro de cada mapa, com exceção do **titânio** e do **nitrogênio**.

A sobreposição de titânio e nitrogênio no centro dos mapas (Figuras 82e, 82j, 83e e 83j) sugeriu a ocorrência de TiN . Isto foi reforçado pela simulação termodinâmica, que previu o composto de fórmula variável $Ti(C, N)$. Também, a semelhança de geometrias

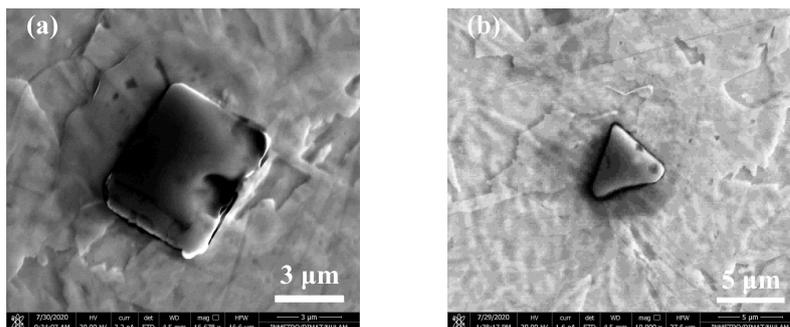


Figura 81 – Inclusões. Material como recebido. Nital 2 %.

(Figuras 139 do Anexo A e 81a) foi mais um argumento em favor do nitreto. Em contraste, o TiC apresenta uma geometria de prisma com base em forma de losango (Figura 140a do mesmo anexo), diversa da inclusão na Figura 81a.

Por sua vez, a inclusão na Figura 81b apresentou geometria em triângulo, não relacionada no Anexo A e tampouco localizada na literatura. De acordo com a ficha cristalográfica n° 1011099, disponível na página *Crystallography Open Database*¹⁹, o composto TiN apresenta célula unitária cúbica (grupo espacial 225), sendo um material cerâmico com estrutura do tipo $NaCl$, com os elementos constituintes apresentando número de coordenação igual a 6. Segundo Roberts, Rapp e Weber (374) e Bannister (375), o mineral **osbornita** possui fórmula TiN e hábito **octaedral**²⁰. Assim dizendo, dependendo de como o monocristal estiver orientado em relação ao plano da imagem, retângulos e triângulos serão geometrias esperadas. Portanto, a inclusão da Figura 81b foi resultado de uma casualidade já que uma das faces do cristal estava paralela à superfície.

Quanto ao **carbono** (mapas das Figuras 82g e 83g), esta impureza mostrou uma tendência em se concentrar no entorno das inclusões. Ao mesmo tempo, a intensidade do sinal do ferro diminuiu ligeiramente, nas mesmas posições ocupadas pelo carbono (Figuras 82a e 83a). Não só os mapas elementares evidenciaram a concentração de carbono como também as micrografias da Figura 81. Para a inclusão em forma de prisma de base retangular (Figura 81a), foi detectada uma estrutura com contornos de grão com o mesmo formato da área com maior densidade de píxeis na Figura 82g. Em contrapartida, uma área escurecida na matriz (Figura 81b) exibiu o mesmo formato da região rica em carbono, no mapa da Figura 83g. E também na Figura 72b, obtida por FIB, podemos visualizar uma região enegrecida no entorno da inclusão triangular, evidenciando que a técnica é sensível a variações de composição.

A presença de elementos intersticiais, associados às inclusões, esteve em conformidade com o fato de apresentarem um maior coeficiente de difusão no ferro que os substitucionais. Relembrando que os elementos intersticiais difundem para os contornos de

¹⁹ <http://www.crystallography.net/cod/1011099.html>. Visitada em 18 de maio de 2023.

²⁰ Na página <https://www.mindat.org/photo-1240272.html> há exemplos de hábitos cúbicos. Visitada em 21 de maio de 2023.

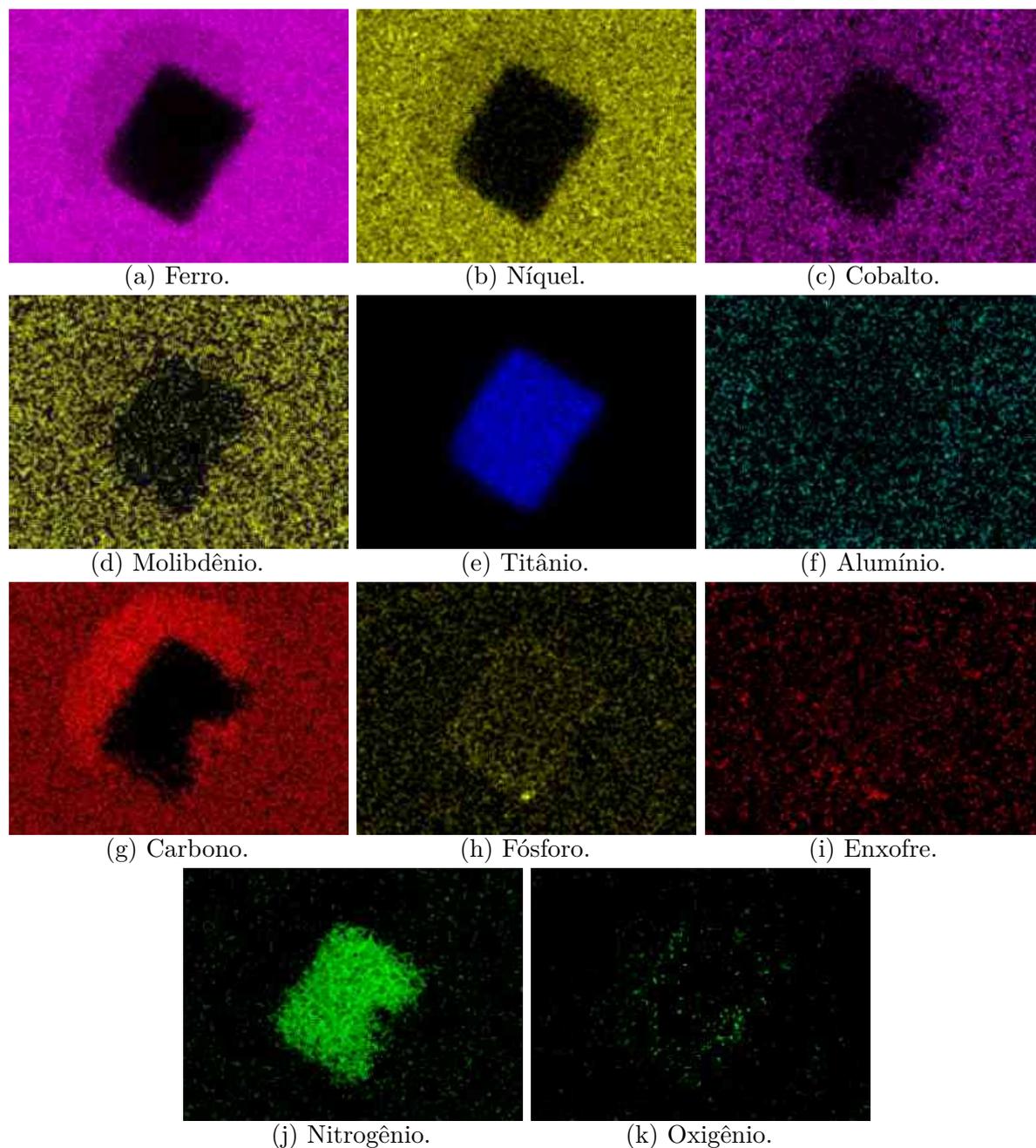


Figura 82 – Análise de EDS da inclusão da Figura 81a.

grão da austenita, na faixa correspondente à fragilização térmica de aços maraging (815 a 980 °C), durante o resfriamento. Ademais, a constatação de que o carbono e o nitrogênio ocuparam regiões vizinhas da matriz foi resultante dos coeficientes de difusão terem a mesma ordem de grandeza: $D_{C/Fe}^{815^{\circ}C} = 3,0 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ e $D_{N/Fe}^{815^{\circ}C} = 1,4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ (376)²¹.

No caso do presente estudo, os mapas sugeriram que apenas o nitrogênio complexou com o titânio, restando ao carbono o papel de saturar localmente a matriz. Uma justificativa para o favorecimento do *TiN* em detrimento do *TiC* tomou por base o conceito de produto

²¹ A referência apresenta os coeficientes de difusão na forma de gráfico (vide Anexo J). A obtenção dos coeficientes de difusão foi feita por meio do programa GetData Graph Digitizer 2.26.

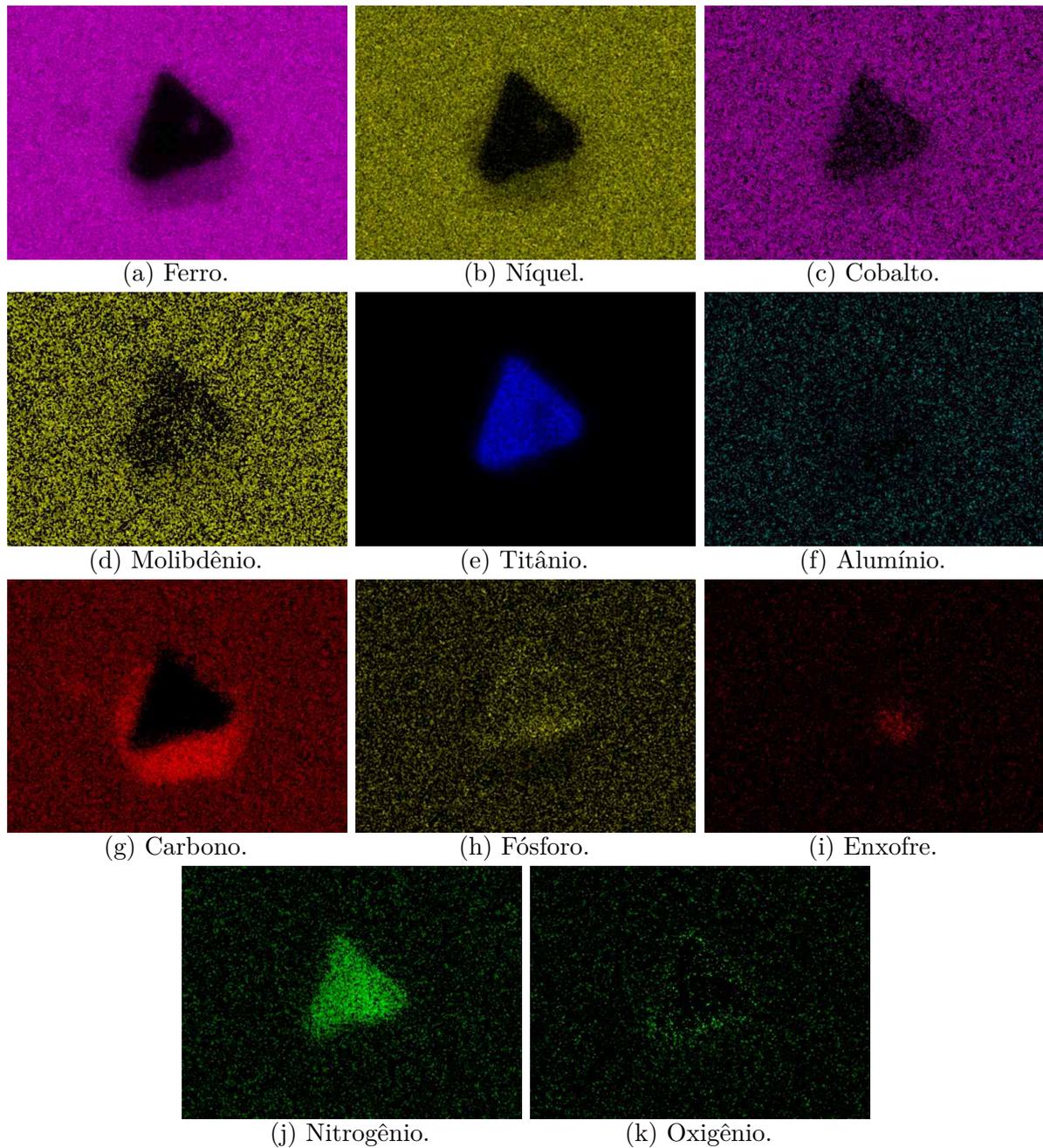


Figura 83 – Análise de EDS da inclusão na Figura 81b.

de solubilidade, empregado para soluções aquosas contendo íons em equilíbrio com uma fase sólida. Para o sistema em estudo, temos as seguintes equações que caracterizam o equilíbrio entre as inclusões não metálicas TiC e TiN e os respectivos elementos formadores, dissolvidos na matriz:

$$TiC = Ti_{\gamma} + C_{\gamma} \quad (5.2)$$

$$TiN = Ti_{\gamma} + N_{\gamma} \quad (5.3)$$

Os produtos de solubilidade (K_{ps}) das Equações 5.2 e 5.3 podem ser expressos

como a seguir, considerando as atividades das inclusões não metálicas iguais à unidade²² e as dos elementos como as concentrações no solvente (no caso, a austenita).

$$K_{ps}^{TiC} = [Ti]_{\gamma} \cdot [C]_{\gamma} \quad (5.4)$$

$$K_{ps}^{TiN} = [Ti]_{\gamma} \cdot [N]_{\gamma} \quad (5.5)$$

Em outras palavras, o composto que apresentar o maior produto entre concentrações terá a maior tendência em se dissociar na austenita.

Para o aço maraging C18Ni1700, Shmulevitsh e colaboradores (28) mencionaram a existência das seguintes relações de K_{ps}^{TiC} e K_{ps}^{TiN} com a temperatura, respectivamente:

$$\log(K_{ps}^{TiC}) = \log([Ti]_{\gamma} \cdot [C]_{\gamma}) = 3,23 - \frac{7430}{T} + [C]_{\gamma} \cdot \left(\frac{1300}{T} - 0,03\right) \quad (5.6)$$

$$\log(K_{ps}^{TiN}) = \log([Ti]_{\gamma} \cdot [N]_{\gamma}) = 4,35 - \frac{14890}{T} \quad (5.7)$$

onde as concentrações estão em percentuais mássicos²³ e T é a temperatura absoluta.

Para citar exemplos de aplicação das 5.6 e 5.7, seja o limite inferior da faixa de temperatura para formação das inclusões (815 °C):

$$\log(K_{ps}^{TiC}) = 3,23 - \frac{7430}{1088,15} + 0,04 \left(\frac{1300}{1088,15} - 0,03\right) = -3,55 \Rightarrow K_{ps}^{TiC} = 2,818 \times 10^{-4} \quad (5.8)$$

$$\log(K_{ps}^{TiN}) = 4,35 - \frac{14890}{1088,15} = -9,33 \Rightarrow K_{ps}^{TiN} = 4,677 \times 10^{-10} \quad (5.9)$$

$K_{ps}^{TiC} \gg K_{ps}^{TiN}$, indicando uma tendência maior do titânio e do carbono de serem solubilizados na austenita. Em outras palavras, o TiN mostrou-se mais estável que o TiC , tendo nucleado e crescido com a difusão do nitrogênio para os contornos de grão da austenita.

Em decorrência do processo de formação de inclusões cessar abaixo de 815 °C, o perfil qualitativo conserva-se até a temperatura ambiente, elucidando porque somente o TiN foi identificado por mapeamento elementar.

Embora o conceito de produto de solubilidade seja razoável para explicar a nucleação do TiN , o mapeamento (Figura 82g) mostrou a presença de carbono na inclusão. De fato,

²² A expressão completa para K_{ps} é igual ao produto das concentrações dividido pela atividade da fase sólida, sendo igual à 1 para substâncias puras.

²³ Não ocorre mudança de composição em M_i , lembrando que a transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ é adifusional. Como o coeficiente de dilatação linear da austenita (377) é muito baixo - da ordem de 0,00000267 nm/°C - podemos tomar o percentual em carbono, listado no Certificado de Qualidade emitido pela Villares Metals (Anexo F), e aplicá-lo com uma boa aproximação na equação para K_{ps}^{TiC} , proposta por Shmulevitsh (28).

Shmulevitsh e colaboradores (28) mencionaram que o TiC e o TiN são capazes de se complexar, resultando no carbonitreto de composição variável $Ti(C_xN_{1-x})$. Por meio de cálculos termodinâmicos complexos, os pesquisadores chegaram ao perfil de composição do carbonitreto de titânio em função da temperatura de solubilização da liga, antes do resfriamento até T_{amb} (Figura 84).

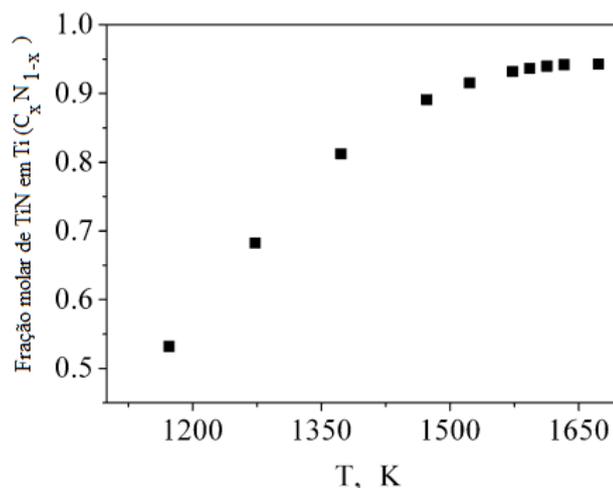


Figura 84 – Fração molar de TiN em $Ti(C_xN_{1-x})$, segundo Shmulevitsh (28).

Extrapolando a curva para 1124 K, que corresponde ao limite inferior para a formação de inclusões (815 °C), chega-se ao composto $Ti(C_{0,4}N_{0,6})$. Os tratamentos térmicos no artigo de Shmulevitsh (28) constam no procedimento experimental ao passo que a história térmica do material, a exemplo da temperatura de solubilização na usina, é desconhecida. Portanto, o gráfico da Figura 84 deve ser utilizado de maneira aproximada. Ou seja, oferece um indício sobre a razão da existência de uma região rica em carbono na inclusão de TiN (Figura 81a), dando a entender que o composto é um híbrido $TiN/Ti(C_xN_{1-x})$. Uma outra possibilidade é que a região contendo carbono tenha servido de sítio para a nucleação heterogênea do TiN , por analogia com o AlN e o Al_2O_3 que desempenharam o mesmo papel, no caso dos carbonitretos de titânio (Figuras 138c e 138d do Anexo A). Também não se descarta que o carbono, na região da inclusão rica neste elemento, seja devido a alguma contaminação durante o preparo da amostra.

De acordo com a simulação no Thermo-Calc (Seção 5.1.1), o $Ti_4C_2S_2$ seria uma das fases previstas. Salvo uma pequena região rica em enxofre na inclusão triangular (Figuras 81b e 83i), sugerindo a ocorrência de um núcleo de $Ti_4C_2S_2$, a densidade relativa de píxeis correspondente a este elemento foi muito baixa. Uma hipótese para a não ocorrência de $Ti_4C_2S_2$ estaria ligada ao coeficiente de difusão do enxofre no ferro. Ben Mostefa e colaboradores (378), em um estudo voltado à segregação deste elemento em ligas de Fe-Ni, citam a seguinte equação do tipo Arrhenius para o coeficiente de difusão do enxofre no $Fe\gamma$:

$$D_{S/Fe\gamma} = 0,5 \cdot \exp\left(\frac{-209kJ/mol}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Considerando o intervalo de temperatura para formação de inclusões fragilizadoras (815 a 980 °C) e fazendo uso do gráfico do Anexo J e da equação 5.10, temos os valores dos coeficientes de difusão do carbono, do nitrogênio e do enxofre (Tabela 27) a seguir:

Tabela 27 – Coeficientes de difusão de não metais no ferro (em $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

	815 °C	897,5 °C	980 °C
Carbono	3,0	5,9	0,4
Nitrogênio	1,4	2,7	0,1
Enxofre	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$

Embora os resultados mostrados na Tabela 27 sejam referentes a uma matriz de ferro puro, estes dão uma boa ideia de como o coeficiente de difusão estaria relacionado com a ocorrência de determinado tipo de inclusão. Na faixa de temperatura em que ocorre a fragilização térmica de aços maraging, podemos observar que o coeficiente para o enxofre é significativamente menor que o do carbono e do nitrogênio. Isto teria impactado na cinética de difusão do enxofre em direção aos contornos de grão da austenita, para formar inclusões de $Ti_4C_2S_2$ resolvíveis por MEV. A não ser que a liga fosse mantida por um tempo excessivamente longo²⁴ na faixa de 815 a 980 C°, durante o resfriamento.

Como foi discutido acima, o mapeamento elementar foi realizado para duas geometrias de inclusões. Uma terceira foi identificada por MEV (Figura 85) mas não foi mapeada por EDS. Esta geometria foi a mesma apresentada na Figura 138a do Anexo A, onde temos a inclusão de composição variável TiC_xN_{1-x} . Provavelmente a nucleação e o crescimento deu-se em uma região rica em enxofre e no limite de temperatura superior para a sua formação (acima de 1000 °C). Podemos observar que a nucleação de TiC_xN_{1-x} deu-se nos contornos de grão da austenita prévia (indicados pelas setas) e mais uma vez observamos o aspecto de espinha de peixe, por conta do crescimento direcional da austenita revertida a partir dos contornos, de acordo com a orientação dos blocos de martensita.

5.2.5.3.2 Análise fractográfica

O MEV também foi usado para caracterizar as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração, para o material como recebido e tratado a 520 e 600 °C. A seguir serão discutidos os resultados obtidos.

a) Material como recebido

O material como recebido fraturou pelo clássico mecanismo de coalescimento de microcavidades (ou *dimples*), verificado em materiais dúcteis, assumindo a morfologia

²⁴ $D \downarrow t \uparrow$, uma vez que $C \propto \sqrt{D \cdot t}$ - onde C é a concentração de um elemento na matriz e t , o tempo.

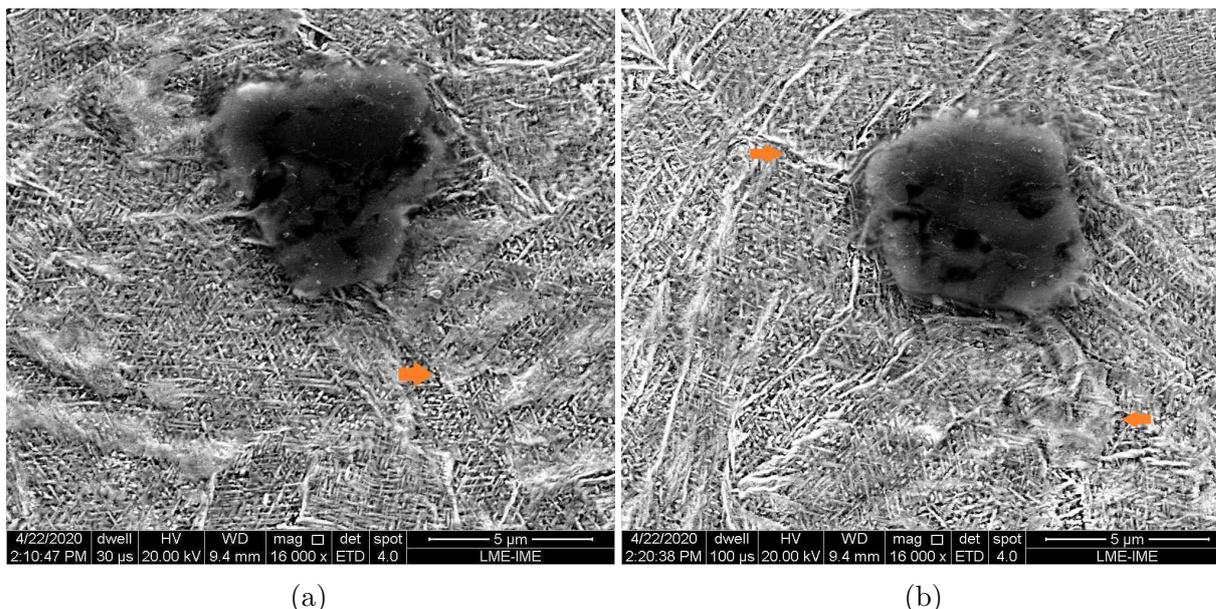


Figura 85 – Inclusões de geometria hexagonal no material envelhecido a 550 °C, por 3 horas. Ataque: nital 2 %.

macroscópica conhecida como “taça e cone” (181). Durante o coalescimento, a trinca propaga-se em um plano normal ao eixo de aplicação da carga. Tal plano deixa de ser normal quando a trinca aproxima-se da superfície do corpo de prova, assumindo uma orientação de aproximadamente 45° em relação ao eixo da carga, com um estado de tensão com forte componente cisalhante. A Figura 86 mostra a superfície de fratura com diferentes níveis de aumento. Até ser mencionado o contrário, todas as micrografias foram obtidas a partir da região central das superfícies de fratura.

Com um menor aumento, além da redução de área em relação à base da amostra, foi possível observar o abaulamento das bordas maiores da superfície de fratura, no sentido do centro (Figura 86a).

Na Figura 86b foram observadas as microcavidades que coalesceram durante a propagação da trinca que levou à ruptura do CP. Observou-se, também, uma distribuição de tamanhos de microcavidades. As maiores preenchidas com partículas, visíveis no nível de aumento da imagem.

Com um maior aumento, foi verificado que as microcavidades com partículas eram bem maiores que aquelas sem (Figura 86c), sendo estas últimas observáveis na parte superior da imagem. O fato das microcavidades contendo partículas serem maiores mostrou o impacto de uma segunda fase na nucleação e propagação de trincas.

A Figura 86d apresenta em maior detalhamento a partícula retangular posicionada no centro da Figura 86c. Embora não haja informação qualitativa, a simulação termodinâmica e a análise elementar por EDS, relativa à Figura 81, **sugere** que a partícula em questão seja uma inclusão de TiN . Também são visíveis as **linhas de rio** (“river

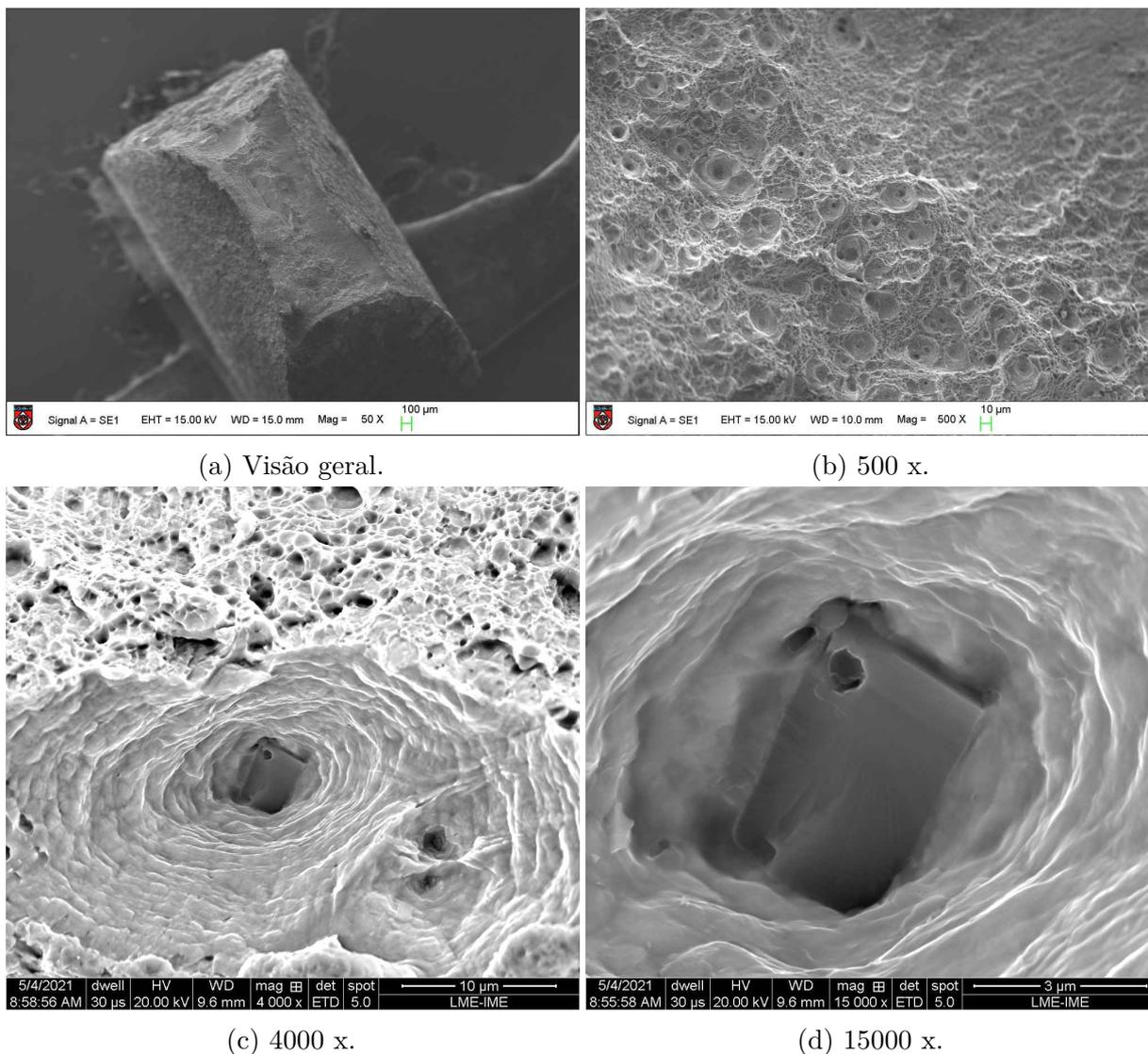


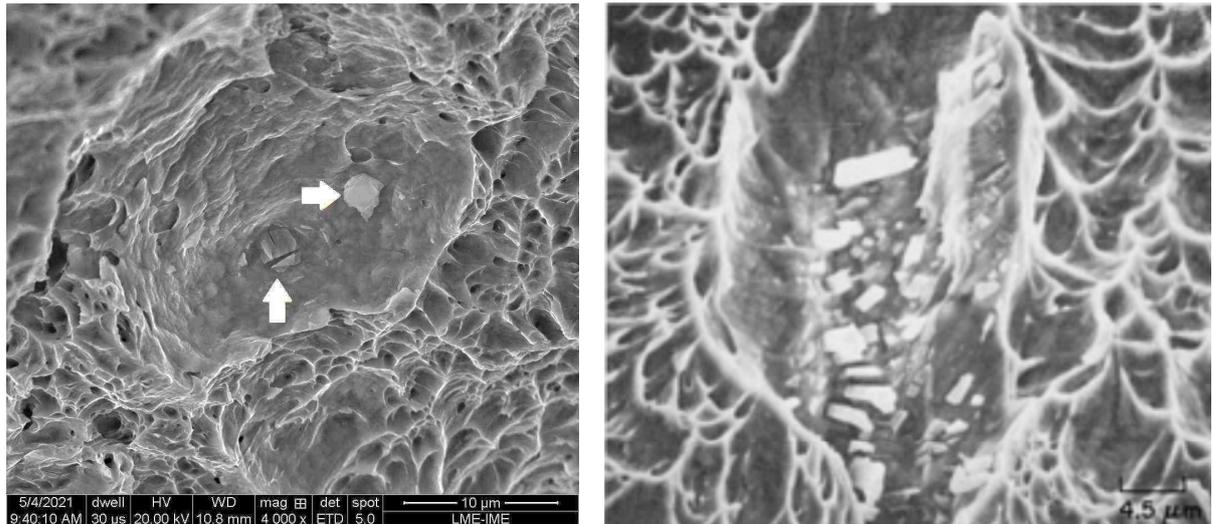
Figura 86 – Superfície de fratura do material como recebido.

patterns”), características de fratura frágil, devido à propagação de trincas em planos cristalinos paralelos (181). Lembrando que o TiN é um material cerâmico.

Um estilhaçamento de inclusões é mostrado na Figura 87a, a seguir (setas). Para fim de comparação, uma imagem (Figura 87b) foi retirada do atlas de fractografias do *ASM Handbook* (379) em que ocorreu o mesmo estilhaçamento em aço maraging²⁵. No caso da inclusão no atlas, tratava-se do composto de composição variável $Ti(C, N)$.

Em ambas as imagens, a presença das inclusões deu origem a microcavidades maiores que aquelas no entorno, aparentemente vazias, demonstrando mais uma vez o papel destas fases como sítios preferenciais para nucleação de trincas. Com o estilhaçamento, os fragmentos fraturaram por clivagem em função da existência de planos facetados e de algumas fraturas seguirem direções mais ou menos retilíneas. Fazendo uma ampliação da Figura 87a, foi possível verificar, também, que uma das inclusões apresentou esfoliamento

²⁵ O tipo de aço maraging e o tratamento térmico não foram informados.



(a) Micrografia obtida na tese.

(b) Imagem retirada de atlas de fratura (379).

Figura 87 – Estilhaçamento de inclusões em aço maraging.

(Figura 88) de forma análoga ao mineral mica.

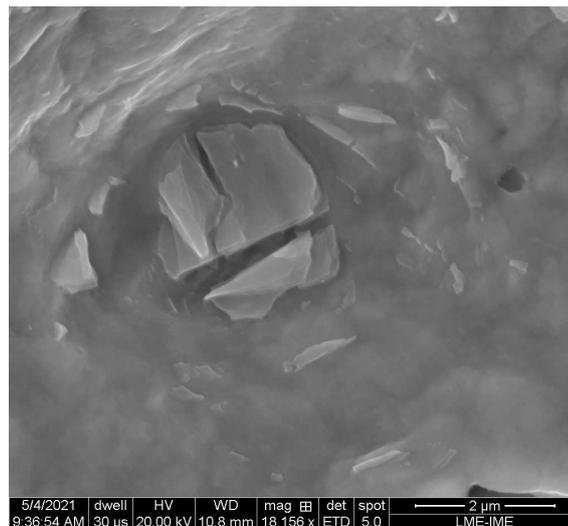
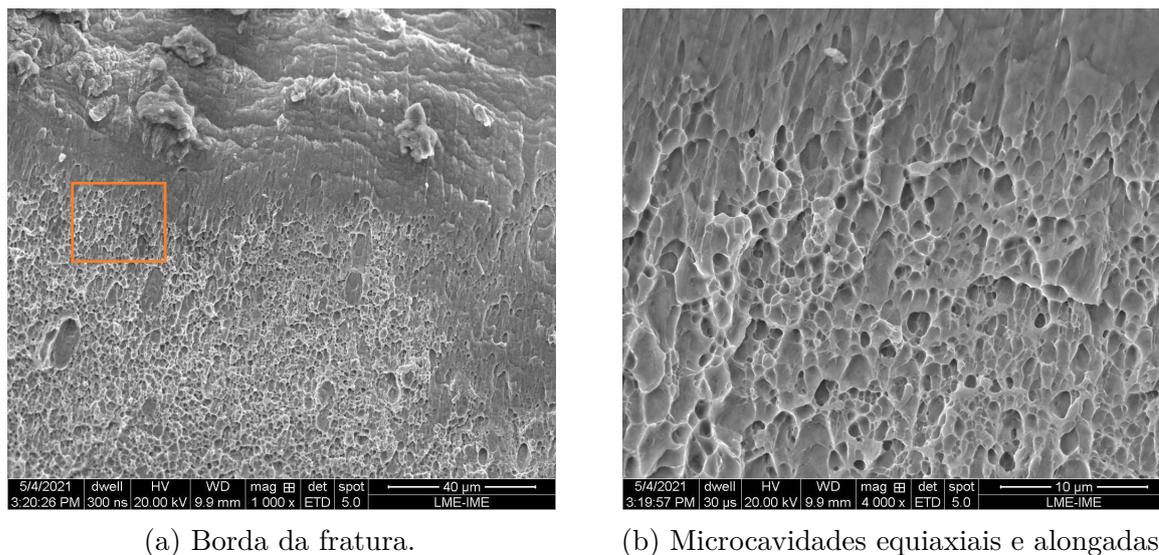


Figura 88 – Esvolimento de uma inclusão.

Como foi exposto mais acima, ocorre a transição de um estado de tensão normal para cisalhante quando a trinca aproxima-se da superfície. Ampliando a área assinalada na Figura 89a, cuja imagem foi tomada na periferia da superfície de fratura, ficou bem caracterizada a mudança de estado de tensão: microcavidades alongadas na parte superior da Figura 89b, indicando o cisalhamento, em contraste com microcavidades equiaxiais na parte inferior da mesma figura.

b) Envelhecimento a 520 °C por 5 horas

Adotando o sequenciamento da discussão sobre o material como recebido, a Figura 90 apresenta a superfície de fratura do material envelhecido a 520°C, sob diferentes aumentos.



(a) Borda da fratura.

(b) Microcavidades equiaxiais e alongadas.

Figura 89 – Periferia da fratura do corpo de prova de tração. Material como recebido.

Na Figura 90a, verificou-se que o abaulamento das bordas maiores da superfície de fratura foi mais suave que o apresentado pelo material como recebido.

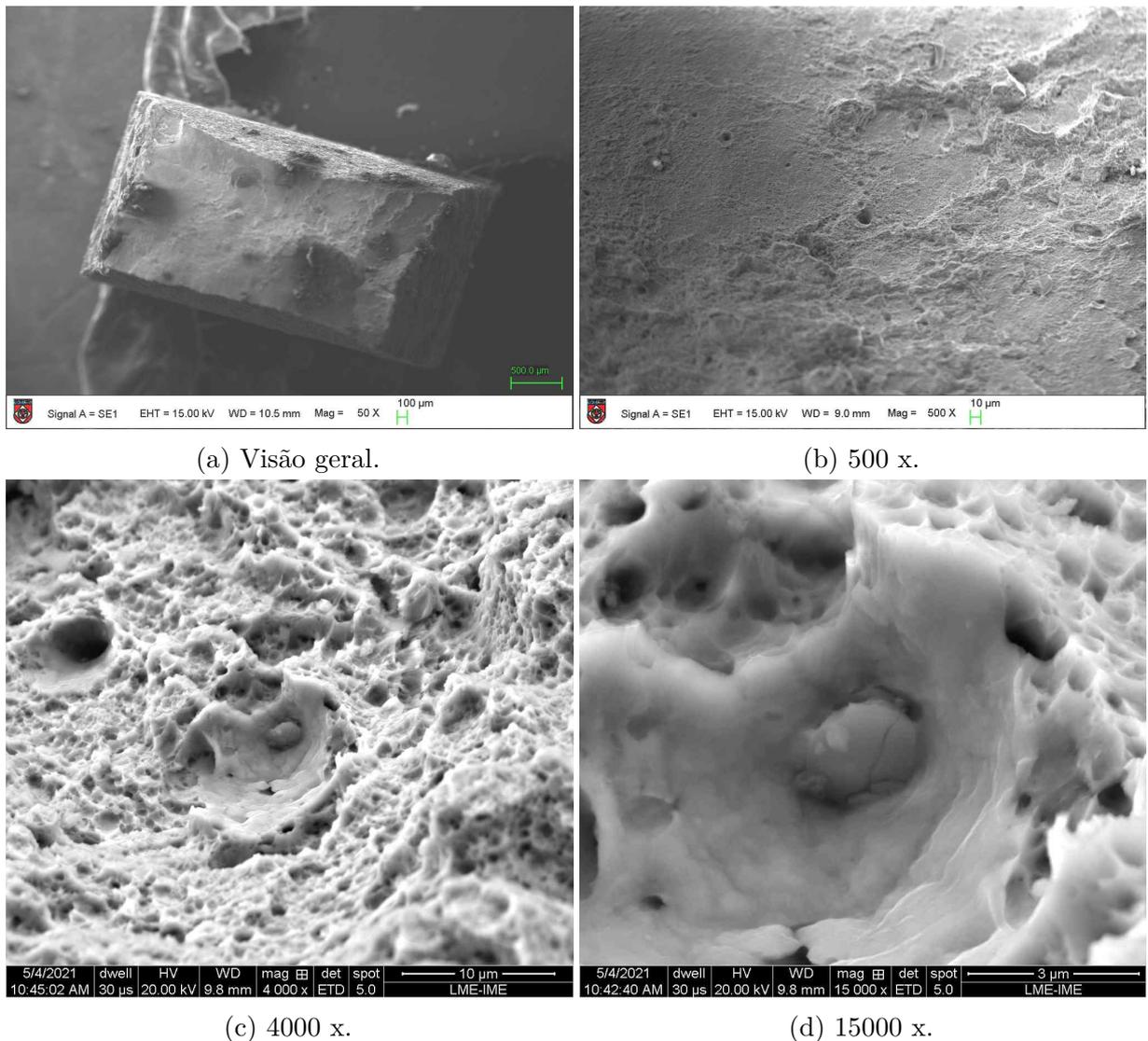
Para o aumento de 500 vezes (Figura 90b) foi muito expressiva a diferença nas superfícies de fratura entre o material envelhecido a 520°C e o como recebido (Figura 86b). No material como recebido, foi observada uma grande quantidade de microcavidades para o nível de aumento empregado. Por outro lado, tal visualização foi bastante limitada para o envelhecimento a 520°C, sendo possível observar apenas poucas microcavidades, a exemplo daquela situada no centro da Figura 90b. Uma melhor visualização só foi possível para um maior aumento, como no caso da Figura 90c, em que microcavidades maiores estavam avizinhas por microcavidades menores.

Uma vez mais a presença de inclusões resultou em microcavidades de tamanho aumentado, como no caso daquela posicionada no centro da Figura 90c - e ampliada na Figura 90d - em que é possível observar uma partícula que parece ser uma inclusão.

Ao contrário das inclusões de TiN discutidas no mapeamento por EDS e na fractografia do material como recebido, a partícula em questão não apresentou um hábito definido. Adicionalmente, continha trincas com aspecto de fraturas trans ou intergranular, características de metais dúcteis (181). Também não ocorreu o esfoliamento observado na Figura 88. Como não estavam disponíveis dados de composição elementar à época da obtenção da imagem, muito provavelmente não se tratou de uma inclusão, com fórmula geral $Ti(C, N, S)$ (Anexo A), podendo ser um artefato resultante do preparo da amostra.

Em outra região da fratura, foi identificada uma inclusão de TiN no interior de microcavidade (Figura 91). As linhas de rio estiveram mais uma vez presentes na superfície da inclusão, sendo características de fratura frágil.

Novamente foi constatado o quão deletério para as propriedades mecânicas são



(a) Visão geral.

(b) 500 x.

(c) 4000 x.

(d) 15000 x.

Figura 90 – Superfície de fratura do material envelhecido a 520°C por 5 horas.

as inclusões de $Ti(C, N)$. Como o titânio é um elemento formador de precipitados endurecedores, há que se otimizar a composição e o processo para evitar a nucleação e o crescimento de inclusões fragilizadoras.

c) Envelhecimento a 600 °C por 5 horas

A Figura 92 apresenta uma visão geral e uma com aumento de 500 vezes, para o material envelhecido a 600 °C por 5 horas.

Na visão geral (Figura 92a), o abaulamento das bordas maiores aumentou em relação ao material envelhecido a 520°C por 5 horas, ficando próximo do apresentado pelo material não envelhecido.

