

Gabriel Mauricio Castro Gúiza

**EFEITO DA DEFORMAÇÃO A QUENTE SOBRE A
MICROESTRUTURA, DUREZA E CINÉTICA DE
PRECIPITAÇÃO DE UM AÇO MARAGING C300**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto
Silva de Oliveira

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Castro Güiza, Gabriel Mauricio

Efeito da Deformação a Quente Sobre a Microestrutura,
Dureza e Cinética de Precipitação de um Aço Maraging C300 /
Gabriel Mauricio Castro Güiza ; orientador, Prof. Dr.
Carlos Augusto Silva de Oliveira - Florianópolis, SC, 2015.
145 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Forjamento a
quente. 3. Refinamento microestrutural. 4. Martensita em
ripas. 5. Envelhecimento. I. Oliveira, Prof. Dr. Carlos
Augusto Silva de. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. III. Título.

Gabriel Mauricio Castro Güiza

**EFEITO DA DEFORMAÇÃO A QUENTE SOBRE A
MICROESTRUTURA, DUREZA E CINÉTICA DE
PRECIPITAÇÃO DE UM AÇO MARAGING C300**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Florianópolis, 23 de novembro de 2015.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Carlos Augusto Silva de
Oliveira, D.Sc. Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Carlos Enrique Niño
Bohórquez, D.Sc.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Claudio Michel Poffo, D.Sc.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Cesar Edil da Costa, D.Sc.
Universidade do Estado de Santa
Catarina

Dedicado a:

Mis papás, Gabriel y Myriam, y
a mi novia Iraida, por todo su
amor, apoyo y paciencia.

A los colombianos que hacen
quedar en alto el nombre de
nuestro país en el exterior.

Ao povo Brasileiro, obrigado
por toda a generosidade e a
hospitalidade.

AGRADECIMENTOS

Existem muitas pessoas sem as quais não teria sido possível realizar este trabalho.

Primeiramente, eu quero agradecer ao professor Carlos Augusto pela sua orientação, sua paciência e sua disposição ao longo do meu mestrado. Também quero agradecer ao professor Wilson Hormaza, quem tem me ajudado, aconselhado e apoiado durante toda a minha carreira profissional, e quem me motivou para começar este mestrado. Da mesma forma, quero reconhecer aos professores Carlos Niño e João Cardoso de Lima pelas valiosas discussões e aulas, que me ajudaram a entender inúmeros conceitos.

Gostaria de agradecer também aos meus colegas do LabConf, pelo companheirismo e a amizade, e particularmente à Nathália Figueiredo e ao Pedro Lamarão pelas discussões, e ao Lucas Vaz e à Fernanda Tavares Luiz pelo imenso apoio na obtenção de dados experimentais e na preparação das amostras. De forma especial, quero agradecer também a todo o pessoal do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), e particularmente ao Eduardo Issopo, ao Américo Cruz Júnior e à Deise Rebelo Consoni, por toda a ajuda e apoio que eu recebi ao longo da parte experimental deste projeto. Similarmente, agradeço ao Ricardo Zanella Bordignon e à Rafaela do Vale Pereira, do LabMat, pela valiosa assistência com a preparação e realização dos ensaios de dilatométrica. Da mesma forma, quero reconhecer o grande apoio providenciado pelo pessoal do LACAM, da Universidade Federal do Ceará, e agradeço particularmente ao prof. Hamilton F. G. de Abreu, ao Dr. Flávio Herculano e ao M.Sc. Mohammad Masoumi pelas discussões sobre difração de raios X, EBSD e outras técnicas de caracterização.

Quero agradecer também ao Rogério Antônio Campos, ao Ivens Wagner de Abreu Junior, à Greice Scarduelli e ao Nicolás Araya pela ajuda e amizade durante todo o mestrado. Também, agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Finalmente, e de forma muito especial, agradeço a meus pais, Gabriel e Myriam, e à minha namorada Iraida, por todo o carinho, o apoio, a força e a paciência nestes dois anos que estive longe deles.

RESUMO

Os aços maraging são uma classe especial de aços com alta resistência e tenacidade. Apesar das suas excelentes propriedades, suas aplicações são limitadas devido ao seu alto custo de produção. Com o propósito de encontrar novos processos para melhorar as propriedades mecânicas deste aço, foram analisados os efeitos produzidos pelo forjamento a quente sobre a microestrutura, dureza e cinética de precipitação de um aço maraging C300. Para isto, corpos de prova prismáticos foram deformados sem lubrificação usando diferentes condições de forjamento, e depois foram analisados nas condições como forjado e envelhecido usando diferentes técnicas de caracterização, tais como: microscopia ótica, ensaios de dureza, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e dilatométrica. Os resultados experimentais mostraram que se obteve um importante refinamento da largura dos blocos de martensita quando o forjamento produziu uma austenita não recristalizada ou parcialmente recristalizada. Adicionalmente, os espécimes nos quais a martensita foi produzida a partir de uma austenita não recristalizada apresentaram um endurecimento mais rápido e uma maior quantidade de austenita reversa do que as amostras restantes. Estes fatos sugerem que houve uma aceleração significativa nas reações de precipitação e de formação de austenita reversa nas amostras cuja martensita foi produzida a partir de austenita não recristalizada. Finalmente, se detectou um acréscimo da dureza no estado como forjado nas amostras deformadas a quente, cujo valor máximo foi de 8% nas condições de maior redução de altura. Este endurecimento foi reduzido durante o envelhecimento devido provavelmente à ação da recuperação da subestrutura da martensita.

Palavras-chave: Envelhecimento, austenita reversa, martensita em ripas, forjamento a quente, refinamento microestrutural.

ABSTRACT

Maraging steels are special steels with high strength and high toughness. Despite their desirable properties, their applications are limited due to their high production cost. In order to discover new processes that improve the mechanical properties of this alloy, the kinetical and microstructural changes induced by hot forging in a maraging C300 steel were analysed. Prismatic samples were deformed without lubrication using several forging conditions, and then were analysed in both the as forged and aged stages employing different techniques such as: optical microscopy, hardness testing, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and dilatometry. The experimental results showed that an important refinement of the martensite block width was obtained when hot working produced either work-hardened or partially recrystallized austenite. In addition, the specimens in which the martensite phase was produced from a work-hardened austenite hardened faster in the early stages of precipitation than non-deformed ones. Besides, the amount of austenite in the former samples was higher than the one found in the latter. These two facts suggest that a significant acceleration of the precipitation and reverted austenite formation reactions might be taking place in the samples where hot forging produced a work-hardened austenite. Finally, an increase in hardness was observed in the hot worked samples, which maximum value was 8% in the most deformed specimens. This raise was partially eliminated during aging, probably due to the recovery of the martensite substructure

Keywords: Age hardening, austenite reversion, lath martensite, hot forging, microstructural refinement.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Fig. 1 – Relação entre resistência à tração e tenacidade à fratura para vários aços | 29 |
| Fig. 2 – Unidades microestruturais da martensita em ripas, formadas ao interior de um único grão austenítico. | 32 |
| Fig. 3 – Diagrama de fases estável do sistema Fe-Ni..... | 34 |
| Fig. 4 – Diagrama de fases metaestável do sistema Fe-Ni | 35 |
| Fig. 5 - Processos de precipitação de um aço maraging C350. | 37 |
| Fig. 6 – a. Padrão de SAED de uma liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecida por 3h a 414°C (eixo de zona: $\langle 001 \rangle \alpha'$); b. imagem de campo escuro obtida do ponto A do padrão. | 39 |
| Fig. 7 - Riscos observados no eixo de zona $\langle 110 \rangle \alpha'$ nos padrões de SAED no aço maraging C350 envelhecido por 6,5h a 430°C (no detalhe). | 39 |
| Fig. 8 - Distorção da rede cristalina da martensita: a. desvio da ortogonalidade entre as direções 100 e [010], e pontos do ordenamento B2 (no detalhe) em um aço C350 envelhecido a 400°C por 1h, b. diferenças entre os espaçamentos dos planos 110 e (110) em um aço C350 envelhecido a 430°C por 6,5h. Eixo de zona $\langle 001 \rangle \alpha'$ | 40 |
| Fig. 9 – Padrão de SAED do aço C350 após envelhecimento a 430°C por 25h. Observam-se os pontos correspondentes a α' e ω | 41 |
| Fig. 10 – a. Campo escuro das reflexões 1010 ω mostrando as partículas da fase ω , b. padrão de SAED (eixo de zona $\langle 113 \rangle \alpha'$) mostrando os pontos de difração das fases α' e ω | 41 |
| Fig. 11 – a. Padrão de SAED da liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecida a 420°C por 48h (eixo de zona: $\langle 001 \rangle \alpha'$), b. legenda de a..... | 42 |
| Fig. 12 – a. Padrão de SAED da liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecido a 420°C por 48h (eixo de zona: $\langle 111 \rangle \alpha'$), b. legenda de a..... | 43 |
| Fig. 13 – Colapso de dois dos planos 111 α' durante a formação da fase ω | 44 |
| Fig. 14 – Cisalhamento alternado no sistema 112 $\alpha' < 111 \rangle \alpha'$, necessária para produzir o colapso dos planos 111 α' da martensita..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Fig. 15 – a. Precipitados de Ni ₃ Ti encontrados em um aço C350 após um envelhecimento por 3h a 510°C, b. Contraste em franjas paralelas á largura dos precipitados de Ni ₃ Ti, na mesma condição de tratamento que a..... | 47 |
| Fig. 16 – Precipitados esferoidais da fase de Laves encontrados em um aço C350 após um envelhecimento por 3h a 510°C..... | 47 |
| Fig. 17 – Diferenças entre os espaçamentos interatômicos da martensita e do Ni ₃ Ti. | 48 |
| Fig. 18 – a. Austenita em ripas encontrada em um aço C350 envelhecido a 575°C por 8h. b. Austenita em placas (seta) encontrada no mesmo aço e condição de a. | 51 |
| Fig. 19 – a. Austenita globular (seta) encontrada em um aço C350 envelhecido a 640°C por 8h. b. Austenita de Widmanstätten encontrada no mesmo aço e condição de a. | 51 |
| Fig. 20 – Evolução da dureza através de várias temperaturas de envelhecimento para um aço C300: a- 440°C a 560°C, b- 560°C a 650°C | 54 |
| Fig. 21 – Evolução da dureza em várias temperaturas de envelhecimento para um aço C350..... | 55 |
| Fig. 22 – Estrutura de pacotes para um aço maraging deformado a 900°C: a- 13,3%, b- 58,3% | 58 |
| Fig. 23 – Morfologia dos blocos para um aço maraging deformado a 900°C: a- 13,3%, b- 58,3% | 58 |
| Fig. 24 – Segmentação dos blocos em amostras altamente deformadas de um aço maraging. | 59 |
| Fig. 25 – Subestrutura da austenita: a-microbandas, b-tabuleiro de xadrez, c-emaranhados e células pouco definidos | 60 |
| Fig. 26 – Processo de seleção de variantes da martensita: a- sem seleção, b- seleção com plano paralelo à microbanda, c- seleção com planos paralelos às duas microbandas e direção de crescimento selecionada..... | 61 |
| Fig. 27 – Dimensões em mm das amostras prismáticas..... | 63 |
| Fig. 28 – Fluxograma do forjamento. | 64 |
| Fig. 29 – Cortes feitos nas amostras SD após a solubilização | 65 |
| Fig. 30 – Cortes feitos nas amostras BD e AD após o forjamento..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Fig. 31 – Faixas de cisalhamento concentrado em amostras comprimidas uniaxialmente sem lubrificação. Detalham-se as regiões de análise | 67 |
| Fig. 32 – a. Durezas do aço no estado como forjado, b. diferenças significativas da dureza no estado como forjado..... | 74 |
| Fig. 33 – Durezas das amostras após envelhecimento a 450°C. Temperatura de forjamento: a. 950°C, b. 1050°C..... | 75 |
| Fig. 34 – Endurecimento durante o envelhecimento a 450°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C | 76 |
| Fig. 35 – Diferenças significativas no endurecimento durante o envelhecimento a 450°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C. | 77 |
| Fig. 36 – Durezas das amostras após envelhecimento a 500°C. Temperatura de forjamento: a. 950°C, b. 1050°C..... | 78 |
| Fig. 37 – Endurecimento durante o envelhecimento a 500°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C | 79 |
| Fig. 38 – Diferenças significativas no endurecimento durante o envelhecimento a 500°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C. | 80 |
| Fig. 39 – Durezas das amostras após envelhecimento a 550°C. Temperatura de forjamento: a. 950°C, b. 1050°C..... | 81 |
| Fig. 40 – Endurecimento durante o envelhecimento a 550°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C | 82 |
| Fig. 41 – Diferenças significativas no endurecimento durante o envelhecimento a 550°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C. | 83 |
| Fig. 42 – Modelo dos primeiros estágios da precipitação a 450°C para as amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C. | 84 |
| Fig. 43 – Microestrutura geral do aço maraging solubilizado em: a. 950°C b. 1050°C | 91 |
| Fig. 44 – Detalhe da morfologia da martensita nas amostras não deformadas após a solubilização em: a. 950°C b. 1050°C. | 92 |
| Fig. 45 – Detalhe da morfologia dos blocos de martensita das amostras sem deformação, tratadas em: a. 950°C, b. 1050°C. | 93 |
| Fig. 46 – Estrutura geral encontrada nas amostras de baixa deformação em 950°C, nas regiões: a. lateral, b. central. | 94 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 47 – Estrutura geral encontrada nas amostras de baixa deformação em 1050°C, nas regiões: a. lateral, b. central..... | 95 |
| Fig. 48 – Blocos ondulados e refinados gerados nas amostras com baixa deformação, conformadas em: a. 950°C, b. 1050°C..... | 96 |
| Fig. 49 – Detalhes dos blocos observados na Fig. 48: a. 950°C, b. 1050°C. | 97 |
| Fig. 50 – Morfologia dos blocos de martensita formados nas amostras com baixa deformação, forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C..... | 98 |
| Fig. 51 – Estrutura geral encontrada nas amostras altamente deformadas em 950°C, nas regiões: a. lateral, b. central..... | 99 |
| Fig. 52 – Estrutura geral encontrada nas amostras altamente deformadas em 1050°C, nas regiões: a. lateral, b. central..... | 100 |
| Fig. 53 – Blocos altamente refinados e segmentados produzidos após uma alta deformação em: a. 950°C, b. 1050°C. | 101 |
| Fig. 54 – Detalhes dos blocos observados na Fig. 53: a. 950°C, b. 1050°C. ... | 102 |
| Fig. 55 – Ampliação da morfologia dos blocos de martensita, obtidos após uma alta deformação em: a. 950°C, b. 1050°C..... | 103 |
| Fig. 56 – Detalhe das redes de carbonetos (pontos claros) e dos contornos de pacote e de grão austenítico prévio (linhas grossas) produzidos durante a solubilização das amostras não deformadas: a. 950°C, b. 1050°C. | 104 |
| Fig. 57 – a. Redes de carbonetos (pontos finos) e carbonitretos (partículas poligonais pretas) na amostra 950°C-SD, b. Perfil de EDX do carboneto ressaltado. | 105 |
| Fig. 58 – Detalhe das redes de carbonetos (pontos claros) e dos contornos de pacote e de grão austenítico prévio (linhas grossas) produzidos durante a solubilização e conformação das amostras com baixa deformação: a. 950°C, b. 1050°C. As regiões equiaxiais são ressaltadas no detalhe. | 106 |
| Fig. 59 – Detalhe das redes de carbonetos (pontos claros) e dos contornos de pacote e de grão austenítico prévio (linhas grossas) produzidos durante a solubilização e conformação das amostras com alta deformação: a. 950°C, b. 1050°C. As regiões equiaxiais são ressaltadas no detalhe. | 107 |
| Fig. 60 – a. Morfologia das ripas de martensita encontradas no material não deformado, solubilizado em 950°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona 111 α' , c. Detalhe das ripas de martensita..... | 108 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 61 – a. Morfologia das ripas de martensita encontradas no material com baixa deformação, conformado em 950°C, b. Detalhe das ripas de martensita. | 109 |
| Fig. 62 – a. Estrutura da martensita no material com alta deformação, forjado em 950°C, b. Padrão de SAED no eixo 111 α' , c. Detalhe da estrutura..... | 110 |
| Fig. 63 – Padrões de raios X refinados para as amostras como forjadas: Linhas pretas – padrão refinado, linhas cinzentas – diferenças entre valores medidos e refinados (fora de escala). | 111 |
| Fig. 64 – Ajuste do refinamento nos picos 200 α' e 211 α' | 112 |
| Fig. 65 – a. Microestrutura da amostra sem deformação, solubilizada em 950°C e envelhecida em 450°C por 1h, b. Padrão de SAED no eixo de zona 110 α , mostrando pontos fracos característicos dos primeiros estágios da transformação $\alpha \rightarrow \omega$ | 113 |
| Fig. 66 – a. Microestrutura das amostras com alta deformação, forjadas em 950°C e envelhecidas a 450°C por 1h, b. Padrão de SAED no eixo de zona 110 α , mostrando reflexões fracas diferentes às encontradas na amostra sem deformação. | 114 |
| Fig. 67 – a. Micrografia no campo claro da amostra sem deformação, solubilizados em 950°C e envelhecidos por 100h em 450°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona 110 α , mostrando pontos bem diferenciados dos precipitados (1 e 2); c. micrografia no campo escuro do detalhe em b. mostrando os precipitados formados no material. | 115 |
| Fig. 68 – a. Micrografia no campo claro da amostra sem deformação, solubilizados em 950°C e envelhecidos por 100h em 450°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona 113 α , mostrando pontos bem diferenciados dos precipitados (1, 2 e 3); c. micrografia no campo escuro do detalhe em b. mostrando os precipitados formados no material. | 116 |
| Fig. 69 – a. Micrografia no campo claro da amostra com alta deformação, forjada em 950°C e envelhecida por 100h em 450°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona 110 α , mostrando uma mistura de reflexões da matriz e o precipitado c. micrografia no campo claro do detalhe em b. mostrando os precipitados formados no material. | 117 |
| Fig. 70 – Padrões de raios X refinados para as amostras envelhecidas a 550°C por 10h: linhas pretas – padrão refinado, linhas cinzentas – diferenças entre valores medidos e refinados (fora de escala).. | 118 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 71 – Regiões ricas em austenita reversa (brancas) nas amostras não deformadas: a. 950°C, b. 1050°C. | 119 |
| Fig. 72 – Regiões ricas em austenita reversa (brancas) nas amostras com baixa deformação: a. 950°C, b. 1050°C. | 120 |
| Fig. 73 – Regiões ricas em austenita reversa (brancas) nas amostras com alta deformação: a. 950°C, b. 1050°C. | 121 |
| Fig. 74 – Curvas de dilatométrica obtidas nas amostras testadas a uma taxa de 10°C/min. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio. | 124 |
| Fig. 75 – Curvas de dilatométrica obtidas nas amostras testadas a uma taxa de 20°C/min. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio. | 125 |
| Fig. 76 – Curvas de dilatométrica obtidas nas amostras testadas a uma taxa de 30°C/min. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio. | 126 |
| Fig. 77 – Derivada das curvas mostradas na Fig. 74. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio. ... | 127 |
| Fig. 78 – Derivada das curvas mostradas na Fig. 75. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio. ... | 128 |
| Fig. 79 – Derivada das curvas mostradas na Fig. 76. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio. ... | 129 |
| Fig. 80 – Temperatura do pico de precipitação para as distintas condições de forjamento. | 130 |
| Fig. 81 – Modelo de Kissinger para as reações de precipitação. | 131 |
| Fig. 82 – Temperatura pico da formação de austenita reversa para as diversas condições de forjamento..... | 132 |
| Fig. 83 – Modelo de Kissinger para a reação de formação da austenita reversa | 133 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Aplicações dos aços maraging | 30 |
| Tabela 2: Composição química e resistência à tração nominal de diversos graus comerciais dos aços maraging | 31 |
| Tabela 3: Percentual em peso de Ni, Co, Mo e Ti dos aços referenciados..... | 38 |
| Tabela 4: Fases observadas no envelhecimento a baixas temperaturas dos aços maraging com Co..... | 45 |
| Tabela 5: Fases observadas no envelhecimento em temperaturas moderadas dos aços maraging com Co..... | 49 |
| Tabela 6: Composição química do aço maraging estudado | 63 |
| Tabela 7: Tempos de envelhecimento para cada temperatura analisada. | 66 |
| Tabela 8: Parâmetros de ajuste do modelo de endurecimento para cada condição de forjamento. | 73 |
| Tabela 9: Parâmetro de rede, tamanho e deformação dos cristalitos encontrados através dos padrões refinados das amostras no estado como forjado..... | 87 |
| Tabela 10: Espaçamentos interplanares medidos nos SAED das amostras SD envelhecidas por 100h, comparados com os das fases ω e Ni_3Ti | 89 |
| Tabela 11: Porcentagem de austenita reversa encontrada nas amostras envelhecidas em 550°C por 10h. | 90 |
| Tabela 12: Energia de ativação da precipitação (kJ/mol) para as diversas condições de forjamento. Os valores de erro correspondem ao intervalo de confiança do 95%. | 123 |
| Tabela 13: Energia de ativação da formação de austenita reversa (kJ/mol) para as diversas condições de forjamento. Os valores de erro correspondem ao intervalo de confiança do 95%..... | 123 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SAED – Difração de elétrons em área selecionada

SAXS – Espalhamento de raios X a baixo ângulo

K-S – Relação de orientação Kurdjumov-Sachs.

N-W – Relação de orientação Nishiyama-Wassermann.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

DRX – Difração de raios X.

EBSD – Difração de elétrons retrospalhados

LISTA DE SÍMBOLOS

α' - Martensita

γ - Austenita

ω - Fase Omega

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | Introdução | 27 |
| 1.1 | Objetivos..... | 28 |
| 1.1.1 | Objetivo geral | 28 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos..... | 28 |
| 2 | Revisão bibliográfica..... | 29 |
| 2.1 | A martensita dos aços maraging..... | 31 |
| 2.2 | O envelhecimento dos aços maraging..... | 36 |
| 2.2.1 | Envelhecimento em temperaturas menores que 450°C | 38 |
| 2.2.2 | Envelhecimento em temperaturas superiores a 450°C..... | 45 |
| 2.2.3 | Austenita reversa | 50 |
| 2.2.4 | Evolução das propriedades mecânicas | 52 |
| 2.3 | Efeitos da conformação sobre as propriedades dos aços martensíticos..... | 56 |
| 3 | Metodologia..... | 63 |
| 3.1 | Fabricação dos corpos de prova | 63 |
| 3.2 | Preparação das amostras | 66 |
| 3.3 | Técnicas experimentais | 68 |
| 4 | Resultados e Discussões | 71 |
| 4.1 | Ensaio de dureza | 71 |
| 4.2 | Análise Estrutural e microestrutural..... | 85 |
| 4.2.1 | Martensita | 85 |
| 4.2.2 | Precipitados | 88 |
| 4.2.3 | Austenita reversa | 89 |
| 4.3 | Dilatometria | 122 |
| 4.4 | Comentários finais..... | 134 |
| 5 | Conclusões..... | 137 |
| 6 | Sugestões | 139 |
| 7 | Referências | 141 |

1 INTRODUÇÃO

Os aços maraging associam uma alta resistência mecânica com uma elevada tenacidade à fratura. Estas propriedades são obtidas através do endurecimento gerado por diversos compostos intermetálicos, precipitados devido ao envelhecimento realizado em uma matriz martensítica de baixo carbono (<0,03%) e alto níquel (SHA; GUO, 2009).

Apesar dos aços maraging apresentarem excelentes propriedades, elas são obtidas a um elevado custo (SHA; GUO, 2009). Este é devido a dois fatores: às adições de elementos de liga mais caros, necessários para a produção dos compostos intermetálicos; e à maior complexidade dos processos de homogeneização da composição química, feitos nos estágios prévios à conformação mecânica e ao tratamento térmico.

A relação custo-benefício dos aços maraging faz que eles sejam materiais estruturais para aplicações de altíssima sollicitação mecânica, onde o preço não é um fator determinante (SHA; GUO, 2009). Desta maneira, componentes mecânicos tais como carcaças de foguetes, cilindros para ultra centrífugas, molas e células de carga são fabricados em aços maraging.

Visando aumentar a resistência mecânica dos aços maraging, mantendo sua tenacidade à fratura e sem o emprego de um maior teor de elementos de liga, têm-se avaliado diversas alternativas. Uma delas é a utilização de processos de conformação mecânica, tanto na fase martensítica quanto na austenítica, com o propósito de mudar as características microestruturais dos aços maraging. Desta maneira, alteram-se variáveis tais como o tamanho e textura da estrutura martensítica, a densidade de discordâncias na matriz e a quantidade e distribuição de precipitados, que irão afetar as propriedades mecânicas do aço.

Em relação à deformação na austenita, os trabalhos encontrados na literatura apresentaram resultados promissores; obtendo-se acréscimos de resistência causados pelo trabalho a quente. No entanto, as relações entre a melhoria nas propriedades mecânicas e as mudanças microestruturais produzidas pela deformação a quente não têm sido estudadas suficientemente.

Portanto, o presente trabalho teve o objetivo de estudar os efeitos das mudanças microestruturais geradas pelo trabalho a quente tanto na formação quanto na dureza da martensita, e nas reações de precipitação e endurecimento dos aços maraging. Desta maneira, estudaram-se as causas das mudanças nas propriedades mecânicas deste material após a conformação a quente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar os efeitos da deformação a quente na microestrutura, na cinética de precipitação e na dureza de um aço maraging C300.

1.1.2 Objetivos específicos

Analisar os efeitos da deformação a quente na microestrutura e subestrutura da martensita.

Avaliar o efeito da deformação a quente na precipitação dos compostos intermetálicos e na formação da austenita reversa durante os estágios de envelhecimento e superenvelhecimento.

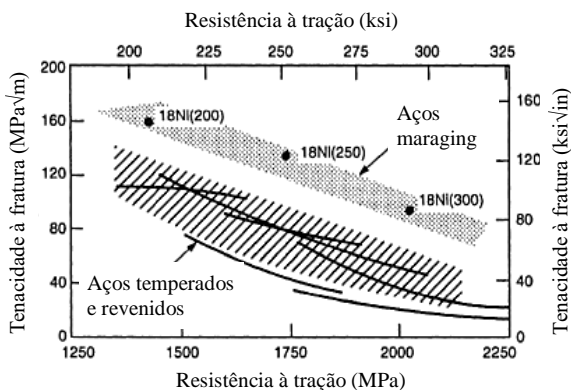
Correlacionar as mudanças microestruturais produzidas pela deformação a quente com a cinética da precipitação de compostos intermetálicos e a formação da austenita reversa durante o envelhecimento.

Validar as relações entre o processamento, a microestrutura e a dureza aplicando modelos de endurecimento por precipitação disponíveis na literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços maraging são aços onde uma matriz martensítica de alto níquel e baixo carbono é endurecida por precipitação de intermetálicos. Isto permite aos aços maraging ganharem uma elevada resistência mecânica aliada a uma tenacidade à fratura superior à dos aços temperados e revenidos para um mesmo nível de limite de resistência (Fig. 1) (SHA; GUO, 2009). Esta característica é o principal diferencial dos aços maraging em relação com outras ligas metálicas.

Fig. 1 – Relação entre resistência à tração e tenacidade à fratura para vários aços



Fonte: MAGNÉE et al., 1974

Outra das vantagens importantes destes aços é seu tratamento térmico simples, que consiste em três etapas: uma solubilização em temperaturas elevadas, projetada para a formação de uma microestrutura completamente austenítica de composição química homogênea; uma têmpera em meios pouco agressivos, que induz a transformação da austenita em uma martensita macia de baixo carbono; e um envelhecimento em temperaturas intermediárias, para se obter a formação de uma fina dispersão de intermetálicos que endurecem a martensita (SHA; GUO, 2009).

Além do tratamento térmico, existem outras características importantes dos aços maraging que merecem ser salientadas. Em primeiro lugar, estes materiais podem ser conformados e usinados facilmente no estado como temperado, devido à moderada resistência e

alta ductilidade da martensita. Por causa disso, podem evitar-se alguns tratamentos térmicos intermediários, assim como a autenitização e têmpera posterior à usinagem, feitos nos aços temperados e revenidos. Em segundo lugar, o envelhecimento produz distorções geométricas significativamente menores à têmpera, permitindo reduzir ou eliminar os processos finais de usinagem normalmente aplicados aos aços convencionais. Finalmente, a baixa dureza e o pequeno teor de carbono conferem aos aços maraging uma boa soldabilidade (SHA; GUO, 2009).

Embora sejam múltiplas as vantagens dos aços maraging, possuem uma grande desvantagem: um elevado custo de fabricação. Este é causado por dois fatores: o elevado teor de elementos de liga, e as refinadas técnicas de fusão (fusão por indução a vácuo e refusão por arco a vácuo) que precisam ser utilizadas para reduzir o nível de impurezas no material (SHA; GUO, 2009).

O alto custo dos aços maraging tem restringido as suas aplicações a aquelas estruturas que precisam suportar altíssimas solicitações mecânicas, onde uma alta resistência específica seja necessária, ou em peças onde seja desejável minimizar a sua distorção térmica após o endurecimento. Estas condições são normalmente encontradas em aplicações aeroespaciais, militares, e na fabricação de ferramentas e matrizes para conformação, entre outras (Tabela 1).

Tabela 1: Aplicações dos aços maraging

| Campo | Aplicação |
|---------------------|---|
| Aeroespacial | Peças forjadas para aviões, componentes de foguetes, eixos de diversos tipos de motores, etc. |
| Militar | Pontes portáteis de baixo peso, peças de artilharia, parafusos, etc. |
| Manufatura de peças | Punções para forjamento a frio, ferramentas para extrusão, coquilhas para fundição de alumínio e zinco, moldes para fabricação de peças plásticas, etc. |
| Peças de máquinas | Parafusos, engrenagens, eixos de altíssima solicitação mecânica, molas belleville, rolamentos, etc. |

Fonte: SHA; GUO, 2009 (Adaptado)

Existem dois tipos de aços maraging. Em primeiro lugar, os convencionais (graus C), que possuem um elevado teor de Co e atingem resistências à tração de até 2400 MPa nas suas aplicações comerciais, e os livres de cobalto (graus T), que se apresentam como uma alternativa

de menor custo aos graus convencionais. Dentro destes tipos existem diversos graus, diferenciados por sua resistência à tração em ksi ou em MPa (Tabela 2), dependendo do fornecedor.

Tabela 2: Composição química e resistência à tração nominal de diversos graus comerciais dos aços maraging

| Grau | Composição química (% peso) | | | | | Resistência à tração (MPa) |
|---------------------|-----------------------------|-----|------|------|-----|----------------------------|
| | Ni | Mo | Co | Ti | Al | |
| Graus convencionais | | | | | | |
| C200 | 18 | 3,3 | 8,5 | 0,2 | 0,1 | 1400 |
| C250 | 18 | 5,0 | 8,5 | 0,4 | 0,1 | 1700 |
| C300 | 18 | 5,0 | 9,0 | 0,7 | 0,1 | 2000 |
| C350 | 18 | 4,2 | 12,5 | 1,6 | 0,1 | 2400 |
| Graus livres de Co | | | | | | |
| T200 | 18,5 | 3,0 | - | 0,7 | 0,1 | 1400 |
| T250 | 18,5 | 3,0 | - | 1,4 | 0,1 | 1700 |
| T300 | 18,5 | 4,0 | - | 1,85 | 0,1 | 2000 |

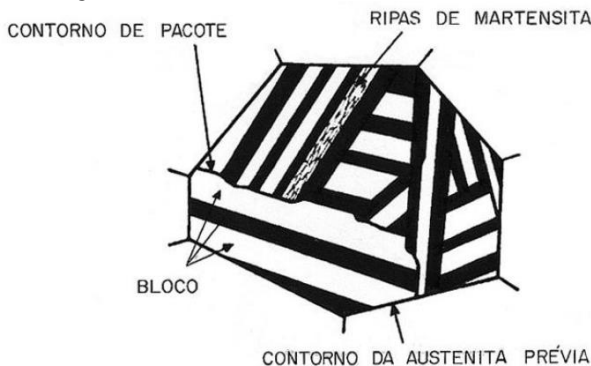
Fonte: SHA; GUO, 2009 (Adaptado)

A seguir serão apresentados os fundamentos metalúrgicos que conferem aos aços maraging as suas propriedades, focando-se em dois aspectos: as características e processos de formação da martensita, e as reações de precipitação e reversão da austenita no envelhecimento. Estes temas serão abordados para os graus convencionais unicamente. Adicionalmente, será discutido o efeito da conformação mecânica sobre a microestrutura e propriedades dos aços martensíticos, tanto maraging quanto outros tipos de aços.

2.1 A MARTENSITA DOS AÇOS MARAGING

Os aços maraging possuem a temperatura ambiente uma matriz martensítica com morfologia de ripas (ASM INTERNATIONAL, 1991a; FLOREEN, 1968; HALL; SLUNDER, 1968; YAO; XU, 1986), que está composta por três unidades microestruturais (Fig. 2): as ripas, que apresentam um tamanho na escala nanométrica; os blocos, que são agrupamentos de ripas que compartilham um mesmo plano de hábito e uma mesma orientação cristalográfica; e os pacotes, que contêm vários blocos com o mesmo plano de hábito. Estas três unidades microestruturais são formadas no interior de um único grão austenítico prévio (ASM INTERNATIONAL, 1991a; ROCHA, 1995).