Quanto às microcavidades (Figura 92b), a superfície de fratura apresentou uma morfologia similar à apresentada pelo material envelhecido a 520 °C (Figura 90b). Só que, no envelhecimento a 600 °C, foi observada uma maior presença de microcavidades de

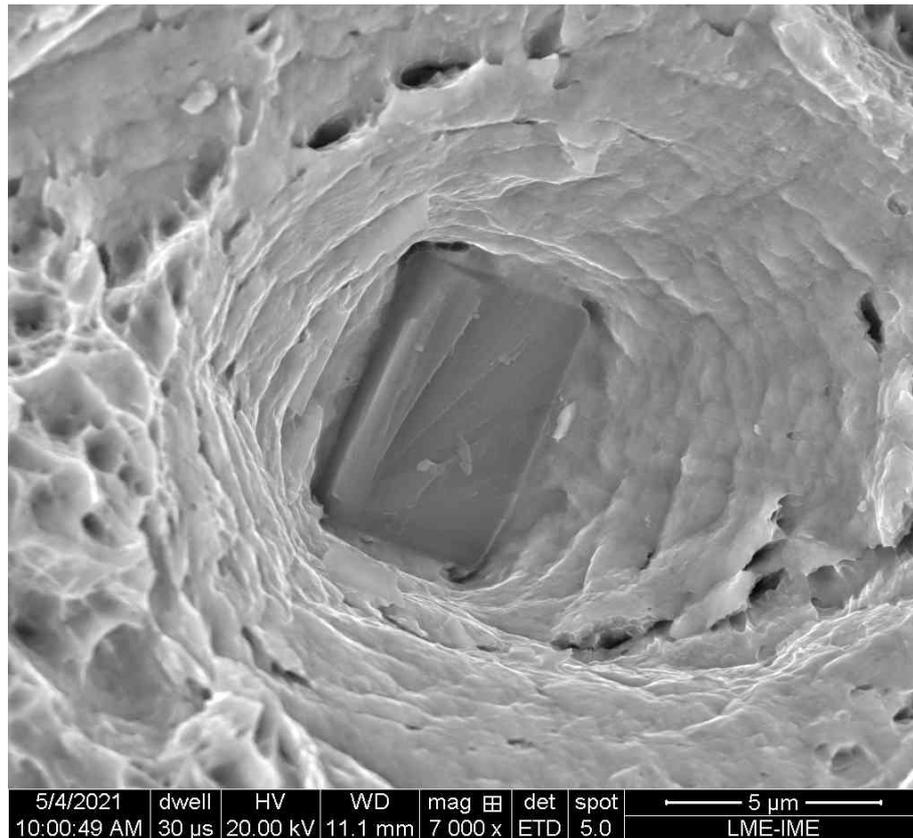
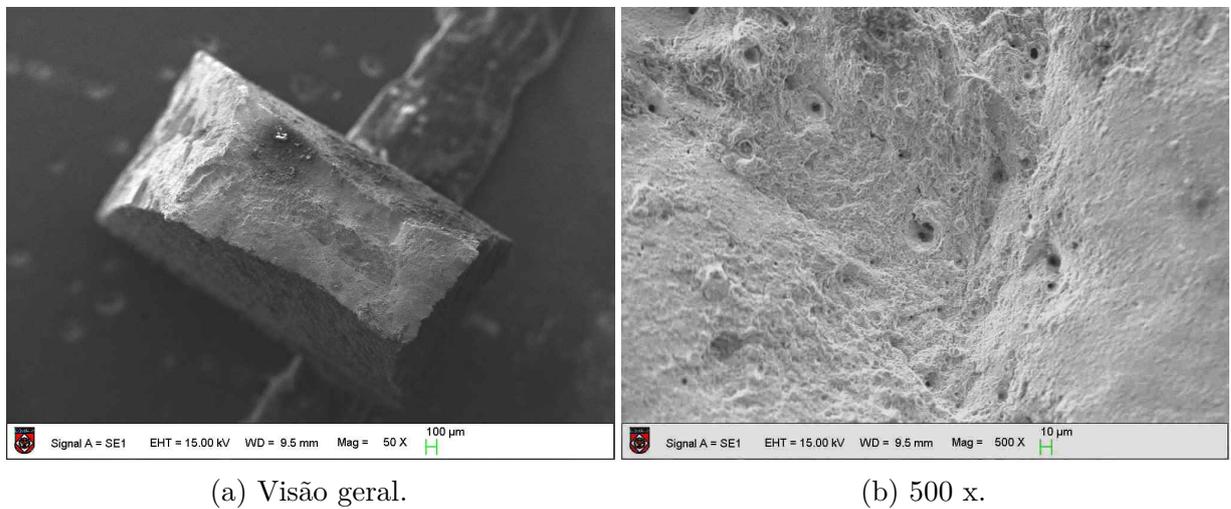


Figura 91 – Inclusão de TiN . Material envelhecido a 520 °C por 5 horas.



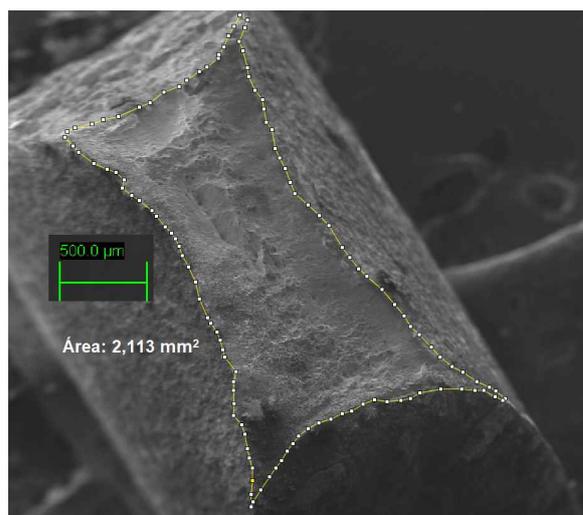
(a) Visão geral.

(b) 500 x.

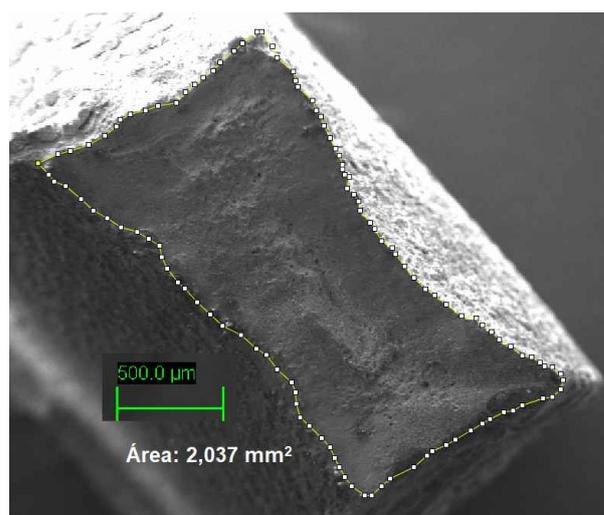
Figura 92 – Superfície de fratura do material envelhecido a 600°C por 5 horas.

tamanho maior, para o mesmo aumento de 500 vezes.

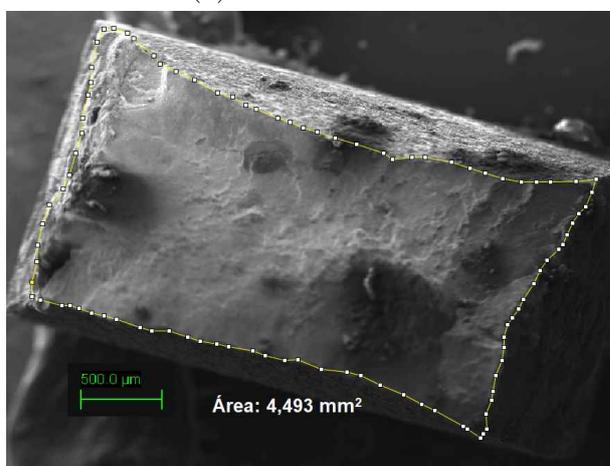
Para fechar a discussão dos resultados de MEV, na Figura 93 é mostrada a determinação das áreas das superfícies de fratura por meio do programa ImageJ, utilizadas no cálculo da redução de área (Tabela 15).



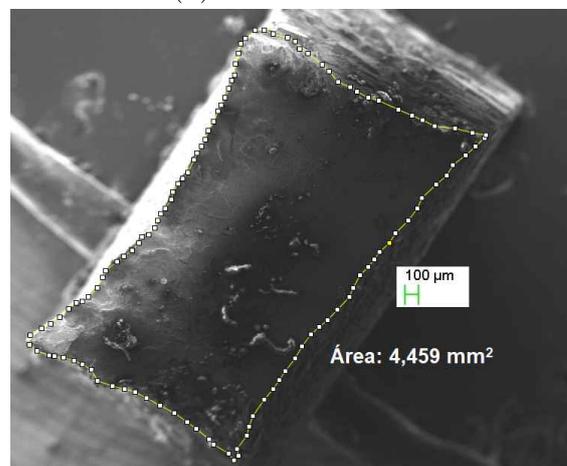
(a) Como recebido



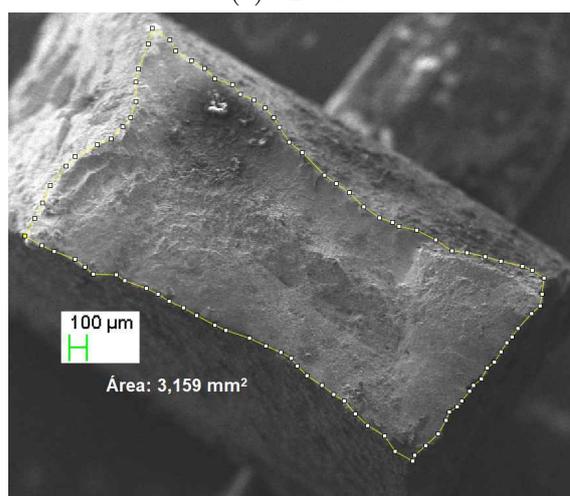
(b) Como recebido



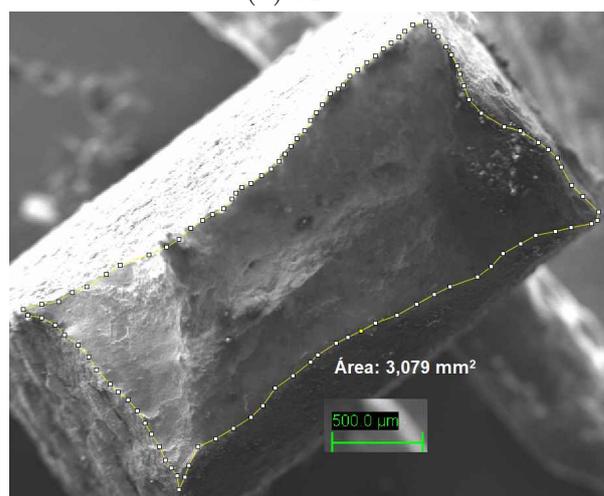
(c) 520°C



(d) 520°C.



(e) 600°C



(f) 600°C

Figura 93 – Cálculo de área das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração. Programa ImageJ.

5.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Complementando as demais técnicas de microscopia e encerrando a caracterização do material sem dano balístico, serão apresentados os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. Serão discutidas: a microestrutura do material como recebido bem como a resultante do envelhecimento a 520 e 600 °C. Em cada condição, foi realizado mapeamento elementar por EDS²⁶.

a) Material como recebido

Para iniciar a discussão, seja a Figura 94 onde a microestrutura do material como recebido é confrontada com a do aço C18Ni2000, envelhecido a 480 °C por 3 horas, segundo Reis e colaboradores (380).

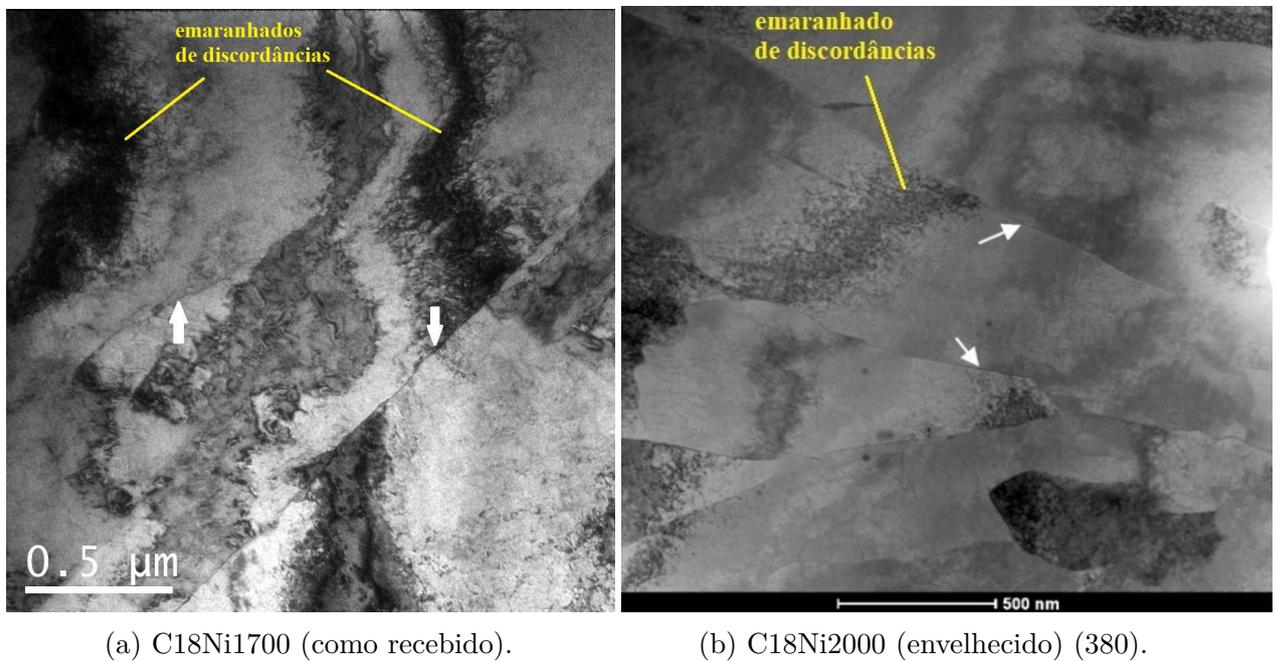


Figura 94 – Contornos de ripa e emaranhados de discordâncias. Aços C18Ni1700 (tese) e C18Ni2000.

Mesmo que as condições de tratamento térmico sejam distintas²⁷, é digno de nota a grande semelhança entre as microestruturas. São visíveis ripas de martensita, com os contornos assinalados por setas, assim como emaranhados de discordâncias (*dislocations tangles*) resultantes da transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$. Foi verificado um certo grau de recuperação da martensita no estudo de Reis (380) (Figura 94b) devido ao envelhecimento, uma vez que a densidade de emaranhados de discordâncias é menor que no material como recebido (Figura 94a). Não são visíveis precipitados na Figura 94b com o aumento utilizado.

²⁶ No modo STEM - *scanning transmission electron microscopy*.

²⁷ Apesar da história termomecânica do material como recebido ser desconhecida, os ensaios mecânicos, a difração de raios x e as técnicas de microscopia anteriores sugeriram uma etapa prévia de solubilização, sem envelhecimento. Ou seja, a condição como recebido é, na prática, de um aço solubilizado.

Com o intuito de verificar uma possível diferença de perfil elementar, foi delimitada uma região abrangendo duas ripas vizinhas, conforme a Figura 95.

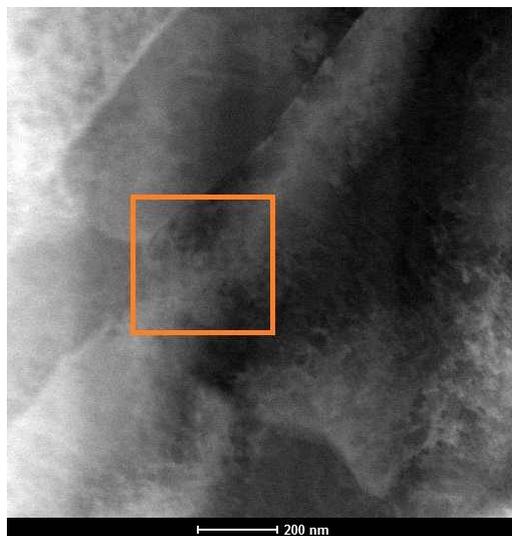


Figura 95 – Delimitação de área para análise elementar. Material como recebido.

A análise elementar considerou os elementos metálicos (Fe, Ni, Co, Mo, Ti e Al) bem como impurezas (C, N e O). O mapa resultante, obtido no modo STEM, pode ser visto na Figura 96, em que a emissão de raios x característicos de cada elemento deu-se a partir da camada K (assinalada após o símbolo químico).

Afora uma região empobrecida em ferro, níquel e molibdênio, nos quadrantes superior e inferior direitos dos respectivos mapas, a distribuição de todos os elementos foi uniforme. Ou seja, caso a região analisada contivesse austenita retida (ou até mesmo revertida), uma região rica em níquel constaria no mapa correspondente, lembrando que este elemento é γ -estabilizante. No entanto, a presença de ferro nas mesmas regiões descartou esta hipótese. Devido a uma provável flutuação de sinal, uma faixa pode ser visualizada em todos os mapas. Também não há indícios de precipitação de compostos intermetálicos em função da distribuição homogênea dos elementos.

b) Envelhecimento a 520 °C por 5 horas

A Figura 97 apresenta a microestrutura do material envelhecido a 520 °C, com dois níveis de aumento.

A primeira constatação é a presença de uma “nuvem” de prováveis precipitados, dificultando a visualização das ripas de martensita. Alguns contornos foram assinalados com setas (Figura 97a). O efeito do tratamento térmico na recuperação da martensita não é possível de ser avaliado. Situação diversa do aço C18Ni2000, envelhecido a 480 °C por 3 horas (Figura 94b), em que a microestrutura do material solubilizado não foi muito alterada, ao nível de aumento na imagem. Com relação à Figura 97b, podemos visualizar estruturas aproximadamente esféricas, com algumas apresentando a forma de bastões.

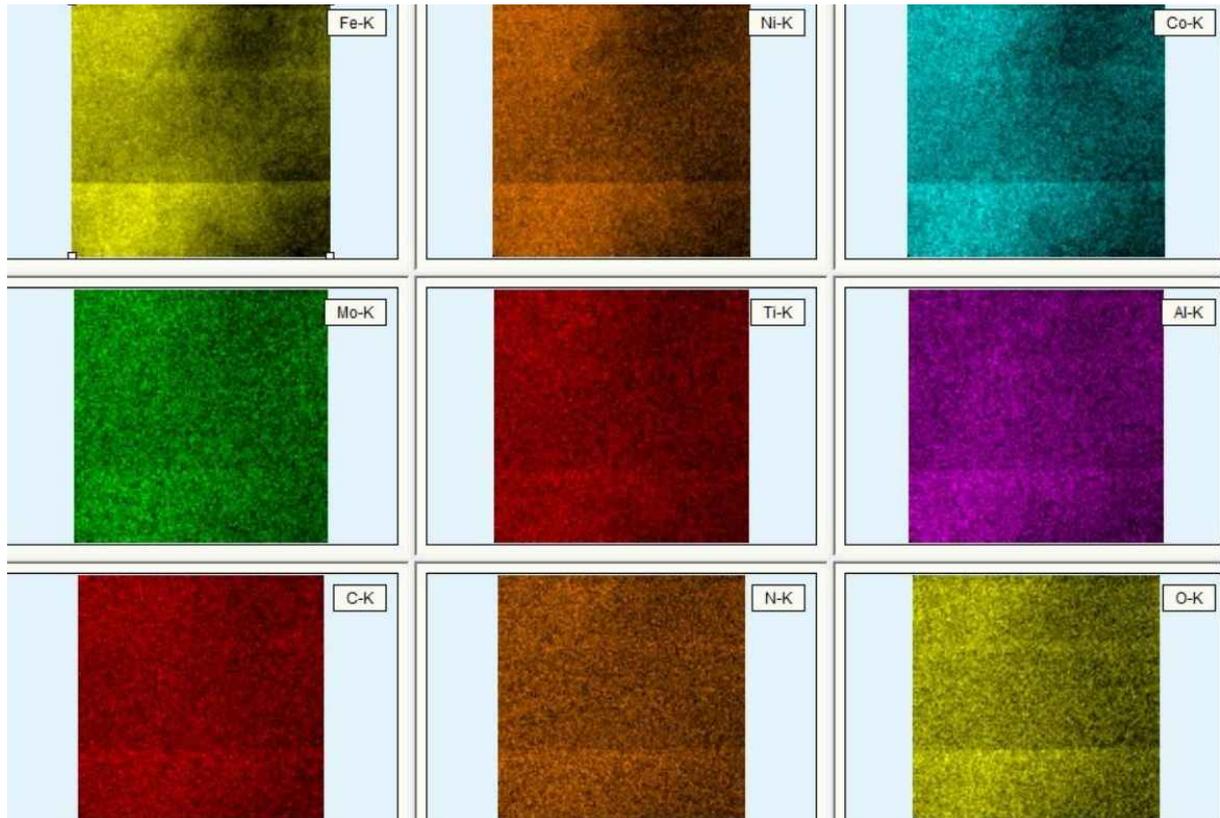


Figura 96 – Mapas elementares relativos à área delimitada na Figura 95. Material como recebido.

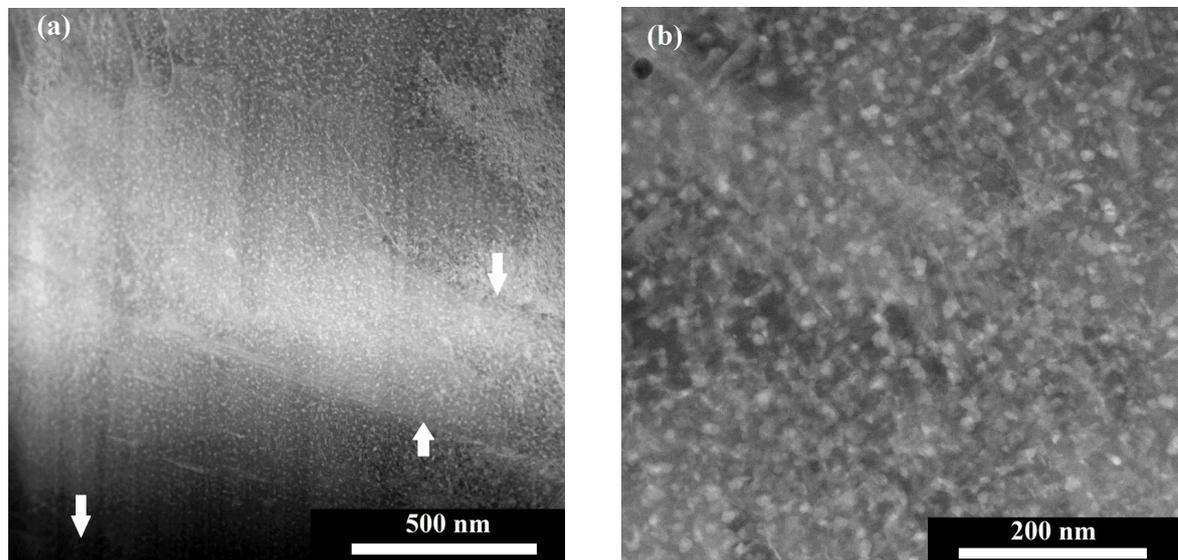


Figura 97 – Aço C18Ni1700 envelhecido a 520 °C por 5 horas. Campo escuro.

Estas últimas podem ser melhor resolvidas na Figura 98a (marcadas com círculos).

Zhu, Yin e Faulkner (332), ao envelhecerem o aço T18Ni2000, a 530 °C por 6 horas, chegaram a duas populações de precipitados: Ni_3Ti (bastões ou agulhas) e Fe_2Mo (esféricos). A difração de área selecionada (feixe de elétrons) foi utilizada na identificação. A microestrutura resultante pode ser vista na Figura 98b, onde somente os precipitados

de Fe_2Mo foram assinalados para evitar a sobrecarga da imagem.

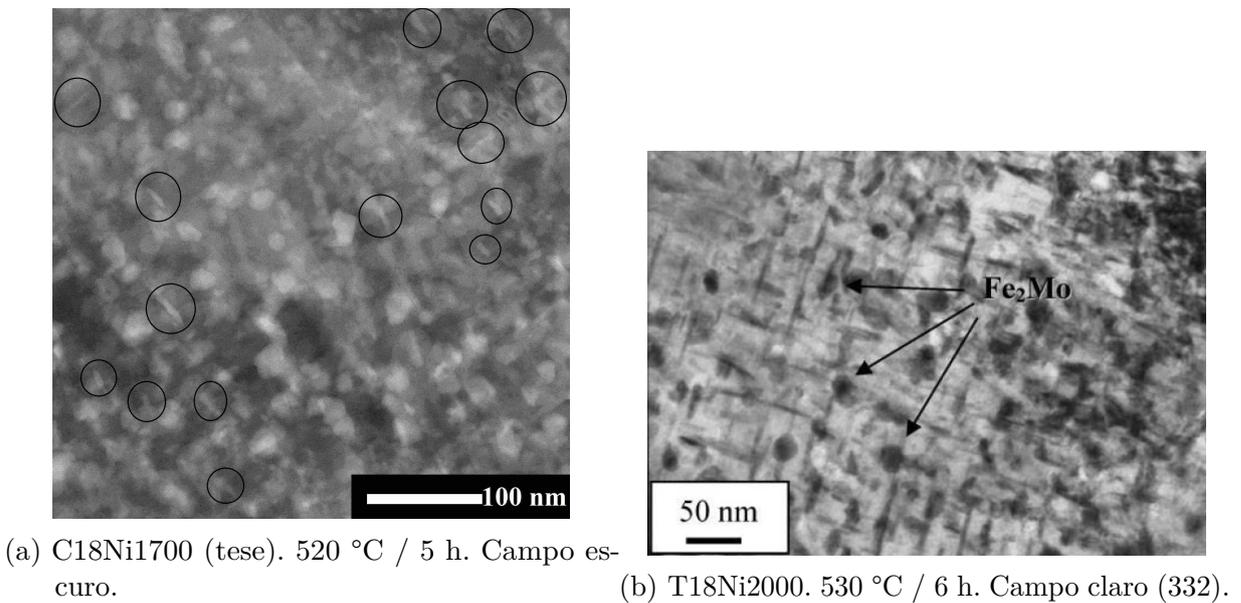


Figura 98 – Aços C18Ni1700 e T18Ni2000 envelhecidos.

Reis (380), também fazendo uso da difração de área selecionada, chegou aos precipitados $Ni_3(Ti, Mo)$ e Fe_2Mo no aço C18Ni2000 envelhecido a 480 °C / 3 h, com a ressalva de que a amostra sofrera fluência a 600 °C, sob 500 MPa de carga. No estudo de Reis, também foi identificada a reversão da austenita (Figura 99).

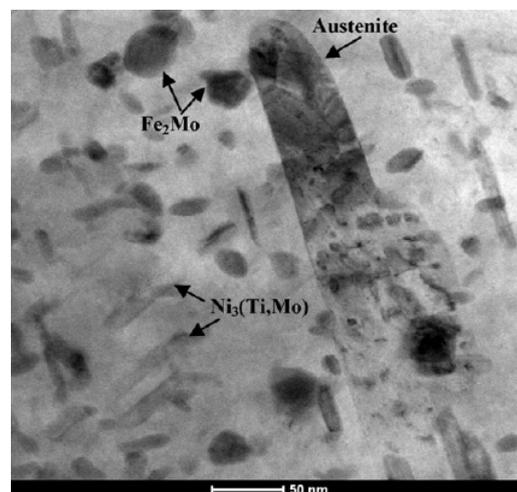


Figura 99 – C18Ni2000. Envelhecimento a 480 °C por 3 horas. Campo claro (380).

Sem mencionar detalhes sobre tratamentos térmicos e tipos de aços maraging, Vasudevan (208) relata os precipitados Ni_3Ti e Fe_2Mo . E, sem ser exaustivo nas citações, temos Wang (342) e Farooque (124) que apontam a ocorrência de Ni_3Ti .

De fato, os prováveis precipitados da Figura 98a apresentam características - formato, orientação e tamanho - que apontam para Ni_3Ti e Fe_2Mo , por comparação com as imagens levantadas na literatura (Figuras 98b e 99). No entanto, como não foi possível

o emprego da difração de área selecionada, não há como ter certeza sobre a natureza das estruturas encontradas.

Dando continuidade à análise elementar por EDS/STEM, na Figura 108 estão os mapas relativos aos cinco elementos mais abundantes (Fe, Ni, Co, Mo e Ti). Os demais foram desconsiderados pelo fato dos sinais estarem no nível de ruído. Na figura está, também, a imagem em STEM da região que foi analisada.

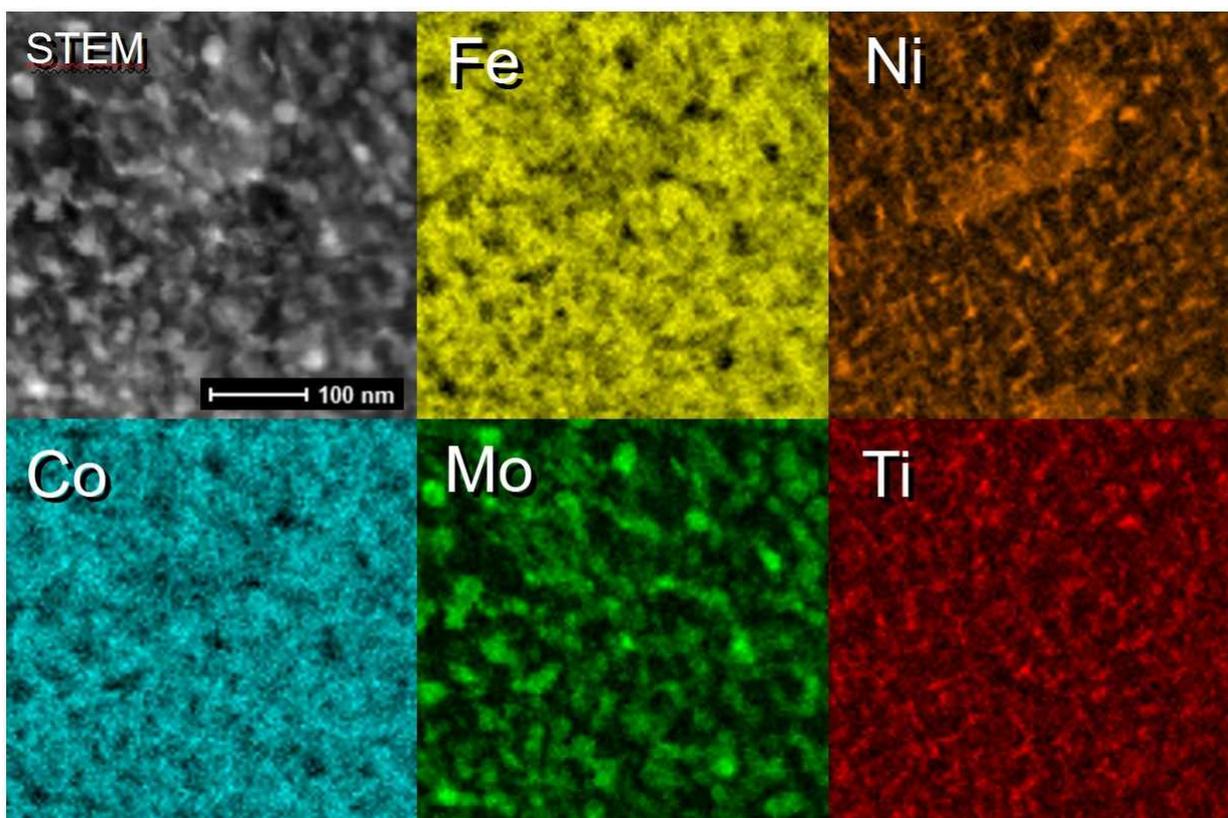


Figura 100 – Mapas elementares. Envelhecimento a 520 °C por 5 h.

Adotando a metodologia de Moshka (222), foram sobrepostos os mapas contendo os elementos presentes na composição dos precipitados de interesse, a fim de que sejam identificados por análise qualitativa. O programa livre Gimp versão 2.10 foi empregado nas sobreposições, com opacidade de 60 % em uma das camadas para verificar a coincidência (ou não) de posicionamento dos pixels. De forma a melhorar o contraste, houve a necessidade de alteração de cores em relação às mostradas na Figura 108.

De forma a investigar a ocorrência de Ni_3Ti , procedeu-se à sobreposição dos mapas dos elementos constituintes. Partindo da imagem de STEM (Figura 101a), constatamos que as estruturas esféricas não encontram correspondência no mapa sobreposto da Figura 101d, denotando que, em princípio, não há titânio e nem níquel em sua composição. Por outro lado, as agulhas de difícil visualização na imagem de STEM são realçadas quando passamos para as Figuras 101b e 101c, adquirindo a cor correspondente ao elemento, resultando em uma mistura (rosa) na Figura 101d. Conclui-se, então, que as agulhas contêm titânio e

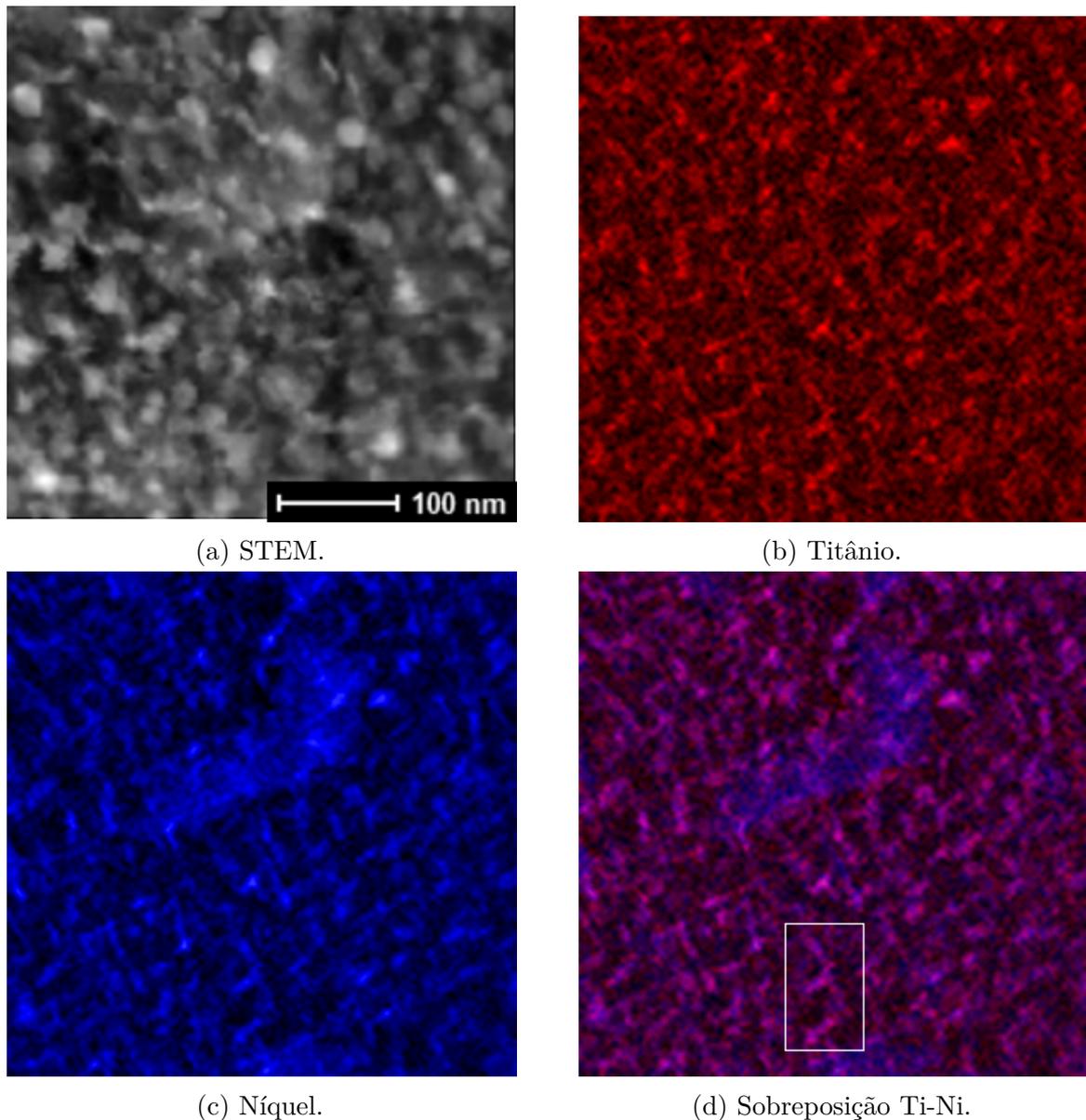


Figura 101 – Sobreposição dos mapas do titânio e do níquel. 520 °C / 5 h.

níquel em sua composição, sugerindo ser o composto Ni_3Ti , previsto pela simulação no Thermo-Calc e à luz das micrografias de transmissão retiradas da literatura (332, 380), mostradas anteriormente. A adição de cores é mais nítida ainda na sequência de mapas da Figura 102, referente à área delimitada na Figura 101d, em que pode-se visualizar quatro agulhas de precipitados. As regiões em azul (Figuras 101d e 101d) indicam corresponder à austenita formada no envelhecimento, uma vez que o níquel é estabilizador desta fase (vide Figura 99).

Quanto aos mapas de Mo , Ni , Co e Fe , a sobreposição objetivou a identificação da fase μ - de fórmula geral $(Fe, Ni, Co)_7Mo_6$ - e de Fe_2Mo , este último também relatado na literatura (332, 380). A Figura 103 a seguir apresenta mais uma vez a imagem em STEM bem como a delimitação da área onde foi realizada as sobreposições de mapas (Figura

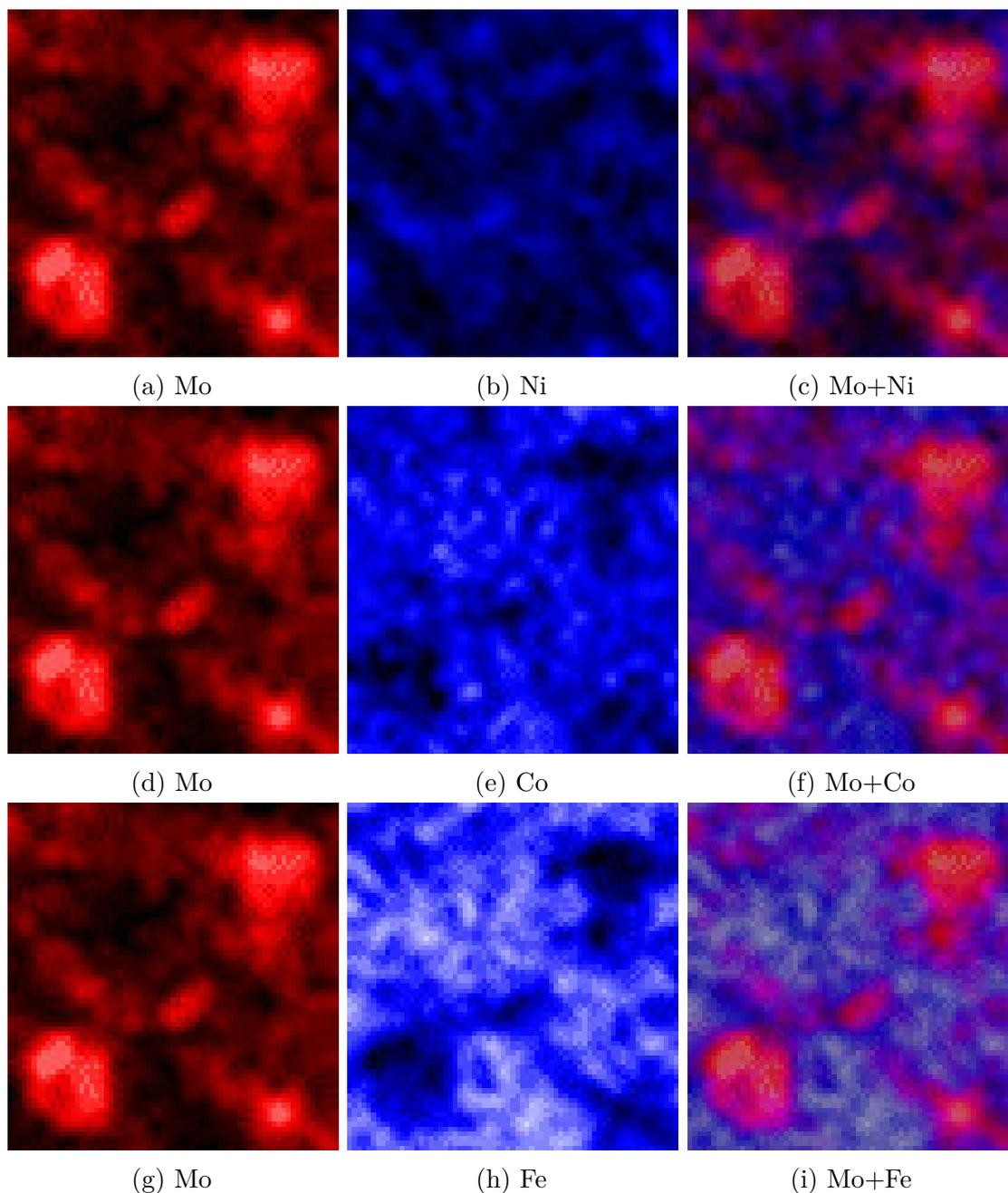


Figura 104 – Sobreposição de mapas (Fe, Ni, Co e Mo). 520 °C / 5 h. 1 pixel \approx 2 nm.

Examinando as sobreposições (Figuras 104c, 104f e 104i), nota-se que estas não geraram uma terceira cor à igual maneira que o titânio e o níquel. Em outras palavras, a sobreposição é parcial, sendo mais intensa na periferia dos precipitados maiores de molibdênio. Comparado os mapas do níquel, do cobalto e do ferro, chama a atenção a maior quantidade de pixels do ferro que apresentam posições correspondentes no mapa do molibdênio. Isto sugere que o ferro teria uma maior tendência em complexar com o molibdênio, indicando o Fe_2Mo . No entanto, a existência de pixels de coloração rosa, em todos os mapas sobrepostos, não descarta o composto de fórmula geral $(Fe, Ni, Co)_7Mo_6$. Ao que parece, este último apresentando variação de composição dentro de um precipitado.

Combinando os mapas do titânio e do molibdênio, chega-se a um mapa composto onde são mostradas as duas populações de precipitados resultantes do envelhecimento a 520 °C por 5 horas (Figura 105)²⁸.

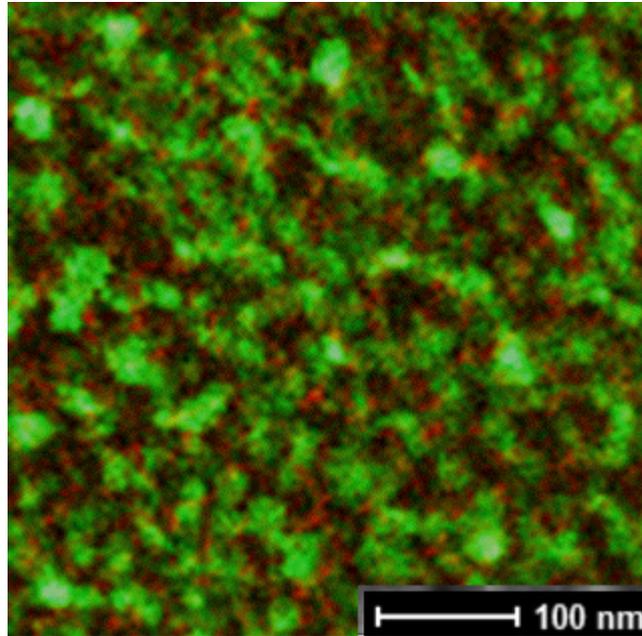


Figura 105 – Sobreposição dos mapas de Ti (vermelho) e Mo (verde). 520 °C / 5 h.

De posse dos mapas do titânio e do molibdênio, foram calculados as áreas e as distâncias médias entre os precipitados, fazendo-se uso do programa gratuito de processamento de imagens IrfanView²⁹, versão 64.

A Figura 106 apresenta, na forma de histogramas, a distribuição de áreas e raios dos precipitados de titânio (Ni_3Ti) e de molibdênio (fase μ ou Fe_2Mo).

Em outras palavras, o que percebemos de forma qualitativa observando as duas populações de precipitados (Figura 105), é confirmado de forma numérica: os precipitados de molibdênio praticamente obliteram os de titânio, em função do menor tamanho destes últimos.

A partir dos histogramas, chegamos aos valores de áreas, raios e distâncias médias entre precipitados, conforme a Tabela 28. Por simplificação, a área ocupada por cada precipitado foi considerada um círculo.

Tabela 28 – Áreas, raios e distâncias médias entre precipitados. 520 °C / 5 h.

	Área média (nm ²)	Raio médio (nm)	Distância média (nm)
Ni_3Ti	72,29 ± 6,88	4,80 ± 0,72	20,87 ± 2,27
μ	166,51 ± 36,14	7,28 ± 2,48	34,86 ± 5,13

²⁸ Foi mantida a opacidade de 100 % nas camadas correspondentes a cada elemento.

²⁹ Esta etapa foi, obviamente, uma fonte de erros. As seguintes operações foram adotadas: aumento de contraste, conversão da imagem para 8 bits e binarização.