Fig. 2 – Unidades microestruturais da martensita em ripas, formadas ao interior de um único grão austenítico.



Fonte: OLIVEIRA, 1994

A martensita formada nos aços maraging possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (ASM INTERNATIONAL, 1991a; FLOREEN, 1968; HALL; SLUNDER, 1968; YAO; XU, 1986), com grande densidade de discordâncias, que se encontram arranjadas em contornos de células ou em emaranhados (ASM INTERNATIONAL, 1991a; OLIVEIRA, 1994). Essa martensita tem uma dureza moderada, uma alta tenacidade e uma boa ductilidade (ASM INTERNATIONAL, 1991a; FLOREEN, 1968; HALL; SLUNDER, 1968; YAO; XU, 1986). Essas propriedades estão relacionadas com o mecanismo de transformação martensítica e com a composição química dos aços maraging.

As transformações martensíticas nas ligas Fe-Ni ocorrem por dois mecanismos distintos, que produzem dois tipos de defeitos cristalinos diferentes para acomodar a deformação volumétrica produzida durante a mudança de fase (NISHIYAMA, 1978): uma grande quantidade de discordâncias, quando a velocidade de transformação for moderada ou baixa; ou uma série de maclas de transformação de baixa espessura, se a transformação ocorrer rapidamente. Por outro lado, a velocidade desta transformação vai depender da temperatura do início da formação da martensita (M_I) e, portanto, do grau de super-resfriamento necessário para formar os primeiros núcleos desta fase a partir da austenita (NISHIYAMA, 1978). Assim, uma alta temperatura M_I vai favorecer a formação de discordâncias, produzindo uma microestrutura com morfologia de ripas, enquanto uma baixa temperatura M_I vai induzir a

geração de maclas estreitas, gerando uma martensita em forma de placas no material (NISHIYAMA, 1978; PARDAL, 2004)

O principal fator na determinação da temperatura M_I de um aço maraging é sua composição química. Nela, o níquel é o elemento que produz o maior efeito. Assim, para ligas com teores de Ni entre 2% e 25%, a temperatura M_I vai ser superior à temperatura ambiente e as ligas vão apresentar uma martensita em ripas. Entretanto, para teores de Ni maiores que 25%, a temperatura M_I será menor que a temperatura ambiente, e a morfologia da martensita será de placas (ASM INTERNATIONAL, 1991a). Por outro lado, os outros elementos de liga também afetam a temperatura M_I do aço, embora este efeito seja secundário nos aços maraging.

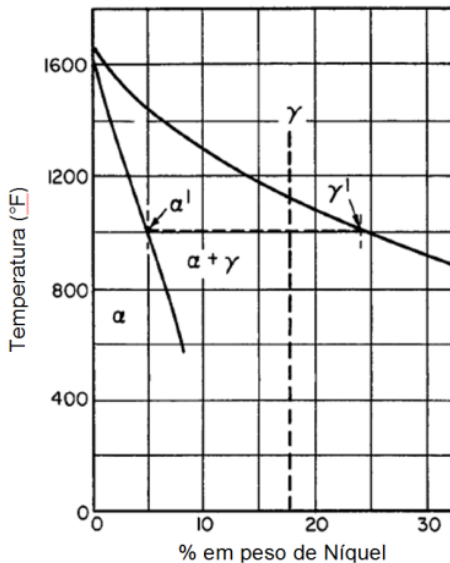
Em primeiro lugar, a maioria dos elementos de liga adicionados vão produzir um decréscimo na temperatura M_I do material (ASM INTERNATIONAL, 1991a, 1991b; FLOREEN, 1968). Porém, uma exceção a este comportamento é apresentada pelo cobalto, que aumenta a temperatura M_I do aço maraging quando adicionado em teores menores que 20% (ROCHA, 1995). Este aumento está relacionado à diminuição do módulo elástico da rede cristalina induzido pela presença de Co, que vai diminuir a energia de distorção da transformação martensítica (NISHIYAMA, 1978; ROCHA, 1995). Assim, o super-resfriamento requerido para gerar a mudança de fase vai ser menor e, conseqüentemente, a temperatura M_I da liga vai aumentar (NISHIYAMA, 1978).

Além do mecanismo de transformação, as propriedades da martensita dos aços maraging são fortemente afetadas pelo baixo teor de C destas ligas (ASM INTERNATIONAL, 1991a; HALL; SLUNDER, 1968). Assim, a estrutura tetragonal induzido na martensita pelo arranjo ordenado dos átomos de C dos aços de médio e alto carbono não está presente nos aços maraging (ASM INTERNATIONAL, 1991a; HALL; SLUNDER, 1968; NISHIYAMA, 1978). Deste modo, as tensões causadas pela distorção da rede cristalina devidas ao C não vão ocorrer nos aços maraging. Além disso, as discordâncias presentes nas ripas do aço maraging não vão apresentar a tensão de arraste gerada pelas atmosferas de Cottrell, produzidas pela segregação preferencial dos elementos intersticiais para as discordâncias (ASM INTERNATIONAL, 1991a; HALL; SLUNDER, 1968; HE et al., 2004; PERKAS, 1970). Por causa disso, estes defeitos apresentam uma mobilidade maior na

estrutura cristalina do aço maraging, favorecendo sua ductilidade e tenacidade, e moderando sua dureza (HE et al., 2004; PERKAS, 1970; SHA; GUO, 2009).

A última das características da martensita dos aços maraging é a relativa independência da taxa de resfriamento na sua formação (SHA; GUO, 2009). Este comportamento está relacionado com as características do sistema Fe-Ni, tanto em equilíbrio (Fig. 3) quanto fora do equilíbrio (Fig. 4).

Fig. 3 – Diagrama de fases estável do sistema Fe-Ni.



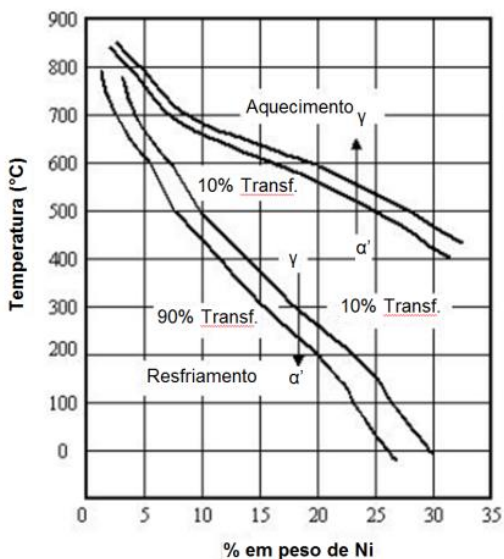
Fonte: HALL; SLUNDER, 1968 (Adaptado)

A faixa de composição rica em ferro do sistema Fe-Ni é composta, no equilíbrio, por duas fases: a austenita (γ), presente em temperaturas elevadas, e a ferrita (α), estável a menores temperaturas. Entre elas, estende-se um campo bifásico que é alargado rapidamente à medida que o teor de Ni aumenta (HALL; SLUNDER, 1968). No entanto, esta transformação de fase torna-se muito lenta devido ao decréscimo da temperatura de formação da ferrita, induzido pelas adições de Ni, e a natureza difusiva desta transformação de fases

(HALL; SLUNDER, 1968). Assim, uma transformação não difusiva vai ser favorecida neste sistema.

Ao analisar as mudanças de fase que acontecem às taxas de resfriamento comumente utilizadas na indústria, é preciso considerar o sistema Fe-Ni fora do equilíbrio (Fig. 4). Nele, é possível observar a formação da martensita (α') substituindo às fases estáveis a baixa temperatura (HALL; SLUNDER, 1968). Notam-se diferenças significativas nas temperaturas de início da transformação martensítica (durante o resfriamento) e da formação de austenita (durante o aquecimento). Estas são causadas pelas contribuições não térmicas à energia livre de Gibbs das fases, entre as quais se encontram a energia interfacial dos contornos gerados entre as diversas unidades morfológicas da martensita e a energia de formação de discordâncias no material durante a transformação (NISHIYAMA, 1978). Assim, esta histerese térmica pode ser utilizada no endurecimento por precipitação dos aços maraging.

Fig. 4 – Diagrama de fases metaestável do sistema Fe-Ni.



Fonte: PARDAL, 2004 (Adaptado)

2.2 O ENVELHECIMENTO DOS AÇOS MARAGING

O processo de envelhecimento confere aos aços maraging sua elevada resistência mecânica através da precipitação de uma fina dispersão de intermetálicos na martensita (SHA; GUO, 2009). Contudo, as variações na composição química existentes entre os diversos graus dos aços maraging induzem mudanças na formação e evolução das fases encontradas no envelhecimento.

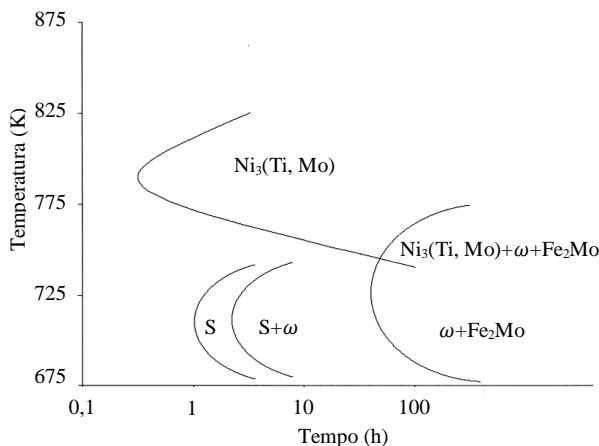
Para entender as variações na precipitação induzidas pela composição química, é preciso conhecer como interagem os diversos elementos ligantes no envelhecimento:

- O Ti se associa rapidamente com o Ni para formar Ni_3Ti . Este composto vai endurecer o aço e evitar que o Ni esteja em solução sólida, retardando a formação de austenita no material. (SHA; CEREZO; SMITH, 1993c; VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990).
- O efeito do Mo nos primeiros estágios do envelhecimento vai depender do teor de Ti presente. Caso haja uma quantidade considerável de Ti, o Mo é dissolvido nos precipitados de Ni_3Ti . Porém, se o teor for baixo, o Mo formará fases ricas em Ni durante as primeiras etapas da precipitação. Contudo, o Mo tenderá a formar intermetálicos Fe-Mo nos estágios avançados do envelhecimento. (SHA; CEREZO; SMITH, 1993c). Além disso, o Mo inibirá a formação de partículas nos contornos de grão austenítico prévio, melhorando a tenacidade do aço.
- O Co diminui a solubilidade do Mo na matriz devido à formação de regiões ordenadas de Fe e Co. (ASM INTERNATIONAL, 1991a; HALL; SLUNDER, 1968; LI; YIN, 1995b; MAZUMDER et al., 1999) Desta forma, será favorecido o enriquecimento em Mo dos precipitados Ni_3Ti nos primeiros momentos da precipitação e a formação de fases Fe-Mo em estágios avançados (SHA; CEREZO; SMITH, 1993c).
- O Ni vai controlar o processo de formação de austenita nos estágios avançados do envelhecimento. Assim, quanto mais Ni livre houver na matriz, mais desestabilizada ficará a martensita em relação a austenita (SHA; CEREZO; SMITH, 1993c).

Além da composição química, a temperatura tem um efeito significativo sobre o envelhecimento dos aços maraging, especialmente naqueles graus com elevados teores de Co. Neles, observam-se dois

processos de precipitação diferentes (Fig. 5): um a temperaturas menores que 450°C e o outro a temperaturas maiores (TEWARI et al., 2000). Estes se diferenciaram tanto no tipo de intermetálico formado, quanto nos mecanismos de precipitação e crescimento das partículas.

Fig. 5 - Processos de precipitação de um aço maraging C350.



Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado)

Finalmente, além dos processos precipitação dos intermetálicos, os aços maraging apresentam um fenômeno metalúrgico adicional no seu envelhecimento: a formação de austenita em temperaturas moderadas e altas. Quando a fase assim formada estiver estabilizada a temperatura ambiente, será denominada de austenita reversa.

A seguir serão detalhados os mecanismos de formação dos precipitados e da austenita reversa, considerando as faixas de temperatura descritas para os aços com Co. Porém, existem algumas discrepâncias entre o reportado por distintos autores. Para esclarecê-las, a Tabela 3 mostra os percentuais em peso de Ni, Co, Mo e Ti dos aços estudados pelos pesquisadores aqui referenciados.

Tabela 3: Percentual em peso de Ni, Co, Mo e Ti dos aços referenciados

| Aço | Referência | Ni | Co | Mo | Ti |
|-------------|--|------|------|-----|-----|
| C250 | (VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990) | 18,4 | 8,2 | 4,8 | 0,5 |
| | (MOSHKA et al., 2015) | 18,0 | 10,0 | 5,5 | 0,5 |
| C300 | (SHA; CERZO; SMITH, 1992b, 1993a, 1993c) | 17,9 | 9,3 | 5,0 | 0,7 |
| C350 | (TEWARI et al., 2000) | 18,0 | 12,5 | 4,2 | 1,7 |
| | (LI et al., 1993; LI; YIN, 1995a) | 18,1 | 12,2 | 4,5 | 1,3 |
| | (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993) | 18,4 | 12,3 | 4,0 | 1,6 |
| Fe-Ni-Co-Mo | (SHA; CERZO; SMITH, 1993b, 1993c) | 18,5 | 9,0 | 4,8 | 0 |
| | (SERVANT; MAEDER; CIZERON, 1975) | 18,6 | 9,0 | 4,9 | 0 |
| | (LECOMTE; SERVANT; CIZERON, 1985) | 18,6 | 8,9 | 4,8 | 0 |

Fonte: Adaptado de diversas fontes pelo autor

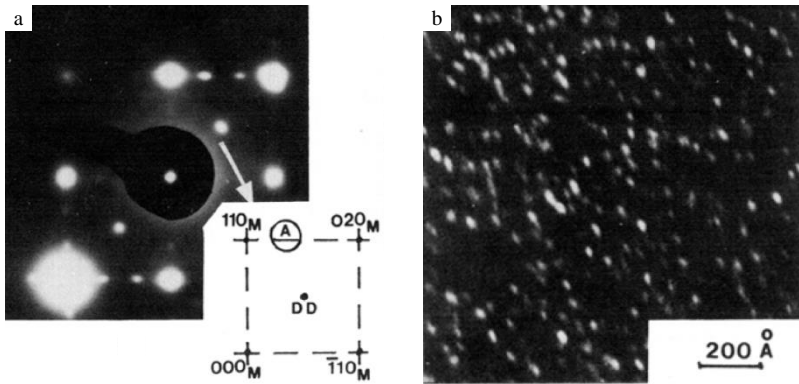
2.2.1 Envelhecimento em temperaturas menores que 450°C

Durante os primeiros estágios do envelhecimento, Servant, Maeder e Cizeron (1975) encontraram zonas com geometria alongada na direção $[110]_{\alpha'}$ em uma liga Fe-Ni-Co-Mo (Fig. 6). Estas partículas cresceram durante as primeiras quatro horas do envelhecimento a 414°C, e apresentaram interfaces quimicamente difusas com a matriz. Logo, após 7h de tratamento, a geometria destas partículas se tornou esferoidal e as suas interfaces ficaram bem definidas. Posteriormente, estas partículas cresceram de novo após 16h de envelhecimento.

Estes fatos concordam com o encontrado por Tewari et al. (2000). Durante as primeiras 24 horas do envelhecimento em temperaturas menores que 450°C, eles observaram a formação de riscos (streaks) nas direções $\langle 112 \rangle_{\alpha'}$ e $\langle 110 \rangle_{\alpha'}$ dos padrões de SAED obtidos dos eixos de zona $\langle 110 \rangle_{\alpha'}$ e $\langle 100 \rangle_{\alpha'}$ de um aço maraging C350 (Fig. 7). Segundo os pesquisadores, estes riscos são consistentes com os produzidos por uma transformação similar à $\beta \rightarrow \omega$, observada nas ligas de Ti e Zr. Segundo os padrões de SAED medidos, a relação de orientação apresentada entre as fases é de $(111)_{\alpha'} \parallel (0001)_{\omega}$ e $\langle 110 \rangle_{\alpha'} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega}$ (TEWARI et al., 2000). Nesta etapa do envelhecimento também foram detectadas distorções na estrutura cristalina da martensita (Fig. 8), que são consistentes com desvios da ortogonalidade entre as direções $[100]$ e $[010]$, diferenças entre os

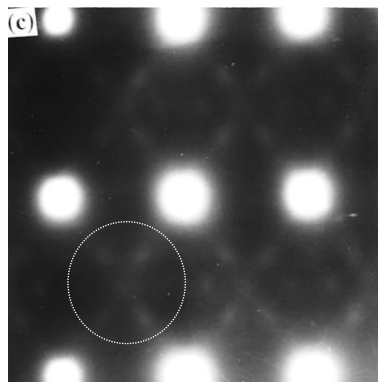
espaçamentos dos planos (110) e ($1\bar{1}0$) e indícios de ordenamento químico do tipo B2 (TEWARI et al., 2000).