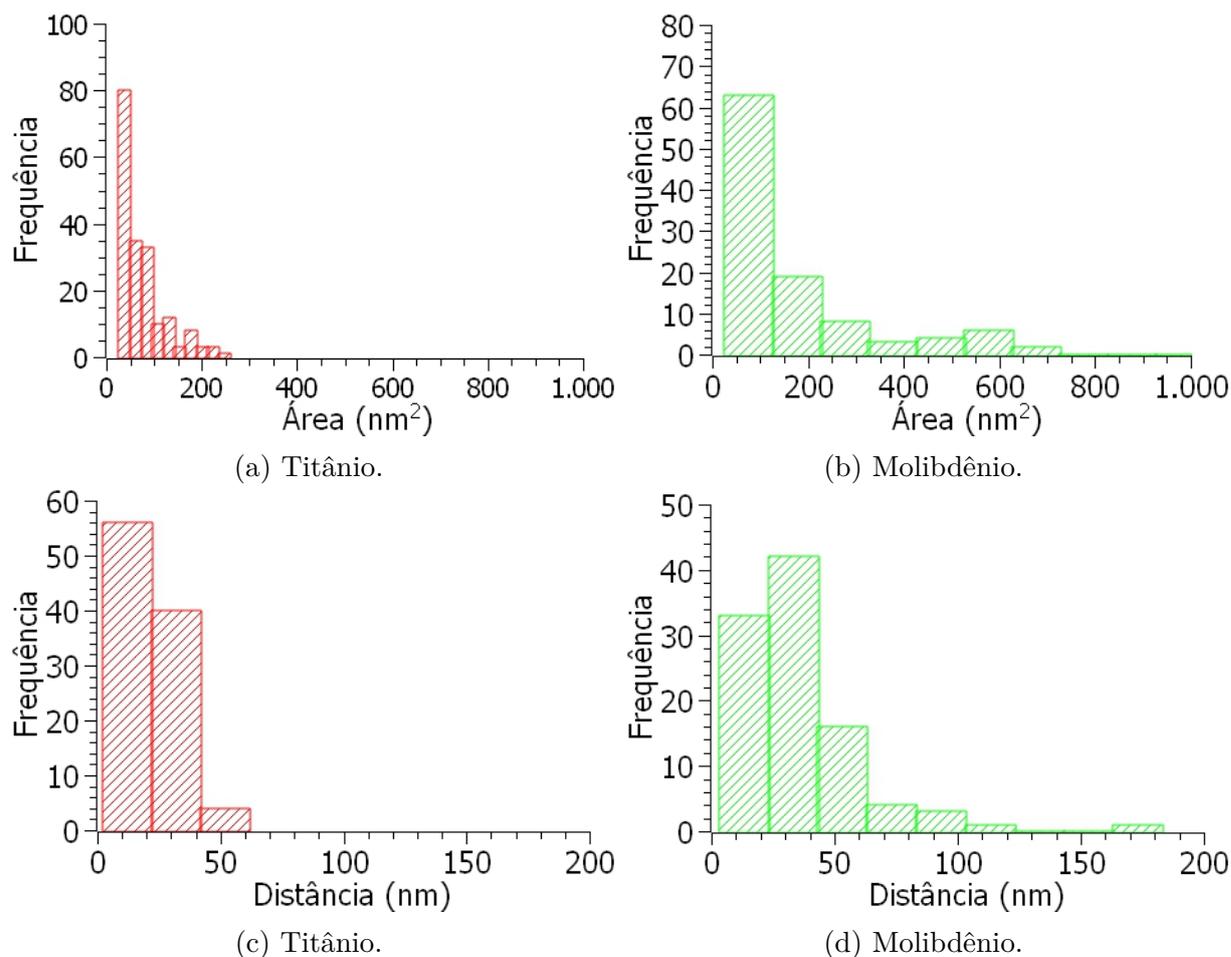


Figura 106 – Áreas e distâncias entre precipitados. 520 °C / 5 h.

Por meio da Equação 2.25, podemos calcular o incremento no limite de escoamento em função dos dados da Tabela 28, considerando $G = 71$ GPa e $\nu = 0,3$, de acordo com Vasudevan (208), e o vetor de Burgers igual a 0,25 nm (381). A Tabela 29 apresenta os incrementos calculados para cada tipo de precipitado

Tabela 29 – Incrementos no limite de escoamento (Equação 2.25). 520 °C / 5 h.

	$\Delta\sigma$ (MPa)
Ni_3Ti	948 ± 154
Fase μ	626 ± 161

Ou seja, o raio e a distância menores dos precipitados de Ni_3Ti tiveram o efeito conjunto de conferir um maior ganho, embora suave, no limite de escoamento em relação ao proporcionado pela fase μ .

Comparando os incrementos calculados com os medidos nos ensaios de tração e de compressão, temos o que se segue na Tabela 30.

Como o efeito sinérgico entre as duas populações de precipitados é desconhecido, partiu-se do pressuposto que os incrementos no limite de escoamento fossem uma soma

Tabela 30 – Variação no limite de escoamento. Somas dos $\Delta\sigma$ de cada população versus ensaios mecânicos (valores em MPa). 520 °C / 5 h.

soma simples	adição pitagórica	tração (tese)	compressão (tese)
1574 ± 222	1136 ± 156	677 ± 53	638 ± 84

simples dos $\Delta\sigma$ individuais (Equação 2.20) ou até mesmo uma adição pitagórica (Equação 2.21). Em ambos os casos, o valor calculado do incremento foi super-estimado, comparado ao medido nos ensaios de tração e de compressão. Provavelmente os mapas do titânio e do molibdênio não fossem representativos do material, sendo necessária a determinação dos raios e das distâncias utilizando mais imagens de STEM. Ou devido a introdução de artefatos durante o processamento dos mapas elementares. Assim mesmo, os incrementos calculados e medidos apresentaram a mesma ordem de grandeza.

Uma outra hipótese, que não exclui as levantadas no parágrafo anterior, diz respeito ao incremento causado pela fase μ . Como sugere o valor de $\Delta\sigma_\mu$, uma possibilidade é que somente esta fase tenha contribuído para o aumento do limite de escoamento, considerando o valor do incremento ser próximo ao medido por ensaios mecânicos. Lembrando que a 520 °C o material não se encontra no pico de dureza, a queda na propriedade pode ter acontecido por uma interferência destrutiva da fase μ no poder endurecedor dos precipitados de Ni_3Ti .

No cálculo de $\Delta\sigma$ foi desconsiderada a presença da austenita revertida. Como sabemos dos ensaios de tração e de compressão, esta fase tem o poder de reduzir o limite de escoamento dos aços maraging. Assim sendo, **a hipótese mais plausível para a diferença nos incrementos calculados e medidos de limite de escoamento foi causada pela reversão da austenita**. Portanto, os incrementos calculados pela Equação 2.25 seriam **um limite teórico** caso fosse possível suplantando a transformação da martensita em austenita durante o envelhecimento.

Voltando aos raios médios dos precipitados, foi verificada uma discrepância entre os resultados da simulação (Figuras 48a e 48b) e os determinados por análise dos mapas elementares (Tabela 28). A simulação retornou raios menores que um nanômetro, sendo subestimados de forma grosseira³⁰. É provável que o valor da densidade de discordâncias, que foi levantado na literatura (Tabela 7) e fornecido ao programa, não tenha correspondido à realidade. Mesmo assim, o módulo TC-PRISMA foi uma ferramenta interessante para o entendimento, mesmo que de forma muito aproximada, sobre a cinética de precipitação.

c) Envelhecimento a 600 °C por 5 horas

Encerrando a apresentação dos resultados de microscopia, segue discussão sobre a influência do envelhecimento a 600 °C / 5 horas na estrutura do material, a nível nanométrico, bem como no limite de escoamento. A Figura 107 apresenta uma visão da

³⁰ Raios médios simulados pelo Thermo-Calc: 0,88 e 0,46 nm para o Ni_3Ti e a fase μ , respectivamente.

microestrutura no MET.

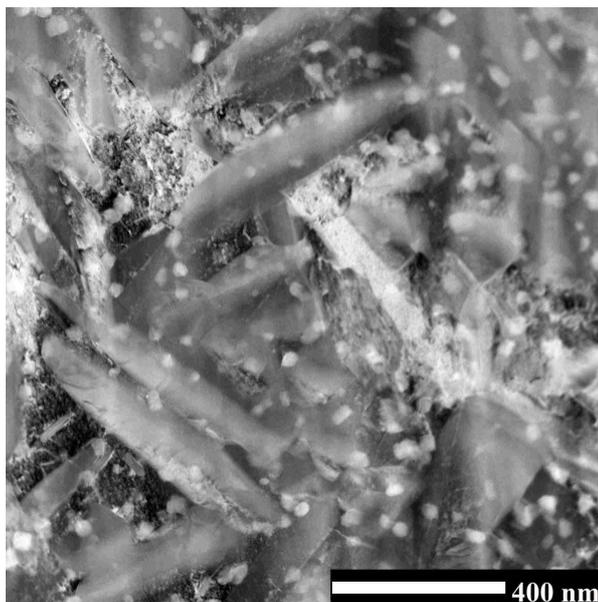


Figura 107 – MET. Campo escuro. Envelhecimento a 600 °C / 5 h.

Em contraste com a Figura 97, a densidade de precipitados é menor no campo da imagem, permitindo a visualização da matriz com nitidez (fases e emaranhados de discordâncias). Chama a atenção a presença de bastões razoavelmente orientados. Sem dados sobre sua estrutura, não é possível a identificação.

A análise elementar no EDS/STEM seguiu a mesma lógica do caso do envelhecimento a 520 °C. Ou seja, objetivou a identificação de fases e servir de ponto de partida para o cálculo dos raios e distâncias médias. A Figura 108 mostra os mapas utilizados.

Fazendo uma sobrevista nos mapas do ferro, do níquel, do molibdênio e do titânio já é possível tirar algumas conclusões. Por exemplo, os mapas do molibdênio e do titânio já evidenciam as duas populações de precipitados do material, discutidas no envelhecimento a 520 °C. Quanto ao ferro e o níquel, os respectivos mapas são complementares. Ou seja, as posições ocupadas pelo ferro não encontram correspondência no mapa do níquel, sugerindo a alternância de ripas de martensita e de austenita revertida, desconsiderando as posições no mapa do níquel que apresentam correspondência no mapa do titânio (ocorrência de Ni_3Ti).

Não se julgou necessário apresentar a sobreposição de mapas em virtude da agilidade com que foi possível a análise, apenas de posse do conjunto mostrado na Figura 108. Deste modo, serão discutidos os resultados dos raios e distâncias médios entre precipitados, referentes à Figura 109.

As áreas e as distâncias entre precipitados estão na Figura 110.

A menor densidade por área de precipitados na Figura 109 resultou em menores frequências nos histogramas, em comparação com aqueles do envelhecimento a 520 °C,

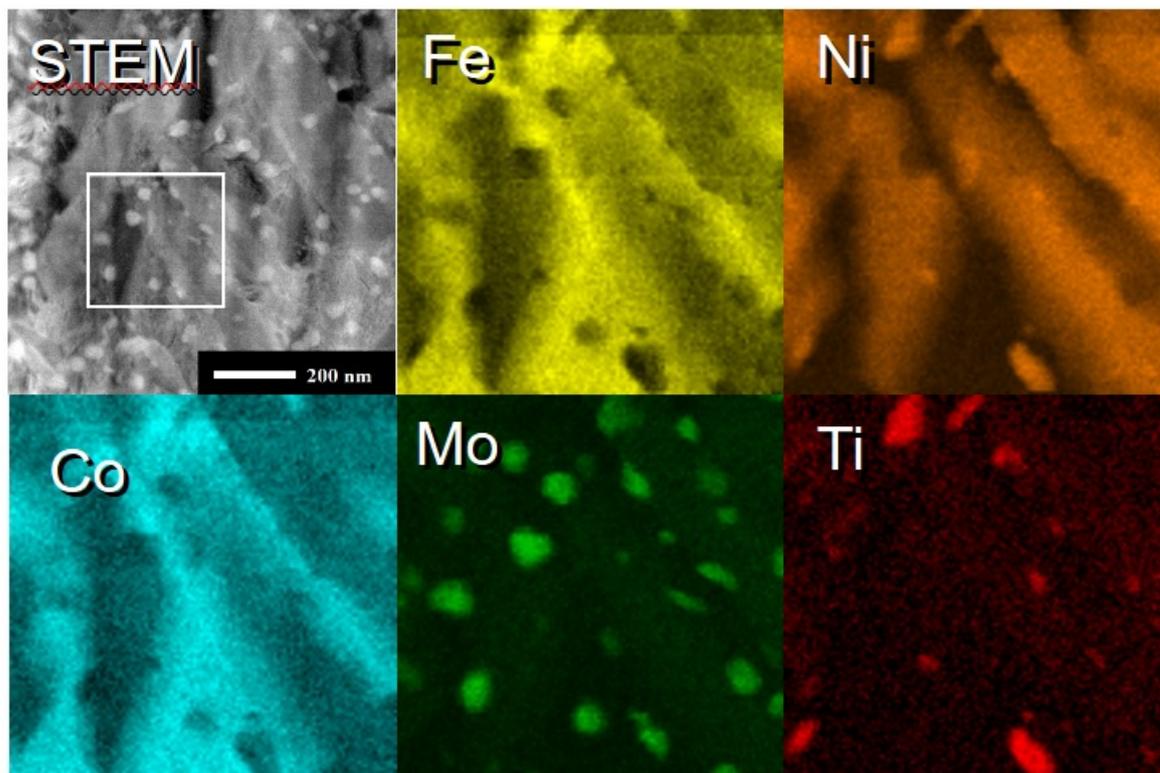


Figura 108 – Mapas elementares. Envelhecimento a 600 °C por 5 h.

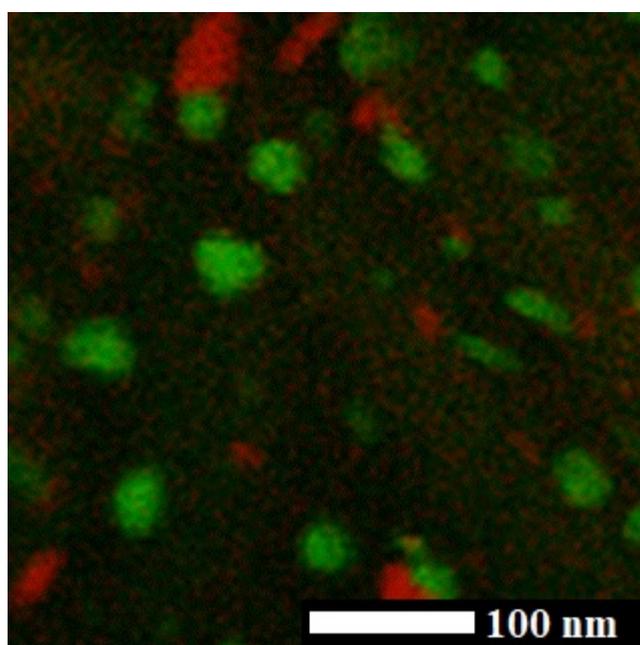


Figura 109 – Sobreposição dos mapas de Ti (vermelho) e Mo (verde). 600 °C / 5 h

comprometendo a representatividade da amostragem.

Áreas, raios e distâncias médias estão na Tabela 31, assim como os incrementos no limite de escoamento calculados (Tabela 32) e a comparação com o ganho em propriedades determinado por ensaios mecânicos (Tabela 33).

Desta vez o incremento teórico no limite de escoamento esteve muito acima do

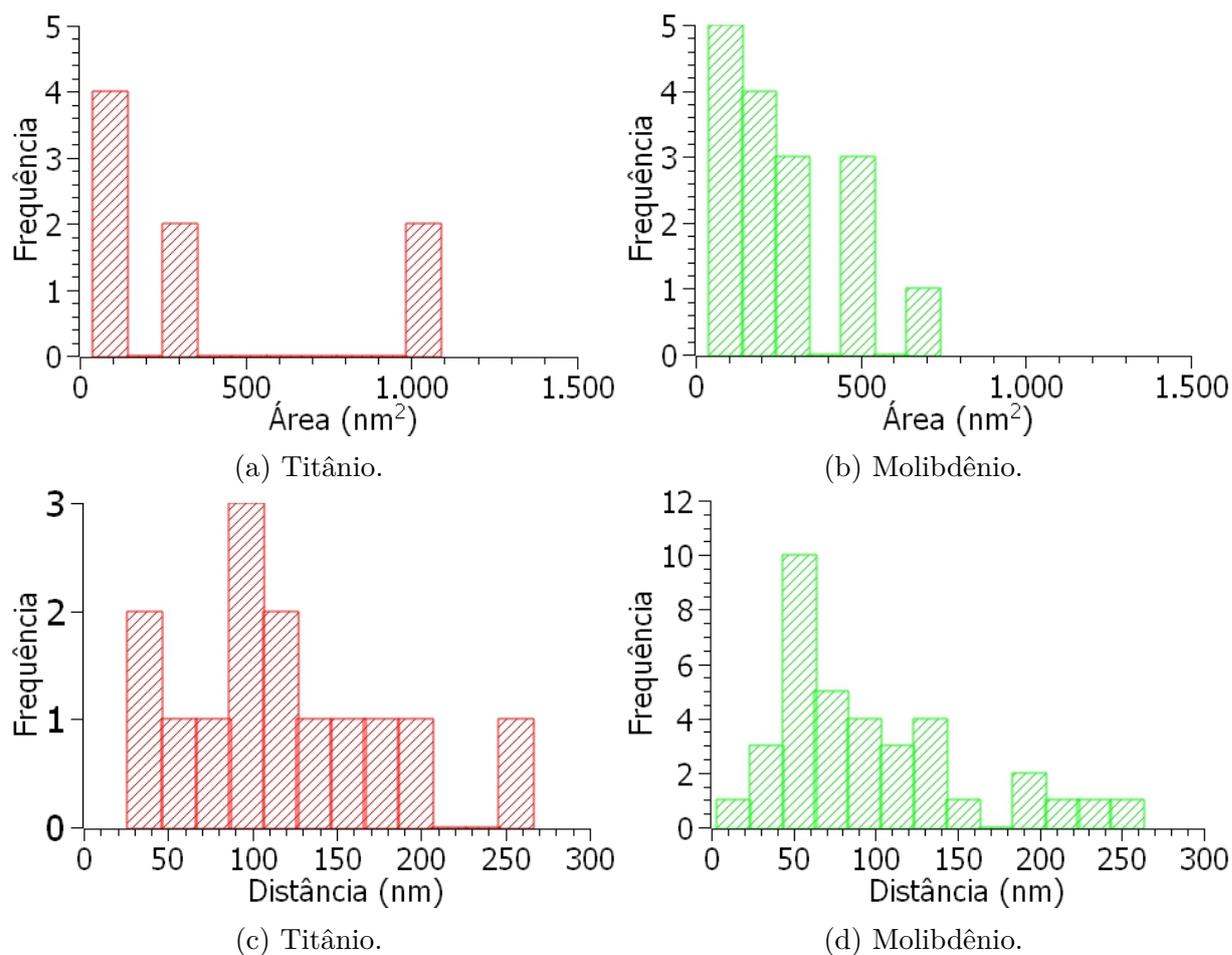


Figura 110 – Áreas e distâncias entre precipitados. 600 °C / 5 h.

Tabela 31 – Áreas, raios e distâncias médias entre precipitados. 600 °C / 5 h.

	Área média (nm ²)	Raio médio (nm)	Distância média (nm)
Ni_3Ti	383,36 ± 294,61	11,05 ± 4,24	117,32 ± 33,70
μ	267,52 ± 97,67	9,22 ± 1,68	96,34 ± 19,43

Tabela 32 – Incrementos no limite de escoamento (Equação 2.25). 600 °C / 5 h.

	$\Delta\sigma$ (MPa)
Ni_3Ti	189 ± 56
Fase μ	222 ± 45

de fato alcançado pelo material e determinado por ensaios mecânicos. Isto corrobora a hipótese levantada no envelhecimento a 520 °C de que, não fosse a reversão da austenita, o material adquiriria os incrementos de dureza calculados por soma simples ou por adição pitagórica. De fato, a reversão da austenita a 600 °C, que alcançou frações volumétricas da ordem de 0,7 a 0,85 (dependendo da técnica de medição), praticamente anulou o ganho teórico de propriedades.

Quanto aos raios simulados no Thermo-Calc, foram obtidos os seguintes valores: 12,40 e 4,48 nm, para o Ni_3Ti e a fase μ , respectivamente. Comparados aos dados da

Tabela 33 – Variação no limite de escoamento. Somas dos $\Delta\sigma$ de cada população versus ensaios mecânicos (valores em MPa). 600 °C / 5 h.

soma simples	adição pitagórica	tração (tese)	compressão (tese)
411 ± 71	292 ± 50	36 ± 33	62 ± 31

Tabela 31, constata-se uma boa convergência entre raios simulados e experimentais. No entanto, a população de precipitados foi pouco representativa devido ao pequeno número de indivíduos (Figura 110). Sendo assim, faz-se necessária a análise de mais imagens de STEM para confirmar a validação do modelo termodinâmico.

5.3 Material sujeito a impacto balístico

5.3.1 Ensaio visual

Logo após o impacto por projétil 7,92 mm, procedeu-se ao exame do dano a olho nu, tanto na superfície que sofreu o impacto (Figura 111) quanto na oposta (Figura 112).

A primeira constatação foi que, com o aumento da dureza, maior o espalhamento de fragmentos do projétil na superfície de impacto. Este espalhamento verificou-se na forma de linhas douradas e prateadas irradiando do dano, originárias da camisa de tambaque e da alma de chumbo do projétil, respectivamente. Quanto à superfície oposta, ocorreu uma tendência à formação de trincas na periferia do dano, nos alvos mais duros (Figuras 112e e 112f). Isto é, **com o aumento da dureza maior a interação do material com o projétil no sentido de dissipar parte da energia de impacto**, uma vez que a criação de superfícies de fratura demanda gasto energético.

Ocorreu reprodutividade no espalhamento de fragmentos, conforme as demais fotografias do Apêndice N. Quanto às trincas na periferia do dano, apenas uma amostra com dureza 50 HRC apresentou este comportamento (Figura 112e). Quanto aos alvos de dureza 51 HRC, todos trincaram. E, o mais importante, não ocorreu estilhaçamento³¹ dos alvos mesmo em condições de elevada dureza.

³¹ Entende-se como a desintegração completa dos alvos em fragmentos.

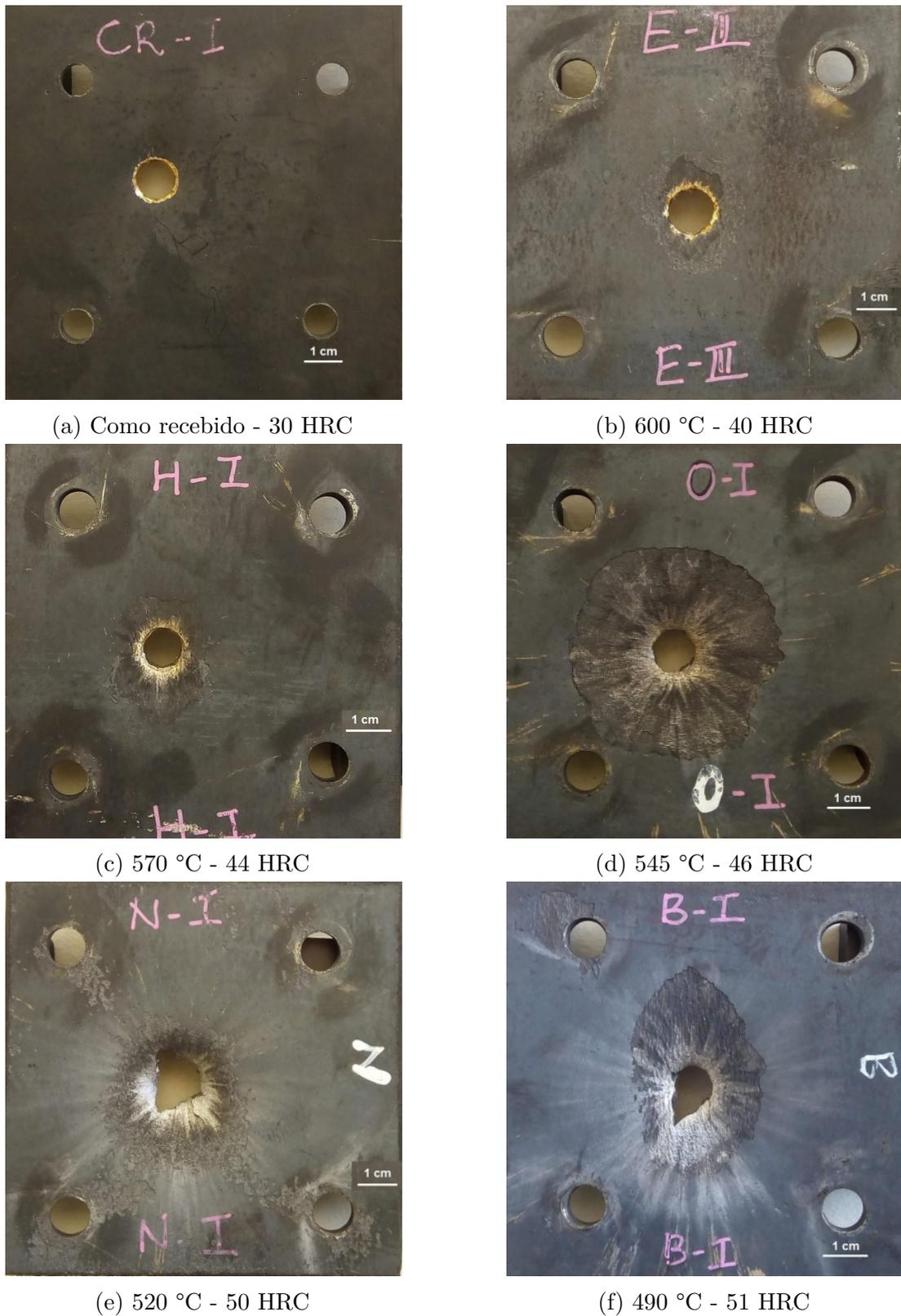
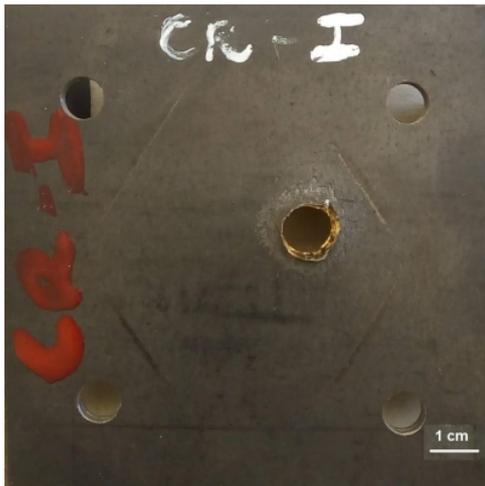


Figura 111 – Alvos (lado impactado). Envelhecimento e dureza especificados.

5.3.2 Variação da velocidade do projétil

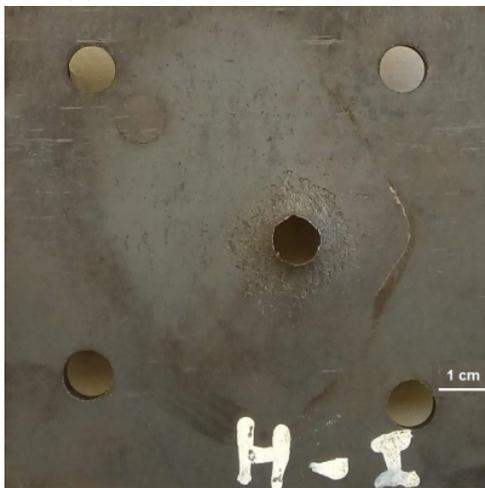
As velocidades no momento do impacto (V_1), após a perfuração (V_2) e a variação correspondente (ΔV) estão na Tabela 34, onde os valores estão discriminados para cada



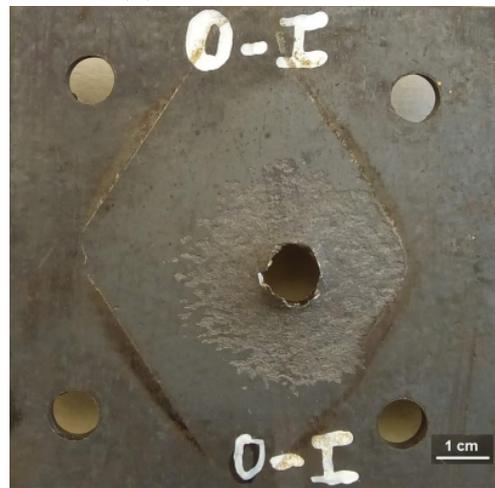
(a) Como recebido - 30 HRC



(b) 600 °C - 40 HRC



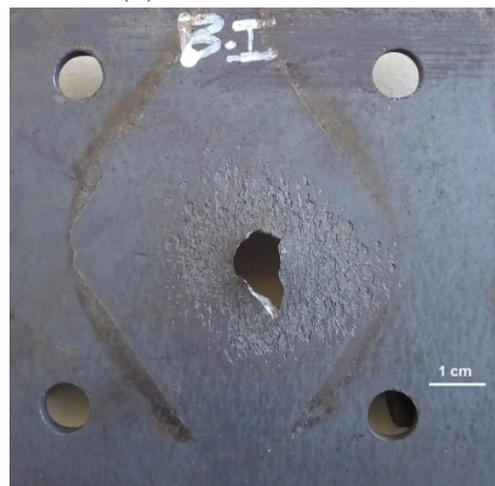
(c) 570 °C - 44 HRC



(d) 545 °C - 46 HRC



(e) 520 °C - 50 HRC



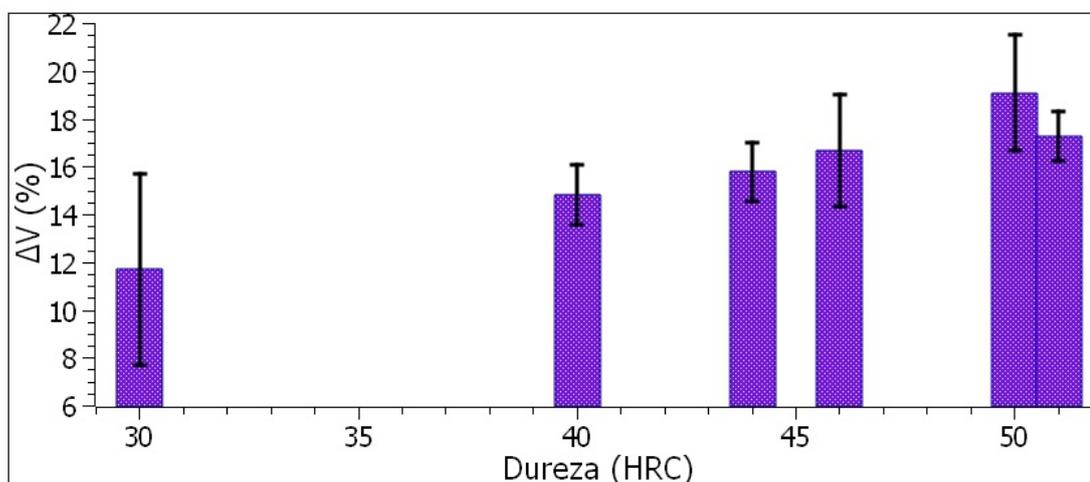
(f) 490 °C - 51 HRC

Figura 112 – Alvos (lado oposto). Envelhecimento e dureza especificados.

alvo. Por sua vez, a Figura 113 apresenta os ΔV médios em função da dureza dos alvos. Observa-se um aumento de ΔV com a dureza, até um máximo em 50 HRC. Ou seja, quanto maior a dureza, maior a dissipação da energia cinética do projétil.

Tabela 34 – Variação da velocidade do projétil em função da dureza.

Dureza (HRC)	V_1 (m/s)	V_2 (m/s)	ΔV (%)
30	831,77	713,02	14,27
30	825,59	762,49	7,64
30	825,94	717,22	13,16
40	832,25	719,15	13,59
40	824,17	694,17	15,77
40	829,28	704,00	15,11
44	822,39	682,72	16,98
44	831,47	702,60	15,50
44	825,54	702,72	14,88
46	816,40	699,31	14,34
46	819,87	676,78	17,45
46	819,18	670,02	18,21
50	809,59	644,93	20,34
50	816,32	650,80	20,28
50	819,02	683,06	16,60
51	833,22	692,71	16,86
51	825,67	674,67	18,29
51	824,88	687,58	16,64

Figura 113 – Valores médios de ΔV em função da dureza dos alvos.

À luz do que foi discutido no item 5.3.1, a variação de velocidade quantificou o que foi constatado qualitativamente pelo ensaio visual (espalhamento de fragmentos e criação de superfícies de fratura). Todavia, o valor de ΔV ligeiramente menor em 51 HRC contraria esta afirmação.

Das transformações de fase esperadas do material no envelhecimento, a mais notável em termos de influência nas propriedades mecânicas é, sem dúvida, a reversão da austenita, cancelando parcialmente o ganho alcançado pela precipitação de compostos intermetálicos. Como a fração volumétrica de austenita aumentou monotonicamente com a temperatura (Figura 60), sendo observada a diminuição da dureza acima de 470 °C (Tabela 12), a

reversão desta fase parece ser a causa para a diminuição de ΔV para alvos³² envelhecidos em temperaturas acima de 520 °C. No entanto, o valor de ΔV menor para a dureza de 51 HRC (envelhecimento a 490 °C) sugere algum efeito benéfico da austenita revertida no caso do pico de ΔV , em 50 HRC. Tal fato pode explicar porque somente um dos alvos com dureza 50 HRC trincou³³. Isto significa que a presença de uma fração maior de austenita, em relação aos alvos com 51 HRC, ajudou a dissipar de forma mais eficiente parte da energia cinética do projétil. Tendo em vista que a transformação da austenita em martensita é induzida por deformação plástica (Figura 56), a energia cinética que seria usada para criar superfícies de fratura poderia ter sido aplicada na transformação de fase. Para confirmar esta hipótese, uma análise de EBSD das fases presentes deveria ser feita na região do dano.

O pequeno número de alvos (três) por condição de tratamento térmico impactou no tamanho das barras de incerteza da Figura 113, interferindo parcialmente na análise de ΔV .

5.4 Conclusões parciais

Para encerrar o capítulo, que trata da apresentação de resultados e discussão, podem-se tirar as seguintes conclusões **parciais**:

1. O Thermo-Calc, bem como o módulo TC-PRISMA, mostrou-se uma ferramenta útil para nortear as caracterizações, considerando o fato da identificação de precipitados ser dificultada em função de sua baixa fração volumétrica nos aços maraging. A simulação da fração volumétrica de austenita revertida foi validada pela ferritoscopia, excetuando a faixa de menor fração e considerando que a conformação mecânica prévia possa ter interferido nas propriedades magnéticas do material.
2. A dureza alcançada no envelhecimento foi pouco sensível ao tempo de tratamento. Por outro lado, a temperatura foi a variável que mais teve influência na propriedade.
3. O ensaio de microdureza mostrou não existir gradiente de propriedades (mecânicas, ao menos) ao longo da espessura do material.
4. Houve correspondência entre os ensaios de dureza e de tração. Ou seja, tanto a dureza como a tensão de escoamento e o limite de resistência diminuíram com a temperatura de envelhecimento. Mesmo não tendo sido possível fazer a correção da curva em função da estricção, o envelhecimento a 600 °C aumentou a ductilidade do material.

³² Excetuando-se os alvos com 30 HRC de dureza, que correspondem ao material como recebido.

³³ Lembrando que todos os alvos com dureza 51 HRC trincaram.

5. Os valores de tensão de escoamento e de limite de resistência em compressão foram inferiores aos determinados no ensaio de tração. Razões de ordem experimental foram levantadas para explicar a diferença.
6. O módulo de Young, determinado por medidas de excitação por impulso, foi pouco sensível à temperatura de envelhecimento. A única alteração significativa foi em relação ao módulo do material como recebido, no envelhecimento a 490 °C.
7. A difração de raios x mostrou com clareza a evolução dos picos de austenita com o aumento da temperatura de envelhecimento. Com relação aos precipitados, alguns picos foram identificados, mas o seu pequeno número e amplitude impossibilitaram a identificação. Também a forma de preparo da amostra interferiu no perfil dos difratogramas, uma vez que a deformação plástica na superfície, durante o preparo, induziu a transformação da austenita em martensita, sendo usada a decapagem ácida como técnica de preparo. O material como recebido não apresentou picos referentes à austenita retida, mesmo esta fase sendo prevista na literatura, em função da sensibilidade da técnica. As alterações no parâmetro de rede, tanto da martensita como da austenita, foram mensuradas pela técnica, mas o intervalo de varredura do equipamento impossibilitou a detecção de um quinto pico da martensita, o que contribuiria para reduzir as barras de incerteza. Quanto à análise quantitativa de fases, a carência de dados de composição elementar da martensita e da austenita foi compensada pelo fato dos coeficientes de absorção atômica de alguns componentes da liga serem próximos, não havendo diferença significativa em C_γ tomando-se a composição global da liga nos cálculos de fração volumétrica. O método de Rietveld mostrou valores de fração de austenita próximos aos determinados por comparação direta entre picos.
8. A fração de austenita determinada por ferritoscopia diferiu de forma significativa dos resultados obtidos pelo método da comparação direta de picos dos difratogramas. Como explicação para a divergência temos o fato do campo magnético penetrar alguns milímetros na amostra, caracterizando a ferritoscopia como uma técnica para análise de *bulk* do material, em contratas com o DRX cujo feixe penetra poucas micra na amostra. Foi verificada uma boa correlação (acima de 95 %) entre as propriedades em compressão com $C_\gamma^{ferritoscopia}$. Por outro lado, a correlação foi ruim entre C_γ^{DRX} , mostrando a necessidade de uso de outras técnicas para determinação da fração de austenita.
9. A curva calorimétrica em aquecimento esteve em conformidade com a literatura. O DSC mostrou-se útil na determinação da temperatura de início da transformação martensítica, sendo utilizada para estimar o percentual de austenita retida no material como recebido.

10. A microscopia óptica revelou com clareza alguns blocos de martensita e contornos de grão da austenita prévia, sendo o ataque Marble o que ofereceu o melhor contraste. No entanto, o ataque não foi uniforme, impactando na determinação dos tamanhos de blocos de martensita.
11. A microscopia por feixe de íons focalizados (FIB) foi a técnica que melhor revelou as estruturas de sub-grão do material, com exceção das ripas de martensita. Considerando a uniformidade com que a estrutura foi revelada, a técnica revelou-se ser mais apropriada para o cálculo do tamanho e da razão de aspectos dos blocos de martensita, sendo utilizados na simulação da cinética de reversão da austenita, pelo módulo TC-PRISMA.
12. O aumento da fração de austenita, com a temperatura de envelhecimento, foi bem caracterizado por MEV. A técnica também mostrou que a reversão da austenita ocorre de acordo com a orientação cristalográfica dos grãos da matriz. Também deu indícios da presença de precipitados, para aumentos maiores, mas não foi possível a identificação. Quanto às inclusões intersticiais, a análise de EDS foi uma técnica útil para a identificação. Quanto à análise fractográfica dos corpos de prova ensaiados por compressão, ficou evidente o papel das inclusões na nucleação de trincas e no crescimento das microcavidades no material.
13. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou a estrutura em ripas típica do material, assim como emaranhados de discordâncias resultantes da transformação da austenita em martensita. Quanto à análise elementar por EDS, foi possível identificar precipitados de Ni_3Ti , previstos na simulação termodinâmica. Por outro lado, a identificação da fase μ não foi conclusiva, considerando a sobreposição dos mapas elementares do molibdênio, do cobalto, do ferro e do níquel. Assim mesmo, para fins de cálculo dos raios e das distâncias entre precipitados, foi assumida a ocorrência da fase μ .
14. Não ocorreu concordância entre os incrementos de propriedade mecânica calculados com os determinados por ensaio de tração. Como razão da divergência, foi apontada a reversão da austenita, sendo os incrementos calculados como um limite teórico caso fosse suplantada a formação desta fase.
15. O ensaio visual e a variação de velocidade apontaram que o material envelhecido a 490 e 520 °C é mais eficaz em absorver energia do impacto balístico. Por apresentar um maior teor de austenita, mesmo sendo menos duro, o envelhecimento a 520 °C apresentou uma condição ótima em função da ductilidade da austenita. Para temperaturas mais altas de envelhecimento, a presença da austenita é deletéria.

6 CONCLUSÕES

1. O programa de simulação termodinâmica Thermo-Calc mostrou-se um ferramenta muito útil no sentido de nortear a análise da microestrutura do material;
2. A dureza do material foi a propriedade que mais teve influência no desempenho balístico do material, havendo dissipação de parte da energia cinética do projétil na forma de espalhamento de fragmentos do mesmo e na criação de superfícies de fratura nos alvos;
3. A austenita revertida foi a responsável pela queda na variação de velocidade do projétil para temperaturas de envelhecimento acima de 520 °C.
4. Por outro lado, uma pequena quantidade de austenita revertida parece ter sido benéfica ao desempenho balístico do material. Exemplo disso foi o envelhecimento a 520 °C, resultando em dureza de 50 HRC, causar uma variação de velocidade do projétil maior que no caso dos alvos tratados a 490 °C, mesmo sendo mais duros (51 HRC).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Fazer EBSD para identificação de fases e caracterização da microtextura no material com e sem dano.
2. Determinar a profundidade de penetração, em ensaio balístico, para aços maraging 18Ni1700, 2000 e 2400 (382).
3. Realizar ensaios em barra Hopkinson nos modos compressivo, trativo e cisalhante no material como recebido e envelhecido (383–385).
4. Investigar a presença de bandas de cisalhamento no material com dano (386).
5. Caracterizar o material por indentação dinâmica (387).
6. Realizar ciclagem térmica para reduzir os contornos de grão da austenita prévia (14, 15).
7. Aplicar as mesmas caracteriza es feitas na tese para junta soldada.
8. Investigar a aplicabilidade da equa o de Koistinen e Marburger para o cáculo de fra o volumétrica de martensita, em aços maraging comerciais. Técnica sugerida: dilatometria.
9. Investigar a influência da composi o e da deforma o plástica no sentido da transforma o $\alpha' \rightleftharpoons \gamma$.
10. Realizar um maior número de ensaios balísticos por condi o de tratamento térmico. Verificar a possibilidade de impactar alvos de maior espessura (acima de 1 cm, por exemplo).
11. Determinar a evolu o dos parâmetro de rede da martensita e da austenita revertida para uma faixa de temperatura mais larga que a usada na tese (400 a 700 °C, por exemplo).
12. Verificar a validade da equa o 5.1 para outras condi es de envelhecimento.
13. Estudar a possibilidade de usar padrões de aço maraging, com fra o volumétrica conhecida de austenita e sem textura, para calibra o e aferi o do ferritoscópio usado na pesquisa.
14. Determinar a fra o volumétrica de austenita revertida para outras condi es de envelhecimento de forma a confirmar as correla es mostradas na Figura 66.

15. Estudar o efeito do processamento termo-mecânico na fração volumétrica de austenita determinada por ferritoscopia, de modo a possibilitar a correção nos valores fornecidos pela técnica.
16. Calcular o tamanho e a razão de aspecto das ripas (*laths*) de martensita por microscopia eletrônica de transmissão e aplicar os dados obtidos no Thermo-Calc, de modo a simular a evolução da austenita revertida com a temperatura de envelhecimento.
17. Aplicar a técnica de calorimetria exploratória derivativa (DeSC, em inglês) (388) com o objetivo de melhor resolver as transformações nas zonas I e II (Quadro 2) da curva calorimétrica em aços maraging.
18. Usar a magnetometria de amostra vibrante (389) para estimar a fração volumétrica de austenita revertida.

REFERÊNCIAS

- 1 SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treating of maraging steels. *ASM International, ASM Handbook.*, v. 4, p. 219–228, 1991.
- 2 ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M. Maraging steels. *ASM International, Metals Handbook. Tenth Edition.*, v. 1, p. 793–800, 1990.
- 3 SHA, W.; GUO, Z. 1 - introduction to maraging steels. In: SHA, W.; GUO, Z. (Ed.). *Maraging Steels*. Woodhead Publishing, 2009, (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). p. 1–16. ISBN 978-1-84569-686-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696863500010>>.
- 4 SHA, W. Ultra high-strength maraging steel. In: *Steels*. [S.l.]: Springer, 2013. p. 141–161.
- 5 DILG, C. et al. *Use of a maraging steel as an armour plate*. 2003. European Patent Office EP1008659B1.
- 6 ULTRAFORT 6355 - The Steel for Ballistic Protection. 2021. <http://files.aws.org/mwf/attachments/72/69072/ultrafort6355_english.pdf>.
- 7 MARCISZ, J.; GARBARZ, B.; BURIAN, W.; ADAMCZYK, M.; WIŚNIEWSKI, A. New generation maraging steel and high-carbon bainitic steel for armours. In: *Proceedings of 26th International Symposium on Ballistics, Miami, USA*. [S.l.: s.n.], 2011. v. 12, n. 16.09.
- 8 FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steels. *Metallurgical Reviews*, Taylor & Francis, v. 13, n. 1, p. 115–128, 1968.
- 9 BIEBER, C. G. *Nickel alloy*. 1963. US Patent 3093518.
- 10 BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. *Steels: microstructure and properties*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2017.
- 11 DECKER R. F.; EASH, J. T. G. A. J. 18 % Ni maraging steel. *Trans. ASM*, v. 55, p. 58–76, 1962.
- 12 HOSOMI, K.; ASHIDA, Y.; HATO, H.; NAKAMURA, H. Effects of Co, Mo and Ti contents on age-hardening in 15% Ni maraging steels. In: *Strength of Metals and Alloys (ICSMA 6)*. [S.l.]: Elsevier, 1982. p. 193–198.
- 13 PROCTER, R.; PAXTON, H. The effect of trace impurities on the stress-corrosion cracking susceptibility and fracture toughness of 18Ni maraging steel. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 11, n. 10, p. 723–736, 1971.
- 14 RAO, M. N. Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels. *International Journal of Materials Research*, De Gruyter, v. 97, n. 11, p. 1594–1607, 2006.
- 15 RAO, M. N. *18% Nickel maraging steels*. [S.l.]: Lambert Academic Publishing, 2013.