Fig. 6 – a. Padrão de SAED de uma liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecida por 3h a 414°C (eixo de zona: $\langle 001 \rangle_{\alpha'}$); b. imagem de campo escuro obtida do ponto A do padrão.



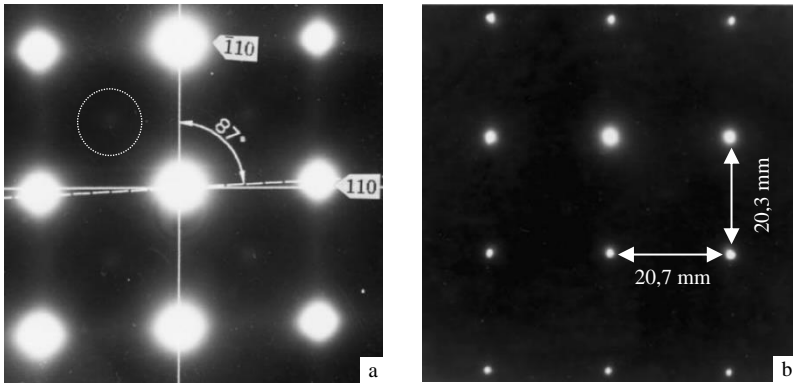
Fonte: SERVANT; MAEDER; CIZERON, 1975 (Adaptado).

Fig. 7 - Riscos observados no eixo de zona $\langle 110 \rangle_{\alpha'}$ nos padrões de SAED no aço maraging C350 envelhecido por 6,5h a 430°C (no detalhe).



Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado)

Fig. 8 - Distorção da rede cristalina da martensita: a. desvio da ortogonalidade entre as direções $[100]$ e $[010]$, e pontos do ordenamento B2 (no detalhe) em um aço C350 envelhecido a 400°C por 1h, b. diferenças entre os espaçamentos dos planos (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$ em um aço C350 envelhecido a 430°C por 6,5h. Eixo de zona $\langle 001 \rangle_{\alpha'}$



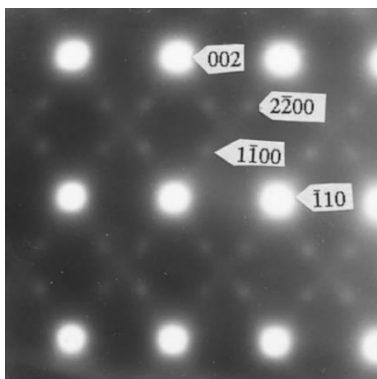
Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado).

Em estágios posteriores a 24 horas de envelhecimento em temperaturas menores que 450°C , Tewari et al. (2000) reportaram a aparição de pontos de difração nas posições $1/3$ e $2/3$ das direções $\langle 112 \rangle_{\alpha'}$ (Fig. 9). Estas reflexões foram relacionadas com a fase ω , que apresentou um diâmetro médio de 2,5 nm (Fig. 10). Além disso, alguns destes precipitados se formaram nas discordâncias da matriz. Por outro lado, as interfaces quimicamente difusas, observadas nos primeiros estágios do envelhecimento, foram se transformando gradativamente em contornos quimicamente bem definidos após 24h de tratamento (TEWARI et al., 2000). Este efeito está de acordo com as observações feitas em outros trabalhos (MAZUMDER et al., 1999)

No seu trabalho, Lecomte, Servant e Cizeron (1985) mostraram que a formação da fase ω no material implica em um ordenamento químico gradativo da sua estrutura cristalina. Desta forma, estes pesquisadores encontraram pontos fracos nas posições $1/3$ e $2/3$ das direções $\langle 110 \rangle_{\alpha'}$ do padrão de SAED de uma liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecida por 48h a 420°C (Fig. 11). Estas reflexões foram associadas à fase S, cuja estequiometria muda através do tempo desde A_8B para A_7B_2 e finalmente para A_6B_3 . Esta última corresponde à fase ω

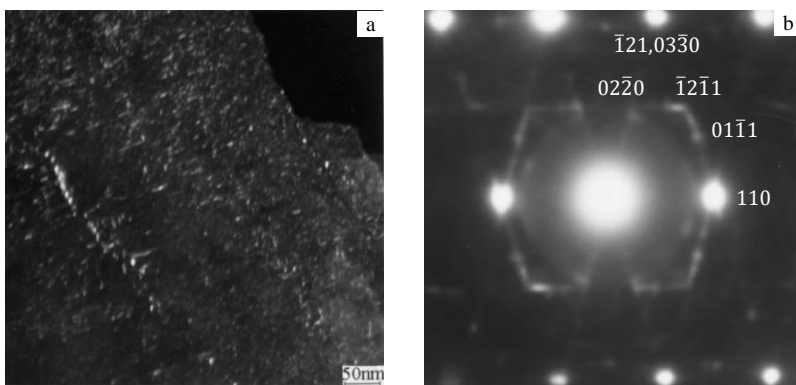
ordenada, cujos planos $\{10\bar{1}0\}$ podem ser detectados através da SAED (Fig. 12).

Fig. 9 – Padrão de SAED do aço C350 após envelhecimento a 430°C por 25h. Observam-se os pontos correspondentes a α' e ω .



Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado).

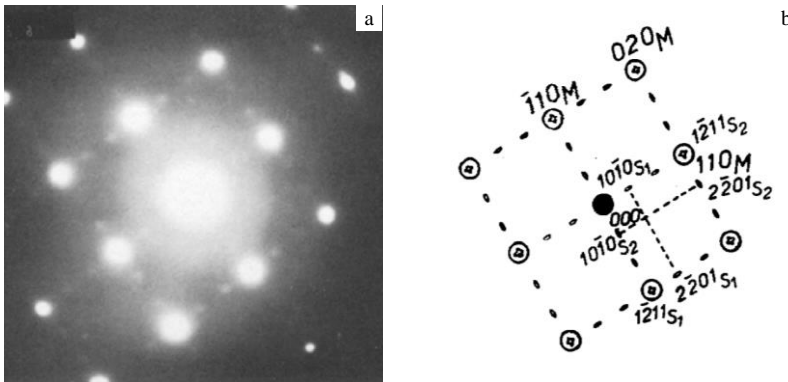
Fig. 10 – a. Campo escuro das reflexões $10\bar{1}0_{\omega}$ mostrando as partículas da fase ω , b. padrão de SAED (eixo de zona $\langle 113 \rangle_{\alpha'}$) mostrando os pontos de difração das fases α' e ω .



Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado)

Em relação à composição química da fase ω , Sha, Cerezo e Smith (1993b) encontraram através de ensaios de sonda atômica (atom probe) que, numa liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecida em 414°C por 15,8h, esta fase podia ser descrita como $\text{Fe}_{12\pm 4}\text{Ni}_{147\pm 6}\text{Co}_{1\pm 1}\text{Mo}_{40\pm 5}$. Eles também observaram núcleos da fase μ neste material, com composição química $\text{Fe}_{28\pm 8}\text{Ni}_{20\pm 3}\text{Co}_{4\pm 1}\text{Mo}_{49\pm 5}$. Estes resultados mostram que nesta condição de tratamento, a estequiometria da fase ω é próxima ao seu valor ideal (A_2B , onde A pode ser Fe, Ni ou Co e B é Mo). Adicionalmente, os pesquisadores determinaram que a fração volumétrica da fase ω é significativamente maior à da fase μ .

Fig. 11 – a. Padrão de SAED da liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecida a 420°C por 48h (eixo de zona: $\langle 001 \rangle_{\alpha'}$), b. legenda de a.



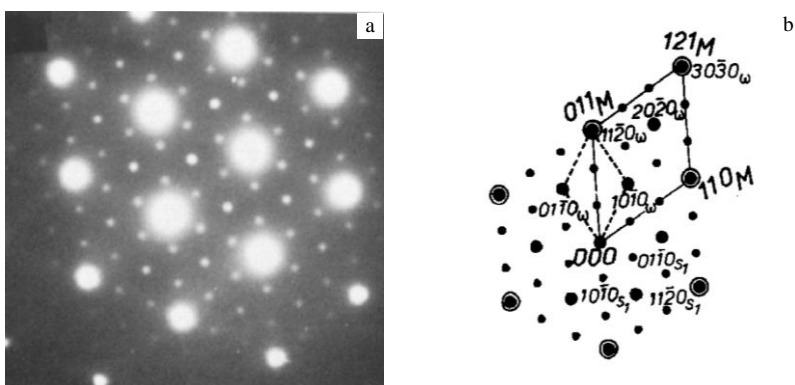
Fonte: LECOMTE; SERVANT; CIZERON, 1985 (Adaptado)

Reunindo todos os resultados anteriormente expostos, é possível descrever o mecanismo de precipitação nos aços maraging com Co a temperaturas menores de 450°C. Primeiro, observa-se um ordenamento do tipo B2 em determinados pontos da martensita. Neles se produzirá uma transformação de fase em duas etapas: uma mudança da estrutura cristalina por cisalhamento e um ordenamento químico assistido por difusão (MAZUMDER et al., 1999; TEWARI et al., 2000).

A transformação da estrutura cristalina pode descrever-se em duas etapas que reduzem a simetria da rede (TEWARI et al., 2000):

- Uma distorção homogênea em uma das direções $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$, que reduz a simetria do sistema, de $Pm\bar{3}m$ para $R\bar{3}m$, e causa os desvios da ortogonalidade e a tetragonalidade observada nos primeiros momentos do envelhecimento em baixa temperatura.
- O colapso de dois dos planos cristalinos $(111)_{\alpha'}$ em um novo plano, obtendo-se a simetria $P\bar{3}m1$ (Fig. 13). Isto ocorrerá através de um cisalhamento alternado da rede, que age no sistema de deslizamento $1/3 \{112\}_{\alpha'} \langle 111 \rangle_{\alpha'}$ (Fig. 14). O grau de colapso destes planos dependerá do nível de ordenamento químico da fase ω .

Fig. 12 – a. Padrão de SAED da liga Fe-Ni-Co-Mo envelhecido a 420°C por 48h (eixo de zona: $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$), b. legenda de a.

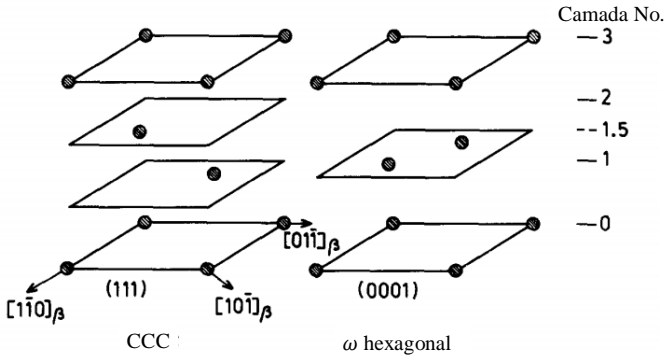


Fonte: LECOMTE; SERVANT; CIZERON, 1985 (Adaptado)

O ordenamento químico da fase ω se caracteriza pela mudança gradativa da sua estequiometria e pelas interfaces difusas observadas nos primeiros momentos do envelhecimento. Estes fatores diferenciam à transformação de fase ω dos mecanismos de nucleação e crescimento pois os núcleos formados através deste último caminho apresentam interfaces quimicamente definidas a partir dos primeiros instantes da precipitação (TEWARI et al., 2000).

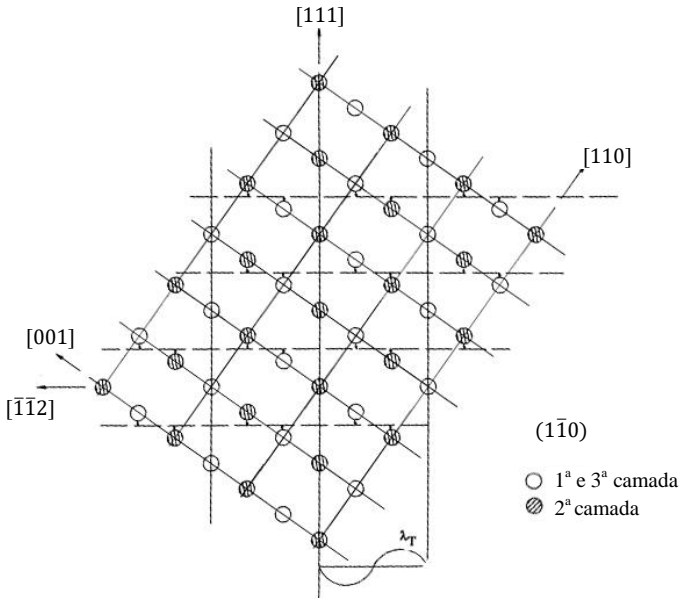
Finalmente, a Tabela 4 mostra algumas características das fases observadas durante o envelhecimento a baixa temperatura dos aços maraging com Co.

Fig. 13 – Colapso de dois dos planos $(111)_{\alpha'}$ durante a formação da fase ω .



Fonte: SIKKA; VOHRA; CHIDAMBARAM, 1982 (Adaptado).

Fig. 14 – Cisalhamento alternado no sistema $\{112\}_{\alpha'} < 111 >_{\alpha'}$, necessária para produzir o colapso dos planos $(111)_{\alpha'}$ da martensita.



Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado)

Tabela 4: Fases observadas no envelhecimento a baixas temperaturas dos aços maraging com Co

| Fase | Estequiometria | Estrutura Cristalina | Parâmetro de rede | Relação de orientação |
|------|-------------------------------|----------------------|---------------------------------|--|
| S | A ₈ B | Hexagonal | a = 7,04Å c = 2,48 Å | (111) _{α'} ∥ (0001) _ω < 110 > _{α'} ∥ < 1120 > _ω |
| ω | A ₂ B | Hexagonal | a = 3,9-4,05Å c = 2,39-2,48Å | |
| μ | A ₇ B ₆ | Romboédrica | a = 4,751 Å α = 30,38° | |

Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado)

2.2.2 Envelhecimento em temperaturas superiores a 450°C

O envelhecimento em temperaturas moderadas dos aços maraging com Co se compõe de três etapas principais: a recuperação da subestrutura e a concentração de soluto nas discordâncias, a precipitação e crescimento de intermetálicos e a formação da austenita reversa (VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990). Nesta seção serão abordados os dois primeiros estágios, para explicar o último posteriormente.

Os primeiros estágios do envelhecimento em temperaturas moderadas se caracterizam pela formação de regiões ricas em Ti, Ni e Mo, segundo observado por Sha, Cerezo e Smith (1992b, 1993a) em um aço C300 tratado por 460 segundos a 510°C. Estes resultados foram confirmados por Li et al. (1993) em um aço C350 envelhecido a 500°C por um tempo menor que 30 minutos. Ao estudar este material com espectroscopia Mössbauer, foram observadas duas zonas: uma rica em Fe e Co, e outra rica em Ni, Ti e Mo. A partir destas últimas serão formados os precipitados encontrados nos aços com Co.

O processo de precipitação dos intermetálicos no aço C300 é descrito por Sha, Cerezo e Smith (1993a, 1993c), e pode se dividir em três etapas. Na primeira, forma-se Ni₃Ti devido à alta difusividade de Ti e ao bom ajuste entre o precipitado e a matriz. Assim que se forma, este intermetálico apresentará uma morfologia esferoidal, uma alta coerência com a matriz e um menor teor de Ti em relação ao especificado pela estequiometria (SHA; CERESO; SMITH, 1992a). Na segunda etapa, os precipitados de Ni₃Ti vão crescendo em forma de barras. Do mesmo

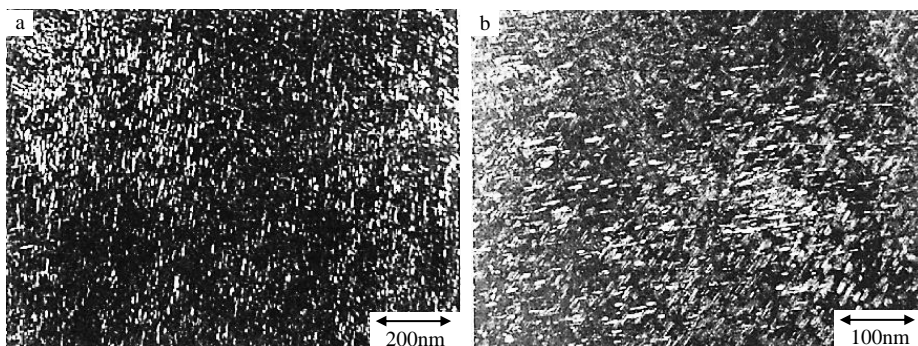
modo, o Ti da matriz vai migrar rapidamente para os precipitados, enquanto os átomos de Mo se difundem mais lentamente na mesma direção (SHA; CERREZO; SMITH, 1989, 1993a, 1993c). Finalmente, o gradativo enriquecimento em Mo dos precipitados vai favorecer a formação de esferoides da fase μ nas vizinhanças do Ni_3Ti . Por causa disso, o Mo presente neste intermetálico vai migrar progressivamente para a fase μ e, para manter a estequiometria, a quantidade correspondente de Ni será liberada para a matriz. Este fenômeno promoverá a formação de austenita reversa em estágios avançados do envelhecimento (SHA; CERREZO; SMITH, 1993a, 1993c).

Os resultados obtidos por Sha, Cerrezo e Smith (1989, 1992b, 1993a) estão de acordo com o observado nos aços C350. Li et al (1993) encontraram uma fase paramagnética no material, formada a partir das zonas ricas em Ni, Ti e Mo, após um envelhecimento a 500°C por 30 min. De forma similar, Tewari et al (2000) observaram partículas elipsoidais de Ni_3Ti após 30 minutos de envelhecimento a 510°C , as quais desenvolveram interfaces quimicamente definidas após 1h de tratamento. Estes resultados foram confirmados por Viswanathan, Dey e Asundi (1993), que adicionalmente reportaram que as partículas de Ni_3Ti atingiram um diâmetro de 2,5nm e um comprimento de 40nm depois de 3h de envelhecimento (Fig. 15-a). Nesta condição, os precipitados também mostraram um contraste em franjas paralelas a sua largura (Fig. 15-b), indicando a existência de discordâncias na interfase entre a partícula e a matriz. Além disso, as partículas de Ni_3Ti se alinharam com a matriz devido à sua morfologia de agulhas e a sua relação de orientação com a martensita do tipo $(0001)_{\text{Ni}_3\text{Ti}} \parallel \{011\}_{\alpha'}$ e $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Ni}_3\text{Ti}} \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'}$. Finalmente, também foram encontrados precipitados esferoidais que foram indexados como a fase de Laves, Fe_2Mo , (Fig. 16) e apresentaram uma relação de orientação com a matriz do tipo $(0001)_{\text{Fe}_2\text{Mo}} \parallel \{011\}_{\alpha'}$ e $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Fe}_2\text{Mo}} \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'}$.

Do mesmo modo, estudos feitos no aço C250 encontraram similitudes com os outros aços maraging com Co. Assim, Vasudevan, Kim e Wayman (1990) observaram precipitados de Ni_3Ti após um envelhecimento por 3h a 482°C . Estas partículas apresentaram uma geometria de agulhas, com um diâmetro e comprimento de 5 e 22 nm, respectivamente, e tiveram as mesmas relações de orientação encontradas por Viswanathan, Dey e Asundi (1993) no aço C350. Para tempos maiores que 3h, evidenciou-se no aço C250 a fase de Laves (Fe_2Mo) com uma morfologia esferoidal. Adicionalmente, a composição

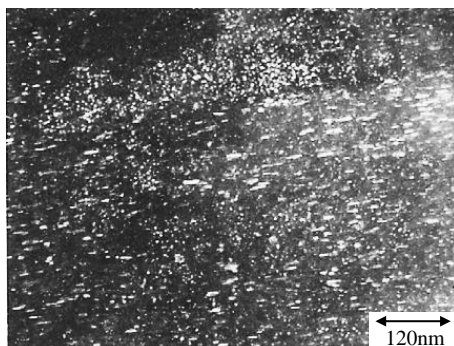
química dos precipitados, medida através de EDS, apresentou como resultado um elevado teor de Mo nas partículas de Ni_3Ti . Por outro lado, os estudos realizados por Moshka et al (2015) também encontraram Ni_3Ti após envelhecer o aço a 510°C por tempos maiores que 0,3h. Além disso, foram encontradas partículas esféricas de uma fase Fe-Mo depois de um envelhecimento de 1200h.

Fig. 15 – a. Precipitados de Ni_3Ti encontrados em um aço C350 após um envelhecimento por 3h a 510°C , b. Contraste em franjas paralelas á largura dos precipitados de Ni_3Ti , na mesma condição de tratamento que a.



Fonte: VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993 (Adaptado).

Fig. 16 – Precipitados esféricos da fase de Laves encontrados em um aço C350 após um envelhecimento por 3h a 510°C .

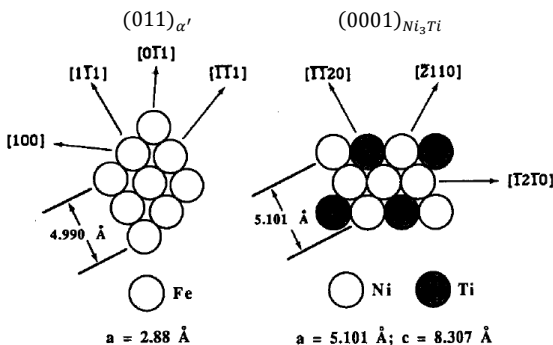


Fonte: VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993 (Adaptado).

A partir dos resultados discutidos, é possível descrever o processo de precipitação dos aços maraging com Co em temperaturas moderadas. Este consta de cinco estágios distintos:

- Nos primeiros minutos do envelhecimento, geram-se zonas ricas em Ni, Ti e Mo através de difusão acelerada pelas discordâncias. Provavelmente estas zonas também estão localizadas nas discordâncias da martensita (VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).
- A partir desta concentração de soluto, formam-se rapidamente precipitados de Ni_3Ti através do mecanismo de nucleação e crescimento assistido pelas discordâncias (VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Este intermetálico se precipita em primeiro lugar devido à maior difusividade do Ti em relação ao Mo, e apresenta um bom ajuste com o reticulado da martensita (Fig. 17). Este último fato determina a geometria de agulhas e a coerência destas partículas. Adicionalmente, estes precipitados são estáveis termodinamicamente segundo as simulações feitas por Moshka, et al (2015).

Fig. 17 – Diferenças entre os espaçamentos interatômicos da martensita e do Ni_3Ti .



Fonte: VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990 (Adaptado).

- À medida que o tempo de envelhecimento aumenta, o Ni_3Ti se enriquece em Ti e Mo, cuja proporção vai depender da composição química do aço. Porém, a velocidade de migração do Ti vai ser significativamente mais rápida do que a do Mo (SHA; CERREZO; SMITH, 1993c).

- Em determinado momento, a redistribuição de elementos de liga entre a matriz e os precipitados vai promover a formação de um intermetálico do sistema Fe-Mo. Sha, Cerezo e Smith (1993a, 1993c) o identificaram como a fase μ através da composição química medida usando análises de sonda atômica (atom probe). Por outro lado, outros pesquisadores tem identificado este intermetálico como a fase de Laves, por meio de resultados obtidos por SAED e EDS (VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Neste quesito, as simulações termodinâmicas feitas por Sha, Cerezo e Smith (1993a) e Moshka et al (2015) mostraram que a estabilidade da fase μ é significativamente maior que a da fase de Laves. Adicionalmente, a técnica de sonda atômica apresenta menores limitações para a caracterização de precipitados nanométricos do que o EDS e o SAED. Portanto, é muito provável que o intermetálico rico em Fe-Mo seja a fase μ .
- A precipitação da fase μ cria sumidouros de alta estabilidade termodinâmica para os átomos de Mo. Portanto, o Mo presente no Ni_3Ti vai migrar para as partículas de μ , liberando a quantidade correspondente de Ni para a matriz. Com o decorrer do envelhecimento, o aumento de concentração de Ni em determinados sítios vai induzir a formação de austenita reversa no material (SHA; CERZO; SMITH, 1993a, 1993c).

Finalmente, a Tabela 5 resume as fases observadas durante o envelhecimento em temperaturas moderadas dos aços maraging com Co.

Tabela 5: Fases observadas no envelhecimento em temperaturas moderadas dos aços maraging com Co

| Fase | Estequiometria | Estrutura Cristalina | Parâmetro de rede | Relação de orientação |
|----------|----------------|----------------------|--|--|
| Ni_3Ti | A_3B | Hexagonal | $a = 5,101 \text{ \AA}$ $c = 8,307 \text{ \AA}$ | $(011)_{\alpha'} \parallel (0001)_{Ni_3Ti}$ $\langle 111 \rangle_{\alpha'} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{Ni_3Ti}$ |
| μ | A_7B_6 | Romboédrica | $a = 4,751 \text{ \AA}$ $\alpha = 30,38^\circ$ | |
| Laves | A_2B | Hexagonal | $a = 4,745 \text{ \AA}$ $c = 7,754 \text{ \AA}$ | $(0001)_{Fe_2Mo} \parallel \{011\}_{\alpha'}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{Fe_2Mo} \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'}$ |

Fonte: TEWARI et al., 2000 (Adaptado)

2.2.3 Austenita reversa

A austenita reversa é aquela que se forma durante o envelhecimento do aço e, devido ao seu teor de elementos de liga, fica estabilizada à temperatura ambiente. Porém, a transformação de fase apresenta diferenças relacionadas tanto com o teor de elementos de liga quanto com a temperatura de tratamento.

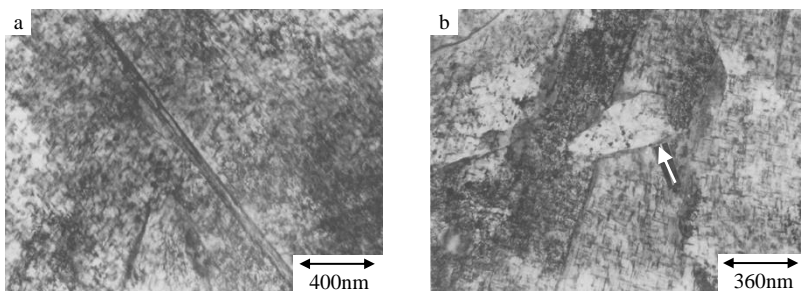
Após ser envelhecido a 500°C por 8h, um aço C350 apresentou austenita reversa com morfologia de ripas com 5.3nm de largura e relação de orientação do tipo K-S. Esta fase se forma nos contornos de ripa da martensita e nos contornos de grão da austenita prévia. À medida que o tempo de envelhecimento aumentou, estas ripas cresceram e, ao mesmo tempo, evidenciaram-se emaranhados de discordâncias ao seu interior, produto da deformação invariante imposta pela transformação (LI; YIN, 1995a).

Ao aumentar a temperatura de envelhecimento para 570°C, Li e Yin (1995a) observaram um aumento na velocidade de formação da austenita nos contornos de ripa e de grão austenítico prévio. Adicionalmente, após 4h de envelhecimento percebeu-se austenita reversa com morfologia de placas no interior das ripas de martensita, apresentando uma composição química e relação de orientação similares às da austenita encontrada nos contornos. A uma temperatura similar (575°C) Viswanathan, Dey e Asundi (1993) também observaram austenita reversa tanto nos contornos de ripa e grão austenítico prévio (Fig. 18-a), quanto no interior das ripas de martensita (Fig. 18-b). Embora a morfologia da fase tenha sido similar à evidenciada por Li e Yin (1995a), a relação de orientação encontrada por Viswanathan, Dey e Asundi foi do tipo N-W. Adicionalmente, estes pesquisadores reportaram precipitados de Ni_3Ti , com forma de agulhas cujo diâmetro e comprimento foram de 6 e 80nm respectivamente, e Fe_2Mo , com morfologia esferoidal.

Ao aumentar a temperatura de envelhecimento para 640°C, o aço C350 mostrou as mesmas morfologias de austenita reversa previamente descritas logo depois de duas horas de envelhecimento (LI; YIN, 1995a; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Porém, após oito horas de tratamento, duas novas morfologias foram observadas (Fig. 19): globular e Widmanstätten (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993; VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). A austenita

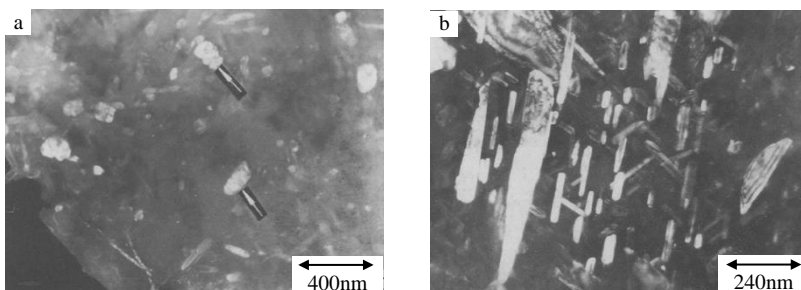
que apresentou estas morfologias nucleou ao interior das ripas de martensita, e apresentou uma relação de orientação do tipo K-S. Além disso, notaram-se maclas ao interior da austenita com morfologia de Widmanstätten e de placas, as quais sugerem um mecanismo de transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ por cisalhamento (LI; YIN, 1995a; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Finalmente, encontraram também precipitados de Ni_3Ti , com um diâmetro e comprimento de 16 e 130nm, respectivamente (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993; VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005).

Fig. 18 – a. Austenita em ripas encontrada em um aço C350 envelhecido a 575°C por 8h. b. Austenita em placas (seta) encontrada no mesmo aço e condição de a.



Fonte: VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993 (Adaptado).

Fig. 19 – a. Austenita globular (seta) encontrada em um aço C350 envelhecido a 640°C por 8h. b. Austenita de Widmanstätten encontrada no mesmo aço e condição de a.



Fonte: VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993 (Adaptado).

A partir dos resultados enunciados pode-se descrever o processo de formação das diferentes morfologias de austenita encontradas:

- A austenita em ripas nucleia nos contornos das ripas de martensita e de grão austenítico prévio, devido à migração do Ni para estes sítios durante o envelhecimento (HE; YANG; SHA, 2005). Este aumento da concentração de Ni diminui a temperatura A_i naqueles pontos e, no momento que esta atinja a temperatura de envelhecimento, acontecerá a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ por cisalhamento. Por causa deste mecanismo, a austenita em ripas apresentará uma alta densidade de discordâncias produto da deformação invariante efetuada durante a transformação.
- A austenita com morfologia de placas, também chamada de recristalizada por Viswanathan, Dey e Asundi (1993), é produzida pela recristalização das ripas de austenita que se formam nos contornos de pacote da martensita. Esta recristalização é induzida pela grande quantidade de defeitos da austenita em ripas, que se forma mediante cisalhamento. Dado que esta morfologia precisa de uma força motriz suficiente para iniciar o processo de recristalização, a austenita em placas só vai ser observada em temperaturas maiores do que 500°C, segundo Shiang e Wayman (SHIANG; WAYMAN, 1988).
- A austenita globular se forma durante os estágios avançados do super-envelhecimento, onde o coalescimento dos precipitados de Ni_3Ti produz regiões ricas em Ni nas suas vizinhanças. Nelas, a temperatura A_i diminui, facilitando a transformação de fase (HE; YANG; SHA, 2005). Posteriormente, vários núcleos de austenita globular podem coalescer gerando uma austenita com morfologia de fitas (ribbon), segundo He, Yang e Sha (2005).
- A austenita de Widmanstätten se compõe de dois cristais com relação de macla entre sim. Estes são formados pela dissolução dos precipitados de Ni_3Ti , que criam regiões enriquecidas em Ni e Mo em pontos específicos da matriz. Esta segregação diminui localmente a temperatura A_i , e induz a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ por cisalhamento (FAROOQUE et al., 1998).

2.2.4 Evolução das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos aços maraging mudam significativamente durante seu envelhecimento, por causa da precipitação de intermetálicos e da formação da austenita reversa. Em

relação ao primeiro quesito, os aços maraging seguem um comportamento típico dos materiais endurecidos por precipitação. Em primeiro lugar, observa-se um aumento na dureza do aço, relacionado com a formação e crescimento dos precipitados. Logo, atinge-se a região do pico de dureza, onde há um balanço entre o crescimento e o coalescimento das partículas. Finalmente, encontra-se a etapa do superenvelhecimento, onde a resistência mecânica cai por causa do significativo coalescimento dos intermetálicos (SHA; GUO, 2009). Por outro lado, a formação da austenita reversa vai tender a diminuir a resistência mecânica do aço, e melhorar sua ductilidade (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). Desta forma, a interação dos dois mecanismos vai determinar as propriedades mecânicas do aço após um determinado envelhecimento.