- 16 MENG, F.; LIU, H.; GAO, X.; WANG, Y.; WEN, Z.; LU, Y.; AN, J. 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*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 227, n. 1, p. 16–25, 2013.
- 17 MAKHNEVA, T. Cold brittleness of corrosion-resistant maraging steel 08kh15n5d2t. *Metal Science and Heat Treatment*, Springer, v. 53, n. 11, p. 573–577, 2012.
- 18 ZHANG, H.; JI, X.; MA, D.; TONG, M.; WANG, T.; XU, B.; SUN, M.; LI, D. Effect of aging temperature on the austenite reversion and mechanical properties of a Fe–10Cr–10Ni cryogenic maraging steel. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 11, p. 98–111, 2021.
- 19 SEETHARAMAN, V.; SUNDARARAMAN, M.; KRISHNAN, R. Precipitation hardening in a PH 13-8 Mo stainless steel. *Materials Science and Engineering*, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 1–11, 1981.
- 20 MURAYAMA, M.; HONO, K.; KATAYAMA, Y. Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 30, p. 345–353, 1999.
- 21 WASHKO, S. Wrought stainless steels. *ASM metals handbook*, ASM International Handbook Committee, v. 841, 1990.
- 22 COSTA, A. L. V. da; MEI, P. R. et al. *Aços e ligas especiais*. [S.l.]: Editora Blucher, 2010.
- 23 XIONG, Z.; TIMOKHINA, I.; PERELOMA, E. Clustering, nano-scale precipitation and strengthening of steels. *Progress in Materials Science*, Elsevier, p. 100764, 2020.
- 24 MAHMOUDI, A.; GHAVIDEL, M. Z.; NEDJAD, S. H.; HEIDARZADEH, A.; AHMADABADI, M. N. Aging behavior and mechanical properties of maraging steels in the presence of submicrocrystalline laves phase particles. *Materials characterization*, Elsevier, v. 62, n. 10, p. 976–981, 2011.
- 25 FONSECA, D. P. M. da; FEITOSA, A. L. M.; CARVALHO, L. G. de; PLAUTA, R. L.; PADILHA, A. F. A short review on ultra-high-strength maraging steels and future perspectives. *Materials Research*, v. 24, n. 1, p. e20200470, 2021.
- 26 BARRETT, C.; MASSALSKI, T. The structure of metals and alloys. *Structure of metals*, Pergamon, p. 223–269, 1980.
- 27 HOSFORD, W. F. Chapter intermediate phases. In: *Physical Metallurgy*. [S.l.]: CRC Press, 2005. p. 101–107.
- 28 SHMULEVITSH, M.; PINKAS, M.; WEIZMAN, A.; FRAGE, N. Evolution of ti-based nonmetallic inclusions during solution treatment of maraging 250 steel: thermodynamic calculations and experimental verification. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Springer, v. 42, n. 3, p. 550–556, 2011.

- 29 DESCOTES, V.; MIGOT, S.; ROBAUT, F.; BELLOT, J.-P.; PERRIN-GUÉRIN, V.; WITZKE, S.; JARDY, A. TEM characterization of a titanium nitride (TiN) inclusion in a Fe-Ni-Co maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 46, n. 7, p. 2793–2795, 2015.
- 30 NES, E.; THOMAS, G. Precipitation of TiC in thermally embrittled maraging steels. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 7, n. 7, p. 967–975, 1976.
- 31 WÜRZINGER, P.; RABITSCH, R.; MEYER, W. Production of maraging steel grades and the influence of specified and nonspecified elements for special applications. *Journal of materials science*, Springer, v. 39, n. 24, p. 7295–7302, 2004.
- 32 VOORT, G. Embrittlement of steels. *ASM International, Metals Handbook. Tenth Edition.*, v. 1, p. 689–736, 1990.
- 33 KARR, U.; SCHULLER, R.; FITZKA, M.; SCHÖNBAUER, B.; TRAN, D.; PENNING, B.; MAYER, H. Influence of inclusion type on the very high cycle fatigue properties of 18Ni maraging steel. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 52, n. 10, p. 5954–5967, 2017.
- 34 SINHA, P.; SIVAKUMAR, D.; THARIAN, T.; NAGARAJAN, K.; SARMA, D. Thermal embrittlement in 18Ni cobalt free and 18Ni–8Co–5Mo maraging steels. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 12, n. 11, p. 945–954, 1996.
- 35 YANG, K.; QU, W.; KONG, F.; SU, G. Effects of solution treatment temperature on grain growth and mechanical properties of high strength 18% Ni cobalt free maraging steel. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 19, n. 1, p. 117–124, 2003.
- 36 MONKOVA, K.; ZETKOVA, I.; KUČEROVÁ, L.; ZETEK, M.; MONKA, P.; DAŇA, M. Study of 3D printing direction and effects of heat treatment on mechanical properties of MS1 maraging steel. *Archive of Applied Mechanics*, Springer, v. 89, n. 5, p. 791–804, 2019.
- 37 HABIBY, F.; HAQ, A. U.; KHAN, A. The properties and applications of 18% nickel maraging steels. *Materials Technology*, Taylor & Francis, v. 9, n. 11-12, p. 246–252, 1994.
- 38 BUDDI, K. D.; RAJESH, A. M.; SHAIK, T. Wear and corrosion analysis on maraging steel ms1 and stainless steel 316l developed by direct metal laser sintering process. *Advances in Materials and Processing Technologies*, Taylor & Francis, p. 1–16, 2021.
- 39 ANSARI, S. S.; MUKHOPADHYAY, J.; MURTY, S. N. Analysis of stress-strain curves to predict dynamic recrystallization during hot deformation of M300 grade maraging steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Springer, p. 1–11, 2021.
- 40 IMRIE, W. An assessment of maraging steel for aircraft applications. *The Aeronautical Journal*, Cambridge University Press, v. 70, n. 668, p. 772–777, 1966.
- 41 YANG, K. et al. Research and development of maraging stainless steel used for new generation landing gear. *Acta Metall Sin*, v. 54, n. 11, p. 1567–1585, 2018.
- 42 HALL, A. M.; SLUNDER, C. *The metallurgy, behavior, and application of the 18-percent nickel maraging steels*. [S.l.], 1968.

- 43 RBSL Company conducts trials with its TITAN AVLB Armoured Vehicle-Launched Bridge. 2020. Disponível em: <https://www.armyrecognition.com/june_2020_news_defense_global_security_army_industry/rbsl_company_conducts_trials_with_its_titan_avlb_armoured_vehicle-launched_bridge.html>.
- 44 MARAGING Steel Rifle Barrels. 2021. Disponível em: <<https://www.bevfitchett.us/machine-gun-v5/hughes-ljm.html>>.
- 45 RAO, A. S.; RAO, G. V.; RAO, B. N. Effect of long-seam mismatch on the burst pressure of maraging steel rocket motor cases. *Engineering failure analysis*, Elsevier, v. 12, n. 2, p. 325–336, 2005.
- 46 HANDBOOK, M. Design of aerodynamically stabilized free rockets. *US Army Missile Command*, 1990.
- 47 WURITI, G. S.; CHATTOPADHYAYA, S.; THOMAS, T. Acoustic emission signal characteristics of maraging steel 250 pressure vessel during a hydraulic qualification test. *Nondestructive Testing and Evaluation*, Taylor & Francis, p. 1–15, 2021.
- 48 HOLGATE, S. A. *Outside the Research Lab, Volume 3: Physics in Sport*. [S.l.]: Morgan & Claypool Publishers, 2019.
- 49 WONG, C.; DEAN, T.; LIN, J. A review of spinning, shear forming and flow forming processes. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Elsevier, v. 43, n. 14, p. 1419–1435, 2003.
- 50 OLIVEIRA, A.; JARDINI, A.; CONTE, E. D. Effects of cutting parameters on roughness and residual stress of maraging steel specimens produced by additive manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Springer, v. 111, n. 9, p. 2449–2459, 2020.
- 51 HADADZADEH, A.; SHAHRIARI, A.; AMIRKHIZ, B. S.; LI, J.; MOHAMMADI, M. Additive manufacturing of an Fe–Cr–Ni–Al maraging stainless steel: Microstructure evolution, heat treatment, and strengthening mechanisms. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 787, p. 139470, 2020.
- 52 BHARDWAJ, T.; SHUKLA, M. Effect of scan direction on tensile properties and fractography of laser additive manufactured maraging steel. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 18, p. 3842–3848, 2019.
- 53 GATTO, A.; BASSOLI, E.; DENTI, L. Repercussions of powder contamination on the fatigue life of additive manufactured maraging steel. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 24, p. 13–19, 2018.
- 54 KUČEROVÁ, L.; BURDOVÁ, K.; JENÍČEK, Š.; CHENA, I. Effect of solution annealing and precipitation hardening at 250°C–550°C on microstructure and mechanical properties of additively manufactured 1.2709 maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 814, p. 141195, 2021.
- 55 CONDE, F. F.; ESCOBAR, J. D.; OLIVEIRA, J.; BÉREŠ, M.; JARDINI, A. L.; BOSE, W. W.; AVILA, J. A. Effect of thermal cycling and aging stages on the microstructure and bending strength of a selective laser melted 300-grade maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 758, p. 192–201, 2019.

- 56 BAE, K.; KIM, D.; LEE, W.; PARK, Y. Wear behavior of conventionally and directly aged maraging 18Ni-300 steel produced by laser powder bed fusion. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 10, p. 2588, 2021.
- 57 CONDE, F. F. *Avaliação microestrutural e mecânica de peças de Aço Maraging 300 fabricadas por manufatura aditiva usando fusão seletiva a laser e submetidas a tratamentos térmicos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2019.
- 58 FEITOSA, A. L. M. Caracterização microestrutural e análise de textura cristalográfica do aço maraging 300 produzido por manufatura aditiva. 2017.
- 59 MOONEY, B.; KOUROUSIS, K. I. A review of factors affecting the mechanical properties of maraging steel 300 fabricated via laser powder bed fusion. *Metals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 9, p. 1273, 2020.
- 60 OPATOVÁ, K.; KUČEROVÁ, L.; ZETKOVÁ, I. Methodology for observation of maraging tool steel after 3D printing using FIB and STEM mode. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2020. v. 723, n. 1, p. 012024.
- 61 HAGHDADI, N.; LALEH, M.; MOYLE, M.; PRIMIG, S. Additive manufacturing of steels: a review of achievements and challenges. *Journal of Materials Science*, Springer, p. 1–44, 2020.
- 62 SOLBERG, K.; HOVIG, E. W.; SØRBY, K.; BERTO, F. Directional fatigue behaviour of maraging steel grade 300 produced by laser powder bed fusion. *International Journal of Fatigue*, Elsevier, v. 149, p. 106229, 2021.
- 63 ASHBY, M.; JOHNSON, K. *Materiais e design: A arte e ciência da seleção de materiais no projeto do produto*. [S.l.]: Elsevier Brasil, 2013.
- 64 GOMEZ-GALLEGOS, A.; MANDAL, P.; GONZALEZ, D.; ZUELLI, N.; BLACKWELL, P. Studies on titanium alloys for aerospace application. In: TRANS TECH PUBL. *Defect and Diffusion Forum*. [S.l.], 2018. v. 385, p. 419–423.
- 65 LIU, Z.; HE, B.; LYU, T.; ZOU, Y. A review on additive manufacturing of titanium alloys for aerospace applications: directed energy deposition and beyond Ti-6Al-4V. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, Springer, p. 1–15, 2021.
- 66 RAWAL, S.; BRANTLEY, J.; KARABUDAK, N. Additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy components for spacecraft applications. In: IEEE. *2013 6th international conference on recent advances in space technologies (RAST)*. [S.l.], 2013. p. 5–11.
- 67 TAMIRISAKANDALA, S. A.; KAMAL, M. Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr alloy for high strength aerospace fasteners. In: EDP SCIENCES. *MATEC Web of Conferences*. [S.l.], 2020. v. 321, p. 11041.
- 68 GOSPODINOV, D.; FERDINANDOV, N.; DIMITROV, S. Classification, properties and application of titanium and its alloys. *Proceedings of university of ruse*, v. 55, n. 2, p. 27–32, 2016.
- 69 GARRISON, W. Ultrahigh-strength steels for aerospace applications. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, Springer, v. 42, n. 5, p. 20–24, 1990.

- 70 TOMITA, Y. Development of fracture toughness of ultrahigh strength low alloy steels for aircraft and aerospace applications. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 7, n. 6, p. 481–489, 1991.
- 71 CAÑAVERAL, J. A. A. *Application of material constitutive models and Split-Hopkinson pressure bar technique to two aerospace alloys: IN718 & 300M steel*. [S.l.]: McGill University (Canada), 2017.
- 72 BOSELLI, J.; CHAKRABARTI, D.; SHUEY, R. Aerospace applications: Metallurgical insights into the improved performance of aluminum alloy 7085 thick products. *Al Alloys*, v. 1, p. 202–208, 2008.
- 73 SAINFORT, P.; SIGLI, C.; RAYNAUD, G.; GOMIERO, P. Structure and property control of aerospace alloys. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 1997. v. 242, p. 25–32.
- 74 TEIMOURI, R.; AMINI, S.; MOHAGHEGHIAN, N. Experimental study and empirical analysis on effect of ultrasonic vibration during rotary turning of aluminum 7075 aerospace alloy. *Journal of Manufacturing Processes*, Elsevier, v. 26, p. 1–12, 2017.
- 75 REN, B.; WAN, Y.; LIU, C.; WANG, H.; YU, M.; ZHANG, X.; HUANG, Y. Improved osseointegration of 3D printed Ti-6Al-4V implant with a hierarchical micro/nano surface topography: An in vitro and in vivo study. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 118, p. 111505, 2021.
- 76 NICHOLSON, J. W. Titanium alloys for dental implants: A review. *Prosthesis*, Multi-disciplinary Digital Publishing Institute, v. 2, n. 2, p. 100–116, 2020.
- 77 SWARTZENDRUBER, L.; ITKIN, V.; ALCOCK, C. The Fe-Ni (iron-nickel) system. *Journal of phase equilibria*, Springer, v. 12, n. 3, p. 288–312, 1991.
- 78 LESLIE, W.; HORNBOGEN, E. *Physical Metallurgy of Steels: In Cahn, RW and Haasen, P.(Editors), Physical Metallurgy (Vol. II)*. [S.l.]: Elsevier Science BV, North Holland, pg, 1996.
- 79 HUME-ROTHERY, W. *Estrutura das ligas de ferro: introdução elementar*. E. Blucher, 1968. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=nf_XkQEACAAJ>.
- 80 SILMAN, G. Compilative Fe–Ni phase diagram with author’s correction. *Metal Science and Heat Treatment*, Springer, v. 54, n. 3, p. 105–112, 2012.
- 81 PORTER, D.; EASTERLING, K. Diffusionless transformations. In: *Phase transformations in metals and alloys*. [S.l.]: Springer, 1992. p. 382–440.
- 82 KRAUSS, G. *Steels: processing, structure, and performance*. [S.l.]: Asm International, 2015.
- 83 MACEK, K.; LUKÁŠ, P.; JANOVEC, J.; MIKULA, P.; STRUNZ, P.; VRÁNA, M.; ZAFFAGNINI, M. Austenite content and dislocation density in electron-beam welds of a stainless maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 208, n. 1, p. 131–138, 1996.
- 84 COLPAERT, H.; COSTA, A. L. V. da et al. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. [S.l.]: Editora Blucher, 2008.

- 85 IZUMIYAMA, M.; TSUCHIYA, M.; IMAI, Y. Effects of alloying element on super-cooled α sub3 transformation. *J. Jap. Inst. Metals* 34: 291-5(Mar 1970). Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/4144958>>.
- 86 KUNG, C.; RAYMENT, J. An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of ms temperature. 1981.
- 87 GRANGE, R.; STEWART, H. The temperature range of martensite formation. *Metals Tech*, v. 13, n. 4, 1946.
- 88 HAYNES, A.; STEVEN, W. The temperature of formation of martensite and bainite in low-alloy steel. *J. Iron Steel Inst*, v. 183, p. 349–359, 1956.
- 89 ANDREWS, K. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *J. Iron Steel Inst.*, p. 721–727, 1965.
- 90 KOISTINEN, D. P. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *acta metalurgica*, v. 7, p. 59–60, 1959.
- 91 WILSON, E.; MEDINA, S. F. Application of Koistinen and Marburger's athermal equation for volume fraction of martensite to diffusional transformations obtained on continuous cooling 0.13% C high strength low alloy steel. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 16, n. 6, p. 630–633, 2000.
- 92 LEE, S.-J.; TYNE, C. J. V. A kinetics model for martensite transformation in plain carbon and low-alloyed steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 43, n. 2, p. 422–427, 2012.
- 93 SOUZA, S. d. S. de; MOREIRA, P. S.; FARIA, G. L. de. Estudo cinético da transformação martensítica no aço microligado USISAR 80T. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 16, n. 4, p. 542–548, 2019.
- 94 CHRISTIEN, F.; TELLING, M.; KNIGHT, K. A comparison of dilatometry and in-situ neutron diffraction in tracking bulk phase transformations in a martensitic stainless steel. *Materials characterization*, Elsevier, v. 82, p. 50–57, 2013.
- 95 BOJACK, A.; ZHAO, L.; MORRIS, P. F.; SIETSMA, J. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 71, p. 77–86, 2012.
- 96 HUYAN, F.; HEDSTRÖM, P.; BORGSTAM, A. Modelling of the fraction of martensite in low-alloy steels. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 2, p. S561–S564, 2015.
- 97 HE, B.; HUANG, M. On the mechanical stability of austenite matrix after martensite formation in a medium mn steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 47, n. 7, p. 3346–3353, 2016.
- 98 GUIMARÃES, J. R. C.; RIOS, P. R. Fundamental aspects of the martensite transformation curve in Fe-Ni-X and Fe-C alloys. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 499–507, 2018.

- 99 BOHEMEN, S. V.; SIETSMA, J.; HERMANS, M.; RICHARDSON, I. Kinetics of the martensitic transformation in low-alloy steel studied by means of acoustic emission. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 51, n. 14, p. 4183–4196, 2003.
- 100 HUYAN, F.; HEDSTRÖM, P.; HÖGLUND, L.; BORGSTAM, A. A thermodynamic-based model to predict the fraction of martensite in steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 47, n. 9, p. 4404–4410, 2016.
- 101 NAGAYAMA, K.; TERASAKI, T.; TANAKA, K.; FISCHER, F.; ANTRETTTER, T.; CAILLETAUD, G.; AZZOUZ, F. Mechanical properties of a Cr–Ni–Mo–Al–Ti maraging steel in the process of martensitic transformation. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 308, n. 1-2, p. 25–37, 2001.
- 102 LIU, J.-H.; BINOT, N.; DELAGNES, D.; JAHAZI, M. Influence of the cooling rate below Ms on the martensitic transformation in a low alloy medium-carbon steel. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 12, p. 234–242, 2021.
- 103 GUIMARÃES, J.; RIOS, P. Modeling lath martensite transformation curve. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 44, n. 1, p. 2–4, 2013.
- 104 BOHEMEN, S. V.; SIETSMA, J. Effect of composition on kinetics of athermal martensite formation in plain carbon steels. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 25, n. 8, p. 1009–1012, 2009.
- 105 LEE, S.-J.; LEE, S.; COOMAN, B. C. D. Martensite transformation of sub-micron retained austenite in ultra-fine grained manganese transformation-induced plasticity steel. *International journal of materials research*, De Gruyter, v. 104, n. 5, p. 423–429, 2013.
- 106 MIRZAEV, D.; OKISHEV, K. Y. Formation of packet (lath) martensite in iron-nickel alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, Springer, v. 56, n. 9, p. 462–469, 2015.
- 107 DAI, Z.; CHEN, H.; DING, R.; LU, Q.; ZHANG, C.; YANG, Z.; ZWAAG, S. van der. Fundamentals and application of solid-state phase transformations for advanced high strength steels containing metastable retained austenite. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 143, p. 100590, 2021.
- 108 HOSFORD, W. F. *Physical metallurgy*. [S.l.]: CRC press, 2010.
- 109 KURDJUMOW, G.; SACHS, G. Über den mechanismus der stahlhärtung. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 64, n. 5-6, p. 325–343, 1930.
- 110 NISHIYAMA, Z. *Martensitic transformation*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- 111 RAY, R.; JONAS, J. Transformation textures in steels. *International Materials Reviews*, Taylor & Francis, v. 35, n. 1, p. 1–36, 1990.
- 112 STRANGWOOD, M. Fundamentals of ferrite formation in steels. In: *Phase Transformations in Steels*. [S.l.]: Elsevier, 2012. p. 187–224.
- 113 KING, A.; BELL, T. Crystallography of grain boundary proeutectoid ferrite. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 6, n. 7, p. 1419, 1975.
- 114 MAKI, T. Morphology and substructure of martensite in steels. *Phase transformations in steels*, Elsevier, p. 34–58, 2012.

- 115 BOLGÁR, M.; NAGY, E.; DARÓCZI, L.; BENKE, M.; MERTINGER, V.; BEKE, D. L. Acoustic emission during austenite \rightarrow ε martensitic phase transformation in twip/trip steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 50, p. 3495–3501, 2019.
- 116 BERNS, H.; THEISEN, W. *Ferrous materials: steel and cast iron*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008.
- 117 UMEMOTO, M.; YOSHITAKE, E.; TAMURA, I. The morphology of martensite in Fe-C, Fe-Ni-C and Fe-Cr-C alloys. *Journal of materials science*, Springer, v. 18, n. 10, p. 2893–2904, 1983.
- 118 KRAUSS, G.; MARDER, A. The morphology of martensite in iron alloys. *Metallurgical Transactions*, Springer, v. 2, n. 9, p. 2343–2357, 1971.
- 119 MORITO, S.; YOSHIDA, H.; MAKI, T.; HUANG, X. Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 438, p. 237–240, 2006.
- 120 MORITO, S.; HUANG, X.; FURUHARA, T.; MAKI, T.; HANSEN, N. The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 54, n. 19, p. 5323–5331, 2006.
- 121 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*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 20, n. 4, p. 207–214, 1980.
- 122 TAMURA, I.; TSUZAKI, K.; MAKI, T. Morphology of lath martensite formed from deformed austenite in 18% Ni maraging steel. *Le Journal de Physique Colloques*, EDP Sciences, v. 43, n. C4, p. C4–551, 1982.
- 123 QIAN, F.; RAINFORTH, W. M. The formation mechanism of reverted austenite in mn-based maraging steels. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 54, p. 6624–6631, 2019.
- 124 FAROOQUE, M.; AYUB, H.; HAQ, A. U.; KHAN, A. The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade maraging steel. *Journal of materials science*, Springer, v. 33, n. 11, p. 2927–2930, 1998.
- 125 NAKADA, N.; TSUCHIYAMA, T.; TAKAKI, S.; HASHIZUME, S. Variant selection of reversed austenite in lath martensite. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 47, n. 10, p. 1527–1532, 2007.
- 126 BHADESHIA, H. K. D. H. *Theory and significance of retained austenite in steels*. Tese (Doutorado) — University of Cambridge, 1980.
- 127 MATSUDA, S.; INOUE, T.; MIMURA, H.; OKAMURA, Y. Toughness and effective grain size in heat-treated low-alloy high strength steels. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 12, n. 5, p. 325–333, 1972.
- 128 INOUE, T.; MATSUDA, S.; OKAMURA, Y.; AOKI, K. The fracture of a low carbon tempered martensite. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, The Japan Institute of Metals, v. 11, n. 1, p. 36–43, 1970.

- 129 HANSEN, N. Hall–petch relation and boundary strengthening. *Scripta materialia*, Elsevier, v. 51, n. 8, p. 801–806, 2004.
- 130 DU, C.; HOEFNAGELS, J.; VAES, R.; GEERS, M. Block and sub-block boundary strengthening in lath martensite. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 116, p. 117–121, 2016.
- 131 SHA, W.; LEITNER, H.; GUO, Z.; XU, W. Phase transformations in maraging steels. In: *Phase transformations in steels*. [S.l.]: Elsevier, 2012. p. 332–362.
- 132 RACK, H.; KALISH, D. The strength and fracture toughness of 18 Ni (350) maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Springer, v. 2, n. 11, p. 3011–3020, 1971.
- 133 CUNHA, D. F. da; GOMES, A. V.; BASSI, A. A.; BRANDÃO, L. P. de M. A influência do teor de austenita revertida no comportamento mecânico do aço maraging 250. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 37, n. 3, 2020.
- 134 NAIM, M.; BAHADUR, S. Effect of microstructure and mechanical properties on the erosion of 18 Ni (250) maraging steel. *Wear*, Elsevier, v. 112, n. 2, p. 217–234, 1986.
- 135 ROHIT, B.; MUKTINUTALAPATI, N. R. Austenite reversion in 18% Ni maraging steel and its weldments. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 34, n. 3, p. 253–260, 2018.
- 136 PORTER, D.; EASTERLING, K. Diffusional transformations in solids. In: *Phase transformations in metals and alloys*. [S.l.]: Springer, 1992. p. 263–381.
- 137 GULDIBI, A. S.; DEMIR, H. Aging effect on microstructure and machinability of corrax steel. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, v. 10, n. 1, p. 5168–5174, 2020.
- 138 ANTOLOVICH, S. D.; SAXENA, A.; CHANANI, G. Increased fracture toughness in a 300 grade maraging steel as a result of thermal cycling. *Metallurgical Transactions*, Springer, v. 5, n. 3, p. 623–632, 1974.
- 139 VISWANATHAN, U.; DEY, G.; SETHUMADHAVAN, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 398, n. 1-2, p. 367–372, 2005.
- 140 TARIQ, F.; NAZ, N.; BALOCH, R. A. Effect of cyclic aging on mechanical properties and microstructure of maraging steel 250. *Journal of materials engineering and performance*, Springer, v. 19, n. 7, p. 1005–1014, 2010.
- 141 ZHANG, H.; SUN, M.; LIU, Y.; MA, D.; XU, B.; HUANG, M.; LI, D.; LI, Y. Ultrafine-grained dual-phase maraging steel with high strength and excellent cryogenic toughness. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 211, p. 116878, 2021.
- 142 ROHIT, B.; MUKTINUTALAPATI, N. R. Fatigue behavior of 18% Ni maraging steels: A review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Springer, p. 1–14, 2021.
- 143 SUN, L.; SIMM, T.; MARTIN, T.; MCADAM, S.; GALVIN, D.; PERKINS, K.; BAGOT, P.; MOODY, M.; OOI, S.; HILL, P. et al. A novel ultra-high strength maraging steel with balanced ductility and creep resistance achieved by nanoscale β -NiAl and Laves phase precipitates. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 149, p. 285–301, 2018.

- 144 FEDOTOV, A.; SAFONOVA, M.; SYROMIATNIKOVA, A. Volume distribution of reinforce particles in a metal matrix. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2020. v. 992, p. 421–426.
- 145 NASER, J.; RIEHEMANN, W.; FERKEL, H. Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 234, p. 467–469, 1997.
- 146 BOŽIĆ, D.; DIMČIĆ, O.; DIMČIĆ, B.; CVIJOVIĆ, I.; RAJKOVIĆ, V. The combination of precipitation and dispersion hardening in powder metallurgy produced Cu–Ti–Si alloy. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 59, n. 8, p. 1122–1126, 2008.
- 147 BUSH, R.; BRICE, C. Elevated temperature characterization of electron beam freeform fabricated Ti–6Al–4V and dispersion strengthened Ti–8Al–1Er. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 554, p. 12–21, 2012.
- 148 KINI, A. R. *Laser Additive Manufacturing of Oxide Dispersion Strengthened Steels and Cu-Cr-Nb Alloys*. Tese (Doutorado) — Universitätsbibliothek der RWTH Aachen, 2019.
- 149 LAROSA, C. R.; SHIH, M.; VARVENNE, C.; GHAZISAEIDI, M. Solid solution strengthening theories of high-entropy alloys. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 151, p. 310–317, 2019.
- 150 WU, Z.; TROPAREVSKY, M. C.; GAO, Y.; MORRIS, J. R.; STOCKS, G. M.; BEI, H. Phase stability, physical properties and strengthening mechanisms of concentrated solid solution alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Elsevier, v. 21, n. 5, p. 267–284, 2017.
- 151 HALFA, H. Recent trends in producing ultrafine grained steels. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Scientific Research Publishing, v. 2014, 2014.
- 152 CHEN, T.; ZHOU, C. Effect of the grain size and distribution of nanograins on the deformation of nanodomain heterogeneous nickel. *Materials Letters*, Elsevier, v. 236, p. 661–664, 2019.
- 153 ARMSTRONG, R. W. 60 years of Hall-Petch: past to present nano-scale connections. *Materials Transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 55, n. 1, p. 2–12, 2014.
- 154 TAKAKI, S. Work hardening in ferritic steel. *Tetsu-to-Hagane*, v. 105, n. 10, p. 941–956, 2019.
- 155 SOLEIMANI, M.; KALHOR, A.; MIRZADEH, H. Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: a review. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, p. 140023, 2020.
- 156 MOOR, E. D.; SPEER, J. Bainitic and quenching and partitioning steels. *Automotive steels*, Elsevier, p. 289–316, 2017.
- 157 MUTHUKUMARAN, G.; BABU, P. D. Laser transformation hardening of various steel grades using different laser types. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Springer, v. 43, n. 2, p. 1–29, 2021.

- 158 SHETTY, K.; KUMAR, S.; RAO, P. R. Effect of ion nitriding on the microstructure and properties of maraging steel (250 grade). *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 203, n. 10-11, p. 1530–1536, 2009.
- 159 GRUM, J. Comparison of different techniques of laser surface hardening. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 24, n. 1, p. 17–25, 2007.
- 160 WILM, A. Physikalisch-metallurgische untersuchungen über magnesiumhaltige aluminiumlegierungen. *Metallurgie: Zeitschrift für de gesamte Hüttenkunde*, v. 8, n. 8, p. 225–227, 1911.
- 161 MARTIN, J. Historical background. *Precipitation Hardening, second ed.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- 162 MERICA, P. D.; WALTEBERG, R. G.; SCOT, H. *Heat treatment of Duralumin*. [S.l.]: US Government Printing Office, 1919.
- 163 ANDERSEN, S. J.; MARIOARA, C. D.; FRIIS, J.; WENNER, S.; HOLMESTAD, R. Precipitates in aluminium alloys. *Advances in Physics: X*, Taylor & Francis, v. 3, n. 1, p. 1479984, 2018.
- 164 WANG, Q.; LI, Z.; PANG, S.; LI, X.; DONG, C.; LIAW, P. K. Coherent precipitation and strengthening in compositionally complex alloys: a review. *Entropy*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 20, n. 11, p. 878, 2018.
- 165 WU, L.; LI, Y.; LI, X.; MA, N.; WANG, H. Interactions between cadmium and multiple precipitates in an Al-Li-Cu alloy: improving aging kinetics and precipitation hardening. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 46, p. 44–49, 2020.
- 166 NOVIKOV, I. I. *Teoria dos tratamentos térmicos dos metais*. [S.l.]: Ed. UFRJ, 1994.
- 167 DUL, I. Application and processing of nickel alloys in the aviation industry. *Welding international*, Taylor & Francis, v. 27, n. 1, p. 48–56, 2013.
- 168 NIE, J.-F. Precipitation and hardening in magnesium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 43, n. 11, p. 3891–3939, 2012.
- 169 MENDIS, C.; KAINER, K.; HORT, N. High strength magnesium alloys through precipitation hardening and micro alloying: considerations for alloy design. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, Springer, v. 67, n. 10, p. 2427–2432, 2015.
- 170 FERNEE, H.; NAIRN, J.; ATRENS, A. Precipitation hardening of Cu-Fe-Cr alloys part i mechanical and electrical properties. *Journal of materials science*, Springer, v. 36, n. 11, p. 2711–2719, 2001.
- 171 ONAWALE, O. T.; COBBINAH, P. V.; NZEUKOU, R. A.; MATIZAMHUKA, W. R. Synthesis route, microstructural evolution, and mechanical property relationship of high-entropy alloys (HEAs): A review. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 11, p. 3065, 2021.
- 172 HE, J.; WANG, H.; WU, Y.; LIU, X.; MAO, H.; NIEH, T.; LU, Z. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys. *Intermetallics*, Elsevier, v. 79, p. 41–52, 2016.

- 173 KONG, H. J.; LIU, C. T. A review on nano-scale precipitation in steels. *Technologies*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 1, p. 36, 2018.
- 174 JIAO, Z.; LUAN, J.; MILLER, M.; CHUNG, Y.-W.; LIU, C. Co-precipitation of nanoscale particles in steels with ultra-high strength for a new era. *Materials Today*, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 142–154, 2017.
- 175 BAKER, T. N. Microalloyed steels. *Ironmaking & Steelmaking*, Taylor Francis, v. 43, n. 4, p. 264–307, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/1743281215Y.0000000063>>.
- 176 REN, J.; LIU, Z. Mechanical properties and strength prediction of Ti microalloyed low carbon steel with different Ti content. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2019. v. 611, n. 1, p. 012010.
- 177 PHANIRAJ, M.; SHIN, Y.-M.; JUNG, W.-S.; KIM, M.-H.; CHOI, I.-S. Understanding dual precipitation strengthening in ultra-high strength low carbon steel containing nano-sized copper precipitates and carbides. *Nano convergence*, SpringerOpen, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2017.
- 178 GUO, W.; GARFINKEL, D. A.; TUCKER, J. D.; HALEY, D.; YOUNG, G. A.; POPLAWSKY, J. D. An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 27, n. 25, p. 254004, 2016.
- 179 ZHANG, Y.; ZHAN, D.; QI, X.; JIANG, Z. Effect of solid-solution temperature on the microstructure and properties of ultra-high-strength ferritic S53® steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 730, p. 41–49, 2018.
- 180 SHI, X.; ZENG, W.; ZHAO, Q.; PENG, W.; KANG, C. Study on the microstructure and mechanical properties of aermet 100 steel at the tempering temperature around 482°C. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 679, p. 184–190, 2016.
- 181 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. *Mechanical behavior of materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2008.
- 182 MARTIN, J. The strength of aged alloys. *Precipitation Hardening, second ed.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 79–125, 1998.
- 183 BRICK, R. M.; PENSE, A. W.; GORDON, R. B. *Structure and Properties of Engineering Materials, 1977*. [S.l.]: McGraw-Hill.
- 184 ARDELL, A. J. Precipitation hardening. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 16, n. 12, p. 2131–2165, 1985.
- 185 GLADMAN, T. Precipitation hardening in metals. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 15, n. 1, p. 30–36, 1999.
- 186 GUO, Z.; SHA, W. Quantification of precipitation hardening and evolution of precipitates. *Materials Transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 43, n. 6, p. 1273–1282, 2002.
- 187 BROWN, L.; HAM, R. Dislocation-particle interactions. *Strengthening methods in crystals*, Elsevier Amsterdam, p. 9–135, 1971.

- 188 SASTRY, S.; RAMASWAMI, B. Plastic deformation of Cu_3Au single crystals containing alumina particles. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 23, n. 12, p. 1517–1527, 1975.
- 189 HUMPHREYS, F.; HATHERLY, M. Chapter 2 - the deformed state. In: HUMPHREYS, F.; HATHERLY, M. (Ed.). *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition)*. Second edition. Oxford: Elsevier, 2004. p. 11–II. ISBN 978-0-08-044164-1. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080441641500062>>.
- 190 OROWAN, E. The theory of yield without particle shear. In: *Symposium on Internal Stresses in metals and alloys*. [S.l.: s.n.], 1948.
- 191 CABIBBO, M.; FABRIZI, A.; MERLIN, M.; GARAGNANI, G. L. Effect of thermo-mechanical treatments on the microstructure of micro-alloyed low-carbon steels. *Journal of materials science*, Springer, v. 43, n. 21, p. 6857–6865, 2008.
- 192 WANG, K.; GUO, Z.; SHA, W.; GLICKSMAN, M.; RAJAN, K. Property predictions using microstructural modeling. *Acta materialia*, Elsevier, v. 53, n. 12, p. 3395–3402, 2005.
- 193 MELANDER, A.; PERSSON, P. Å. The strength of a precipitation hardened alznmg alloy. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 26, n. 2, p. 267–278, 1978.
- 194 NIU, M.; YIN, L.; YANG, K.; LUAN, J.; WANG, W.; JIAO, Z. Synergistic alloying effects on nanoscale precipitation and mechanical properties of ultrahigh-strength steels strengthened by Ni₃Ti, Mo-enriched, and Cr-rich co-precipitates. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 209, p. 116788, 2021.
- 195 FAN, H.; NGAN, A. H.; GAN, K.; EL-AWADY, J. A. Origin of double-peak precipitation hardening in metallic alloys. *International Journal of Plasticity*, Elsevier, v. 111, p. 152–167, 2018.
- 196 ZENER, C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 20, n. 10, p. 950–953, 1949.
- 197 LI, Y.; YAN, W.; COTTON, J. D.; RYAN, G. J.; SHEN, Y.; WANG, W.; SHAN, Y.; YANG, K. A new 1.9 GPa maraging stainless steel strengthened by multiple precipitating species. *Materials & Design*, Elsevier, v. 82, p. 56–63, 2015.
- 198 MURAKAMI, M.; NAKADA, N.; TSUCHIYAMA, T.; TAKAKI, S.; ADACHI, Y. Multiple precipitation behavior of niobium carbide and copper in martensitic steel. In: TRANS TECH PUBL. *Advanced Materials Research*. [S.l.], 2010. v. 89, p. 395–399.
- 199 PERELOMA, E. V.; SHEKHTER, A.; MILLER, M. K.; RINGER, S. P. Ageing behaviour of an Fe–20Ni–1.8Mn–1.6Ti–0.59Al (wt%) maraging alloy: clustering, precipitation and hardening. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 52, n. 19, p. 5589–5602, 2004.
- 200 CONG, J.; LI, X.; ZHAO, J.; LIU, P.; FAN, J.; MISRA, R. D. K.; WANG, X. Effect of microstructures on the mechanical behavior of fire-resistant dual-phase steels at elevated temperature. *steel research international*, Wiley Online Library, p. 2100006, 2021.
- 201 AHMADI, M. R.; POVODEN-KARADENIZ, E.; ÖKSÜZ, K.; FALAHATI, A.; KOZESCHNIK, E. A model for precipitation strengthening in multi-particle systems. *Computational materials science*, Elsevier, v. 91, p. 173–186, 2014.

- 202 SERVANT, C.; MAEDER, G.; CIZERON, G. A small-angle x-ray scattering investigation of the zone formation of “maraging” type alloys. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 6, n. 5, p. 981–990, 1975.
- 203 LI, X.; YIN, Z.; LI, H.; LEI, T.; LIU, M.; LIU, X.; JIN, M. Mössbauer study of the early stages of aging in 18Ni (350) maraging steel. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 33, n. 3-4, p. 277–280, 1993.
- 204 MARCUS, H.; FINE, M.; SCHWARTZ, L. Mössbauer-effect study of solid-solution and precipitated Fe-rich Fe-Mo alloys. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 38, n. 12, p. 4750–4758, 1967.
- 205 GARABAGH, M. R. M.; NEDJAD, S. H. Structural transitions of nimm precipitation nanostructures as determined by x-ray diffraction line broadening and mössbauer spectroscopy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 46, n. 1, p. 143–147, 2015.
- 206 VERHOEVEN, J. D. *Fundamentals of physical metallurgy*. [S.l.]: Wiley, 1975.
- 207 SHA, W.; GUO, Z. 2 - microstructure of maraging steels. In: SHA, W.; GUO, Z. (Ed.). *Maraging Steels*. Woodhead Publishing, 2009, (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). p. 17–48. ISBN 978-1-84569-686-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696863500022>>.
- 208 VASUDEVAN, V. K.; KIM, S. J.; WAYMAN, C. M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steels. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 21, n. 10, p. 2655–2668, 1990.
- 209 SUZUKI, T. Precipitation hardening in maraging steels-on the martensitic ternary iron alloys. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 14, n. 2, p. 67–81, 1974.
- 210 TEWARI, R.; MAZUMDER, S.; BATRA, I.; DEY, G.; BANERJEE, S. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 48, n. 5, p. 1187–1200, 2000.
- 211 LECOMTE, J.; SERVANT, C.; CIZERON, G. 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*, Springer, v. 20, n. 9, p. 3339–3352, 1985.
- 212 SERVANT, C.; BOUZID, N. Influence of the increasing content of mo on the precipitation phenomena occurring during tempering in the maraging alloy Fe-12Mn-9Co-5Mo. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 36, n. 10, p. 2771–2778, 1988.
- 213 PING, D.; GENG, W. A popular metastable omega phase in body-centered cubic steels. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 139, n. 2-3, p. 830–835, 2013.
- 214 LIU, T.; ZHANG, D.; LIU, Q.; ZHENG, Y.; SU, Y.; ZHAO, X.; YIN, J.; SONG, M.; PING, D. A new nanoscale metastable iron phase in carbon steels. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–12, 2015.

- 215 STEIN, F.; PALM, M.; SAUTHOFF, G. Structure and stability of laves phases. Part I. critical assessment of factors controlling laves phase stability. *Intermetallics*, Elsevier, v. 12, n. 7-9, p. 713–720, 2004.
- 216 BARRETT, C.; MASSALSKI, T. The crystal structure of elements. *Structure of metals*, Pergamon, p. 626–631, 1980.
- 217 LAVES, F.; WALLBAUM, H. Die kristallstruktur von Ni₃Ti und Si₂Ti. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 101, n. 1-6, p. 78–93, 1939.
- 218 HEO, Y.-U.; TAKEGUCHI, M.; FURUYA, K.; LEE, H.-C. Transformation of DO₂₄ η-Ni₃Ti phase to face-centered cubic austenite during isothermal aging of an Fe–Ni–Ti alloy. *Acta materialia*, Elsevier, v. 57, n. 4, p. 1176–1187, 2009.
- 219 VUCHT, J. V. Influence of radius ratio on the structure of intermetallic compounds of the AB₃ type. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 11, n. 5, p. 308–322, 1966.
- 220 SCHRYVERS, D.; TENDELOO, G. V.; AMELINCKX, S. On the ordering mechanism of Ni₃Mo a high resolution electron microscopy study. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 87, n. 2, p. 401–415, 1985.
- 221 WATSON, R.; BENNETT, L. Transition-metal alloy formation. the occurrence of topologically close packed phases-i. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 32, n. 4, p. 477–489, 1984.
- 222 MOSHKA, O.; PINKAS, M.; BROSH, E.; EZERSKY, V.; MESHI, L. Addressing the issue of precipitates in maraging steels—unambiguous answer. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 638, p. 232–239, 2015.
- 223 SUNDMAN, B.; LUKAS, H.; FRIES, S. *Computational thermodynamics: the Calphad method*. [S.l.]: Cambridge university press New York, 2007.
- 224 SHA, W. Thermodynamic calculations for precipitation in maraging steels. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 16, n. 11-12, p. 1434–1436, 2000.
- 225 EL-FAWKHRY, M.; EISSA, M.; FATHY, A.; MATTAR, T. Development of maraging steel with retained austenite in martensite matrix. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 2, p. S711–S714, 2015.
- 226 CROUCH, I. Introduction to armour materials. In: *The science of armour materials*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 1–54.
- 227 SUAREZ, J. C. M. Materiais para uso em blindagens de carros de combate e em proteção individual. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 3, n. 4, 1986.
- 228 HAZELL, P. J. Metallic armour materials and structures. In: *Armour*. [S.l.]: CRC Press, 2015. p. 194–223.
- 229 XU, Y.-X.; WANG, S.-S.; BO, X.-F.; LIANG, Y. Armor-piercing ultimate of tungsten alloy spherical fragment against low-carbon steel. *Zhendong yu Chongji (Journal of Vibration and Shock)*, Editorial Office of Journal of Vibration and Shock, | a 1954 Hua Shan Road | c . . . , v. 30, n. 5, p. 192–195, 2011.