Pardal et al. (2005) analisaram as propriedades mecânicas de um aço C300 em múltiplas temperaturas de envelhecimento (Fig. 20). Estes pesquisadores não observam sinais de superenvelhecimento em temperaturas menores ou iguais a 480°C, na faixa de tempos observados. Já para temperaturas maiores, observou-se um pico de dureza definido e uma quantidade significativa de austenita a partir de 560°C.

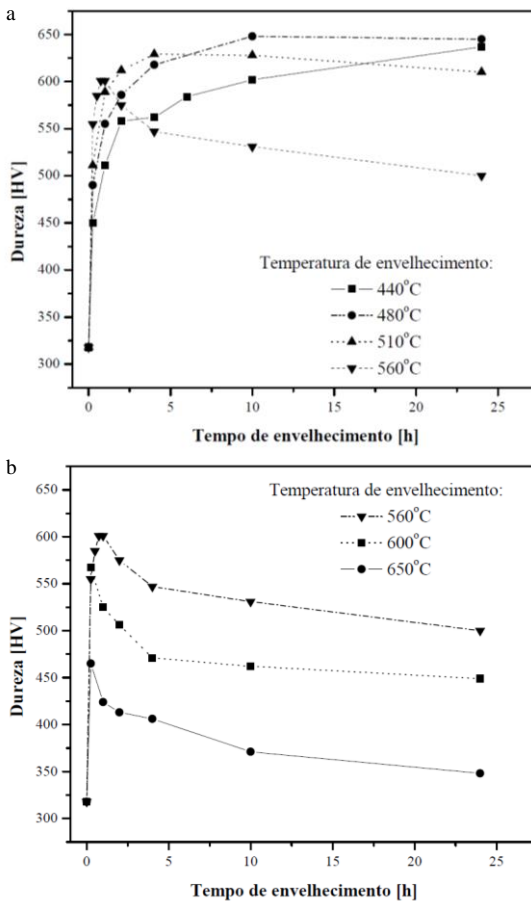
Para analisar a cinética de precipitação neste aço, Pardal et al (2005) utilizaram distintos modelos para ajustar os resultados de dureza, considerando o estágio do processo no qual se encontrava o material. Para as regiões entre o início do envelhecimento e o pico de dureza, estes autores usaram um modelo derivado da equação de Avrami (Equação 1), onde ΔH corresponde ao endurecimento (HV), K é a constante de reação dependente da temperatura, n é o expoente de reação (levemente afetado pela temperatura) e t é o tempo de envelhecimento (h). Nas regiões de superenvelhecimento das amostras envelhecidas a 560°C foi utilizado o modelo proposto por Wilson e Sha (SHA; GUO, 2009), baseado no mecanismo de endurecimento de Orowan (Equação 2), onde ΔH é a variação de dureza entre a condição solubilizada e a analisada (HV), ΔH_0 é o endurecimento no início do coalescimento dos precipitados (HV), que acontece em um tempo t_0 (h), e M é uma constante. Finalmente, o superenvelhecimento das temperaturas de 600 e 650 foi ajustado usando um modelo empírico, devido a que o elevado teor de austenita reversa contribuiu de forma

significativa para a redução de dureza nestas condições de envelhecimento (PARDAL et al., 2005).

$$\Delta H = (kt)^n \quad 1$$

$$\left(\frac{1}{\Delta H}\right)^3 = M(t - t_0) + \left(\frac{1}{\Delta H_0}\right)^3 \quad 2$$

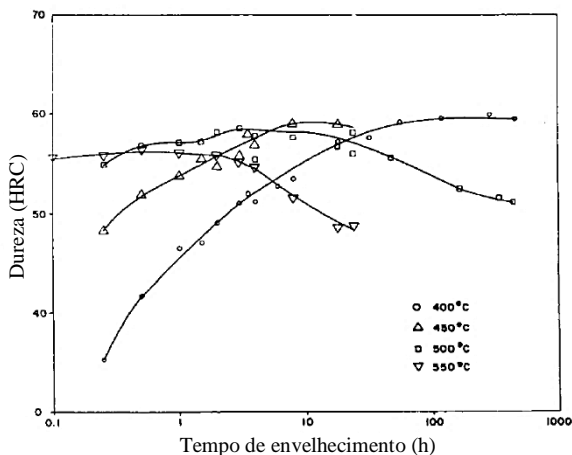
Fig. 20 – Evolução da dureza através de várias temperaturas de envelhecimento para um aço C300: a- 440°C a 560°C, b- 560°C a 650°C



Fonte: PARDAL et al., 2005 (Adaptado).

Viswanathan, Dey e Asundi (1993) estudaram a evolução da dureza de um aço C350 ao longo do envelhecimento (Fig. 21). Eles observaram um comportamento típico de um material endurecido por precipitação. Adicionalmente, verificaram que as reações de formação de intermetálicos não apresentaram um tempo de incubação. Além disso, os pesquisadores encontraram um pico de dureza bem definido a partir de 450°C. O tempo necessário para obter este máximo se reduziu com o aumento da temperatura.

Fig. 21 – Evolução da dureza em várias temperaturas de envelhecimento para um aço C350.



Fonte: VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993(Adaptado).

Viswanathan, Dey e Sethumadhavan (2005) estudaram o efeito do envelhecimento a 640°C sobre as propriedades mecânicas do aço C350. Eles encontraram que a resistência à tração do aço chega rapidamente a um valor máximo e logo cai continuamente. Simultaneamente, o alongamento aumentou levemente com o tempo de envelhecimento, e a tenacidade se incrementou em um primeiro momento, para diminuir depois de duas horas de tratamento. Os autores relacionaram este comportamento com a ação conjunta dos precipitados e da austenita reversa. Assim, o aumento da fração de austenita reversa melhora a tenacidade do aço por ser uma fase dúctil que atrasa a propagação das trincas. Porém, para tempos maiores que duas horas de

envelhecimento, o coalescimento dos precipitados os torna sítios preferenciais para a nucleação de trincas, as quais vão propagar através das interfaces $\alpha - \gamma$ que se encontram nos contornos de grão da austenita prévia. Estes dois fenômenos são responsáveis pela fragilização do material em estágios avançados do super-envelhecimento (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005)

2.3 EFEITOS DA CONFORMAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS AÇOS MARTENSITICOS

O efeito da deformação plástica a quente na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos aços maraging não tem sido estudado extensivamente. No entanto, pode-se encontrar na literatura alguns trabalhos que revisam parcialmente alguns aspectos referentes a esta temática. Porém, na maioria dos casos, não se têm relacionado claramente a totalidade das características microestruturais com as mudanças obtidas nas propriedades mecânicas do aço. Similarmente, a influência da deformação a quente nas reações de precipitação não tem sido suficientemente analisada.

Dentro das características microestruturais que já foram estudadas na literatura, encontra-se a formação de carbonitretos nos contornos de grão austenítico durante o trabalho a quente. Jha et al (2010) mostraram que o trabalho a quente pode quebrar e redistribuir as partículas de Ti(C,N) formadas durante a solidificação do aço, deslocando-as dos contornos de grão para o interior dos mesmos. Além disso, a deformação inibe a nucleação de novos carbonitretos durante o tratamento de solubilização, melhorando assim a tenacidade à fratura do aço.

Em relação à recristalização da austenita devido a deformação a quente, Yao, Xu e Wang (1988) desenvolveram o parâmetro Y (Equação 3; onde t é o tempo necessário para um percentual determinado de recristalização, Z é o parâmetro de Zener-Hollomon, Q_{rec} é a energia de ativação da recristalização estática, m é uma constante do material e T é a temperatura de tratamento), análogo ao parâmetro de Zener-Hollomon (Equação 4, onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação, Q é a energia de ativação da recristalização dinâmica, R é a constante dos gases e T é a temperatura de tratamento). Através destes dois parâmetros, os autores procuraram

prever as regiões de recuperação e recristalização estática e dinâmica da austenita de um aço maraging.

$$Y = tZ^m \exp\left(-\frac{Q_{rec}}{RT}\right) \quad 3$$

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad 4$$

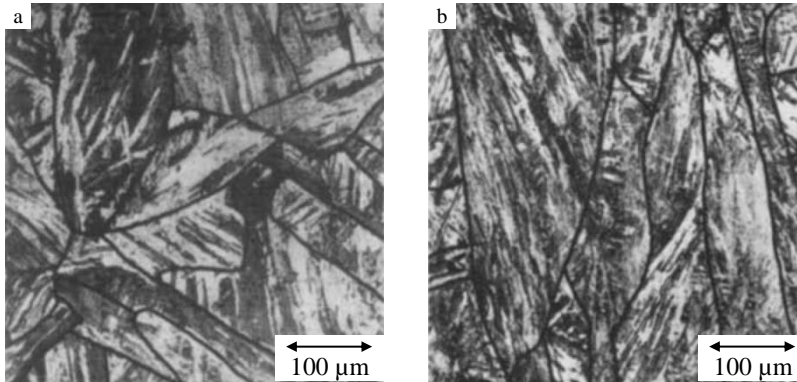
Adicionalmente, Maki et al (1980) estudaram a recristalização dinâmica de um aço maraging C300 na faixa de temperaturas de 800°C a 1200°C, usando taxas de deformação entre $1,7 \times 10^{-3}$ e $1,7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Estes pesquisadores encontraram os valores do parâmetro de Zener-Holomon (Z , Equação 4) para os quais os grãos austeníticos recristalizaram dinamicamente. Também observaram que existe um limite do tamanho de grão recristalizado dinamicamente, o qual depende do Z . Adicionalmente, mostraram que a recristalização dinâmica produz células de discordâncias ao interior dos grãos recristalizados dinamicamente, induzindo um leve acréscimo de dureza no aço.

Por outro lado, Parsa et al (2008) utilizaram corpos de prova com geometria de cunha para determinar as deformações e temperaturas críticas para induzir recristalização dinâmica em um aço maraging. Eles mostraram que, quando deformado em 1100°C e 1200°C, o material recristaliza para deformações verdadeiras maiores que 1.4 e 1, respectivamente. Adicionalmente, foi reportado que em 950°C não houve recristalização dinâmica no aço, que apresentou uma microestrutura altamente deformada com uma morfologia do tipo granular.

Outra característica associada à condição da austenita após a deformação a quente foi a relação entre seu tamanho e os tamanhos das unidades microestruturais da martensita, tanto para austenita recristalizada quanto austenita não recristalizada. Desta forma, Yao e Xu (1986) mostraram que, no caso da austenita recristalizada, o tamanho dos pacotes e dos blocos diminuiu de forma proporcional ao tamanho de grão da austenita prévia. No entanto, quando a transformação aconteceu a partir de austenita não recristalizada, o tamanho dos pacotes foi aumentado (Fig. 22) e, em contraposição, a largura dos blocos foi diminuída (Fig. 23). A causa deste comportamento foi associada à formação de uma orientação preferencial na austenita não recristalizada, que facilitou a formação de um maior número de ripas de martensita com um mesmo plano de hábito. Assim, isto se traduziu na obtenção de

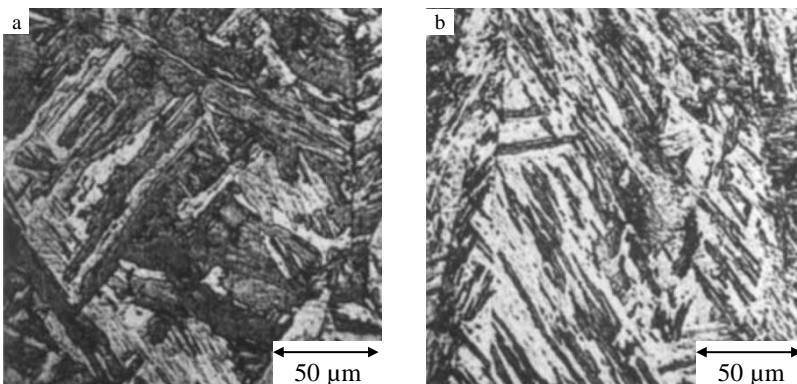
pacotes maiores, devido a serem um conjunto de ripas de martensita com o mesmo plano cristalográfico.

Fig. 22 – Estrutura de pacotes para um aço maraging deformado a 900°C: a- 13,3%, b- 58,3%



Fonte: YAO; XU, 1986 (Adaptado)

Fig. 23 – Morfologia dos blocos para um aço maraging deformado a 900°C: a- 13,3%, b- 58,3%

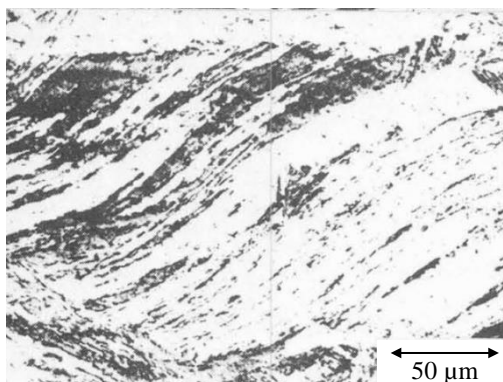


Fonte: YAO; XU, 1986 (Adaptado)

As características evidenciadas por Yao e Xu (1986) concordam com o encontrado por Tamura, Tsuzaki e Maki (1982), que mostraram adicionalmente uma segmentação dos blocos em finos fragmentos para

altas deformações (Fig. 24). Este fenômeno aconteceu devido à flexão dos planos $\{111\}_\gamma$ a partir dos quais foram originadas as ripas de martensita. Além disso, nas amostras com austenita não recristalizada, a martensita se formou preferencialmente no plano $\{111\}_\gamma$ mais ativo durante a deformação a quente.

Fig. 24 – Segmentação dos blocos em amostras altamente deformadas de um aço maraging.



Fonte: TAMURA; TSUZAKI; MAKI, 1982 (Adaptado).

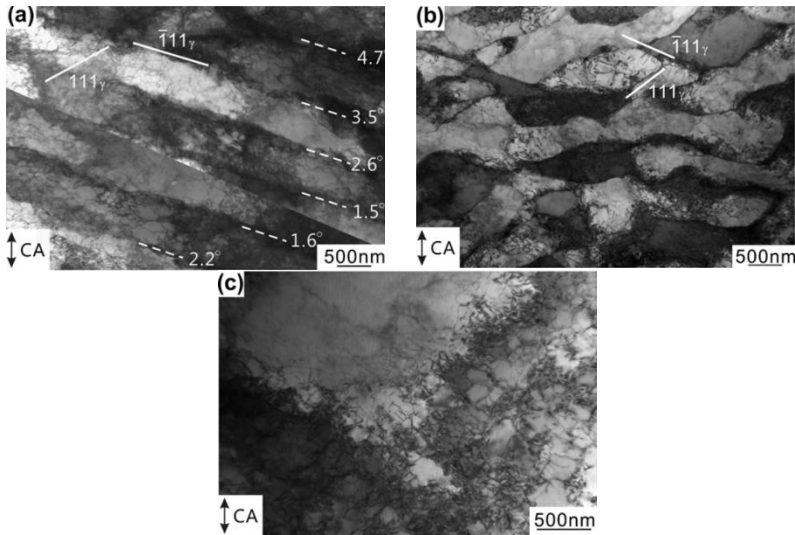
Outro fator que têm sido estudado é a formação de subestruturas na austenita durante sua deformação a quente. Assim, Bernshtein et al (1985) observaram a formação de células de discordâncias durante a recuperação dinâmica da austenita em dois aços de alta liga. Este processo consistiu em três partes: a deformação instável, onde se observa um acréscimo na densidade de discordâncias, que se arranjam em emaranhados irregulares no interior dos grãos; a formação de subgrãos poligonais a partir destes emaranhados; e a deformação estável, onde as discordâncias livres vão migrar para os contornos de subgrão e vai obter-se um balanço entre os processos de formação e aniquilação de discordâncias. Adicionalmente, se evidenciou que o tamanho dos subgrãos e a sua desorientação depende da taxa de deformação utilizada durante a conformação a quente.

As mudanças nos tamanhos dos blocos, pacotes e ripas, a formação da subestrutura na martensita e o fenômeno de seleção de

variantes foram associados por Miyamoto et al (2012). Eles encontraram que a austenita deformada a quente forma três tipos de subestruturas:

- Microbandas separadas por paredes de alta densidade de discordâncias, as quais são aproximadamente paralelas aos planos primário $(111)_\gamma$ ou secundário $(\bar{1}11)_\gamma$ de deslizamento, e criam desorientações entre as bandas adjacentes menores que 5° (Fig. 25-a).
- Tabuleiro de xadrez, onde as paredes coincidem simultaneamente com os planos primário e secundário de deslizamento (Fig. 25-b).
- Emaranhados e células pouco definidos (Fig. 25-c).

Fig. 25 – Subestrutura da austenita: a-microbandas, b-tabuleiro de xadrez, c- emaranhados e células pouco definidos

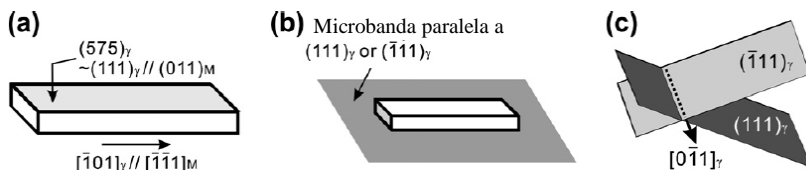


Fonte: MIYAMOTO et al., 2012

As duas primeiras subestruturas foram observadas quando a direção $[011]_\gamma$ é próxima ao eixo de compressão das amostras. Esta deformação favorece o crescimento das variantes de martensita com planos cristalinos paralelos a suas paredes (Fig. 26). Através deste processo se elimina uma grande quantidade de defeitos cristalinos no material, reduzindo a energia de ativação requerida para a nucleação da martensita. Adicionalmente, a desorientação encontrada entre as

microbandas impede o crescimento das ripas de martensita fora das microbandas, reduzindo desta forma seu tamanho (MIYAMOTO et al., 2012).

Fig. 26 – Processo de seleção de variantes da martensita: a- sem seleção, b- seleção com plano paralelo à microbanda, c- seleção com planos paralelos às duas microbandas e direção de crescimento selecionada.



Fonte: MIYAMOTO et al., 2012

Como foi mencionado anteriormente, os efeitos do trabalho a quente no envelhecimento dos aços maraging não tem sido estudados. Contudo, alguns trabalhos encontrados na literatura se referem à influência do trabalho a frio nas reações de precipitação nestas ligas, ou ao efeito da conformação a quente em outros aços martensíticos.

Em primeiro lugar, Shekhter et.al. (2004) evidenciaram que a deformação a frio nos aços maraging acelerou a precipitação de compostos intermetálicos Ni_3Ti durante o envelhecimento. Adicionalmente, se observou um refino destes precipitados, assim como uma diminuição na sua distância média. Estas mudanças foram relacionadas com a maior densidade de discordâncias, formadas pelo trabalho a frio.

De outro lado, Blanter, Kovaleva e Tiskovich. (1969) mostraram que uma determinada quantidade de deformação, a morno ou a frio, produz uma melhoria moderada da resistência mecânica do material. No entanto, as causas deste acréscimo não foram analisadas.

Adicionalmente, Hu e Wang (2012) encontraram um maior teor de austenita reversa nos contornos dos grãos refinados através da combinação de conformação a frio e solubilização posterior, quando comparado com o observado em um aço não deformado.

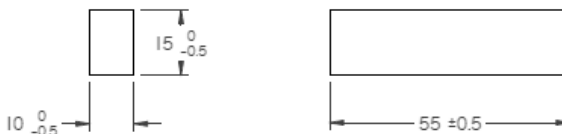
Por último, o efeito da deformação a quente da austenita na precipitação de carbonetos durante o revenido foi estudada por Venkataraman e Maillik (1974) em um aço Cr-Ni-Mo de baixo carbono. Eles encontraram que o Fe_3C foi refinado pela conformação a 900°C , devido à redução do tamanho das ripas causada pela deformação nessa temperatura. Por outro lado, quando o material foi conformado a 550°C , foi induzida uma precipitação de carbonetos ligados M_7C_3 nas discordâncias produzidas durante a deformação. Estes precipitados retardaram a recuperação da subestrutura em altas temperaturas de revenido, melhorando a resistência do aço.

3 METODOLOGIA

3.1 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os efeitos da deformação a quente sobre a microestrutura, dureza e cinética de precipitação do aço maraging C300 foram avaliados através do forjamento de amostras prismáticas, usinadas até as dimensões mostradas na Fig. 27 a partir de uma barra cilíndrica de aço maraging C300 (Tabela 6). Os prismas assim formados foram aquecidos por uma hora em duas temperaturas diferentes: 950°C e 1050°C. Depois, as amostras foram retiradas e imediatamente tratadas de acordo com três esquemas diferentes: sem deformação (SD), baixa deformação (BD) – com uma redução de altura aproximada de 30%, e alta deformação (AD) – com uma redução de altura próxima a 60%. Finalmente, as amostras foram resfriadas em água logo após a deformação. A Fig. 28 resume o processo de forjamento.

Fig. 27 – Dimensões em mm das amostras prismáticas



Fonte: O autor

Tabela 6: Composição química do aço maraging estudado

| % peso | Ni | Co | Mo | Ti | C | S | Fe + Outros |
|--------------------|-----------|---------|---------|---------|-------|--------|-------------|
| Barra ¹ | 18,41 | 9,35 | 5,04 | 0,78 | 0,008 | 0,0011 | Balanço |
| 18Ni C300 | 18,0-19,0 | 8,5-9,5 | 4,6-5,2 | 0,5-0,8 | <0,03 | <0,01 | Balanço |

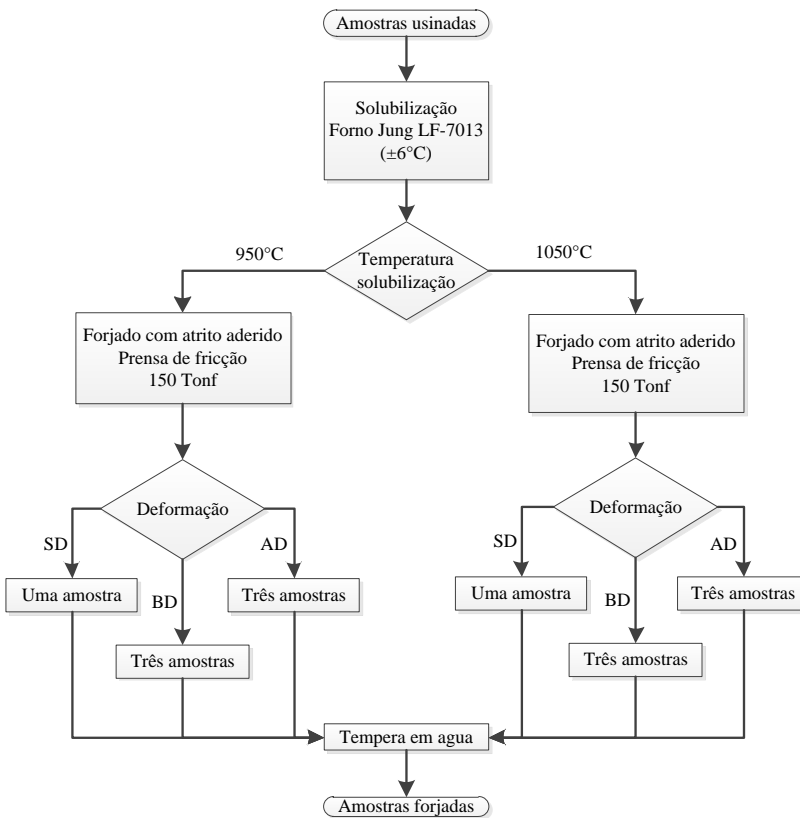
Fonte: Norma MIL-S-46850D

Após a conformação dos corpos de prova, estes foram cortados dependendo do seu grau de deformação:

¹ Barra de 171 mm de diâmetro

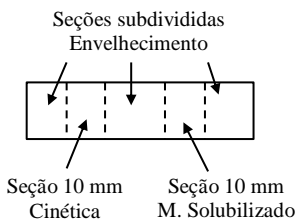
- As amostras SD se dividiram em cinco seções: duas internas, de 10 mm de espessura, 10 mm de largura e 15 mm de altura; e três restantes, que foram subdivididas em um total de 16 partes de 3 mm de espessura, 10 mm de largura e 7,5 mm de altura. Estas peças foram utilizadas no estudo como mostrado na Fig. 29.
- As amostras BD e AD também foram divididas em cinco seções: três de 10 mm de comprimento; e duas que foram subdivididas em um total de cinco peças de 3 mm de espessura. Estas foram utilizadas no trabalho segundo o apresentado na Fig. 30.

Fig. 28 – Fluxograma do forjamento.



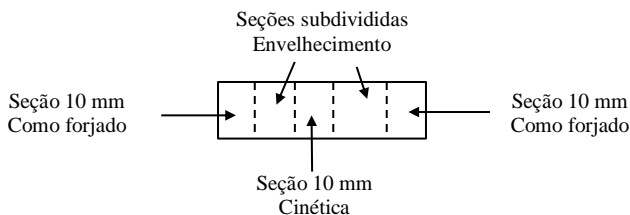
Depois de serem cortadas e classificadas, as amostras separadas para caracterizar o envelhecimento foram randomizadas. Este procedimento foi feito para diminuir os efeitos das diferenças nas condições de deformação e das heterogeneidades da microestrutura sobre as propriedades medidas posteriormente. Logo, estes espécimes foram envelhecidos em temperaturas e tempos similares aos previamente estudados na literatura (PARDAL et al., 2005), usando um forno de câmara Jung TB-3012 que permite estabilizar a temperatura com uma variação de $\pm 1^\circ\text{C}$ (Tabela 7). Adicionalmente, as peças das diferentes condições de forjamento que compartilharam uma mesma combinação de tempo e temperatura de envelhecimento foram tratadas termicamente de forma simultânea, com o propósito de evitar diferenças significativas durante a comparação dos efeitos da conformação em cada ponto do envelhecimento. Finalmente, as amostras foram resfriadas em água logo após serem retiradas do forno.

Fig. 29 – Cortes feitos nas amostras SD após a solubilização



Fonte: O autor

Fig. 30 – Cortes feitos nas amostras BD e AD após o forjamento



Fonte: O autor

Tabela 7: Tempos de envelhecimento para cada temperatura analisada.

| Temperatura | Tempo de envelhecimento (h) | | | | |
|-------------|-----------------------------|-----|-----|----|----|
| | 450°C | 1 | 5 | 10 | 50 |
| 500°C | 1 | 5 | 7,5 | 10 | 25 |
| 550°C | 0,17 | 0,5 | 1 | 5 | 10 |

Fonte: O autor.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

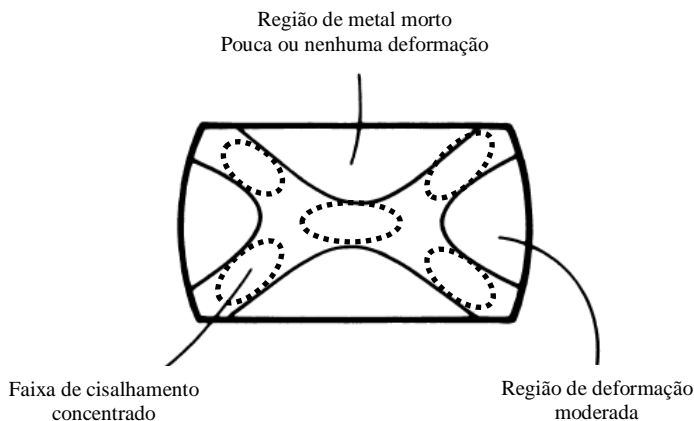
Após o corte, seleção e envelhecimento das amostras correspondentes, caracterizaram-se os efeitos do forjamento a quente sobre a dureza, microestrutura e cinética de precipitação do material. Com este fim, os espécimes obtidos das diferentes seções cortadas nos corpos de prova foram preparados da seguinte maneira:

- As partes separadas para a caracterização do material solubilizado nas amostras SD foram preparadas metalograficamente, passando pelas etapas de embutimento, lixamento e polimento com pasta de diamante de 1 μm (segundo a norma ASTM E3), e foram atacadas quimicamente com o reagente de Fry modificado (50mL HCl, 25mL HNO₃, 1g CuCl₂ e 150mL de água segundo a norma ASTM E407). Por outro lado, uma das seções separadas para o estudo das BD e AD no estado como forjado foi preparada usando o processo anteriormente mencionado. Nestes dois casos, os planos analisados foram perpendiculares ao comprimento do corpo de prova prismático. Finalmente, as seções restantes das amostras deformadas foram cortadas ao meio e lixadas até uma granulometria de P600, para serem reservadas para a caracterização cristalográfica do material como conformado.
- As peças separadas para o envelhecimento foram preparadas metalograficamente seguindo o procedimento previamente descrito. Adicionalmente, as amostras foram limpas no pano de polimento após serem atacadas, devido à formação de uma camada de óxido superficial durante este procedimento. Por último, o plano analisado nestas amostras também foi perpendicular ao comprimento dos corpos de prova prismáticos.

- A partir das peças separadas para a medição da cinética das reações, foram fabricados espécimes prismáticos de 3mm de aresta e 10 mm de comprimento através de corte com uma serra de precisão com disco de diamante. No caso das amostras SD foram obtidos seis espécimes prismáticos paralelos ao comprimento dos corpos de prova. Já nas amostras BD e AD foram cortados dois espécimes da região central da seção, com a mesma orientação que os obtidos das amostras SD.

Finalmente, as regiões de análise das metalografias obtidas das amostras BD e AD estão dentro das faixas de cisalhamento concentrado encontradas em peças conformadas por compressão uniaxial sem lubrificação (Fig. 31). A formação destas faixas é descrita por Dieter, Kuhn e Semiatin (2003).

Fig. 31 – Faixas de cisalhamento concentrado em amostras comprimidas uniaxialmente sem lubrificação. Detalham-se as regiões de análise



Fonte: DIETER; KUHN; SEMIATIN, 2003

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Logo após as amostras serem preparadas, foram feitos ensaios de dureza, caracterização microestrutural e dilatométrica sobre elas para avaliar o efeito da conformação a quente nas propriedades do material.

Em primeiro lugar, a dureza do material foi medida com o propósito de conhecer as mudanças induzidas pela conformação a quente no endurecimento e para fazer uma estimativa dos parâmetros cinéticos da reação de precipitação de intermetálicos em cada condição de conformação. Portanto, foram caracterizados os estados como forjado e envelhecido usando ensaios de dureza Vickers (HV), seguindo os procedimentos da norma ASTM E384-11 e utilizando uma carga de 1kgf e um durômetro Shimadzu HMV2. Um total de, 12 medições foram feitas em cada uma das amostras. Estas se distribuíram uniformemente nas amostras SD, e se repartiram uniformemente nos quatro braços das faixas de cisalhamento intenso nas amostras BD e AD.

A microestrutura e a estrutura cristalina do aço nas distintas condições de estudo foi analisada através de quatro técnicas de caracterização: microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX).

A microscopia ótica foi utilizada para examinar a microestrutura dos espécimes obtidos em todas as condições de análise. Neste ensaio foram utilizados um microscópio ótico Olympus BX60M e uma câmera Leica EC3, por meio dos quais foram analisadas entre quatro e cinco regiões diferentes em cada amostra. Através destas imagens, foram avaliados qualitativamente a morfologia e o tamanho dos grãos austeníticos prévios, os pacotes e os blocos de martensita, assim como as regiões ricas em austenita reversa nas amostras super-envelhecidas.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada em amostras selecionadas das diversas condições de conformação no estado como forjado ou solubilizado. Através delas, foi complementada a caracterização morfológica e de tamanho dos blocos de martensita. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico Jeol JSM-6390LV.

A microscopia eletrônica de transmissão foi usada para examinar o tamanho e morfologia das ripas de martensita na condição como forjada das amostras conformadas em 950°C. Adicionalmente, foi acompanhada a evolução da microestrutura durante o envelhecimento

em 450°C das amostras SD e AD conformadas em 950°C. As amostras analisadas neste ensaio foram preparadas a partir das correspondentes metalografias. Nestas, foi cortada uma fatia de 1 mm de espessura usando uma cortadeira de precisão, sendo posteriormente desbastada por lixamento até atingir-se uma espessura de ~100 µm. Os espécimes assim preparados foram polidos com pasta de diamante de 1 µm e cortados em discos de 3 mm de diâmetro. Por último, estes discos foram eletropolidos até perfuração usando um eletrólito de 5% de ácido perclórico em ácido acético, com uma temperatura de processo de 11 ± 2 °C em um equipamento Struers TenuPol-5. Adicionalmente, o microscópio eletrônico utilizado foi um JEM-1011 TEM, com uma aceleração do feixe de elétrons de 100 kV. Finalmente, as medições feitas sobre os padrões de SAED foram feitas através do software DiffTools (MITCHELL, 2008).

Os ensaios de difração de raios X foram usados com dois objetivos distintos. Em primeiro lugar, procurou-se complementar a caracterização da martensita na condição como conformada através da obtenção dos tamanhos dos cristalitos (associados ao tamanho das ripas de martensita) e da distorção da rede em todas as condições de forjamento. Neste ponto foram examinadas as peças reservadas para a caracterização cristalográfica.