- 230 HERMAN, W. Weldability and mechanical property evaluation of armor quality ac/dq low carbon steels. *The Minerals, Metals & Materials Society(TMS)(USA)*, p. 515–519, 1993.
- 231 MAWEJA, K.; STUMPF, W.; BERG, N. van der. Characteristics of martensite as a function of the ms temperature in low-carbon armour steel plates. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 519, n. 1-2, p. 121–127, 2009.
- 232 KOLLA, H.; MISHRA, B.; JENA, P.; KUMAR, K. S.; BHAT, T.; SRINIVAS, M.; REDDY, A. Development of an ultrahigh strength low alloy steel for armour applications. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 27, n. 2, p. 551–555, 2011.
- 233 FALKENRECK, T.; KROMM, A.; BÖLLINGHAUS, T. Investigation of physically simulated weld HAZ and CCT diagram of HSLA armour steel. *Welding in the World*, Springer, v. 62, n. 1, p. 47–54, 2018.
- 234 DEMIR, T.; ÜBEYLI, M.; YILDIRIM, R. O. Investigation on the ballistic impact behavior of various alloys against 7.62 mm armor piercing projectile. *Materials & Design*, Elsevier, v. 29, n. 10, p. 2009–2016, 2008.
- 235 REDDY, G. M.; MOHANDAS, T.; PAPUKUTTY, K. Effect of welding process on the ballistic performance of high-strength low-alloy steel weldments. *Journal of materials processing technology*, Elsevier, v. 74, n. 1-3, p. 27–35, 1998.
- 236 SLYVINSKY, O.; CHVERTKO, Y.; BISYK, S. Effect of welding heat input on heat-affected zone softening in quenched and tempered armor steels. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, Begel House Inc., v. 23, n. 3, 2019.
- 237 KARAGÖZ, Ş.; ATAPEK, Ş. H.; YILMAZ, A. Microstructural and fractographical studies on quenched and tempered armor steels. *Materials Testing*, De Gruyter, v. 52, n. 5, p. 316–322, 2010.
- 238 FEI, Z.; PAN, Z.; CUIURI, D.; LI, H.; WU, B.; DING, D.; SU, L.; GAZDER, A. A. Investigation into the viability of K-TIG for joining armour grade quenched and tempered steel. *Journal of Manufacturing Processes*, Elsevier, v. 32, p. 482–493, 2018.
- 239 MAGUDEESWARAN, G.; BALASUBRAMANIAN, V.; REDDY, G. M. Effect of welding processes and consumables on fatigue crack growth behaviour of armour grade quenched and tempered steel joints. *Defence Technology*, Elsevier, v. 10, n. 1, p. 47–59, 2014.
- 240 ATAPEK, S. H.; KARAGOZ, S. Ballistic impact behaviour of a tempered bainitic steel against 7.62 mm armour piercing projectile. *Defence Science Journal*, Citeseer, v. 61, n. 1, p. 81, 2011.
- 241 MAGUDEESWARAN, G.; BALASUBRAMANIAN, V.; REDDY, G. M. Hydrogen induced cold cracking studies on armour grade high strength, quenched and tempered steel weldments. *International journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 33, n. 7, p. 1897–1908, 2008.
- 242 MAGUDEESWARAN, G.; BALASUBRAMANIAN, V.; REDDY, G. M. Effect of welding consumables on hydrogen induced cracking of armour grade quenched and tempered steel welds. *Ironmaking & Steelmaking*, Taylor & Francis, v. 35, n. 7, p. 549–560, 2008.

- 243 HU, H.; ZARKADES, A.; LARSON, F. Texture and its influence on the mechanical and ballistic properties of steel armor plates. *Texture of Crystalline Solids*, Hindawi, v. 4, 1970.
- 244 WĘGŁOWSKI, M. S.; MARCISZ, J.; GARBARZ, B. Technological properties and applications of high-carbon nanobainitic steels. *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach*, v. 62, 2018.
- 245 CROUCH, I.; CIMPOERU, S.; LI, H.; SHANMUGAM, D. Armour steels. In: *The Science of Armour Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 55–115.
- 246 SAKAI, P.; LIMA, M.; FANTON, L.; GOMES, C.; LOMBARDO, S.; SILVA, D.; ABDALLA, A. Comparison of mechanical and microstructural characteristics in maraging 300 steel welded by three different processes: Laser, plasma and TIG. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 114, p. 291–297, 2015.
- 247 LANG, F.; KENYON, N. *Welding of maraging steels*. [S.l.]: Welding Research Council New York, 1971.
- 248 THERMO-CALC. *Precipitation Module (TC-PRISMA) - User Guide*. [S.l.]: Accessed, 2022.
- 249 TAKAKI, S.; IIZUKA, S.; TOMIMURA, K.; TOKUNAGA, Y. Influence of cold working on recovery and recrystallization of lath martensite in 0.2% c steel. *Materials Transactions, JIM*, The Japan Institute of Metals, v. 33, n. 6, p. 577–584, 1992.
- 250 MORITO, S.; NISHIKAWA, J.; MAKI, T. Dislocation density within lath martensite in Fe-C and Fe-Ni alloys. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 43, n. 9, p. 1475–1477, 2003.
- 251 RUSSELL, K.; AARONSON, H. Sequences of precipitate nucleation. *Journal of materials science*, Springer, v. 10, p. 1991–1999, 1975.
- 252 VANDERWALKER, D. The precipitation sequence of Ni₃Ti in Co-free maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 18, n. 7, p. 1191–1194, 1987.
- 253 GALINDO-NAVA, E.; RAINFORTH, W.; CASTILLO, P. Rivera-Díaz-del. Predicting microstructure and strength of maraging steels: Elemental optimisation. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 117, p. 270–285, 2016.
- 254 JACOB, K.; ROY, A.; GURURAJAN, M.; JAYA, B. N. Effect of dislocation network on precipitate morphology and deformation behaviour in maraging steels: modelling and experimental validation. *Materialia*, Elsevier, v. 21, p. 101358, 2022.
- 255 SHEKHETER, A.; AARONSON, H. I.; MILLER, M.; RINGER, S. P.; PERELOMA, E. V. Effect of aging and deformation on the microstructure and properties of Fe-Ni-Ti maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 35, p. 973–983, 2004.
- 256 SOUZA, S. A. D. *Ensaaios mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos*. [S.l.]: Editora Blucher, 1982.

- 257 ASTM-INTERNATIONAL. E18-08a. Standard test methods for rockwell hardness of metallic materials. 2008.
- 258 ASTM-INTERNATIONAL. E384. Test method for microindentation hardness of materials. 2008.
- 259 ASTM-INTERNATIONAL. E8. Standard test methods for tension testing of metallic materials. 2001.
- 260 MAY, I. L. *Principles of mechanical metallurgy*. [S.l.]: North-Holland, 1981.
- 261 DIETER, G. E. Metalurgia mecânica. 2ª edição. *Ed Guanabara, Rio de Janeiro*, 1981.
- 262 CHAKRABARTY, J. Fundamental principles. In: *Applied Plasticity, Second Edition*. [S.l.]: Springer, 2009. p. 1–48.
- 263 CYR, E.; LLOYD, A.; MOHAMMADI, M. Tension-compression asymmetry of additively manufactured maraging steel. *Journal of Manufacturing Processes*, Elsevier, v. 35, p. 289–294, 2018.
- 264 ZIPP, R. D.; DAHLBERG, E. P. Preparation and preservation of fracture specimens. *ASM Handbook.*, v. 12, p. 72–77, 1987.
- 265 LIU, A. Deformation and fracture mechanisms and static strength of metals. *Mechanics and Mechanisms of Fracture: An Introduction*, ASM International Materials Park, p. 62–76, 2005.
- 266 BRIDGMAN, P. The stress distribution at the neck of a tension specimen. *Trans. ASM*, v. 32, p. 553–574, 1944.
- 267 GANHARUL G. K. Q.; DONATO, G. H. B. Method for assessing true stress-strain curves after necking using cylindrical tensile specimens: theoretical background and experiments. In: *68º Congresso da ABM - Internacional*. São Paulo, Brasil: [s.n.], 2013. p. 1507–1520.
- 268 ARONOFSKY, J. Evaluation of stress distribution in the symmetrical neck of flat tensile bars. American Society of Mechanical Engineers, 1951.
- 269 LING, Y. Uniaxial true stress-strain after necking. *AMP Journal of technology*, Citeseer, v. 5, n. 1, p. 37–48, 1996.
- 270 JOUN, M.; CHOI, I.; EOM, J.; LEE, M. Finite element analysis of tensile testing with emphasis on necking. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 41, n. 1, p. 63–69, 2007.
- 271 ASTM-INTERNATIONAL. E9. Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature. 2001.
- 272 ASTM-INTERNATIONAL. E1876. Standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration. 2006.
- 273 LEDBETTER, H.; AUSTIN, M. Elastic constant versus temperature behavior of three hardened maraging steels. *Materials Science and Engineering*, Elsevier, v. 72, n. 1, p. 65–69, 1985.

- 274 KOSTIC, S.; MILJOJKOVIC, J.; SIMUNOVIC, G.; VUKELIC, D.; TADIC, B. Uncertainty in the determination of elastic modulus by tensile testing. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Elsevier, v. 25, p. 100998, 2022.
- 275 OTANI, L. B.; PEREIRA, A. H. A.; FÍSICA, A. E. Influência do tipo de suporte na caracterização do módulo de elasticidade de amostras pequenas pela técnica de excitação por impulso. In: *17o CBECIMAT-CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS*. [S.l.: s.n.], v. 15.
- 276 CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction, addison. *Wesley Mass*, p. 127–31, 1978.
- 277 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. *X-ray diffraction: a practical approach*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 278 KUZNETSOV A.; LINARES, L. P. F. L. Transformação de fase austenita-martensita adicional induzida por tensões residuais na região da superfície de amostras de aço carbono. In: *67º Congresso da ABM - Internacional*. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.], 2012. p. 3943–3953.
- 279 NOVIKOV, V. *Concise dictionary of materials science: structure and characterization of polycrystalline materials*. [S.l.]: CRC Press, 2002.
- 280 PARDAL, J.; TAVARES, S.; FONSECA, M. C.; ABREU, H.; SILVA, J. Study of the austenite quantification by x-ray diffraction in the 18Ni-Co-Mo-Ti maraging 300 steel. *Journal of materials science*, Springer, v. 41, n. 8, p. 2301–2307, 2006.
- 281 AZAROFF, L. V.; BUERGER, M. J. et al. *The powder method in X-ray crystallography*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1958. v. 238.
- 282 ASTM-INTERNATIONAL. *Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation*. [S.l.]: ASTM International, 2013.
- 283 NANDI, R.; KUO, H.; SCHLOSBERG, W.; WISSLER, G.; COHEN, J.; CRIST, B. Single-peak methods for fourier analysis of peak shapes. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 17, n. 1, p. 22–26, 1984.
- 284 BAIL, A. L. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder diffraction*, Cambridge University Press, v. 20, n. 4, p. 316–326, 2005.
- 285 SHA, W.; GUO, Z. Quantification of phase transformation kinetics in maraging steels. In: *Maraging Steels*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2009. p. 74–108.
- 286 YOUNG, R. Structural analysis from X-ray powder diffraction patterns with the Rietveld method. In: *Symposium on Accuracy in Powder Diffraction, National Bureau of Standards. Gaithersburg, Maryland*. [S.l.: s.n.], 1980. p. 143–163.
- 287 RIETVELD, H. M. The rietveld method. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 89, n. 9, p. 098002, 2014.
- 288 RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

- 289 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- 290 YOUNG, R. *The rietveld method*. [S.l.: s.n.], 1993. v. 5.
- 291 SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part I. introduction and study of Co-containing C-300 steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 24, n. 6, p. 1221–1232, 1993.
- 292 SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. Atom probe field-ion microscopy study of ageing behaviour of a Co-free maraging steel. *Surface science*, Elsevier, v. 246, n. 1-3, p. 278–284, 1991.
- 293 STEWART, G. Measurement of low-temperature specific heat. *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, v. 54, n. 1, p. 1–11, 1983.
- 294 AHMED, M.; ALI, A.; HASNAIN, S.; HASHMI, F.; KHAN, A. Magnetic properties of maraging steel in relation to deformation and structural phase transformations. *Acta metallurgica et materialia*, Elsevier, v. 42, n. 3, p. 631–638, 1994.
- 295 CARVALHO, F. M. d. S. *Refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana utilizando o método de Rietveld*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1996.
- 296 GOBBO, L. d. A. *Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009.
- 297 DAVID, W. Powder diffraction peak shapes. parameterization of the pseudo-Voigt as a Voigt function. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 19, n. 1, p. 63–64, 1986.
- 298 TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction*, Cambridge University Press, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- 299 BORGES, F. C. N. Caracterização estrutural de aços austeníticos usando o método de Rietveld. *Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias*, v. 19, n. 1, p. 55–55, 2013.
- 300 FENG, Q.; JIANG, C.; XU, Z.; XIE, L.; JI, V. Effect of shot peening on the residual stress and microstructure of duplex stainless steel. *surface and coatings technology*, Elsevier, v. 226, p. 140–144, 2013.
- 301 BÖSING, I.; BOBROV, I.; EPP, J.; BAUNE, M.; THÖMING, J. Influence of systematically changed martensite content on the passive film properties of austenitic stainless steel in neutral electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 15, p. 319–333, 2020.
- 302 BÉNÉTEAU, A.; WEISBECKER, P.; GEANDIER, G.; AEBY-GAUTIER, E.; AP-
POLAIRE, B. Austenitization and precipitate dissolution in high nitrogen steels: an in situ high temperature x-ray synchrotron diffraction analysis using the rietveld method. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 393, n. 1-2, p. 63–70, 2005.

- 303 COSTA, P. M. O.; SERRA, P. L. C.; MONÇÃO, R. M.; MENEZES, A. S. d.; BORGES, F. M. R.; COSTA, T. H. d. C.; SOUSA, R. R. M. d. Influence of hastelloy's cathodic cage plasma deposition on corrosion resistance of AISI 304 stainless steel and of AISI D6 tool steel. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 24, 2021.
- 304 MORAWIEC, M.; GRAJCAR, A. Some aspects of the determination of retained austenite using the Rietveld refinement. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 80, n. 1, p. 11–17, 2017.
- 305 DIETRICH, D. W. Magnetically soft materials. 1990.
- 306 AKUJÄRVI, V.; CEDELL, T.; GUTNICHENKO, O.; JASKARI, M.; ANDERSSON, M. Evolution of magnetic properties during tempering. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Springer, v. 119, n. 3-4, p. 2329–2339, 2022.
- 307 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 308 CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. [S.l.]: LTC, 2013.
- 309 WUN-FOGLE, M.; RESTORFF, J. B.; CUSEO, J. M.; GARSHELIS, I. J.; BITAR, S. Magnetostriction and magnetization of common high strength steels. *IEEE Transactions on Magnetics*, IEEE, v. 45, n. 10, p. 4112–4115, 2009.
- 310 MENÉNDEZ, E.; SORT, J.; LIEDKE, M.; FASSBENDER, J.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M.; NOGUÉS, J. Controlled generation of ferromagnetic martensite from paramagnetic austenite in AISI 316L austenitic stainless steel. *Journal of Materials Research*, Cambridge University Press, v. 24, n. 2, p. 565–573, 2009.
- 311 DAS, A. Magnetic properties of cyclically deformed austenite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 361, p. 232–242, 2014.
- 312 SILVA, G. D.; TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; SILVA, M. R. d.; ABREU, H. D. Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 46, p. 7737–7744, 2011.
- 313 MARTIN, D. S.; DIJK, N. V.; BRÜCK, E.; ZWAAG, S. Van der. The isothermal martensite formation in a maraging steel: A magnetic study. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 481, p. 757–761, 2008.
- 314 MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; KAMADA, Y.; ZHANG, L.; KIKUCHI, H.; ARA, K.; SATO, M. Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 39, p. 85–97, 2004.
- 315 SICUPIRA, F. L.; SANDIM, M. J. R.; SANDIM, H. R.; SANTOS, D. B.; RENZETTI, R. A. Quantification of retained austenite by x-ray diffraction and saturation magnetization in a supermartensitic stainless steel. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 115, p. 90–96, 2016.

- 316 CAMERINI, C. G.; SILVA, V. M. A.; SOARES, I. A.; SANTOS, R. W. F.; RAMOS, J. E.; SANTOS, J. M. C.; PEREIRA, G. R. Ferrite content meter analysis for delta ferrite evaluation in superduplex stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 366–370, 2018.
- 317 FORGAS, A.; OTUBO, J.; MAGNABOSCO, R. Ferrite quantification methodologies for duplex stainless steel. *Journal of Aerospace Technology and Management*, SciELO Brasil, v. 8, p. 357–362, 2016.
- 318 CARVALHO, L. G. de; PLAUT, R. L.; LIMA, N. B. de; PADILHA, A. F. Kinetics of martensite reversion to austenite during overaging in a maraging 350 steel. *ISIJ International*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 59, n. 6, p. 1119–1127, 2019.
- 319 PARDAL, J. M. et al. Propriedades mecânicas e magnéticas do aço maraging classe 300 em diversas condições de tratamento térmico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2004.
- 320 BÖGRE, B.; MÉSZÁROS, I. Problems of ferrite content determination. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, v. 64, n. 2, p. 150–158, 2020.
- 321 HECK, C. *Magnetic materials and their applications*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- 322 TALONEN, J.; ASPEGREN, P.; HÄNNINEN, H. Comparison of different methods for measuring strain induced α -martensite content in austenitic steels. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 20, n. 12, p. 1506–1512, 2004.
- 323 TAVARES, S.; PARDAL, J.; GUERREIRO, J.; GOMES, A.; SILVA, M. D. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 322, n. 17, p. L29–L33, 2010.
- 324 KAŇA, V.; PERNICA, V.; ZADERA, A.; KRUTIŠ, V. Comparison of methods for determining the ferrite content in duplex cast steels. *Archives of Foundry Engineering*, 2019.
- 325 GUO, Z.; SHA, W.; LI, D. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt.% Ni C250 maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 373, n. 1-2, p. 10–20, 2004.
- 326 FAROOQ, M.; HAQ, A.; HASHMI, F.; KHAN, A. Microscopic determination of austenite in 18% Ni maraging steel. *Metallography*, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 377–383, 1987.
- 327 NANAKOUDIS, A. Sem: Types of electrons and the information they provide. Available Source: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/sem-typeselectrons-and-the-information-they-provide>, 2019.
- 328 VOLKERT, C. A.; MINOR, A. M. Focused ion beam microscopy and micromachining. *MRS bulletin*, Cambridge University Press, v. 32, n. 5, p. 389–399, 2007.
- 329 GIANNUZZI, L. A.; DROWN, J. L.; BROWN, S. R.; IRWIN, R. B.; STEVIE, F. A. Applications of the FIB lift-out technique for TEM specimen preparation. *Microscopy research and technique*, Wiley Online Library, v. 41, n. 4, p. 285–290, 1998.

- 330 SCIAU, P.; SALLES, P.; ROUCAU, C.; MEHTA, A.; BENASSAYAG, G. Applications of focused ion beam for preparation of specimens of ancient ceramic for electron microscopy and synchrotron x-ray studies. *Micron*, Elsevier, v. 40, n. 5-6, p. 597–604, 2009.
- 331 SASAKI, H.; MATSUDA, T.; KATO, T.; MUROGA, T.; IJIMA, Y.; SAITOH, T.; IWASE, F.; YAMADA, Y.; IZUMI, T.; SHIOHARA, Y. et al. Specimen preparation for high-resolution transmission electron microscopy using focused ion beam and ar ion milling. *Microscopy*, OUP, v. 53, n. 5, p. 497–500, 2004.
- 332 ZHU, F.; YIN, Y.; FAULKNER, R. Microstructural control of maraging steel C300. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 27, n. 1, p. 395–405, 2011.
- 333 WANG, S.; SUN, Y.-M.; WANG, Q.; WHITE, J. Electron-beam induced initial growth of platinum films using Pt (PF 3) 4. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, American Vacuum Society, v. 22, n. 4, p. 1803–1806, 2004.
- 334 ABNT-NBR. 15000. *Blindagens para impactos balísticos-classificação e critérios de avaliação*, 2005.
- 335 BEVAN, J.; PÉZARD, S. Basic characteristics of ammunition: From handguns to manpads. *Targeting Ammunition: A Primer*. Geneva: Small Arms Survey, Citeseer, p. 17–45, 2006.
- 336 YOU, D.; MICHELIC, S. K.; BERNHARD, C.; LODER, D.; WIESER, G. Modeling of inclusion formation during the solidification of steel. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, p. ISIJINT–2016, 2016.
- 337 JARFORS, A. E.; MATSUSHITA, T.; SIAFAKAS, D.; STOLT, R. On the nature of the anisotropy of maraging steel (1.2709) in additive manufacturing through powder bed laser-based fusion processing. *Materials & Design*, Elsevier, v. 204, p. 109608, 2021.
- 338 PAWLAK, S. Microstructure and properties of vacuum melted high cobalt and cobalt-free maraging steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Citeseer, v. 27, n. 1, p. 31–34, 2008.
- 339 AF, P.; PR, R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 42, n. 4, p. 325–327, 2002.
- 340 HORNER, J. Microhardness testing of plated coatings: Defining precision and bias for ASTM B578. Citeseer, 1992.
- 341 JACOB, K.; YADAV, D.; DIXIT, S.; HOHENWARTER, A.; JAYA, B. N. High pressure torsion processing of maraging steel 250: Microstructure and mechanical behaviour evolution. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 802, p. 140665, 2021.
- 342 WANG, B.; ZHANG, P.; DUAN, Q.; ZHANG, Z.; YANG, H.; LI, X.; ZHANG, Z. Optimizing the fatigue strength of 18Ni maraging steel through ageing treatment. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 707, p. 674–688, 2017.
- 343 SPITZIG, W. A.; SOBER, R. J.; RICHMOND, O. The effect of hydrostatic pressure on the deformation behavior of maraging and HY-80 steels and its implications for plasticity theory. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 7, n. 11, p. 1703–1710, 1976.

- 344 TALLON, J.; CYR, E.; LLOYD, A.; MOHAMMADI, M. Crush performance of additively manufactured maraging steel microlattice reinforced plates. *Engineering Failure Analysis*, Elsevier, v. 108, p. 104231, 2020.
- 345 RAWLINGS, R.; ALEXANDER, J.; ANDERSON, J.; LEAVER, K. *Materials Science*. [S.l.]: Chapman Hall, 1990.
- 346 SALEM, J. A.; SINGH, A. Polynomial expressions for estimating elastic constants from the resonance of circular plates. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 422, n. 1-2, p. 292–297, 2006.
- 347 BRACCINI, S.; CASCIANO, C.; CORDERO, F.; CORVACE, F.; SANCTIS, M. D.; FRANCO, R.; FRASCONI, F.; MAJORANA, E.; PAPARO, G.; PASSAQUIETI, R. et al. The maraging-steel blades of the virgo super attenuator. *Measurement Science and Technology*, IOP Publishing, v. 11, n. 5, p. 467, 2000.
- 348 INCO. *18 per cent nickel maraging steels: Engineering properties*. [S.l.], 1976.
- 349 MASSARA, N.; BOCCALERI, E.; MILANESIO, M.; LOPRESTI, M. Ieteasy: An open source and low-cost instrument for impulse excitation technique, applied to materials classification by acoustical and mechanical properties assessment. *HardwareX*, Elsevier, v. 10, p. e00231, 2021.
- 350 PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L. de; SOUSA, R. M. F. de; PIMENTA, G. de S.; MARQUES, L. B. S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 58, p. 1–11, 2012.
- 351 KUMAR, P.; SHETTY, A. N. Electrochemical investigation on the corrosion of 18% Ni M250 grade maraging steel under welded condition in sulfuric acid medium. *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, n. 3, 2013.
- 352 MENAPACE, C.; LONARDELLI, I.; MOLINARI, A. Phase transformation in a nanostructured M300 maraging steel obtained by SPS of mechanically alloyed powders. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV, v. 101, n. 3, p. 815–821, 2010.
- 353 MAHADEVAN, S.; JAYAKUMAR, T.; RAO, B.; KUMAR, A.; RAJKUMAR, K.; RAJ, B. X-ray diffraction profile analysis for characterizing isothermal aging behavior of M250 grade maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 39, n. 8, p. 1978–1984, 2008.
- 354 HABIBY, F.; SIDDIQUI, T.; HUSSAIN, H.; KHAN, M.; HAQ, A. U.; KHAN, A. Machine-induced phase transformation in a maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 159, n. 2, p. 261–265, 1992.
- 355 HABIBY, F.; SIDDIQUI, T.; HUSSAIN, H.; HAQ, A. U.; KHAN, A. Lattice changes in the martensitic phase due to ageing in 18 wt% nickel maraging steel grade 350. *Journal of materials science*, Springer, v. 31, n. 2, p. 305–309, 1996.
- 356 BURKE, J. *The kinetics of phase transformations in metals*. (No Title), 1965.
- 357 FEITOSA, A. L. M.; CARVALHO, L. G. de; LIMA, N. B. de; PADILHA, A. F. Determinação da quantidade de austenita revertida em aço maraging 350 envelhecido.

- 358 NIAGAJ, J.; MAZUR, Ł. Ferrite content measurements in S32101 lean duplex stainless steel and its welded joints. *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 57, p. 780–787, 2012.
- 359 NIAGAJ, J.; MAZUR, Ł. Review of methods for measurement of ferrite content in high alloyed steels and their welded joints. *Welding International*, Taylor & Francis, v. 28, n. 5, p. 345–353, 2014.
- 360 NEMECEK, S.; NOVY, Z.; UHLIR, J.; JANOVEC, J.; KUSY, M. Evaluation of retained austenite in high strength steels. In: . [S.l.: s.n.], 2008.
- 361 PUTZ, A.; ALTHUBER, M.; ZELIĆ, A.; WESTIN, E.; WILLIDAL, T.; ENZINGER, N. Methods for the measurement of ferrite content in multipass duplex stainless steel welds. *Welding in the World*, Springer, v. 63, n. 4, p. 1075–1086, 2019.
- 362 ZHAO, L.; DIJK, N. V.; BRÜCK, E.; SIETSMA, J.; ZWAAG, S. Van der. Magnetic and x-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 313, n. 1-2, p. 145–152, 2001.
- 363 TAVARES, S.; PEDROSA, P.; TEODÓSIO, J.; SILVA, M. D.; NETO, J.; PAIRIS, S. Magnetic properties of the UNS S39205 duplex stainless steel. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 351, n. 1-2, p. 283–288, 2003.
- 364 PARDAL, J.; TAVARES, S.; FONSECA, M. C.; SILVA, M. D.; NETO, J.; ABREU, H. Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300. *Journal of materials science*, Springer, v. 42, n. 7, p. 2276–2281, 2007.
- 365 SANTOS, R. G. dos. *Transformações de fases em materiais metálicos*. [S.l.]: Fundação de Desenvolvimento da Unicamp-Funcamp (UNICAMP), 2017.
- 366 HE, X.; RONG, L. Dsc analysis of reverse martensitic transformation in deformed Ti–Ni–Nb shape memory alloy. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 51, n. 1, p. 7–11, 2004.
- 367 ZHAO, C.; ZHAO, S.; JIN, Y.; GUO, S.; HOU, Q. Microstructure and martensitic transformation of Ni–Ti–Pr alloys. *Applied Physics A*, Springer, v. 123, p. 1–7, 2017.
- 368 SLOUGH, C. G. A study of the nitinol solid-solid transition by DSC. *TA Instruments*, p. 1–5, 2007.
- 369 CARVALHO, L. G. de; ANDRADE, M. S.; PADILHA, A. F. Análise cinética da transformação martensítica em um aço maraging da série 350.
- 370 CARVALHO, L. G. d.; ANDRADE, M. S.; PLAUT, R. L.; SOUZA, F. M.; PADILHA, A. F. A dilatometric study of the phase transformations in 300 and 350 maraging steels during continuous heating rates. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 16, p. 740–744, 2013.
- 371 REIS, A.; REIS, D.; ABDALLA, A.; OTUBO, J.; SANDIM, H. A dilatometric study of the continuous heating transformations in maraging 300 steel. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2015. v. 97, n. 1, p. 012006.

- 372 KRÓL, M.; SNOPIŃSKI, P.; CZECH, A. The phase transitions in selective laser-melted 18-Ni (300-grade) maraging steel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 142, p. 1011–1018, 2020.
- 373 FEITOSA, A. L. M.; ESCOBAR, J.; RIBAMAR, G. G.; AVILA, J. A.; PADILHA, A. F. Direct observation of austenite reversion during aging of 18Ni (350 grade) maraging steel through in-situ synchrotron x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, p. 1–12, 2021.
- 374 ROBERTS, W. L.; CAMPBELL, T. J.; RAPP, G. R. et al. *Encyclopedia of minerals*. [S.l.]: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- 375 BANNISTER, F. Osbornite, meteoritic titanium nitride. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, Cambridge University Press, v. 26, n. 173, p. 36–44, 1941.
- 376 EISENHÜTTENLEUTE, V. D. *Werkstoffkunde Stahl: Band 1: Grundlagen*. [S.l.]: Springer, 1984.
- 377 SHERBY, O. D.; WADSWORTH, J.; LESUER, D. R.; SYN, C. K. Revisiting the structure of martensite in iron-carbon steels. *Materials transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 49, n. 9, p. 2016–2027, 2008.
- 378 MOSTEFA, L. B.; ROPTIN, D.; SAINDRENAN, G. Diffusion constants of sulfur in the Fe-Ni 36 alloy determined by AES study of surface segregation. *Revue de physique appliquée*, Société française de physique, v. 23, n. 7, p. 1297–1304, 1988.
- 379 MILLS, K.; DAVIS, J.; DESTEFANI, J. Metals handbook, vol. 12. fractography. *ASM International*, 1987., p. 517, 1987.
- 380 REIS, A. G. D.; REIS, D. A. P.; ABDALLA, A. J.; OTUBO, J. High-temperature creep resistance and effects on the austenite reversion and precipitation of 18 Ni (300) maraging steel. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 107, p. 350–357, 2015.
- 381 PETTINARI-STURMEL, F.; KEDJAR, B.; DOUIN, J.; GATEL, C.; DELAGNES, D.; COUJOU, A. TEM study of structural hardening in a new martensitic steel for aeronautic application. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 576, p. 290–297, 2013.
- 382 FRANZEN, R.; ORPHAL, D.; JR, C. A. The influence of experimental design on depth-of-penetration (DOP) test results and derived ballistic efficiencies. *International journal of impact engineering*, Elsevier, v. 19, n. 8, p. 727–737, 1997.
- 383 SCHNITZER, R.; ZICKLER, G. A.; LACH, E.; CLEMENS, H.; ZINNER, S.; LIPP-MANN, T.; LEITNER, H. Influence of reverted austenite on static and dynamic mechanical properties of a PH 13-8 Mo maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 527, n. 7-8, p. 2065–2070, 2010.
- 384 FU, H.; XIE, L.; WANG, X.; HU, X.; GAO, F. Fracture mechanism and model of 18Ni maraging steel. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 36, n. 7, p. 894–898, 2020.

- 385 SONG, B.; SANBORN, B.; WAKELAND, P. E.; FURNISH, M. D. Dynamic characterization and stress-strain symmetry of vascomax® C250 maraging steel in compression and tension. *Procedia engineering*, Elsevier, v. 197, p. 42–51, 2017.
- 386 XU, Y.; ZHANG, J.; BAI, Y.; MEYERS, M. A. Shear localization in dynamic deformation: microstructural evolution. *Metallurgical and materials transactions A*, Springer, v. 39, n. 4, p. 811–843, 2008.
- 387 SUNDARARAJAN, G. Understanding dynamic indentation behaviour of metallic materials. *Materials Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 28, n. 9-10, p. 1101–1107, 2012.
- 388 GARDEN, J.-L.; MOIROUX, G.; DIGNAC, C.; CHAUSSY, J. Derivative scanning calorimetry: A new highly sensitive method in differential calorimetry. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 670, p. 202–210, 2018.
- 389 SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.

APÊNDICE A – CÁLCULO DE TAMANHO E RAZÃO DE ASPECTO DE BLOCOS DE MARTENSITA

A.1 Microscopia óptica

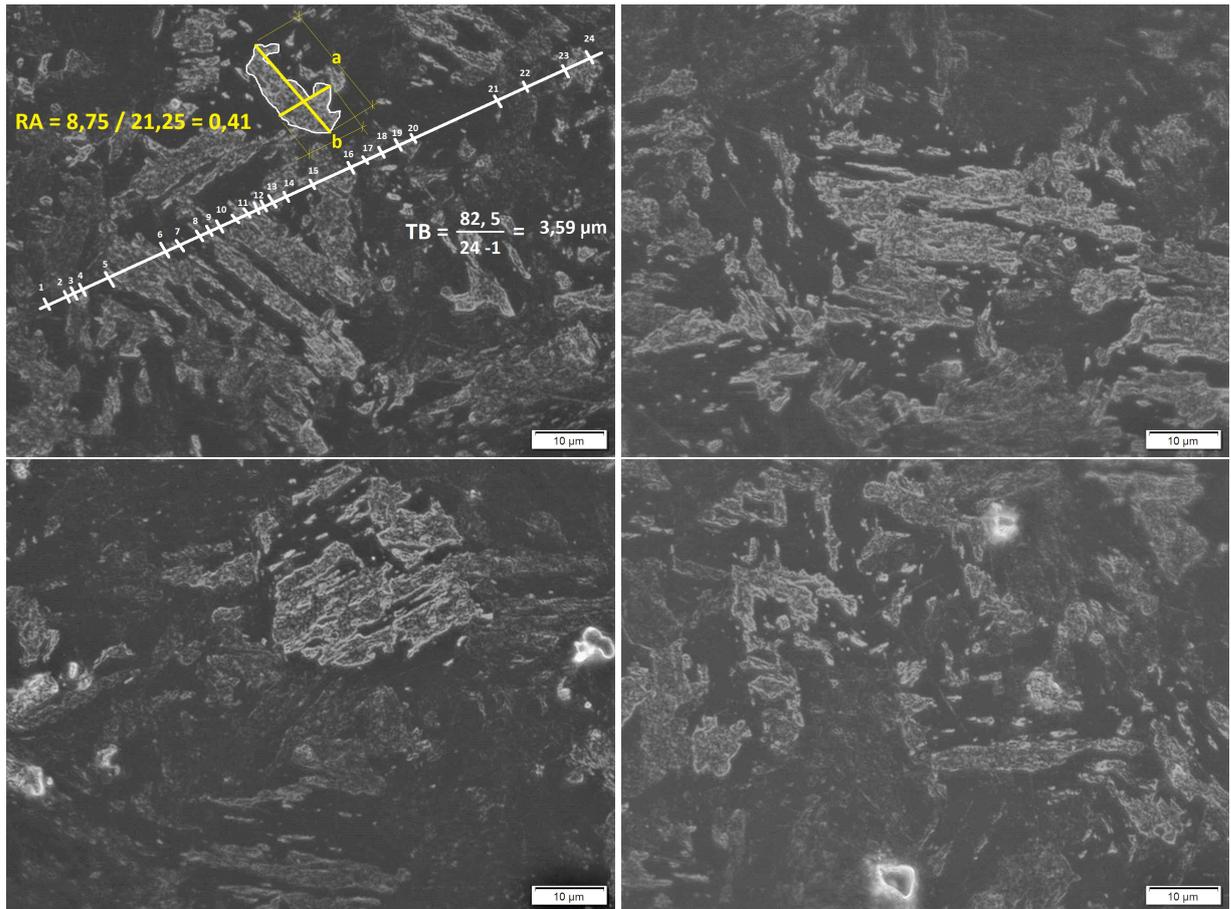


Figura 114 – Micrografias empregadas no cálculo do tamanho e da razão de aspecto dos blocos. Material como recebido. Microscopia óptica.

Tabela 35 – Tamanho dos blocos de martensita (microscopia óptica).

L (μm)	n	tamanho (μm)	L (μm)	n	tamanho (μm)
74,86	27	2,773	21,79	8	2,724
80,71	25	3,228	60,06	23	2,611
53,27	21	2,536	45,17	15	3,012
67,20	27	2,489	59,08	12	4,924
60,90	22	2,768	32,04	16	2,002
75,35	20	3,768	20,81	6	3,468
66,62	18	3,701	20,85	6	3,475
59,21	20	2,960	21,67	10	2,167
48,89	19	2,573	56,13	21	2,673
83,70	29	2,886	24,26	9	2,695
72,94	17	4,290	44,02	12	3,668
42,43	10	4,243	47,22	7	6,746
31,43	8	3,928	48,18	9	5,353
35,94	11	3,268	35,46	7	5,066
64,62	16	4,039	60,94	14	4,353
29,28	12	2,440	36,58	10	3,658
27,68	6	4,613	43,00	8	5,375
74,20	18	4,122	35,40	11	3,218
34,51	12	2,876	37,33	7	5,333
73,01	18	4,056	59,89	12	4,991
24,36	12	2,030	20,05	6	3,341
45,04	18	2,502	39,70	12	3,309
36,92	13	2,840	42,96	10	4,296
27,41	9	3,046	26,46	9	2,940
34,04	8	4,255	25,92	10	2,592
51,28	18	2,849	45,02	13	3,463
41,53	9	4,615	61,03	16	3,814
39,52	16	2,470	34,85	9	3,873
36,00	10	3,600	21,33	9	2,370
41,66	13	3,205	33,75	6	5,625

Tamanho médio de bloco (μm): 3,535.

Desvio-padrão (μm): 1,011.

Erro (μm): $1,96 \times \frac{1,011}{\sqrt{60}} \simeq 0,256$.

Tabela 36 – Razão de aspecto dos blocos de martensita (Microscopia óptica). Dimensões de a e b em micrômetros.

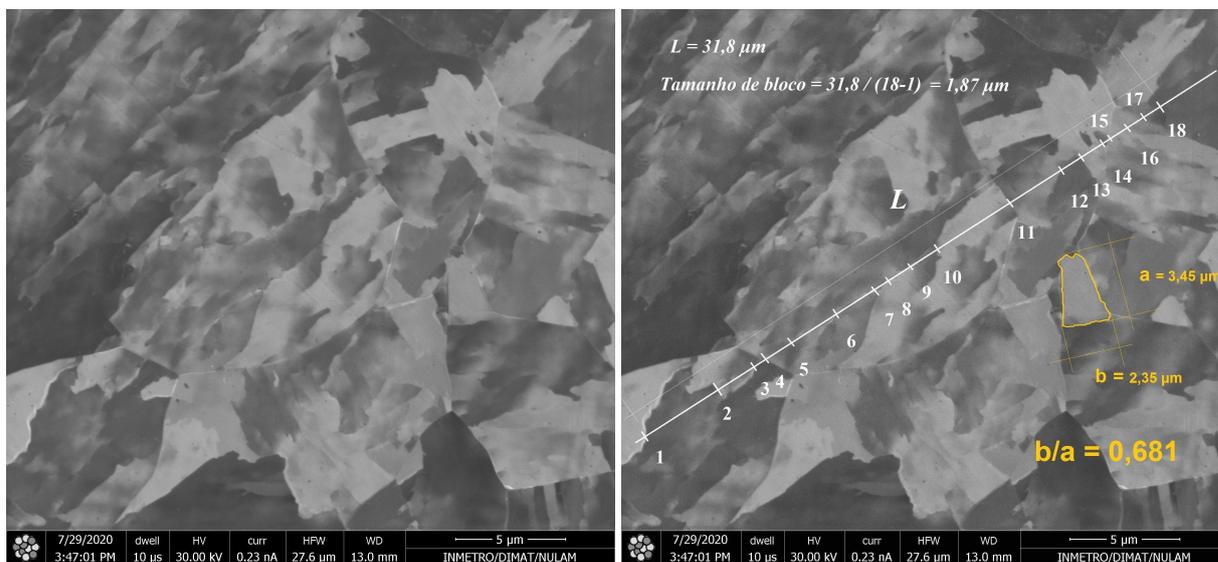
a	b	b/a	a	b	b/a	a	b	b/a
13,42	4,08	0,304	12,57	4,65	0,370	9,60	7,17	0,747
13,71	3,30	0,241	10,88	3,14	0,289	9,79	4,12	0,420
7,51	6,05	0,805	22,15	4,06	0,183	4,60	2,16	0,469
10,06	5,40	0,537	13,60	4,15	0,305	10,02	4,34	0,433
6,81	2,04	0,299	33,35	4,99	0,150	9,80	4,23	0,431
6,33	2,91	0,459	8,49	1,84	0,217	7,13	1,64	0,230
23,60	4,93	0,209	16,29	6,39	0,392	9,15	2,10	0,229
6,81	5,51	0,809	13,79	7,09	0,514	4,27	3,14	0,734
23,84	5,70	0,239	14,54	7,68	0,528	9,94	5,50	0,554
18,96	7,77	0,410	8,49	3,39	0,399	15,11	5,58	0,369
15,88	8,19	0,516	33,61	7,78	0,232	8,32	2,13	0,256
8,86	4,77	0,539	8,03	3,54	0,440	8,73	3,62	0,414
16,33	6,13	0,376	10,57	3,64	0,344	7,51	3,51	0,467
17,16	3,39	0,198	5,52	3,18	0,577	10,86	5,94	0,547
28,98	8,60	0,297	5,66	2,62	0,463	4,75	4,40	0,927
5,14	2,50	0,485	10,94	4,65	0,425	9,98	5,26	0,527
24,48	6,26	0,256	18,25	3,58	0,196	11,03	5,19	0,471
31,71	6,31	0,199	16,56	2,46	0,148	13,81	4,91	0,355
21,64	5,68	0,262	20,43	2,62	0,128	31,59	4,53	0,143
10,99	4,72	0,429	16,24	3,56	0,219	12,36	4,88	0,395

Razão de aspecto média: 0,392.

Desvio-padrão: 0,176.

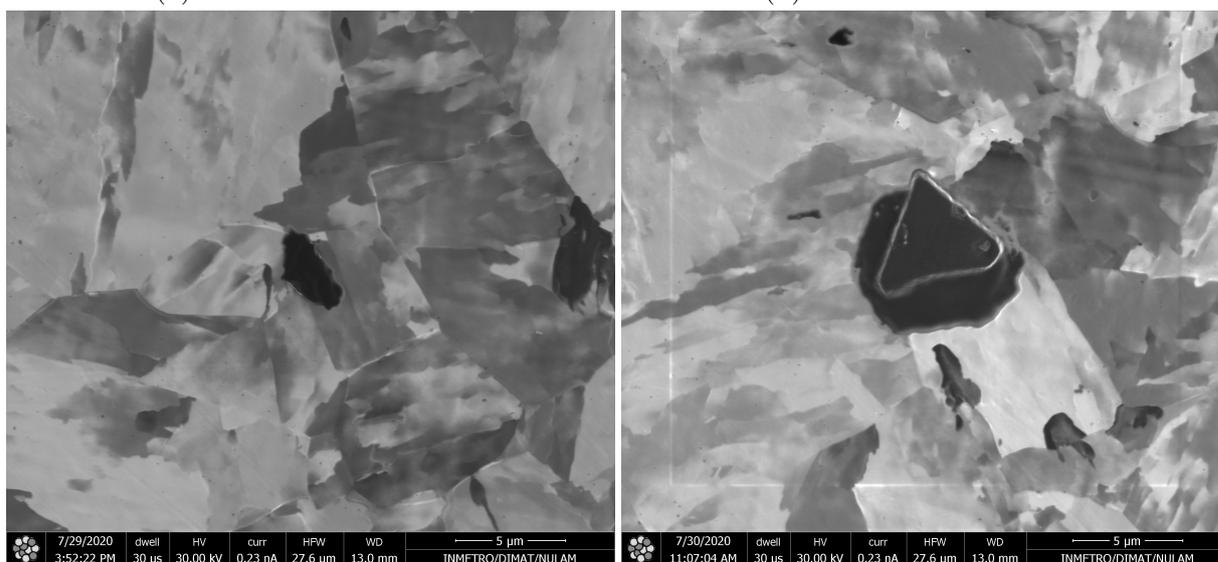
Erro: $1,96 \times \frac{0,176}{\sqrt{60}} \simeq 0,045$.

A.2 Microscopia por feixe de íons focalizados



(a) Matriz martensítica.

(b) Cálculo de TB e RA.



(c) Matriz martensítica.

(d) Matriz martensítica e inclusão.

Figura 115 – Imagens utilizadas para o cálculo do tamanho e razão de aspecto médio dos blocos. Material como recebido. FIB.

Tabela 37 – tamanho dos blocos de martensita (FIB).

L (μm)	n	tamanho (μm)	L (μm)	n	tamanho (μm)
22,91	19	1,273	10,39	8	1,483
28,41	20	1,495	22,97	20	1,208
17,85	10	1,982	22,86	18	1,344
26,00	23	1,181	23,85	14	1,834
26,36	15	1,883	17,18	8	2,453
20,74	20	1,091	19,36	12	1,759
19,31	12	1,755	21,15	14	1,627
11,00	8	1,571	18,43	18	1,084
23,55	20	1,239	24,56	17	1,534
25,44	21	1,271	16,69	10	1,854
12,95	9	1,618	20,32	15	1,451
6,71	5	1,677	27,95	20	1,471
19,71	14	1,515	20,13	16	1,341
25,57	23	1,162	17,99	13	1,499
9,25	9	1,156	17,65	15	1,260
21,89	19	1,216	17,31	11	1,731
26,74	22	1,273	17,05	15	1,217
20,75	21	1,037	13,66	11	1,366
15,36	16	1,024	17,7	10	1,966
14,68	10	1,631	23,38	13	1,948
27,98	24	1,216	14,64	9	1,829
29,46	27	1,132	16,34	16	1,089
27,87	22	1,327	21,56	14	1,658
23,52	11	2,352	15,33	9	1,916
20,13	14	1,548	13,57	12	1,233
22,28	17	1,392	13,49	15	0,963
17,45	9	2,181	20,14	13	1,678
17,33	14	1,333	17,05	9	2,131
15,36	10	1,706	16,52	10	1,835
17,44	7	2,907	26,45	19	1,469

Tamanho médio de bloco (μm): 1,540

Desvio-padrão (μm): 0,384

Erro (μm): $1,96 \times \frac{0,384}{\sqrt{60}} \simeq 0,097$.

Tabela 38 – Razão de aspecto dos blocos de martensita (FIB). Dimensões de a e b em micrômetros.

a	b	b/a	a	b	b/a	a	b	b/a
3,35	2,57	0,768	1,98	0,39	0,200	5,18	0,93	0,179
5,98	1,96	0,328	1,98	0,64	0,323	2,65	0,85	0,322
2,48	1,11	0,448	4,60	1,05	0,229	3,05	0,54	0,176
2,80	0,45	0,162	1,39	0,94	0,675	3,37	1,49	0,442
2,07	1,49	0,719	4,07	1,37	0,337	3,22	0,89	0,277
2,42	0,68	0,281	6,25	3,31	0,529	2,11	0,75	0,356
1,82	0,91	0,499	4,00	1,95	0,488	2,65	1,19	0,448
5,28	1,76	0,333	4,31	2,28	0,529	5,68	3,54	0,624
5,33	1,39	0,261	5,86	1,82	0,311	1,92	0,61	0,321
3,02	1,54	0,512	5,82	1,45	0,250	1,64	1,04	0,636
0,69	0,36	0,523	3,61	1,42	0,393	3,96	1,09	0,276
2,49	1,14	0,457	3,80	0,98	0,259	2,36	0,97	0,411
1,77	0,76	0,431	2,30	1,16	0,505	5,19	1,92	0,369
2,42	0,88	0,364	1,96	0,90	0,462	2,75	1,77	0,642
3,78	2,07	0,547	2,64	0,65	0,246	2,49	1,90	0,766
1,81	0,96	0,531	2,83	1,01	0,357	4,25	1,43	0,337
2,70	0,61	0,228	3,93	1,30	0,332	2,58	0,82	0,317
2,62	0,66	0,253	2,24	0,84	0,376	3,32	0,59	0,177
2,97	1,33	0,449	2,74	0,57	0,207	3,16	1,44	0,455
3,34	1,81	0,543	1,09	0,55	0,502	3,25	0,95	0,291

Razão de aspecto média: 0,400.

Desvio-padrão: 0,151.

Erro: $1,96 \times \frac{0,151}{\sqrt{60}} \simeq 0,038$.

A.3 Microscopia eletrônica de varredura

Tabela 39 – Tamanho dos blocos de martensita (MEV).

L (μm)	n	tamanho (μm)	L (μm)	n	tamanho (μm)
113,28	30	3,906	57,86	15	4,134
85,41	12	7,765	41,72	11	4,173
83,07	19	4,615	40,60	5	10,152
89,64	16	5,976	32,83	10	3,648
64,59	13	5,383	44,94	13	3,746
71,22	14	5,479	41,38	15	2,956
104,02	22	4,954	57,41	14	4,417
92,93	19	5,163	38,20	13	3,184
42,37	8	6,053	42,19	6	8,439
80,99	13	6,750	37,59	5	9,398
81,18	18	4,776	48,46	12	4,406
66,60	15	4,757	53,55	12	4,869
63,91	15	4,566	48,88	12	4,444
82,24	17	5,140	42,62	7	7,103
71,42	10	7,936	43,93	12	3,994
81,00	21	4,050	45,89	9	5,737
77,46	14	5,959	45,66	17	2,854
79,35	14	6,104	57,27	6	11,455
106,19	12	9,654	52,35	13	4,363
91,83	16	6,123	46,53	13	3,878
70,29	13	5,858	63,93	17	3,996
81,96	12	7,451	50,99	9	6,374
58,00	13	4,834	54,51	11	5,452
46,87	15	3,348	38,70	12	3,518
65,68	10	7,298	49,08	7	8,181
104,35	21	5,218	42,41	8	6,059
60,80	12	5,528	38,87	9	4,860
118,79	18	6,988	50,05	10	5,562
79,95	10	8,884	44,88	13	3,741
97,48	14	7,499	31,60	10	3,511

Tamanho médio de bloco (μm): 5,610.

Desvio-padrão (μm): 1,901.

Erro (μm): $1,96 \times \frac{1,901}{\sqrt{60}} \simeq 0,481$.

Tabela 40 – Razão de aspecto dos blocos (MEV). Dimensões de a e b em micrômetros.

a	b	b/a	a	b	b/a	a	b	b/a
23,05	9,62	0,418	6,79	3,49	0,514	11,72	3,45	0,294
10,62	1,76	0,166	8,26	4,20	0,509	14,27	5,04	0,353
23,99	16,38	0,683	6,34	2,39	0,377	13,14	10,02	0,762
19,04	2,42	0,127	7,03	5,46	0,777	9,17	3,29	0,359
11,50	6,51	0,566	12,16	6,71	0,552	14,69	2,63	0,179
20,05	16,66	0,831	16,33	5,18	0,318	10,75	6,98	0,649
20,15	13,27	0,658	4,30	1,14	0,267	6,56	2,59	0,395
11,56	6,20	0,537	21,88	7,60	0,347	6,41	2,81	0,439
30,93	19,75	0,639	13,84	1,57	0,114	2,91	2,03	0,698
16,75	7,67	0,458	10,97	6,36	0,580	6,40	2,28	0,357
17,62	8,00	0,454	16,28	9,37	0,576	8,33	3,90	0,469
9,32	2,62	0,281	8,21	6,92	0,843	4,22	1,13	0,268
12,09	4,42	0,366	7,73	3,46	0,448	6,02	2,39	0,397
13,73	1,78	0,130	18,40	8,66	0,471	6,97	4,52	0,648
13,07	2,52	0,193	18,43	10,76	0,584	12,98	4,51	0,348
21,29	19,67	0,924	7,09	1,07	0,152	5,38	2,71	0,504
14,37	7,90	0,550	19,51	11,51	0,590	9,72	3,12	0,322
16,52	4,05	0,245	8,16	4,99	0,612	5,54	1,34	0,242
18,62	10,52	0,565	7,87	4,52	0,574	18,92	9,56	0,505
5,98	1,26	0,212	9,40	7,18	0,764	6,91	5,08	0,736

Razão de aspecto média: 0,465.

Desvio-padrão: 0,199.

Erro: $1,96 \times \frac{0,199}{\sqrt{60}} \simeq 0,050$.

APÊNDICE B – IMAGEJ - DETERMINAÇÃO DA ÁREA DAS BASES DOS CP DE COMPRESSÃO

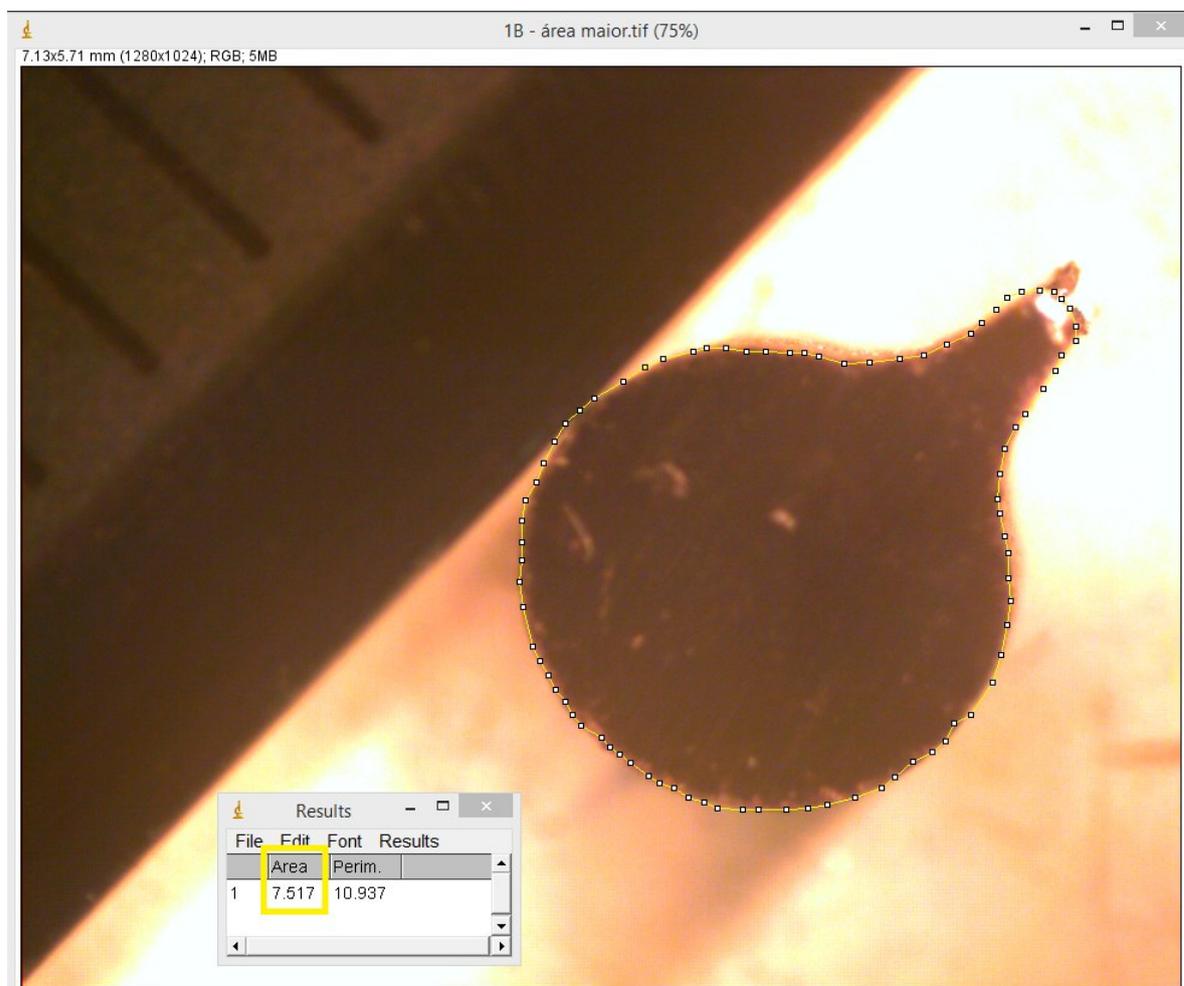


Figura 116 – Determinação da área de uma das bases. Delimitação feita manualmente. Escala em milímetros.

APÊNDICE C – PREPARO DE AMOSTRAS PARA MET

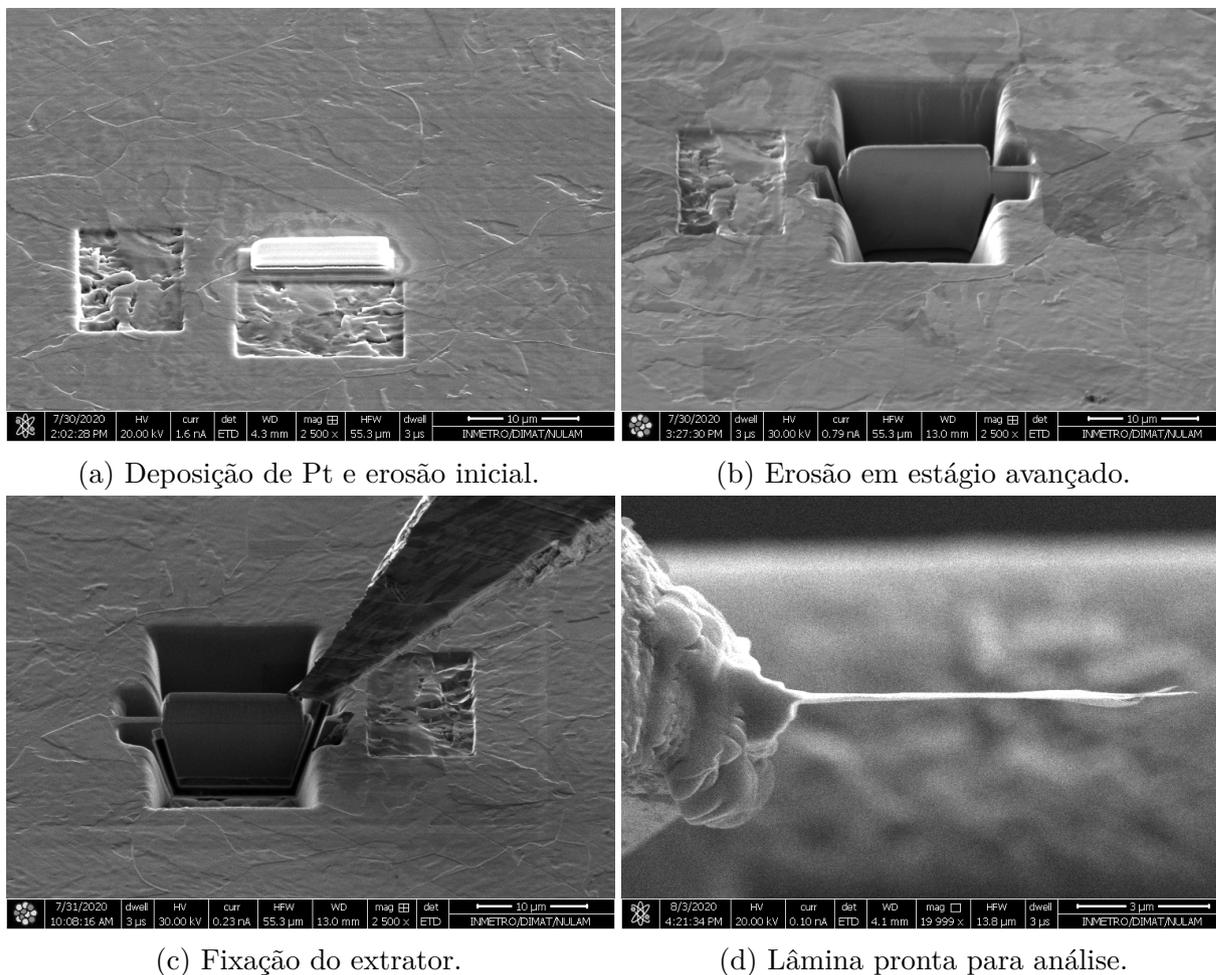


Figura 117 – Sequência de preparo de amostras, por feixe de íons focalizados de Ga^+ , para microscopia eletrônica de transmissão. Amostra do material como recebido, atacada com nital 5 %.

APÊNDICE D – DISPOSITIVO DE FIXAÇÃO DOS ALVOS



Figura 118 – Chapa contendo orifício em forma de losango e furos para fixação dos alvos.

APÊNDICE E – PERFIL DE VELOCIDADE

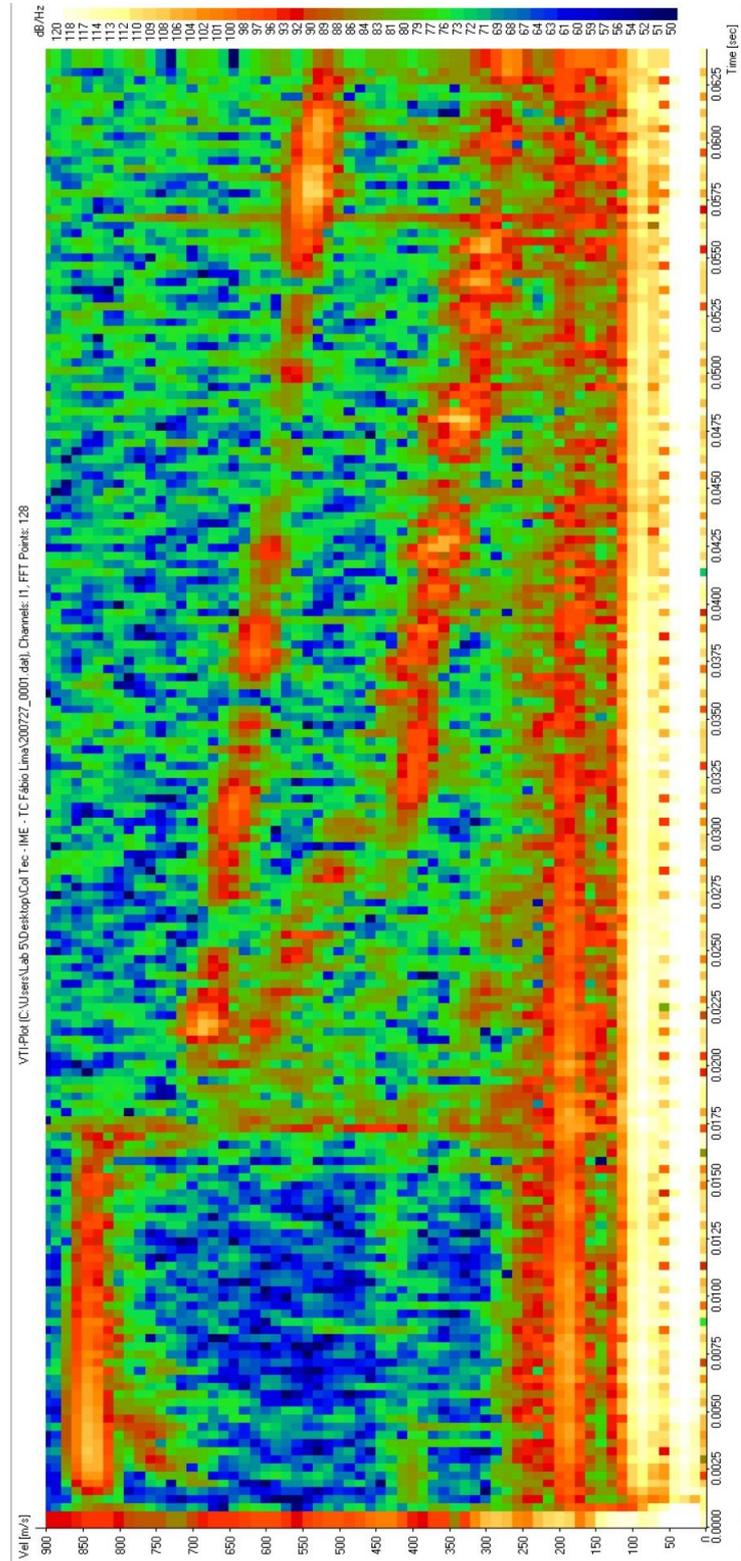


Figura 119 – Medida de velocidade do projétil e dos estilhaços (radar Doppler).

APÊNDICE F – SIMULAÇÃO DE COMPOSIÇÃO DAS FASES

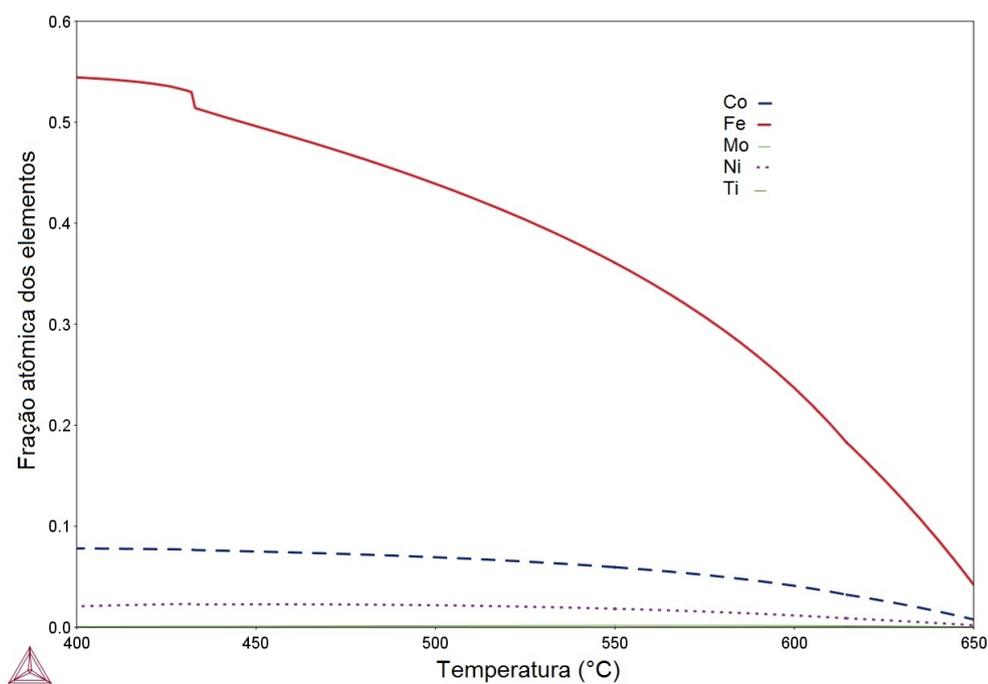


Figura 120 – Composição da martensita simulada pelo Thermo-Calc.

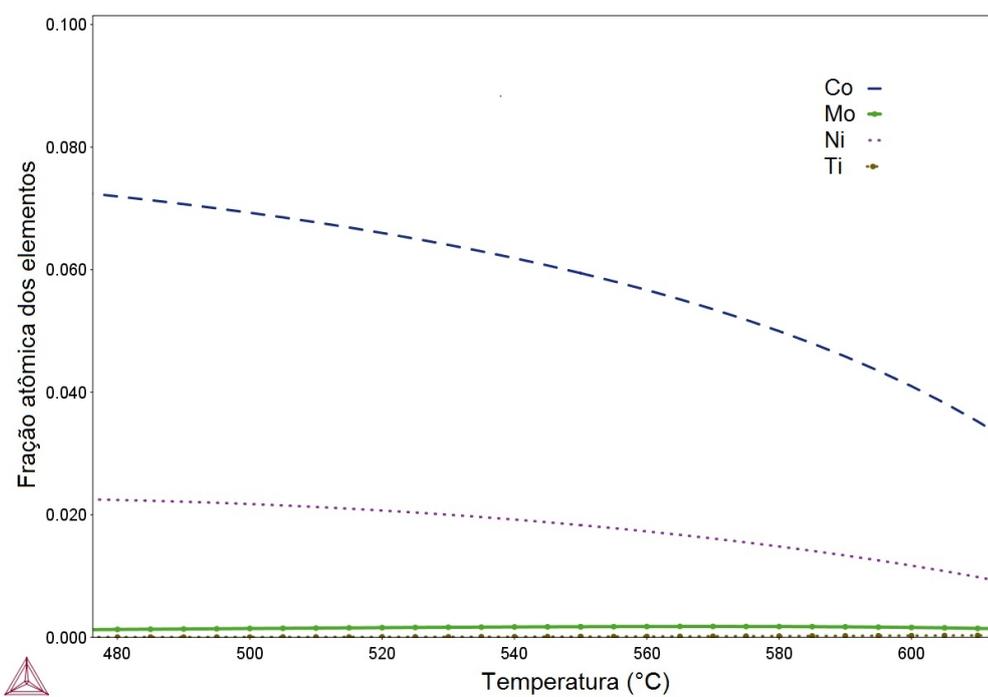


Figura 121 – Composição da martensita simulada pelo Thermo-Calc. Ampliação da Figura 120.

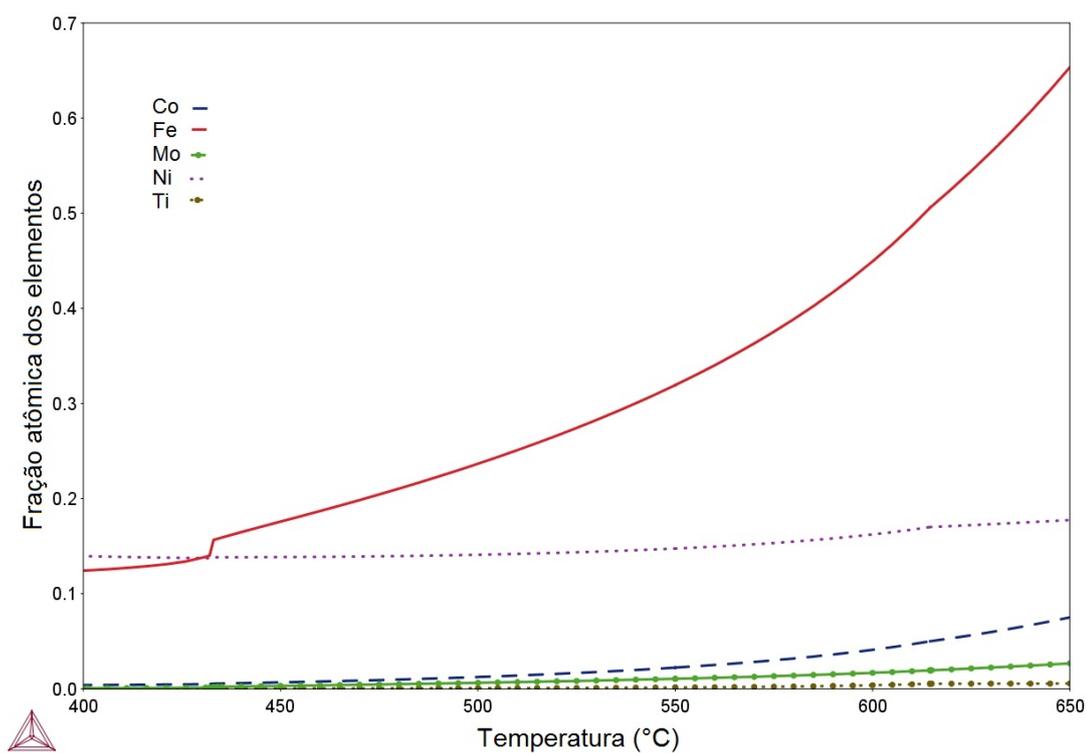


Figura 122 – Composição da austenita simulada pelo Thermo-Calc.

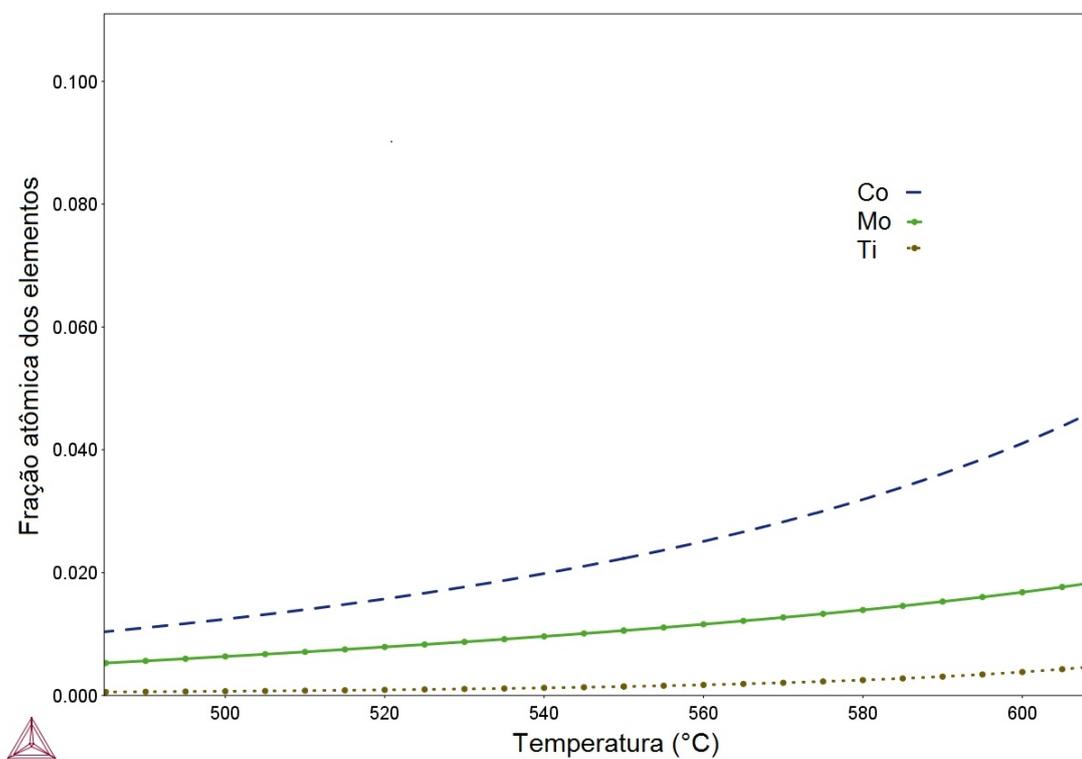


Figura 123 – Composição da austenita simulada pelo Thermo-Calc (ampliação).

APÊNDICE G – MEDIDAS DE DUREZA

Tabela 41 – Valores médios de dureza Rockwell C em função do tempo e da temperatura.

Temp. (°C)	3 h	Erro	4 h	Erro	5 h	Erro	6 h	Erro
420	49,850	0,24778	50,611	0,46701	50,598	0,21444	51,520	0,13840
450	50,600	0,29636	51,329	0,09782	52,289	0,13121	52,173	0,10228
470	51,688	0,16527	52,044	0,09712	52,293	0,26639	51,785	0,29669
480	52,227	0,15460	52,060	0,17652	51,985	0,17783	52,030	0,12230
490	51,692	0,19060	51,335	0,13899	51,178	0,11667	50,907	0,13957
500	52,105	0,16291	51,395	0,08243	51,024	0,15546	50,669	0,08449
510	51,121	0,18173	50,576	0,20279	49,606	0,12796	50,148	0,09837
520					50,15	0,2800		
530	48,449	0,13927	48,009	0,28206	48,054	0,18625	46,856	0,19656
545					45,72	0,45000		
550	46,310	0,17384	46,159	0,08773	45,815	0,11994	45,663	0,22432
570	44,714	0,16745	44,478	0,15825	44,058	0,08984	43,670	0,08626
590	42,318	0,14211	41,843	0,13754	41,377	0,11612	40,721	0,14370
600	42,903	0,13744	41,491	0,17696	39,943	0,13830	41,352	0,21899

APÊNDICE H – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO

Tabela 42 – Resultados do ensaio de tração para o material como recebido e envelhecido a 520 e 600 °C, por 5 horas.

		Tensão de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Tenacidade (MPa)	Alongamento (%)
CR	curva 1	1042	1085	55,9	8,41
	curva 2	998	1092	60,6	8,43
	curva 3	998	1106	63,9	9,96
	curva 4	986	1089	61,6	9,61
	curva 5	1023	1091	64,2	9,93
520 °C	curva 1	1733	1829	135,3	12,98
	curva 2	1767	1900	161,4	14,50
	curva 3	1680	1793	132,1	12,27
	curva 4	1662	1789	157,4	14,17
	curva 5	1743	1843	126,3	12,08
600 °C	curva 1	1062	1424	188,3	17,94
	curva 2	1030	1465	204,9	18,25
	curva 3	1074	1496	219,0	19,87
	curva 4	1080	1523	217,1	19,41
	curva 5	1017	1454	198,1	17,77

APÊNDICE I – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Tabela 43 – Tensão de escoamento e limite de resistência para o material como recebido e envelhecido a 490, 520, 545, 570 e 600 °C, por 5 horas.

Envelhecimento (°C)		Tensão de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)
Como recebido	curva 1	722,23	824,24
	curva 2	736,57	850,14
	curva 3	733,77	862,14
	curva 4	717,68	859,46
	curva 5	738,01	853,718
490	curva 1	1410,28	1652,64
	curva 2	1490,76	1686,17
	curva 3	1474	1666,3
	curva 4	1487	1719,88
	curva 5	1460	1645,39
520	curva 1	1226,31	1594,76
	curva 2	1436	1659,91
	curva 3	1380	1640,08
	curva 4	1436	1692,39
	curva 5	1476	1687
	curva 6	1252	1642,15
545	curva 1	1475	1565,61
	curva 2	1282	1522,53
	curva 3	1292	1518,93
	curva 4	1261	1480,36
	curva 5	1285	1508,03
570	curva 1	1221	1459,67
	curva 2	1212	1443,34
	curva 3	1240	1454,5
	curva 4	1168	1406,89
	curva 5	1212	1463,85
600	curva 1	793,44	1024
	curva 2	732,85	952,27
	curva 3	807,78	990,81
	curva 4	810,20	999,77
	curva 5	818,11	1002,42

APÊNDICE J – SIMULAÇÃO E INDEXAÇÃO DOS PICOS DA FERRITA E DA AUSTENITA

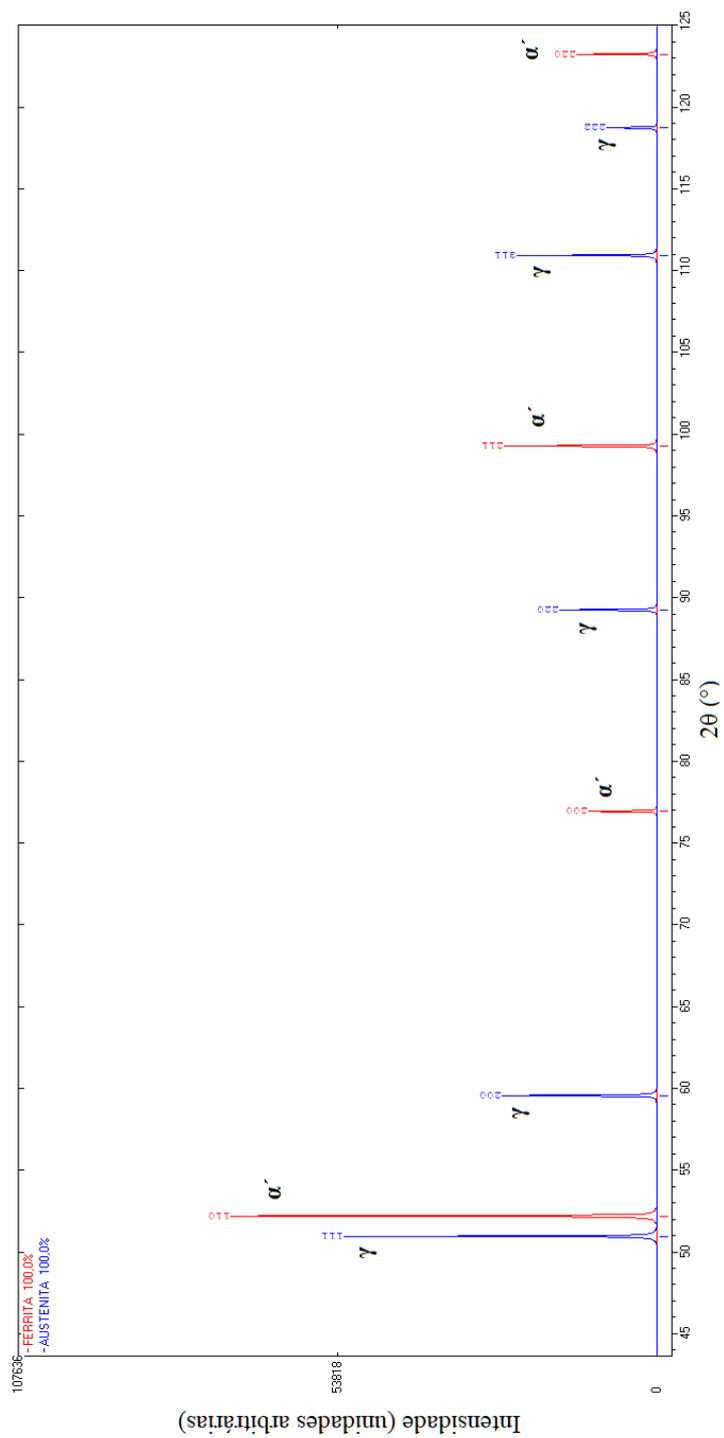


Figura 124 – Sobreposição de difratogramas simulados para a ferrita e a austenita. Picos indexados.

Tabela 44 – Indexação dos difratogramas experimentais. Martensita.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,038	0,308	0,588	1	1	0
77,186	76,836	0,350	0,453	2	0	0
99,632	99,134	0,498	0,500	2	1	1
123,808	123,172	0,636	0,514	2	2	0

(a) Como recebido.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,029	0,317	0,606	1	1	0
77,186	76,859	0,327	0,424	2	0	0
99,632	99,273	0,359	0,360	2	1	1
123,808	123,417	0,391	0,316	2	2	0

(b) 490 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,184	0,162	0,309	1	1	0
77,186	77,014	0,172	0,223	2	0	0
99,632	99,402	0,230	0,231	2	1	1
123,808	123,538	0,270	0,218	2	2	0

(c) 520 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,107	0,239	0,457	1	1	0
77,186	76,930	0,256	0,332	2	0	0
99,632	99,292	0,340	0,341	2	1	1
123,808	123,450	0,358	0,289	2	2	0

(d) 530 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,111	0,235	0,449	1	1	0
77,186	76,930	0,256	0,332	2	0	0
99,632	99,285	0,347	0,348	2	1	1
123,808	123,450	0,358	0,289	2	2	0

(e) 545 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,118	0,228	0,435	1	1	0
77,186	76,938	0,248	0,321	2	0	0
99,632	99,336	0,296	0,297	2	1	1
123,808	123,47	0,338	0,273	2	2	0

(f) 570 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
52,346	52,111	0,235	0,449	1	1	0
77,186	76,910	0,276	0,358	2	0	0
99,632	99,250	0,382	0,383	2	1	1
123,808	123,490	0,318	0,257	2	2	0

(g) 600 $^{\circ}$ C.

Tabela 45 – Indexação dos difratogramas experimentais. Austenita.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
50,635	50,732	-0,097	-0,192	1	1	1
59,180	59,320	-0,140	-0,237	2	0	0
88,586	89,050	-0,464	-0,524	2	2	0
109,942	110,840	-0,898	-0,817	3	1	1

(a) 490 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
50,635	50,868	-0,233	-0,460	1	1	1
59,180	59,470	-0,290	-0,490	2	0	0
88,586	89,130	-0,544	-0,614	2	2	0
109,942	110,820	-0,878	-0,799	3	1	1
117,580	118,610	-1,030	-0,876	2	2	2

(b) 520 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
50,635	50,816	-0,181	-0,356	1	1	1
59,180	59,429	-0,249	-0,421	2	0	0
88,586	89,139	-0,553	-0,624	2	2	0
109,942	110,842	-0,900	-0,819	3	1	1
117,580	118,660	-1,080	-0,919	2	2	2

(c) 530 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
50,635	50,831	-0,196	-0,387	1	1	1
59,180	59,463	-0,283	-0,478	2	0	0
88,586	89,189	-0,603	-0,681	2	2	0
109,942	110,924	-0,982	-0,893	3	1	1
117,580	118,725	-1,145	-0,974	2	2	2

(d) 545 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
50,635	50,862	-0,227	-0,449	1	1	1
59,180	59,501	-0,321	-0,542	2	0	0
88,586	89,257	-0,671	-0,757	2	2	0
109,942	111,027	-1,085	-0,987	3	1	1
117,580	118,868	-1,288	-1,095	2	2	2

(e) 570 $^{\circ}$ C.

2θ teórico ($^{\circ}$)	2θ experimental ($^{\circ}$)	Diferença ($^{\circ}$)	Desvio (%)	h	k	l
50,635	50,907	-0,272	-0,538	1	1	1
59,180	59,556	-0,376	-0,636	2	0	0
88,586	89,357	-0,771	-0,870	2	2	0
109,942	111,165	-1,223	-1,112	3	1	1
117,580	119,019	-1,439	-1,224	2	2	2

(f) 600 $^{\circ}$ C.

APÊNDICE K – PARÂMETROS DE REDE

Tabela 46 – Parâmetros de rede, erros e coeficientes de correlação em função da temperatura de envelhecimento. Martensita.

Temperatura (°C)	parâmetro de rede (nm) α'	erro (nm)	R^2
25	0,287573011	0,000048451	0,953
490	0,287182847	0,000010643	0,999
520	0,287107175	0,000018330	0,978
530	0,287242909	0,000044958	0,954
545	0,287231243	0,000037636	0,960
570	0,287182892	0,000013645	0,996
600	0,287245722	0,000069443	0,880

Tabela 47 – Parâmetros de rede, erros e coeficientes de correlação em função da temperatura de envelhecimento. Austenita.

Temperatura (°C)	parâmetro de rede (nm) γ'	erro (nm)	R^2
490	0,360137884	0,000102679	0,965
520	0,360314193	0,000026508	0,946
530	0,360144298	0,000010389	0,998
545	0,359976550	0,000017819	0,994
570	0,359738094	0,000017862	0,994
600	0,359440997	0,000014890	0,996

APÊNDICE L – CÁLCULO DE C_γ

L.1 Método da comparação direta

Tabela 48 – Áreas integradas e fatores de polarização de Lorentz. 490 °C / 5 horas.

	h	k	l	2θ (°)	Área integrada (contagem · grau)	$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$
α'	1	1	0	52,029	14207,1	7,9740850103
	2	0	0	76,859	3340,2	3,4750725388
	2	1	1	99,273	5981,9	2,7286551252
	2	2	0	123,417	1549,1	3,5464983861
γ	1	1	1	50,732	495,8	8,4460444848
	2	0	0	59,32	281,7	5,9228548791
	2	2	0	89,05	416,7	2,8533465009
	3	1	1	110,84	1270,8	2,928158044

Tabela 49 – Áreas integradas e fatores de polarização de Lorentz. 520 °C / 5 horas.

	h	k	l	2θ (°)	Área integrada (contagem · grau)	$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$
α'	1	1	0	52,184	16089,4	7,9202320059
	2	0	0	77,014	2606,6	3,4630573402
	2	1	1	99,402	4672,6	2,7289740805
	2	2	0	123,538	1992	3,5547320312
γ	1	1	1	50,868	1951,1	8,3947071306
	2	0	0	59,47	962,3	5,8893918635
	2	2	0	89,13	468,8	2,8511336748
	3	1	1	110,82	1133,3	2,9275184483
	2	2	2	118,61	417,5	3,2568230733

Tabela 50 – Áreas integradas e fatores de polarização de Lorentz. 530 °C / 5 horas.

	h	k	l	2θ (°)	Área integrada (contagem · grau)	$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$
α'	1	1	0	52,107	3733,1	7,9469190899
	2	0	0	76,93	768,2	3,4695534491
	2	1	1	99,292	2407,1	2,7286993153
	2	2	0	123,45	937	3,5487391092
γ	1	1	1	50,816	6875	8,4142833772
	2	0	0	59,429	2274,6	5,8985089644
	2	2	0	89,139	2107,4	2,8508860586
	3	1	1	110,842	2367,9	2,9282220601
	2	2	2	118,66	726,6	3,2594771341

Tabela 51 – Áreas integradas e fatores de polarização de Lorentz. 545 °C / 5 horas.

	h	k	l	2θ (°)	Área integrada (contagem · grau)	$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$
α'	1	1	0	52,111	1614,9	7,9455295603
	2	0	0	76,93	427,6	3,4695534491
	2	1	1	99,285	1576,4	2,7286829226
	2	2	0	123,45	750,7	3,5487391092
γ	1	1	1	50,831	25118,8	8,4086296986
	2	0	0	59,463	4028,5	5,8909468777
	2	2	0	89,189	2657,4	2,8495152928
	3	1	1	110,924	3242,4	2,9308555817
	2	2	2	118,725	1057,1	3,2629382481

Tabela 52 – Áreas integradas e fatores de polarização de Lorentz. 570 °C / 5 horas.

	h	k	l	2θ (°)	Área integrada (contagem · grau)	$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$
α'	1	1	0	52,118	900,4	7,9430987254
	2	0	0	76,938	404,4	3,4689332086
	2	1	1	99,336	1690,2	2,7288053489
	2	2	0	123,47	584,1	3,55009888
γ	1	1	1	50,862	10549,2	8,3969626068
	2	0	0	59,501	4954,1	5,8825131006
	2	2	0	89,257	3049,8	2,8476643081
	3	1	1	111,027	3761,9	2,9341880626
	2	2	2	118,868	1207	3,2705958982

Tabela 53 – Áreas integradas e fatores de polarização de Lorentz. 600 °C / 5 horas.

	h	k	l	2θ (°)	Área integrada (contagem · grau)	$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$
α'	1	1	0	52,111	1101,4	7,9455295603
	2	0	0	76,91	306,3	3,4711054924
	2	1	1	99,25	893,3	2,7286029213
	2	2	0	123,49	308,9	3,5514599777
γ	1	1	1	50,907	10493,1	8,3800676064
	2	0	0	59,556	5012,3	5,8703398161
	2	2	0	89,357	3325,3	2,8449699711
	3	1	1	111,165	4648,3	2,9386957743
	2	2	2	119,019	1408	3,2787466068

Tabela 54 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composições de fases simuladas no Thermo-Calc. Envelhecimento a 490 °C por 5 horas.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2452	17,3205	475,0279	1199,9951	12	215447,5226
	2	0	0	0,3474	14,1954	475,0279	806,0413	6	31533,5099
	2	1	1	0,4259	12,3619	475,0279	611,2701	24	75109,1715
	2	2	0	0,4922	11,0759	475,0279	490,7054	12	39183,3651
γ	1	1	1	0,2395	18,1554	575,5265	5273,9099	8	141895,2589
	2	0	0	0,2766	16,8180	575,5265	4525,5079	6	64038,5515
	2	2	0	0,3920	13,5501	575,5265	2937,6763	12	40052,6748
	3	1	1	0,4602	12,1289	575,5265	2353,7706	24	65866,0649

Tabela 55 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composições de fases simuladas no Thermo-Calc. Envelhecimento a 520 °C por 5 horas.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2458	17,3123	478,1388	1198,8646	12	212736,0242
	2	0	0	0,3480	14,1921	478,1388	805,6605	6	31254,6578
	2	1	1	0,4263	12,3651	478,1388	611,5839	24	74785,6747
	2	2	0	0,4925	11,0805	478,1388	491,1066	12	39112,5033
γ	1	1	1	0,2401	18,1136	579,1803	5249,6421	8	139089,1397
	2	0	0	0,2772	16,7790	579,1803	4504,5315	6	62797,0611
	2	2	0	0,3922	13,5302	579,1803	2929,0695	12	39536,3429
	3	1	1	0,4602	12,1209	579,1803	2350,6475	24	65157,7962
	2	2	2	0,4807	11,7114	579,1803	2194,5194	8	22557,5316

Tabela 56 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composições de fases simuladas no Thermo-Calc. Envelhecimento a 530 °C por 5 horas.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2455	17,3238	478,6124	1200,4569	12	212920,1314
	2	0	0	0,3477	14,2029	478,6124	806,8889	6	31241,2702
	2	1	1	0,4260	12,3737	478,6124	612,4306	24	74595,7181
	2	2	0	0,4923	11,0844	478,6124	491,4582	12	38925,3052
γ	1	1	1	0,2398	18,1125	580,5118	5248,9797	8	139470,2833
	2	0	0	0,2771	16,7791	580,5118	4504,5987	6	62928,7735
	2	2	0	0,3923	13,5269	580,5118	2927,6254	12	39534,5027
	3	1	1	0,4602	12,1152	580,5118	2348,4625	24	65147,6174
	2	2	2	0,4808	11,7058	580,5118	2192,4102	8	22566,2506

Tabela 57 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composições de fases simuladas no Thermo-Calc. Envelhecimento a 545 °C por 5 horas.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2455	17,3315	480,5153	1201,5264	12	212280,5134
	2	0	0	0,3477	14,2095	480,5153	807,6446	6	31154,2895
	2	1	1	0,4259	12,3796	480,5153	613,0161	24	74389,0365
	2	2	0	0,4923	11,0897	480,5153	491,9262	12	38817,5352
γ	1	1	1	0,2399	18,1031	582,0787	5243,5417	8	139246,0673
	2	0	0	0,2772	16,7645	582,0787	4496,7675	6	62745,0961
	2	2	0	0,3924	13,5145	582,0787	2922,2606	12	39447,0183
	3	1	1	0,4605	12,1050	582,0787	2344,5114	24	65103,0002
	2	2	2	0,4809	11,6962	582,0787	2188,8329	8	22555,6035

Tabela 58 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composições de fases simuladas no Thermo-Calc. Envelhecimento a 570 °C por 5 horas.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2456	17,3457	483,9926	1203,4928	12	211248,9860
	2	0	0	0,3477	14,2190	483,9926	808,7155	6	30997,2277
	2	1	1	0,4261	12,3859	483,9926	613,6382	24	74007,5633
	2	2	0	0,4923	11,0992	483,9926	492,7715	12	38658,6976
γ	1	1	1	0,2400	18,0829	584,7621	5231,8380	8	138656,0030
	2	0	0	0,2774	16,7449	584,7621	4486,2604	6	62469,9004
	2	2	0	0,3927	13,4970	584,7621	2914,7133	12	39295,0702
	3	1	1	0,4607	12,0905	584,7621	2338,8749	24	64979,7979
	2	2	2	0,4813	11,6842	584,7621	2184,3378	8	22548,0432

Tabela 59 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composições de fases simuladas no Thermo-Calc. Envelhecimento a 600 °C por 5 horas.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2455	17,3509	486,4291	1204,2162	12	210105,5567
	2	0	0	0,3476	14,2264	486,4291	809,5583	6	30852,9152
	2	1	1	0,4258	12,3965	486,4291	614,6964	24	73661,6189
	2	2	0	0,4924	11,1026	486,4291	493,0728	12	38452,8190
γ	1	1	1	0,2402	18,0509	587,8599	5213,3602	8	137843,3345
	2	0	0	0,2776	16,7098	587,8599	4467,4645	6	62059,1933
	2	2	0	0,3930	13,4705	587,8599	2903,2852	12	39091,2145
	3	1	1	0,4611	12,0680	587,8599	2330,1909	24	64816,8463
	2	2	2	0,4817	11,6600	587,8599	2175,2888	8	22503,2523

Tabela 60 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composição das fases de acordo com Cerezo (291, 292). Aço C18Ni2000. Envelhecimento a 510 °C por 4 horas.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2458	17,5183	519,6384	1227,5615	12	200431,9091
	2	0	0	0,3480	14,3677	519,6384	825,7185	6	29474,5654
	2	1	1	0,4263	12,5168	519,6384	626,6823	24	70511,9190
	2	2	0	0,4925	11,2195	519,6384	503,5092	12	36897,7580
γ	1	1	1	0,2401	18,4667	678,9856	5456,2854	8	123314,4086
	2	0	0	0,2772	17,1164	678,9856	4687,5336	6	55742,6111
	2	2	0	0,3922	13,7990	678,9856	3046,5800	12	35077,8223
	3	1	1	0,4602	12,3585	678,9856	2443,7295	24	57781,0229
	2	2	2	0,4807	11,9401	678,9856	2281,0425	8	20000,4027

Tabela 61 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composição das fases de acordo com Pardal (280). Aço C18Ni2000. Envelhecimento a 560 °C por 1 hora.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2456	17,4556	504,5954	1218,7964	12	205200,1588
	2	0	0	0,3477	14,3109	504,5954	819,2107	6	30117,4467
	2	1	1	0,4261	12,4634	504,5954	621,3430	24	71877,1022
	2	2	0	0,4923	11,1693	504,5954	499,0116	12	37549,8030
γ	1	1	1	0,2400	17,9331	576,1931	5145,5089	8	138396,1127
	2	0	0	0,2774	16,6025	576,1931	4410,3103	6	62325,6261
	2	2	0	0,3927	13,3747	576,1931	2862,1356	12	39160,0827
	3	1	1	0,4607	11,9758	576,1931	2294,7205	24	64701,1990
	2	2	2	0,4813	11,5715	576,1931	2142,4118	8	22444,1505

Tabela 62 – Fatores de espalhamento atômico, coeficientes de absorção de massa, fatores de estrutura, fatores de multiplicidade e coeficientes K. Composição das fases de acordo com Pardal (280). Aço C18Ni2000. Envelhecimento a 600 °C por 1 hora.

	h	k	l	$\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ (\AA^{-1})	f	μ	$ F ^2$	p	K
α'	1	1	0	0,2456	17,4580	512,1352	1219,1252	12	202233,6805
	2	0	0	0,3477	14,3132	512,1352	819,4689	6	29683,4008
	2	1	1	0,4261	12,4647	512,1352	621,4717	24	70833,5659
	2	2	0	0,4923	11,1694	512,1352	499,0225	12	36997,7933
γ	1	1	1	0,2400	17,8981	561,1461	5125,4814	8	141554,0710
	2	0	0	0,2774	16,5686	561,1461	4392,2768	6	63735,1991
	2	2	0	0,3927	13,3489	561,1461	2851,1029	12	40055,1561
	3	1	1	0,4607	11,9522	561,1461	2285,6883	24	66174,6541
	2	2	2	0,4813	11,5486	561,1461	2133,9337	8	22954,7879

Tabela 63 – Frações volumétricas de austenita em função das temperaturas de envelhecimento. Tempo de envelhecimento: 5 horas. Composições de fases simuladas pelo Thermo-Calc.

Planos para comparar		C_γ					
α'	γ	490 °C	520 °C	530 °C	545 °C	570 °C	600 °C
110	111	0,0503	0,1565	0,7376	0,9595	0,9469	0,9356
110	200	0,0625	0,1685	0,6734	0,8941	0,9490	0,9391
110	220	0,1363	0,1355	0,7525	0,8985	0,9479	0,9420
110	311	0,2264	0,1870	0,6746	0,8675	0,9314	0,9319
200	111	0,0319	0,1440	0,6672	0,9293	0,8536	0,8846
200	200	0,0399	0,1552	0,5951	0,8239	0,8587	0,8905
200	220	0,0894	0,1245	0,6843	0,8307	0,8561	0,8955
200	311	0,1541	0,1726	0,5965	0,7840	0,8161	0,8784
211	111	0,0420	0,1834	0,6044	0,8949	0,7691	0,8626
211	200	0,0523	0,1970	0,5283	0,7518	0,7764	0,8695
211	220	0,1155	0,1595	0,6229	0,7607	0,7726	0,8752
211	311	0,1950	0,2178	0,5297	0,7015	0,7171	0,8554
220	111	0,0812	0,2160	0,6719	0,9032	0,8343	0,9045
220	200	0,1001	0,2313	0,6003	0,7685	0,8400	0,9095
220	220	0,2083	0,1889	0,6889	0,7770	0,8370	0,9137
220	311	0,3280	0,2546	0,6016	0,7203	0,7930	0,8993
110	222	-	0,1966	0,6474	0,8603	0,9262	0,9227
200	222	-	0,1816	0,5670	0,7735	0,8040	0,8631
211	222	-	0,2285	0,4995	0,6886	0,7009	0,8376
220	222	-	0,2665	0,5722	0,7079	0,7799	0,8862
C_γ médio		0,1196	0,1883	0,6258	0,8148	0,8355	0,8948
Desvio padrão		0,0838	0,0385	0,0686	0,0824	0,0750	0,0300
Erro		0,0410	0,0169	0,0301	0,0361	0,0329	0,0131

Tabela 64 – Frações volumétricas de austenita em função das temperaturas de envelhecimento. Composições de α' e γ levantadas na literatura (280, 291, 292).

Planos para comparar		C_γ		
α'	γ	510 °C 4 horas	560 °C 1 hora	600 °C 1 hora
110	111	0,1646	0,9456	0,9436
110	200	0,1770	0,9477	0,9458
110	220	0,1427	0,9467	0,9448
110	311	0,1964	0,9298	0,9274
200	111	0,1518	0,8502	0,8454
200	200	0,1633	0,8555	0,8509
200	220	0,1313	0,8529	0,8482
200	311	0,1815	0,8124	0,8067
211	111	0,1927	0,7642	0,7575
211	200	0,2067	0,7717	0,7651
211	220	0,1678	0,7681	0,7614
211	311	0,2284	0,7120	0,7044
220	111	0,2266	0,8305	0,8252
220	200	0,2423	0,8363	0,8312
220	220	0,1984	0,8335	0,8283
220	311	0,2665	0,7889	0,7826
110	222	0,2064	0,9246	0,9219
200	222	0,1910	0,8002	0,7942
211	222	0,2395	0,6958	0,6879
220	222	0,2788	0,7756	0,7691
C_γ médio		0,1977	0,8321	0,8271
Desvio padrão		0,0400	0,0763	0,0782
Erro		0,0175	0,0334	0,0343

Tabela 65 – Frações volumétricas de austenita segundo o método de Sha e Guo (285).

Temperatura (°C)	I (200) γ + I (220) γ	(R (200) γ + R (220) γ) / R(200) α	C_γ
490	698,4	3,9498432602	0,0503
520	1431,1	3,9498432602	0,1220
530	4382	3,9498432602	0,5909
545	6685,9	3,9498432602	0,7983
570	8003,9	3,9498432602	0,8336
600	8337,6	3,9498432602	0,8733

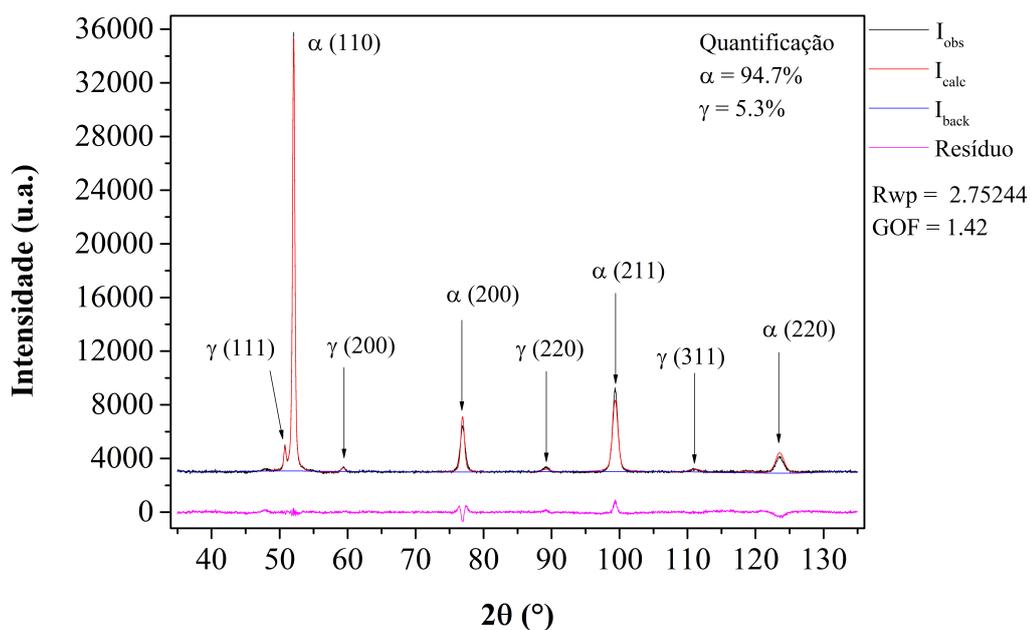


Figura 125 – Ajuste do difratograma calculado (I_{calc}) ao experimental (I_{obs}) pelo método de Rietveld. Também pode ser observado o *background* (I_{back}) calculado e a diferença entre os difratogramas (resíduo). Envelhecimento a 490 °C por 5 horas.

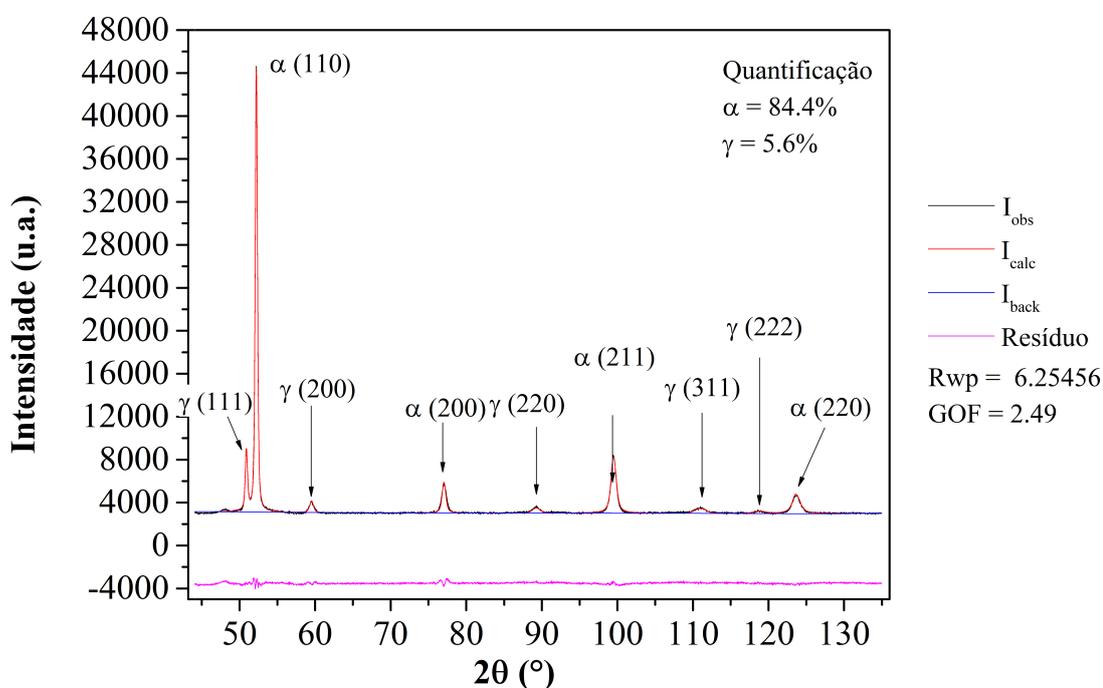


Figura 126 – Ajuste do difratograma calculado (I_{calc}) ao experimental (I_{obs}) pelo método de Rietveld. Também pode ser observado o *background* (I_{back}) calculado e a diferença entre os difratogramas (resíduo). Envelhecimento a 520 °C por 5 horas.

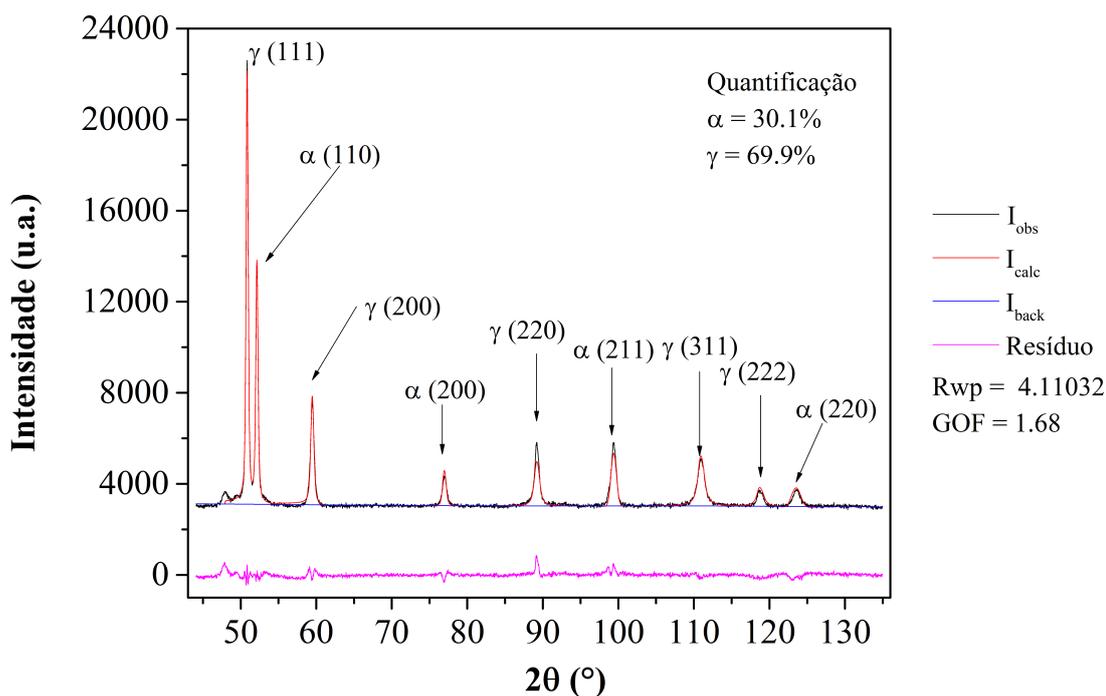


Figura 127 – Ajuste do difratograma calculado (I_{calc}) ao experimental (I_{obs}) pelo método de Rietveld. Também pode ser observado o *background* (I_{back}) calculado e a diferença entre os difratogramas (resíduo). Envelhecimento a 530 °C por 5 horas.

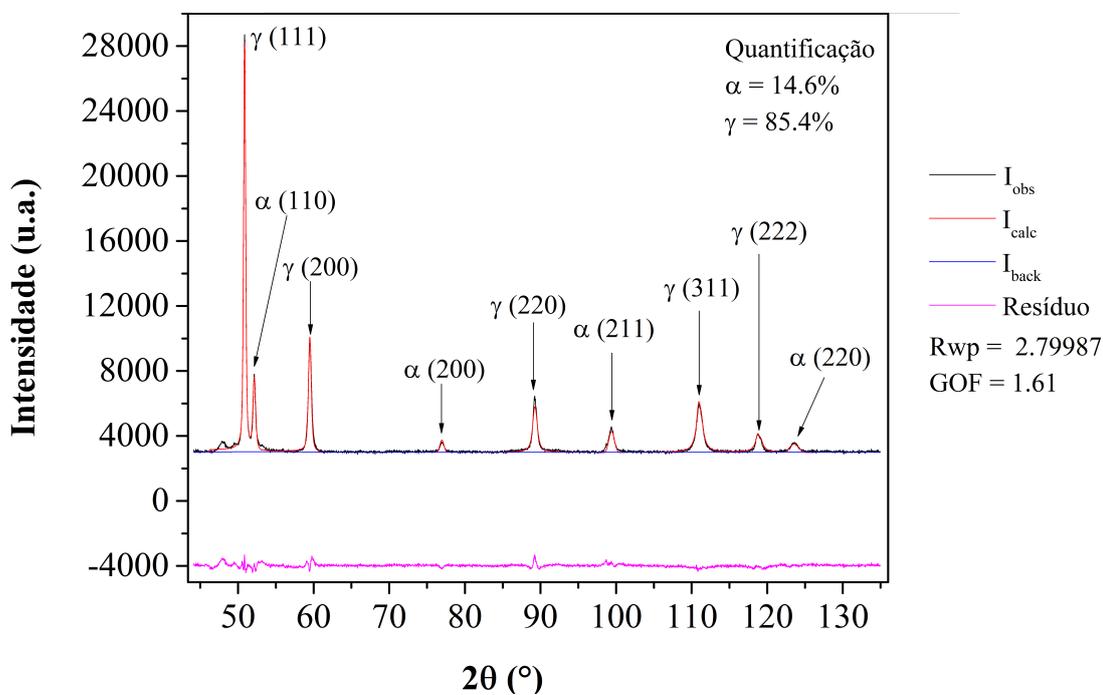


Figura 128 – Ajuste do difratograma calculado (I_{calc}) ao experimental (I_{obs}) pelo método de Rietveld. Também pode ser observado o *background* (I_{back}) calculado e a diferença entre os difratogramas (resíduo). Envelhecimento a 545 °C por 5 horas.

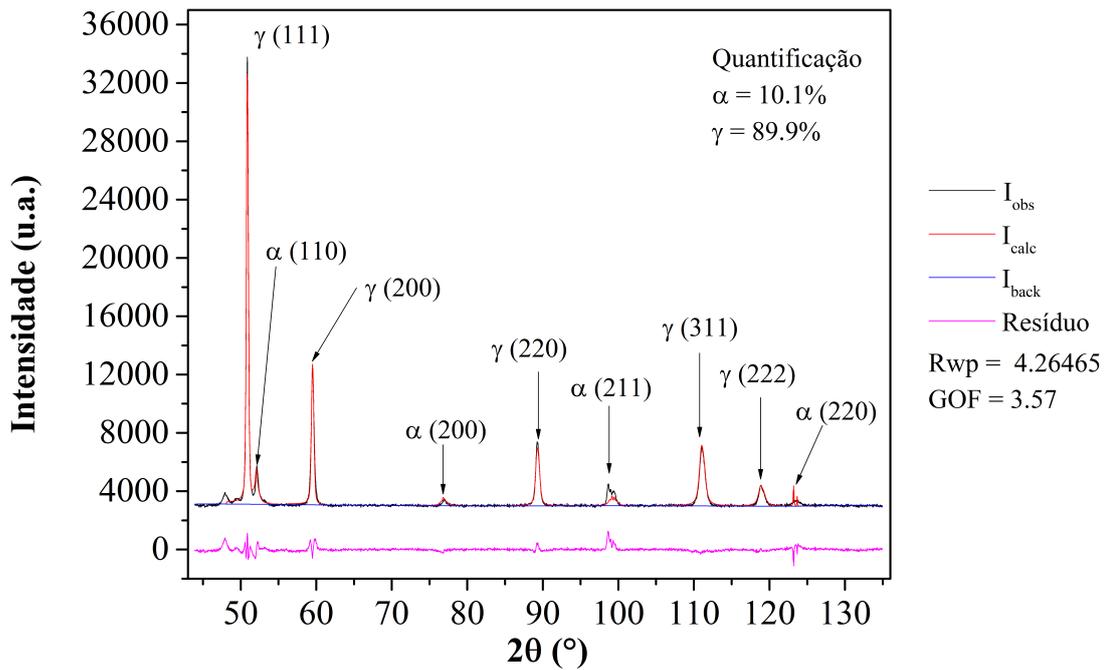


Figura 129 – Ajuste do difratograma calculado (I_{calc}) ao experimental (I_{obs}) pelo método de Rietveld. Também pode ser observado o *background* (I_{back}) calculado e a diferença entre os difratogramas (resíduo). Envelhecimento a 570 °C por 5 horas.

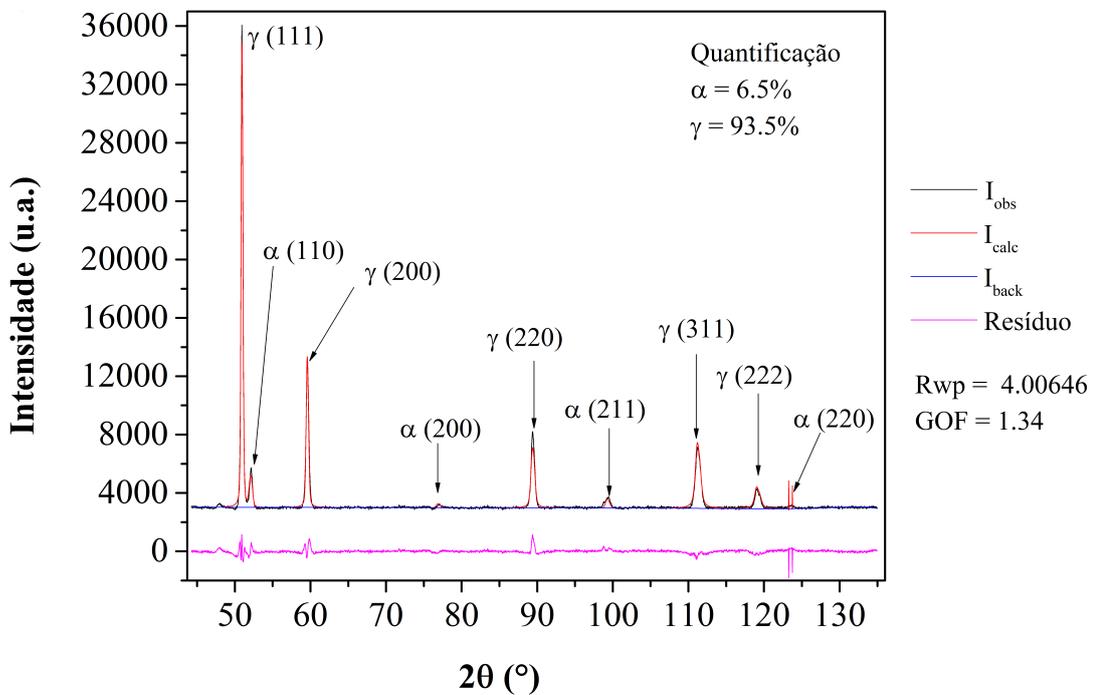


Figura 130 – Ajuste do difratograma calculado (I_{calc}) ao experimental (I_{obs}) pelo método de Rietveld. Também pode ser observado o *background* (I_{back}) calculado e a diferença entre os difratogramas (resíduo). Envelhecimento a 600 °C por 5 horas.

APÊNDICE M – MAPA DE EDS - INCLUSÃO NÃO METÁLICA - TELA APRESENTADA PELO MEV

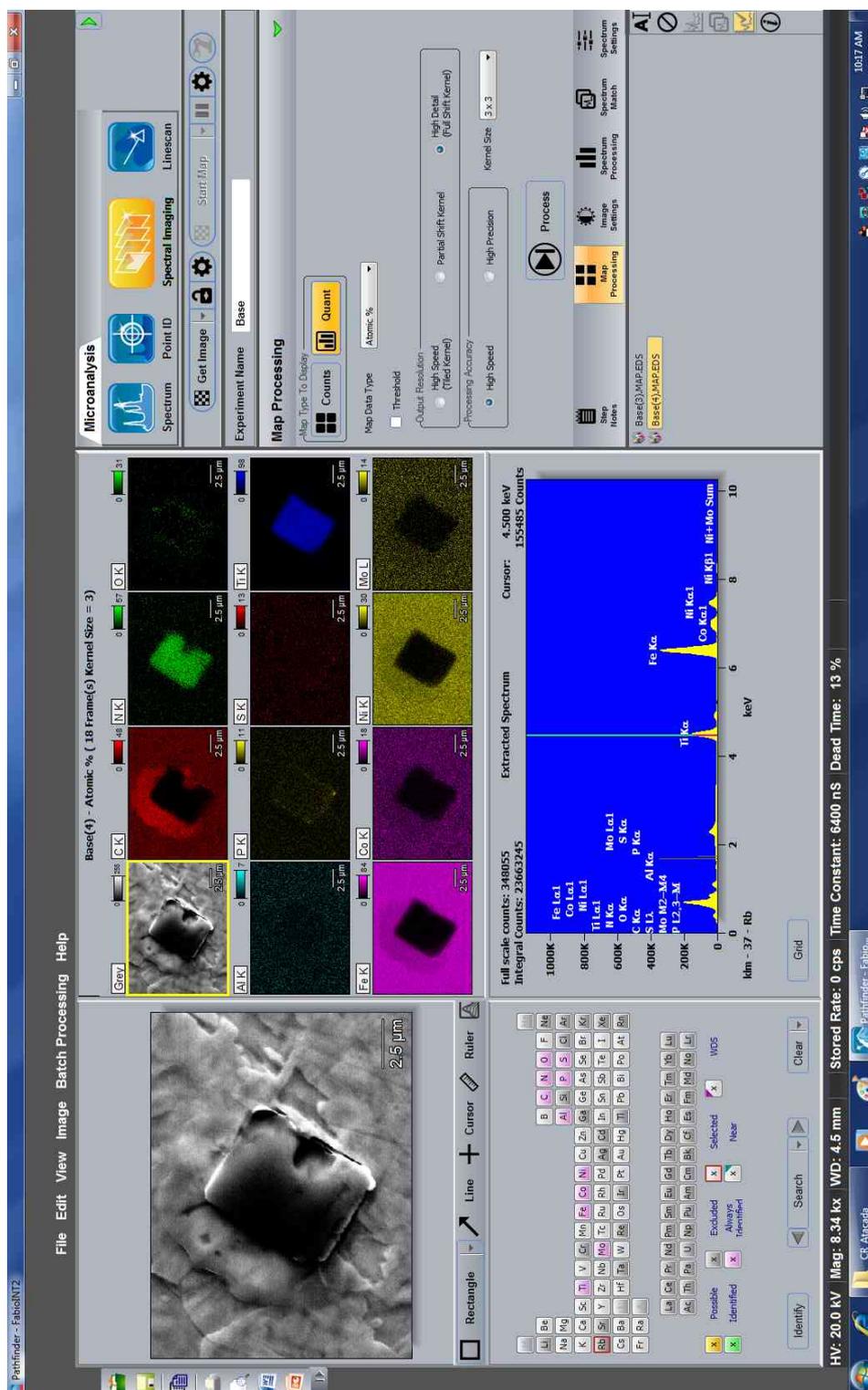


Figura 131 – Análise por EDS de inclusão não metálica (tela do programa *Pathfinder*).

APÊNDICE N – ALVOS APÓS IMPACTO BALÍSTICO

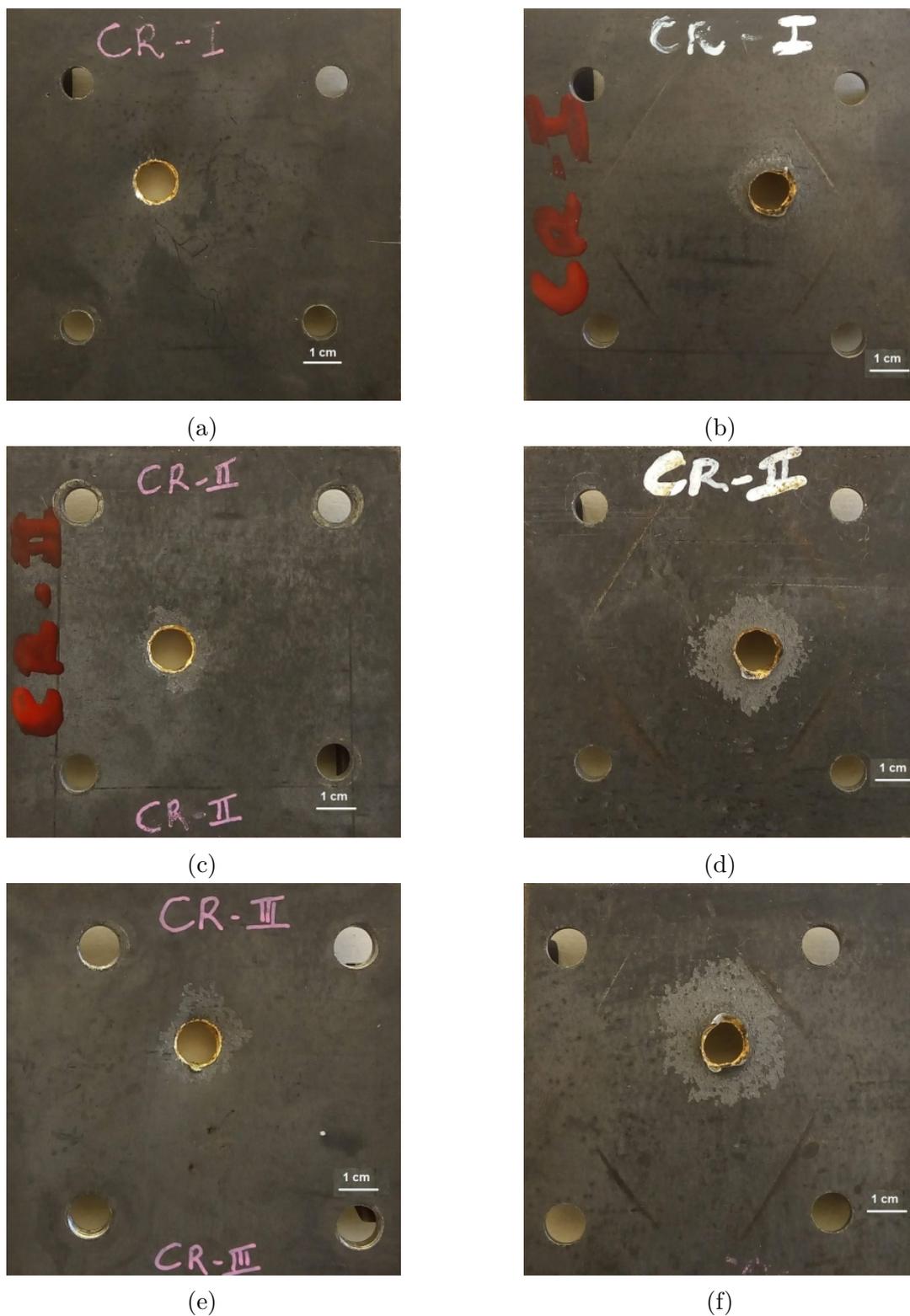


Figura 132 – 30 HRC. (a), (c) e (e) Face frontal. (b), (d) e (f) Face posterior.

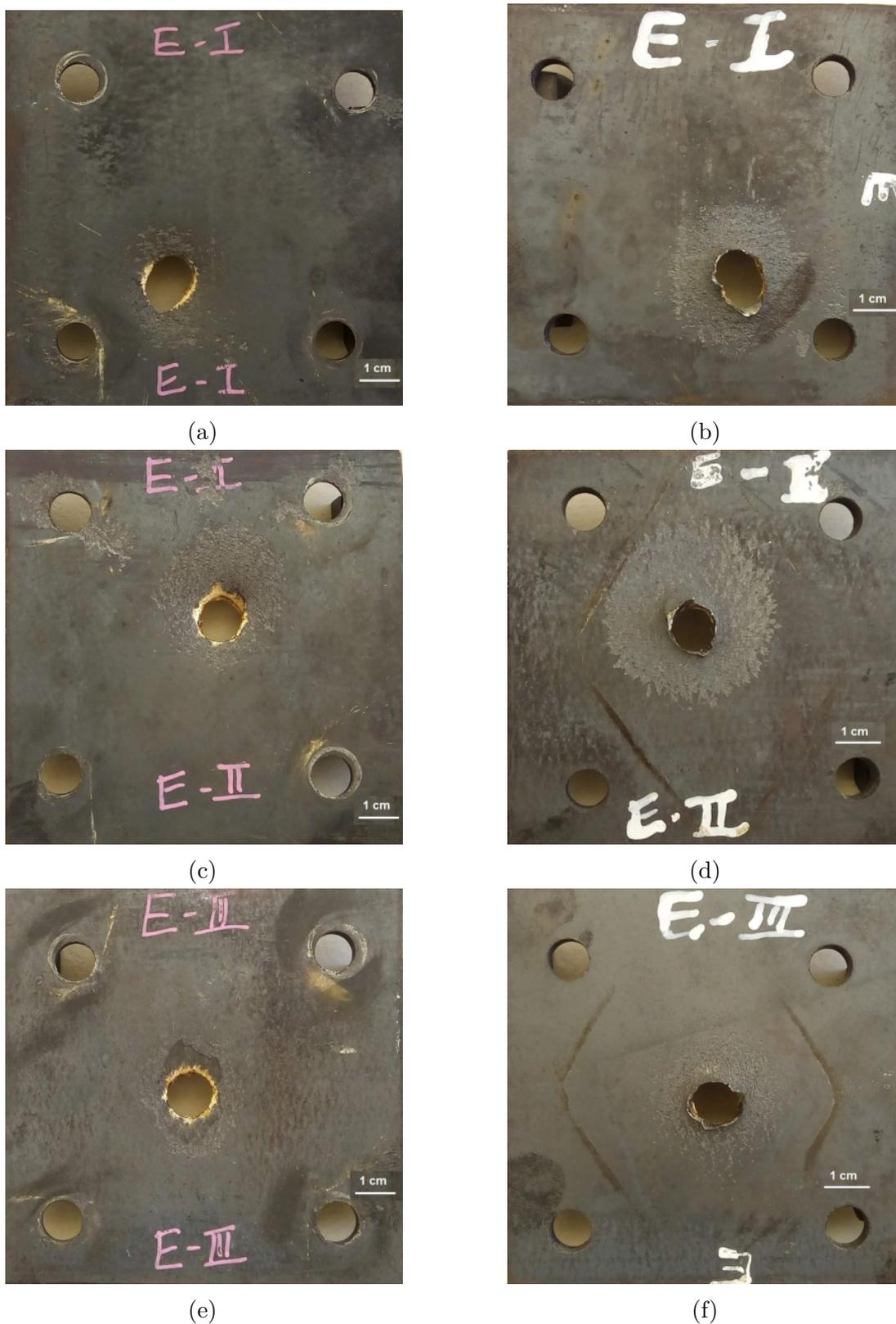


Figura 133 – 40 HRC. (a), (c) e (e) Face frontal. (b), (d) e (f) Face posterior.

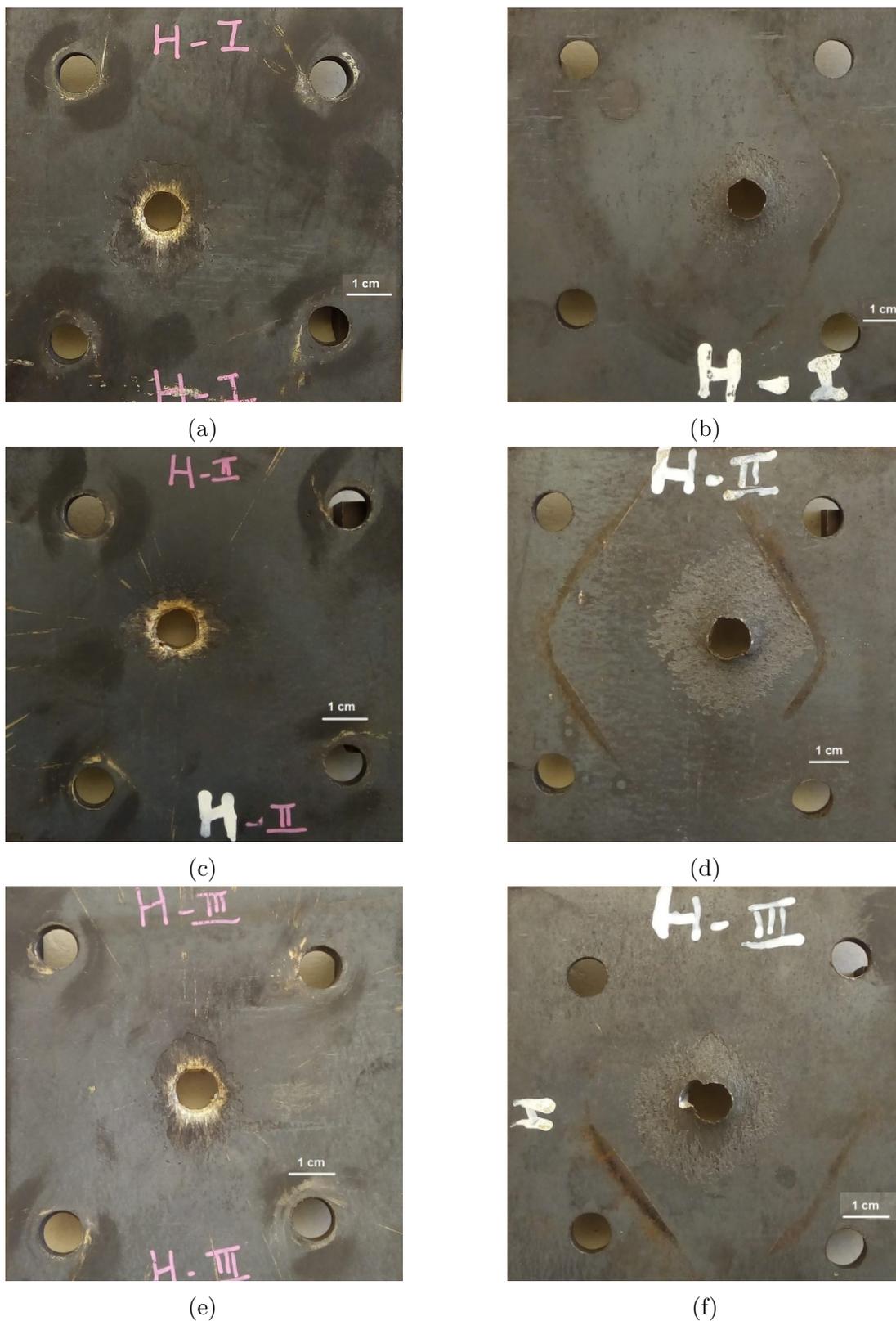
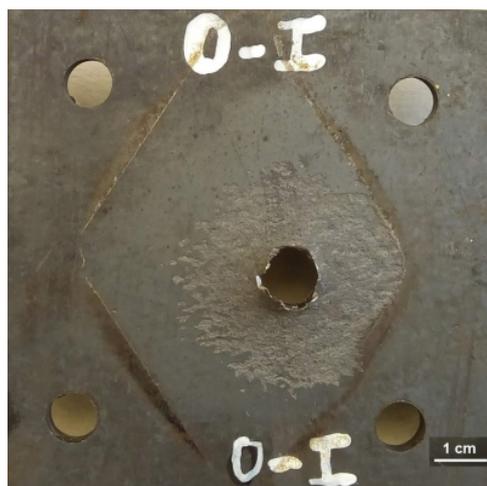


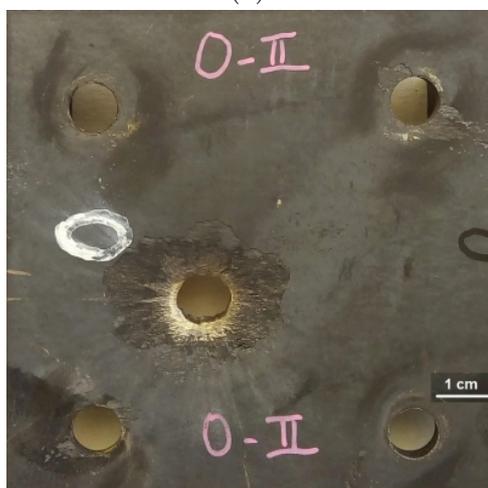
Figura 134 – 44 HRC. (a), (c) e (e) Face frontal. (b), (d) e (f) Face posterior.



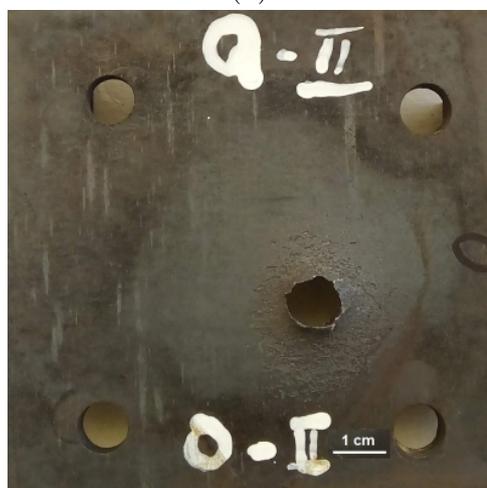
(a)



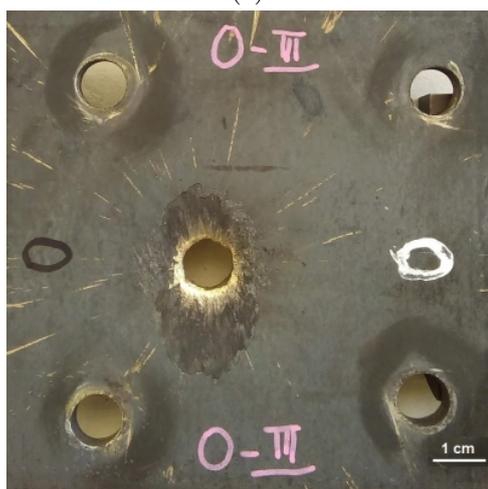
(b)



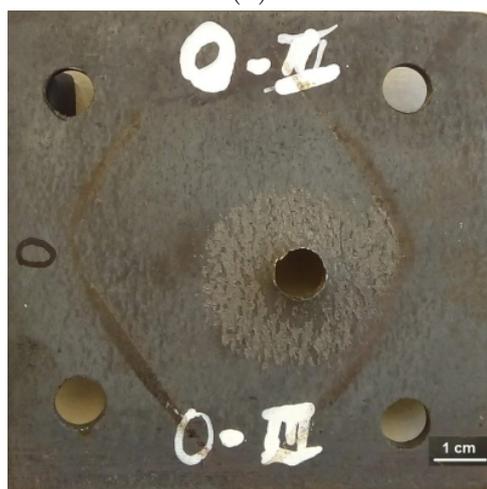
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 135 – 46 HRC. (a), (c) e (e) Face frontal. (b), (d) e (f) Face posterior.

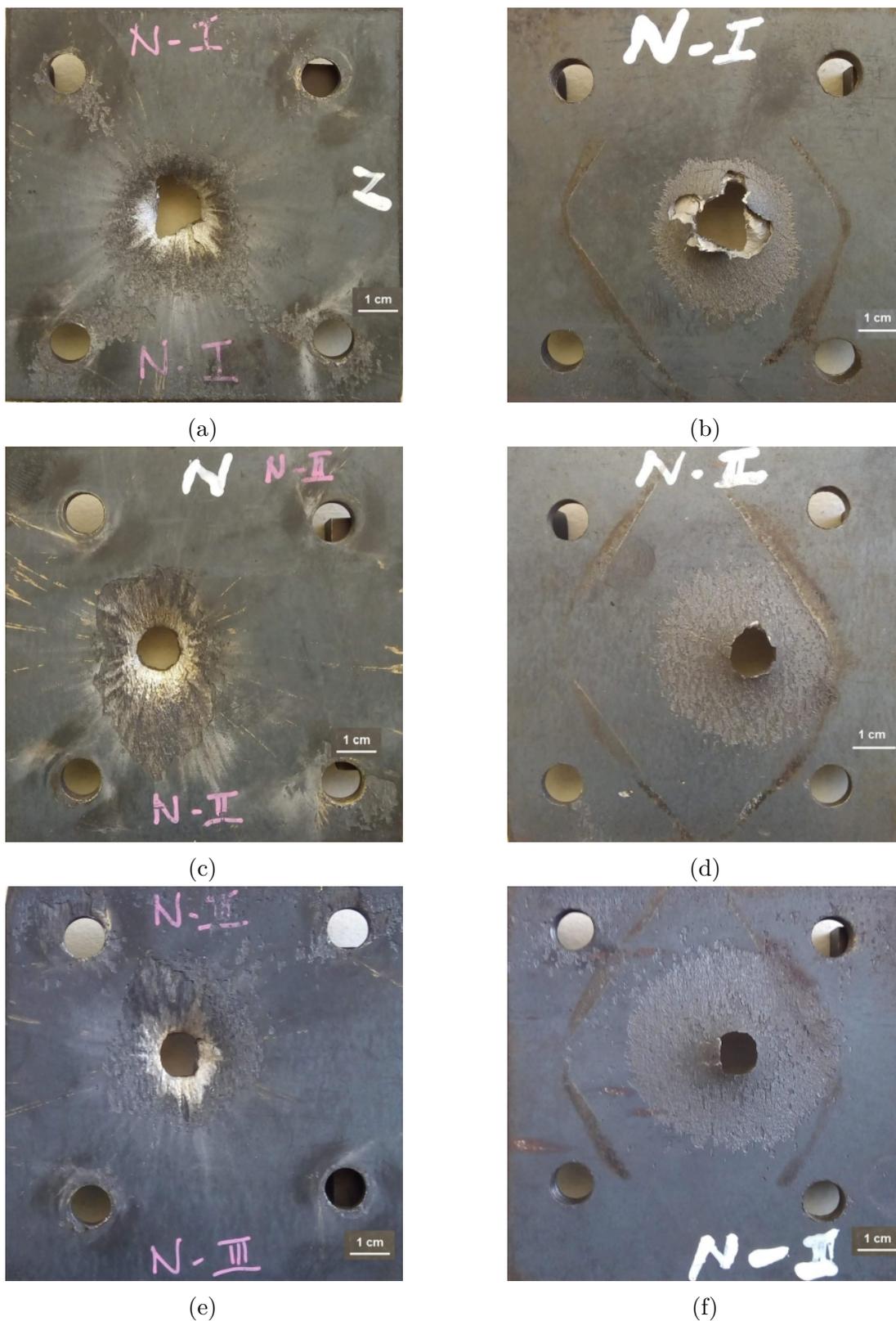
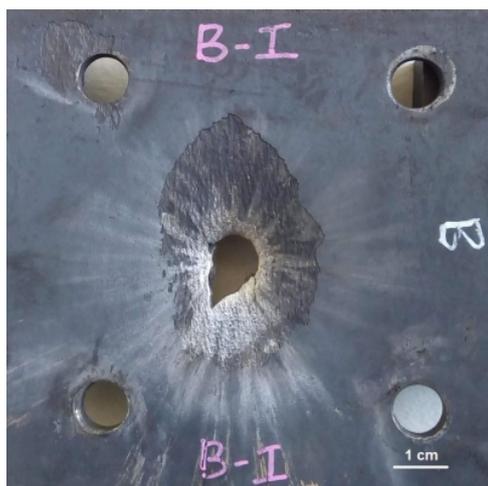
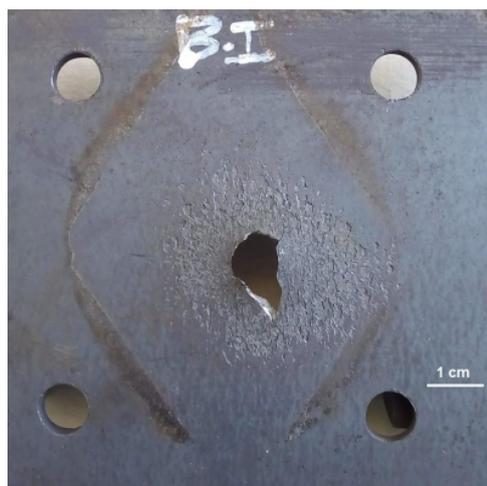


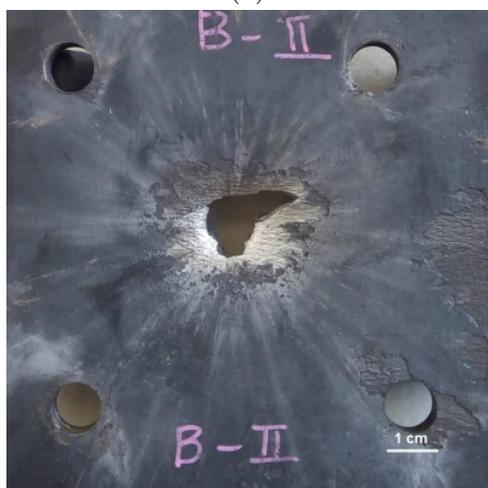
Figura 136 – 50 HRC. (a), (c) e (e) Face frontal. (b), (d) e (f) Face posterior.



(a)



(b)



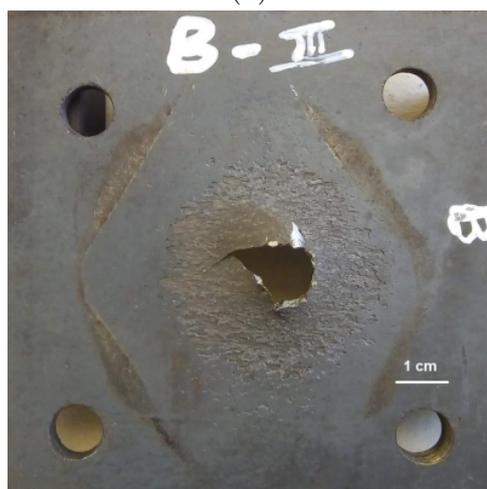
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 137 – 51 HRC. (a), (c) e (e) Face frontal. (b), (d) e (f) Face posterior.

ANEXO A – INCLUSÕES EM AÇOS MARAGING. EDS E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS / MEV

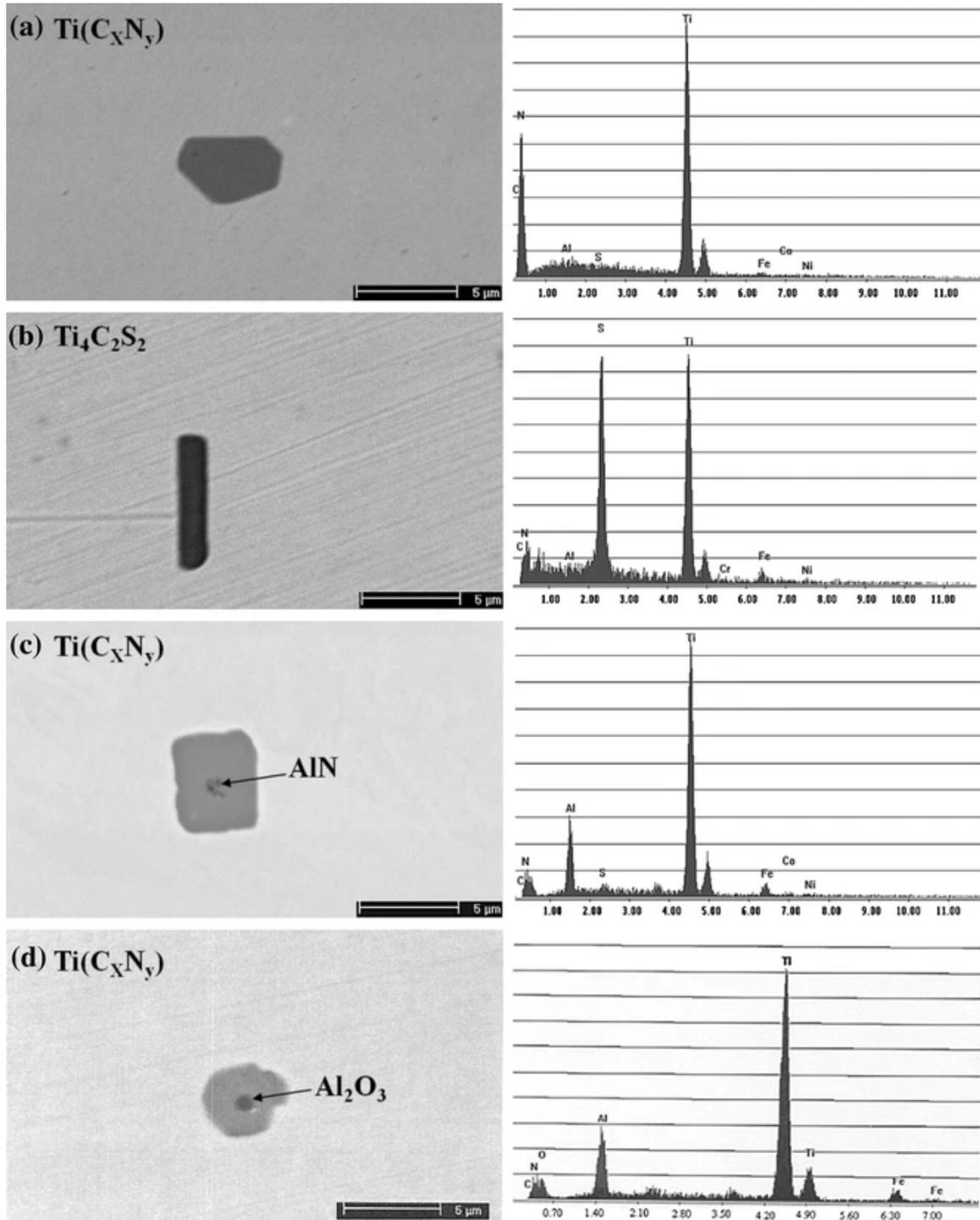


Figura 138 – Inclusões encontradas em aço 18Ni1700 por EDS/MEV. (a) $Ti(C_xN_{1-x})$; (b) $Ti_4C_2S_2$; (c) inclusão (a) sobre partícula de AlN e (d) inclusão (b) sobre partícula de Al_2O_3 (28).

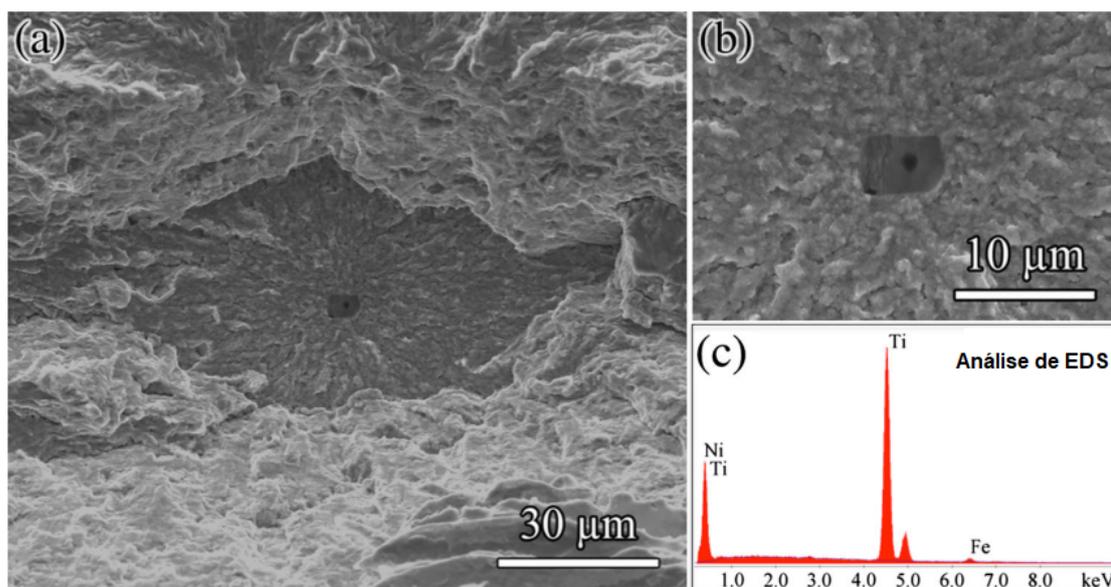
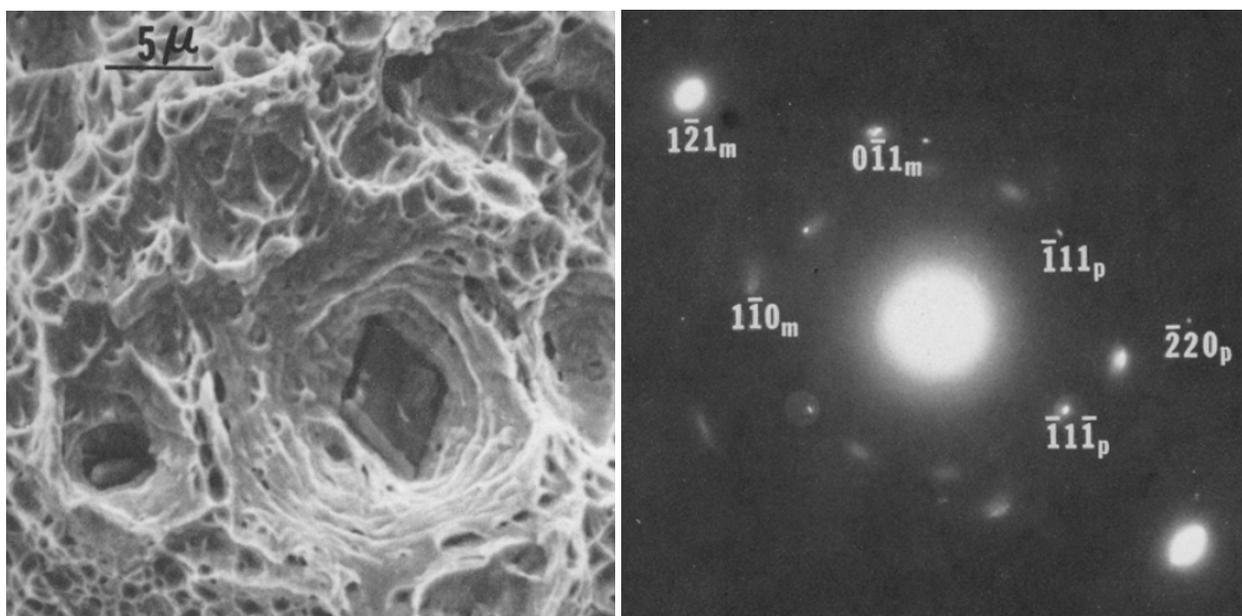


Figura 139 – Dano por fadiga causado por inclusão de TiN (33). (a) Superfície de fratura. (b) Detalhe da inclusão. (c) Espectro de EDS.



(a) Interior de *dimples*. Ensaio de tração. (b) Padrão de difração. m - matriz; p - inclusão.

Figura 140 – Inclusões de TiC (30).

ANEXO B – MAPA DE ASHBY - MATERIAIS DE ALTO DESEMPENHO

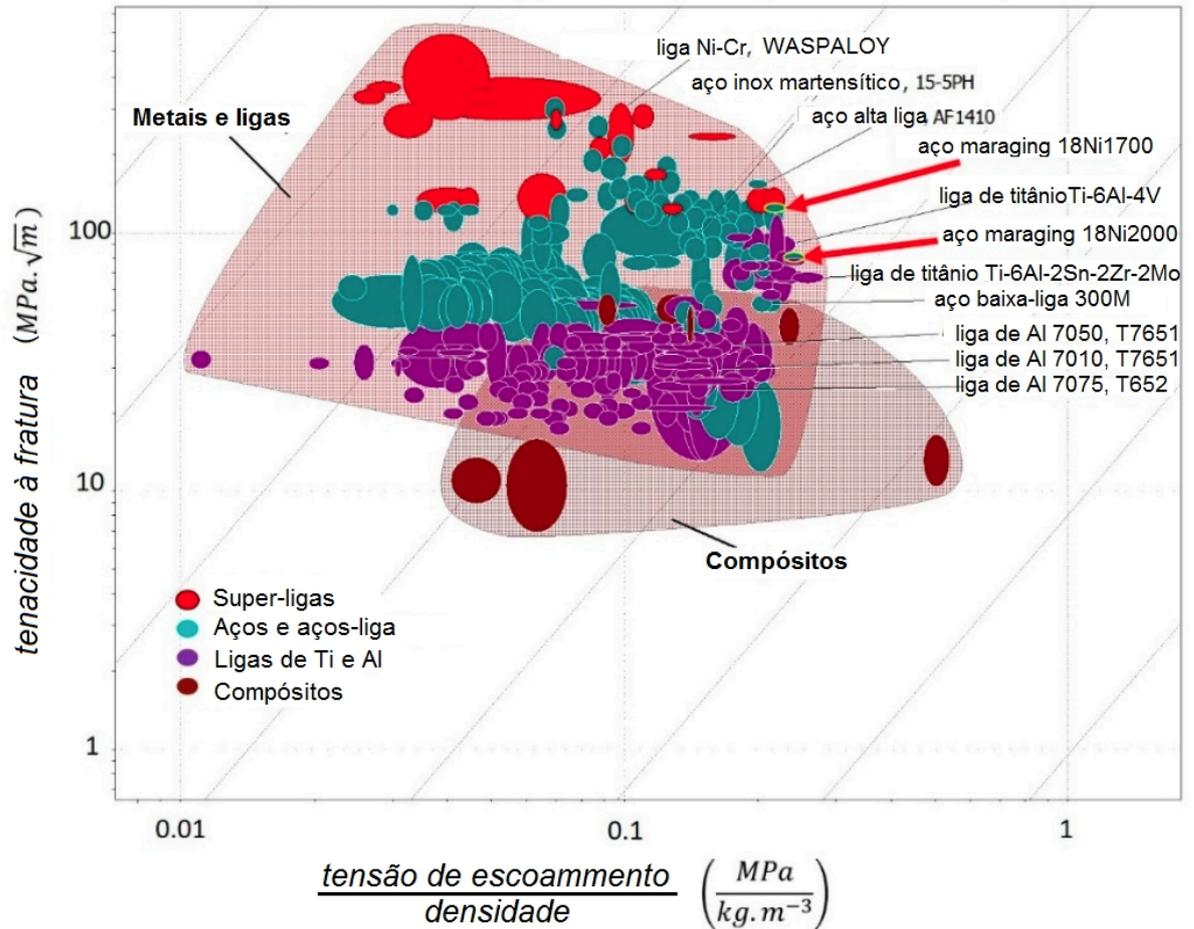


Figura 141 – Comparação entre aços maraging e ligas de titânio e alumínio, aços alta e baixa-liga e super-ligas em termos de tensão de escoamento específico e de tenacidade à fratura (63).

ANEXO C – PRECIPITADOS LISTADOS POR TEWARI ET AL.

Quadro 3 – Fases presentes em aços maraging.

Fase	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (Å)	Relações de orientação
γ		CFC	$a = 3,5852$	Relações K-S
α'		CCC	$a = 2,8812$	
μ	A_7B_6	romboédrica	$a = 4,751$ $\alpha = 30,38^\circ$	
ω	A_2B	hexagonal	$a = 3,9 - 4,05$ $c = 2,39 - 2,48$	
S	A_8B	hexagonal	$a = 7,04$ $c = 2,48$	
X	A_3B	hexagonal	$a = 2,55$ $c = 8,30$	$(0001)_X \parallel \{111\}_{\alpha'}$ $\langle \bar{2}110 \rangle_X \parallel \langle 110 \rangle_{\alpha'}$
Fe_2Mo	A_2B	hexagonal	$a = 4,745$ $c = 7,754$	$(0001)_{Fe_2Mo} \parallel \{110\}_{\alpha'}$ $\langle \bar{2}110 \rangle_{Fe_2Mo} \parallel \langle 110 \rangle_{\alpha'}$
$Ni_3(Ti, Mo)$	A_3B	hexagonal	$a = 5,101$ $c = 8,307$	$(0001)_{Ni_3Ti} \parallel \{001\}_{\alpha'}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{Ni_3Ti} \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'}$
Ni_3Mo	A_3B	ortorrômbica	$a = 5,064$ $b = 4,224$ $c = 4,448$	

Fonte: (210)

ANEXO D – PRECIPITADOS LISTADOS POR RAO

Quadro 4 – Temperaturas de envelhecimento e precipitados nas ligas com cobalto.

Temperatura	Precipitados identificados
420 a 460 °C	Fase ω nas ligas: - Fe-18,6Ni-8,9Co-4,8Mo a 420 °C; - Fe-17,7Ni-8,8Co-3,0Mo a 420, 438 e 458 °C e - 18Ni2400 a 430 °C.
490 a 520 °C	Liga C18Ni1700 envelhecida a 482 °C por 3 h: - $Ni_3(Ti, Mo) - \eta$ e - $(Fe, Ni, Co)_2(Mo, Ti)$.
	Ligas C18Ni1900 e 2000: - Ni_3Mo ; - Ni_3Ti ; - $(Ni, Fe, Co)_3(Ti, Mo)$; - Fe_7Mo_6 a 510 °C por 2h ou 510 °C por 128 h e - fase tetragonal não identificada com estrutura de fase σ .
	Liga C18Ni2400: - $Ni_3(Ti, Mo)$ e - Fe_2Mo a 510 °C por 3 h.

Fonte: (14,15)

Quadro 5 – Temperaturas de envelhecimento e precipitados nas ligas sem cobalto.

Precipitados identificados
Liga T18Ni1700: - Ni_3Ti e - $(Ni, Fe)_3(Ti, Mo)$.
Ligas T18Ni1900 e 2000: - Ni_3Ti ; - Fe_2Mo e $FeMo$ a 510 °C por 4h e - $(Fe, Ni)_7Mo_6$ a 510 °C por 24 ou 360 h. Fe_7Mo_6 ocorre para tempos mais longos que a liga de mesmo grau, com cobalto.

Fonte: (14,15)

ANEXO E – RESUMO DOS PRECIPITADOS RELATADOS NA LITERATURA

Quadro 6 – Precipitados identificados em aços maraging (8, 14, 15, 23, 209, 210).

Fases	Floreen	Suzuki	Tewari et al.	Rao	Xiong et al.
$(Ni_{0,3}, Fe_{0,7})Mo(\sigma)$		☑			
$(Ni_{0,4}, Fe_{0,55}, Mo_{0,05})Mo(\sigma)$		☑			
Ni_3Mo	☑	☑		☑	☑
$Ni_3Mo(\eta)$					☑
Ni_3Mo_6	☑				
NiT_i	☑				
$Ni_3Ti(\eta)$	☑	☑			☑
$Ni_3(Ti, Mo)$			☑	☑	☑
$Ni_3(Ti, Mo)(\eta)$				☑	
$Ni_3Ti(\gamma')$	☑				
Ni_3Ti				☑	
$(Ni, Fe)_3(Ti, Mo)$				☑	
$(Ni, Fe, Co)_3(Ti, Mo)$				☑	
$FeMo$				☑	
$FeMo(\sigma)$	☑	☑			
Fe_2Ti	☑				
Fe_2Mo	☑	☑	☑	☑	☑
$(Fe, Ni)_2Mo$		☑			
$(Fe, Ni, Co)_2Mo$		☑			
$(Fe, Ni, Co)_2(Mo, Ti)$				☑	
Fe_7Mo_6				☑	
$Fe_7Mo_6(\mu)$	☑				
$(Fe, Co)_7Mo_6(\mu)$		☑			
$(Fe, Ni)_7Mo_6$				☑	
$FeTi(\sigma)$	☑				
ω			☑	☑	

Fonte: (8, 14, 15, 23, 209, 210)

ANEXO F – CERTIFICADO DE QUALIDADE DO AÇO MARAGING USADO NA TESE



CERTIFICADO DE QUALIDADE

CONFORME EN 10204 3.1

CERTIFICADO

Pag. 1/ 3

NOTA FISCAL

Nosso sistema de qualidade é certificado de acordo com ISO 9001, TS 16949, NBR 15100 (AS 9100) e NADCAP (tratamento térmico e ultrassom).
Certificação Ambiental ISO 14001.

CLIENTE				
PEDIDO DO CLIENTE / SEQUÊNCIA / ITEM				
OP	LOTE	VOLUME	PESO	QUANTIDADE
LIGA VILLARES		LIGA CLIENTE/SIMILAR		
VART250QA		MARAGING 250		
DIMENSÕES		COMPRIMENTO (mm)	Nº DO DESENHO	
60.00 Tol (-)0,800 (+)0,800 300.00 Tol (-)0,000 (+)5,000				
PRODUTO		TRATAMENTO TÉRMICO		ACABAMENTO
Barra Chato Canto Vivo		Solubilizado		Fres. Larg., Bruto Espes
LINHA DE PRODUTO		PROCESSO DE FUSÃO		CORRIDA
Laminados		VIM + VAR		5704014
COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)				
Análise química na liga				
C 0,004	Si 0,05	Mn <0,01	P <0,005	S 0,0011
Co 8,49	Cr 0,08	Mo 5,2000	Ni 18,23	Cu 0,02
Ti 0,47	Al 0,107	B 0,0018	Zr 0,012	Mg <0,005
Ca <0,0010	N <0,0010	O <0,0010		
Análise química - Pé do Lingote				
C 0,004	Si 0,05	Mn <0,01	P <0,005	S 0,0011
Co 8,44	Cr 0,08	Mo 5,2000	Ni 18,16	Cu 0,02
Ti 0,47	Al 0,108	B 0,0017	Zr 0,011	Mg <0,005
Ca <0,0010	N <0,0010	O <0,0010		
NORMAS ATENDIDAS				
Ciclo de tratamento térmico				
Ciclo 1: Solubilização		Forno 1: 02	Carga 1: 163	
Temperatura 1: 830 °C		Tempo 1: 6,0 horas	Restriam. 1: Água	
Macrografia conforme norma ASTM E381				
Situação: Aprovado		Severidade: S1 / R1 / C1		
Microinclusão conforme norma ASTM E45				
A Fina: 0		B Fina: 0		C Fina: 0
D Fina: 1		E Fina: 1		A Grossa: 0
B Grossa: 0		C Grossa: 0		D Grossa: 0
E Grossa: 0				
Method D				
INGOT TOP				
Tamanho de grão conforme norma ASTM E112				
Situação: Aprovado				
TAMANHO DE GRÃO ENCONTRADO: 6 ASTM; 100x; VILLELA; MID-RADIUS				
A VILLARES METALS DECLARA QUE ESTE PRODUTO ESTÁ EM CONFORMIDADE COM AS ESPECIFICAÇÕES DO PEDIDO DE COMPRA				
USINA DE SUMARÉ / ESCRITÓRIO CENTRAL R. Alfredo Dumont Villares, 155 13178-902 # Sumaré - SP # BRAZIL Fone: 55 19 3303-8000 Fax: 55 19 3303-8696 e-mail: metals@villaresmetals.com.br				



CERTIFICADO DE QUALIDADE

CONFORME EN 10204 3.1

CERTIFICADO

Pag. 2/ 3

NOTA FISCAL

Nosso sistema de qualidade é certificado de acordo com ISO 9001, TS 16949, NBR 15100 (AS 9100) e NADCAP (tratamento térmico e ultrassom).
Certificação Ambiental ISO 14001.

Tração na am. tratada - longitudinal conforme norma ASTM E8		
Corpo de prova n°: 7310-A	Posição: Longitudinal	Temperatura: 24,9 °C
Dimensão: 12,44 mm	Lim. resist.: 278 ksi	Lim. esc. 0,2%: 268 ksi
Estricção: 58,4 %	Alongamento: 15,0 %	
Tração na am. tratada - longitudinal conforme norma ASTM E8		
Corpo de prova n°: 7310-B	Posição: Longitudinal	Temperatura: 24,9 °C
Dimensão: 12,48 mm	Lim. resist.: 277 ksi	Lim. esc. 0,2%: 269 ksi
Estricção: 58,2 %	Alongamento: 12,9 %	
Tração na am. tratada - longitudinal conforme norma ASTM E8		
Corpo de prova n°: 7310-C	Posição: Longitudinal	Temperatura: 24,9 °C
Dimensão: 12,50 mm	Lim. resist.: 277 ksi	Lim. esc. 0,2%: 268 ksi
Estricção: 56,5 %	Alongamento: 13,0 %	
Tração na am. tratada - transversal conforme norma ASTM E8		
Corpo de prova n°: 7310-D	Posição: Transversal	Temperatura: 24,9 °C
Dimensão: 12,49 mm	Lim. resist.: 278 ksi	Lim. esc. 0,2%: 269 ksi
Estricção: 52,0 %	Alongamento: 12,5 %	
Impacto na amostra tratada conforme norma ASTM E23		
Corpo de prova n°: 7310	Tipo do CP: Charpy-V	Temperatura ambiente: 23,1 °C
Sentido 1: Longitudinal	Valor 1A: 23,40 flf	Valor 1B: 24,40 flf
Valor 1C: 22,30 flf	Valor Médio 1: 23,34 flf	
Dureza conforme norma ASTM E18		
Resultado: 28 HRC		
1- 26 HRC / 2- 27 HRC / 3- 29 HRC / 4- 29 HRC / AVERAGE- 28 HRC.		
Dureza na amostra tratada conforme norma ASTM E18		
Resultado: 51 HRC		
51; 51; 52 HRC / AVERAGE- 51 HRC.		
Tenacidade à fratura conforme norma ASTM E399		
KIC: 96,09 KS		
Tenacidade à fratura conforme norma ASTM E399		
KIC: 94,45 KS		
Tenacidade à fratura conforme norma ASTM E399		
KIC: 93,14 mm		
Ultra-som conforme norma AMS 2154 CL.AA		
Situação: Aprovado		
Acceptance criteria: Class AA.		
Fbh= 1,2 mm		
A VILLARES METALS DECLARA QUE ESTE PRODUTO ESTÁ EM CONFORMIDADE COM AS ESPECIFICAÇÕES DO PEDIDO DE COMPRA		
USINA DE SUMARÉ / ESCRITÓRIO CENTRAL R. Alfredo Dumont Villares, 155 13178-902 # Sumaré - SP # BRAZIL Fone: 55 19 3303-8000 Fax: 55 19 3303-8696 e-mail: metais@villaresmetals.com.br		



CERTIFICADO DE QUALIDADE

CONFORME EN 10204 3.1

Nosso sistema de qualidade é certificado de acordo com ISO 9001, TS 16949, NBR 15100 (AS 9100) e NADCAP (tratamento térmico e ultrassom).
Certificação Ambiental ISO 14001.

CERTIFICADO

Pag. 3/ 3

NOTA FISCAL

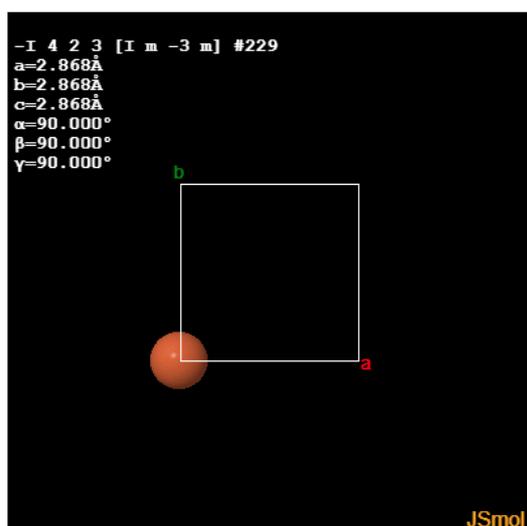
Inspeção visual e dimensional	
<i>Situação: Aprovado</i>	
Teste anti-mistura	
<i>Situação: Aprovado</i>	
OBSERVAÇÕES	
A VILLARES METALS DECLARA QUE ESTE PRODUTO ESTÁ EM CONFORMIDADE COM AS ESPECIFICAÇÕES DO PEDIDO DE COMPRA	
USINA DE SUMARÉ / ESCRITÓRIO CENTRAL R. Alfredo Dumont Villares, 155 13178-902 # Sumaré - SP # BRAZIL Fone: 55 19 3303-8000 Fax: 55 19 3303-8696 e-mail: metais@villaresmetals.com.br	

ANEXO G – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS

Crystallography Open Database

Information card for entry 1100108

Preview



▼ Structure parameters

Common name	alfa-Fe
Formula	Fe
Calculated formula	Fe
SMILES	[Fe]
Title of publication	Fe-5Al-20Ni(5to)0.1
a	2.8680182 Å
b	2.8680182 Å
c	2.8680182 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Cell volume	23.59 Å ³
Number of distinct elements	1
Hermann-Mauguin symmetry space group	Im-3m
Residual factor for all reflections	0.0481614
Weighted residual factors for all reflections	0.0606272
Goodness-of-fit parameter for all reflections	1.17371
Has coordinates	Yes
Has disorder	No
Has F _{obs}	No

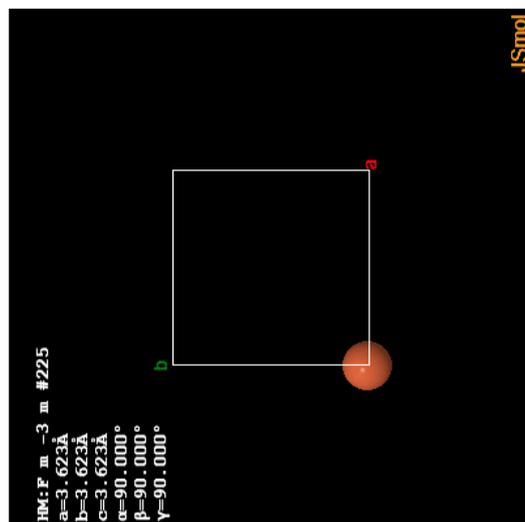
Revision	Date	Message	Files
201954 (current)	2017-10-13	cif/ Marking COD entries in range 1 that are known to be related to ChemSpider entries using the <code>_cod_related_entry</code> data loop.	1100108.cif

Figura 142 – Ficha cristalográfica da ferrita.

Crystallography Open Database

Information card for entry 7204807

Preview



▼ Structure parameters

Formula	Fe
Calculated formula	Fe
SMILES	[Fe]
Title of publication	Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes
Authors of publication	Laura León-Reina; Enrique R. Losilla; María Martínez-Lara; Sebastián Bruque; Miguel A. G. Aranda
Journal of publication	J. Mater. Chem.
Year of publication	2004
Journal volume	14
Journal issue	7
Pages of publication	1142 - 1149
a	3.62266 Å
b	3.62266 Å
c	3.62266 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Cell volume	47.543 Å ³
Number of distinct elements	1
Hermann-Mauguin symmetry space group	F m -3 m
Hall symmetry space group	-F 4 2 3
Method of determination	powder diffraction
Has coordinates	Yes
Has disorder	No
Has F _{obs}	No

Revision	Date	Message	Files
202017 (current)	2017-10-14	Marking COD entries in range 7 that are known to be related to ChemSpider entries using the_cod_related_entry_data_loop.	7204807.cif

Figura 143 – Ficha cristalográfica da austenita.

ANEXO H – FATORES DE ESPALHAMENTO ATÔMICO

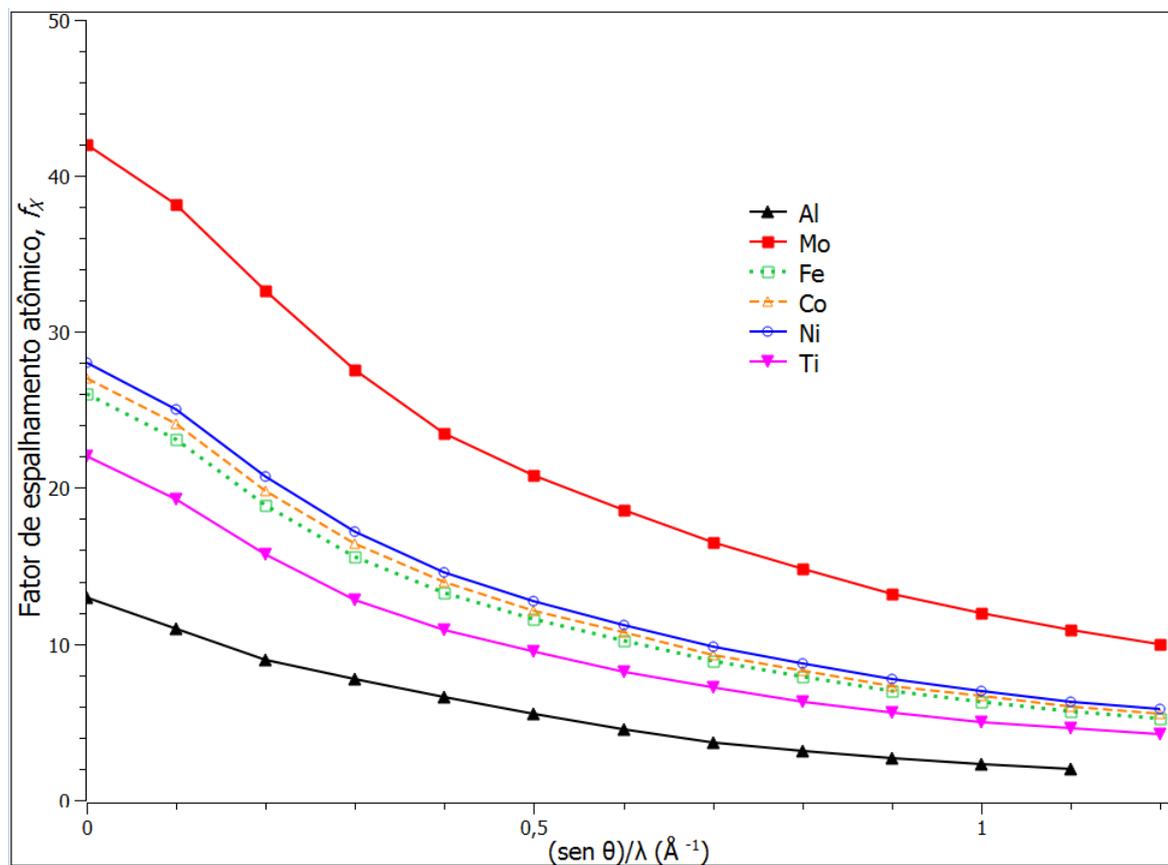


Figura 144 – Fatores de espalhamento dos elementos metálicos do aço C18Ni1700 (276).

ANEXO I – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS - REFINAMENTO DE RIETVELD

I.1 Martensita

```

#(C) 2021 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure. All rights reserved.
data_53451-ICSD
_database_code_ICSD 53451
_audit_creation_date 2003-04-01
_audit_update_record 2018-02-01
_chemical_name_common 'Iron - alpha'
_chemical_formula_structural Fe
_chemical_formula_sum Fe1
_chemical_name_structure_type bcc#W
_exptl_crystal_density_diffrn 7.87
_citation_title

;
Ueber die Temperaturabhaengigkeit der Gitterparameter von Eisen, Kobalt und
Nickel im Bereich hoher Temperaturen
;
loop_
_citation_id
_citation_journal_full
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Zeitschrift fuer Angewandte Physik' 1967 23 245 249 ZAPHAX
loop_
_citation_author_citation_id
_citation_author_name
primary 'Kohlhaas, R.'
primary 'Duenner, Ph.'
primary 'Schmitz-Pranghe, N.'
_cell_length_a 2.8665
_cell_length_b 2.8665
_cell_length_c 2.8665
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 23.55
_cell_formula_units_Z 2
_space_group_name_H-M_alt 'I m -3 m'
_space_group_IT_number 229

```

Figura 145 – Extrato da ficha cristalográfica ICSD5345.

I.2 Austenita

```
#(C) 2021 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure. All rights reserved.
data_631730-ICSD
_database_code_ICSD 631730
_audit_creation_date 2008-08-01
_audit_update_record 2018-08-01
_chemical_name_common Iron
_chemical_formula_structural Fe
_chemical_formula_sum Fe1
_chemical_name_structure_type fcc(ccp)#Cu
_exptl_crystal_density_diffn 7.64
_diffn_ambient_temperature 1193.
_citation_title

;
Thermal expansion coefficients for iron and its oxides from X-ray diffraction
measurements at elevated temperatures
;
_publ_section_comment 'Cell and Type only determined'
loop_
_citation_id
_citation_journal_full
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Transactions of the Metallurgical Society of AIME' 1965 233 1519 1525
TMSAAB
loop_
_citation_author_citation_id
_citation_author_name
primary 'Gorton, Alan T.'
primary 'Bitsianes, Gust'
primary 'Joseph, T.L.'
_cell_length_a 3.6477
_cell_length_b 3.6477
_cell_length_c 3.6477
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 48.54
_cell_formula_units_Z 4
_space_group_name_H-M_alt 'F m -3 m'
_space_group_IT_number 225
```

Figura 146 – Extrato da ficha cristalográfica ICSD631730.

ANEXO J – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE INTERSTICIAIS

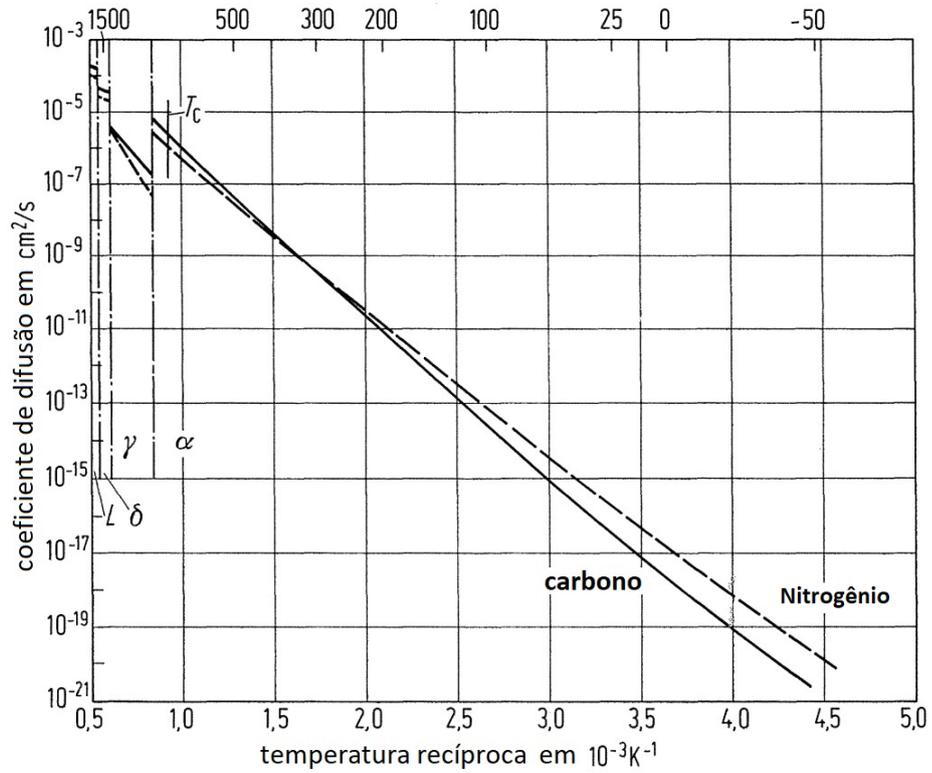


Figura 147 – Coeficientes de difusão do carbono e do nitrogênio no ferro puro (376).