Por outro lado, foi quantificado a fração percentual de austenita reversa nas amostras metalográficas de todas as condições de conformação, no estado envelhecido a 550°C por 10h. Nos dois casos, os ensaios foram feitos usando uma radiação de $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5425\text{\AA}$), e as medidas de intensidade foram realizadas a cada 0.02° na faixa $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$ em um difratômetro Phillips X-Pert Pro. Os difratogramas assim obtidos foram refinados posteriormente utilizando o método de Rietveld, implementado nos softwares GSAS (LARSON; VON DREELE, 1994) e XPGUI (TOBY, 2001).

Finalmente, foram feitos ensaios de dilatométrica para complementar a análise de cinética feita através das medições de dureza em todas as condições de conformação. Assim, as amostras prismáticas obtidas durante o seccionamento dos corpos de prova foram aquecidas até 950°C utilizando três taxas de diferentes: 10, 20 e 30°C/min, em um dilatômetro Netzsch DIL 402 C. A partir dos perfis de dilatação foram obtidos as temperaturas de máxima taxa das reações de precipitação de

intermetálicos e reversão da austenita através da metodologia proposta por Viswanathan, Kutty e Ganguly (1993). Finalmente, usando estas temperaturas foi possível calcular a energia de ativação das reações analisadas mediante o ajuste da equação de Kissinger (Equação 5), onde T_m é a temperatura da máxima taxa de reação, ϕ é a taxa de aquecimento, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante dos gases e A é o fator pré-exponencial.

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\phi}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{R}\right) - \ln(A) + \frac{E_a}{RT_m} \quad 5$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ENSAIOS DE DUREZA

O efeito das condições de conformação na dureza nos estados como forjado e envelhecido foi analisado separadamente. Em primeiro lugar, a deformação produziu um leve incremento de dureza proporcional à redução de altura das amostras na condição como forjada (Fig. 32-a) e cujo valor máximo esteve em torno do 8%. Este efeito foi julgado como estatisticamente significativo através do teste de Tukey (Fig. 32-b). Por outro lado, a temperatura de forjamento não teve um efeito significativo na dureza do aço (Fig. 32).

Em relação à condição envelhecida, o comportamento das amostras foi mais complexo. Primeiramente, depois do envelhecimento em 450°C, todas as amostras aumentaram a sua dureza até as 100h de tratamento (Fig. 33). Adicionalmente, as amostras deformadas nas duas temperaturas de forjamento mostraram uma dureza mais elevada nos primeiros estágios do envelhecimento. Porém, estas diferenças foram reduzindo-se, até não serem significativas no ponto de dureza máxima. Separando as contribuições do envelhecimento (Fig. 34), encontra-se um maior endurecimento durante os primeiros estágios da precipitação, que foi mais evidente nas amostras forjadas a 950°C, e uma leve redução do endurecimento na condição de pico de dureza nas amostras AD (~4% em 950°C e ~10% em 1050°C), a qual foi maior nos espécimes forjados em 1050°C. Este comportamento é mais evidente quando analisadas isoladamente estas diferenças (Fig. 35).

Depois do envelhecimento em 500°C, as amostras estudadas apresentaram um acréscimo de dureza até as 5h, seguido por um patamar entre 5 e 10h e, finalmente, um super-envelhecimento leve (Fig. 36). Em relação ao efeito da conformação, os espécimes deformados nas duas temperaturas de forjamento mostraram uma dureza maior do que a encontrada nos corpos de prova não deformados nos primeiros estágios do envelhecimento. Já nas regiões posteriores, a dureza é similar para todas as condições de forjamento analisadas. Separando o efeito do envelhecimento (Fig. 37), os espécimes deformados a 950°C mostraram um maior endurecimento nos primeiros estágios da precipitação, um endurecimento menor nas regiões de patamar e uma perda de dureza maior no super-envelhecimento. Este comportamento foi proporcional à redução de altura das amostras. Ao contrário, as amostras AD forjadas a

1050°C mostraram um menor endurecimento que as BD nos primeiros estágios da precipitação, e o menor endurecimento de todas as amostras após o pico de dureza. Isto é mais claro ao isolar as diferenças entre cada condição de deformação na mesma temperatura (Fig. 38)

Depois do envelhecimento a 550°C, todas as amostras analisadas apresentaram um rápido período de endurecimento, seguido de um pico de dureza bem definido e um superenvelhecimento marcante posterior (Fig. 39). Além disso, o efeito das condições de forjamento foi mais complexo do que nas temperaturas prévias. Em primeiro lugar, as amostras deformadas em 950°C apresentaram uma dureza maior nos primeiros estágios do envelhecimento do que as não deformadas. As diferenças produzidas pela deformação foram ficando cada vez menores até desaparecer no superenvelhecimento. Por outro lado, nos espécimes conformados em 1050°C se encontrou um menor efeito da deformação sobre a dureza das amostras no primeiro estágio da precipitação. Adicionalmente, o pico de dureza nesta temperatura de envelhecimento foi atingido mais rapidamente nas amostras tratadas em 1050°C, e a dureza do super-envelhecimento mostrou um comportamento similar em todas as condições de deformação.

Separando os efeitos do envelhecimento em 550°C (Fig. 40), se evidenciou durante os primeiros estágios da precipitação que a deformação acelerou o endurecimento dos espécimes forjados somente em 950°C. Apesar desta diferença, as amostras deformadas em ambas as temperaturas de forjamento apresentaram uma perda de endurecimento mais pronunciada no super-envelhecimento do que as amostras não deformadas. Finalmente, ao analisar isoladamente as diferenças de endurecimento entre as condições de deformação estudadas, o comportamento previamente descrito fica salientado (Fig. 41)

Dado que o forjamento produziu um efeito significativo nos primeiros estágios da precipitação, foi utilizado o modelo descrito pela Equação 1 para descrever esta região. Porém, com o propósito de acrescentar o número de pontos ajustados por esse modelo, foi suposto que a constante de velocidade pode ser descrita pela equação de Arrhenius (WILSON, 1997). Assim, foi obtida a Equação 6, onde K_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da precipitação, R é a constante dos gases, e t e T são o tempo e a temperatura de envelhecimento. Através desta equação, é possível ajustar ao modelo os primeiros pontos de dureza das temperaturas de 450°C e 500°C.

$$\Delta H = \left(K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t \right)^n \quad 6$$

Os parâmetros ajustados para cada condição de forjamento são apresentados na Tabela 8. Em primeiro lugar, as constantes encontradas para os espécimes SD são similares às encontradas por Pardal et al. (2005), especialmente aquelas das amostras solubilizadas em 1050°C. Em segundo lugar, a deformação reduziu o valor do expoente de tempo do material forjado em 950°C. Ao contrário, a amostra BD conformada em 1050°C apresentou o menor valor do expoente de tempo, seguida pelas amostras AD e SD, respectivamente. Por último, a Fig. 42 mostra o ajuste dos primeiros pontos do envelhecimento em 450°C ao modelo de endurecimento ajustado. Tanto esta figura quanto as variações de R² revelam que os resultados experimentais se ajustam de perto ao modelo aplicado.

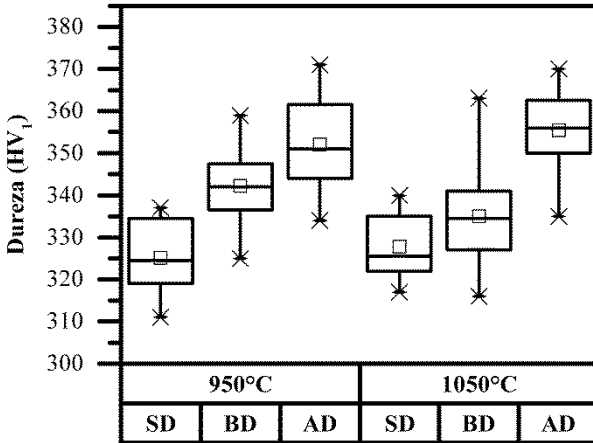
Tabela 8: Parâmetros de ajuste do modelo de endurecimento para cada condição de forjamento.

| Temperatura de forjamento | Parâmetros de ajuste | Deformação | | |
|---------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | SD | BD | AD |
| 950°C | K ₀ (h ⁻¹) | 4.0x10 ²¹ | 4.0x10 ²⁶ | 7.9x10 ²⁹ |
| | E _a (kJ/mol) | 99 | 86 | 70 |
| | n | 0.1581±0.0248 | 0.1144±0.0369 | 0.0947±0.0380 |
| | R ² | 0.9952 | 0.9779 | 0.9679 |
| 1050°C | K ₀ (h ⁻¹) | 4.7x10 ²¹ | 2.5x10 ³¹ | 3.5x10 ²⁴ |
| | E _a (kJ/mol) | 116 | 131 | 108 |
| | n | 0.1702±0.0630 | 0.1064±0.0656 | 0.1375±0.0932 |
| | R ² | 0.9741 | 0.9482 | 0.9132 |

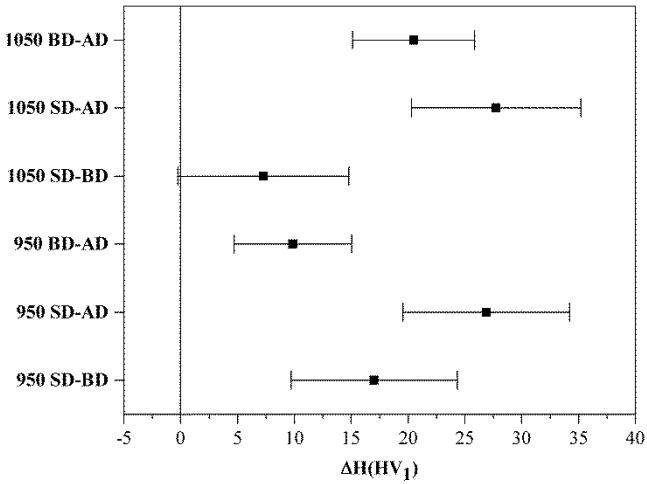
Fonte: O autor.

Fig. 32 – a. Durezas do aço no estado como forjado, b. diferenças significativas da dureza no estado como forjado

a.

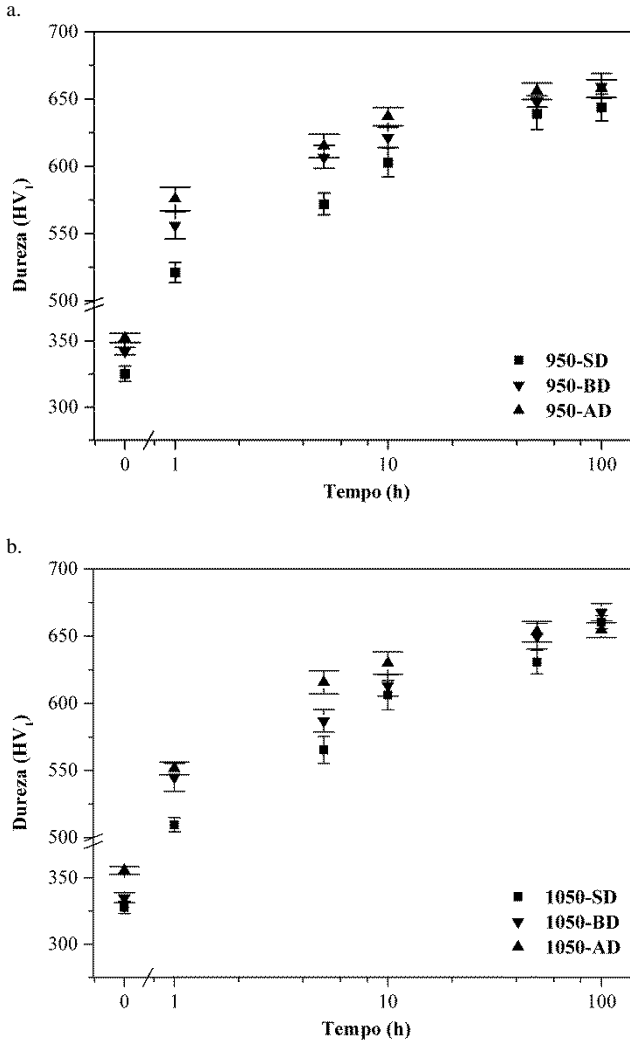


b.



Fonte: O autor

Fig. 33 – Durezas das amostras após envelhecimento a 450°C. Temperatura de forjamento: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor

Fig. 34 – Endurecimento durante o envelhecimento a 450°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C

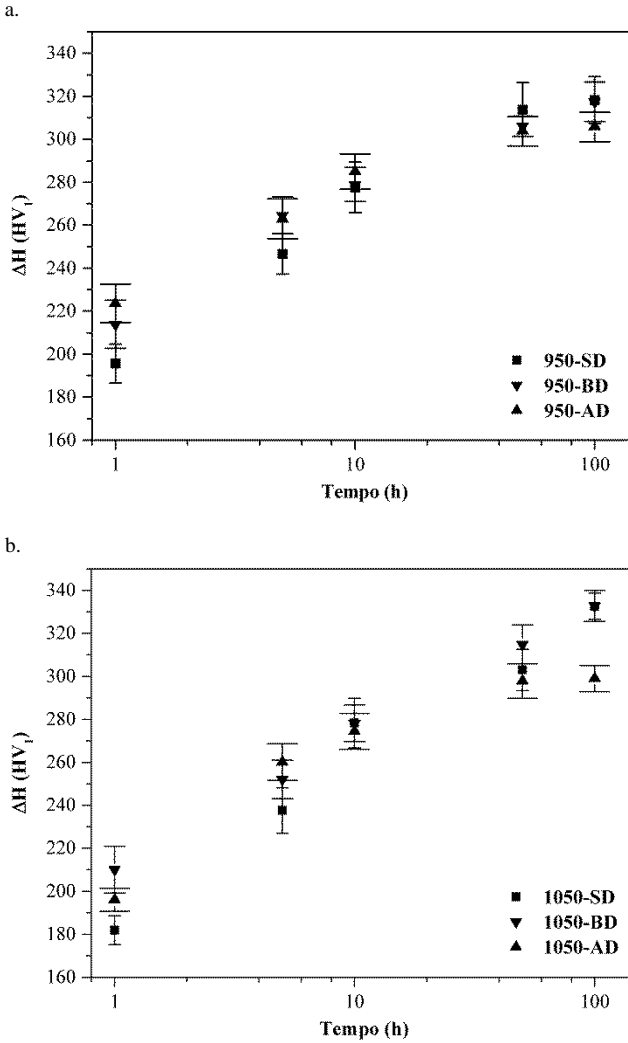
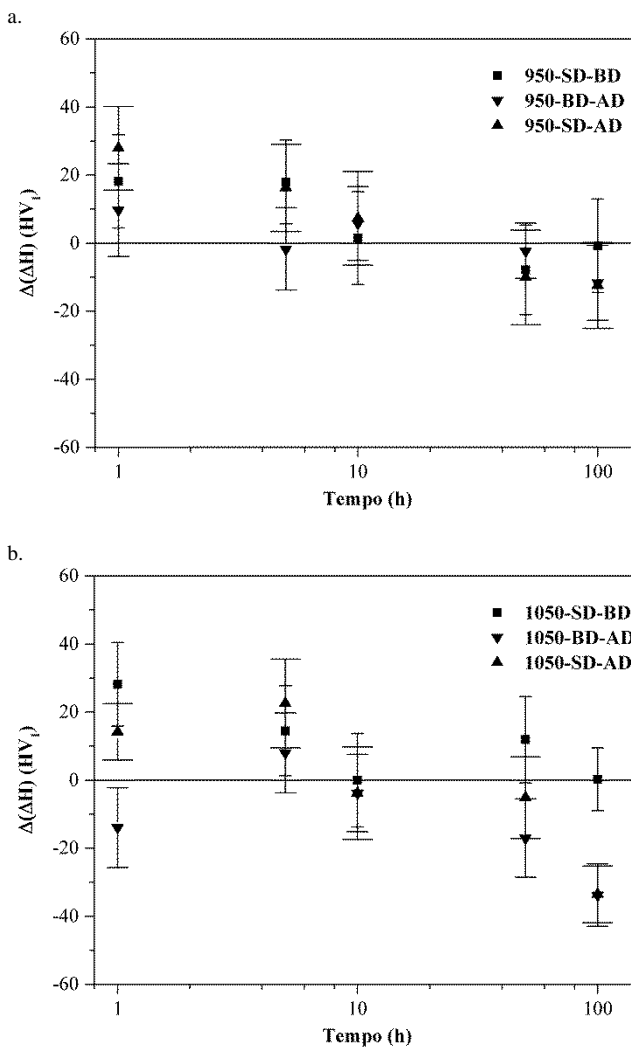


Fig. 35 – Diferenças significativas no endurecimento durante o envelhecimento a 450°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor

Fig. 36 – Durezas das amostras após envelhecimento a 500°C. Temperatura de forjamento: a. 950°C, b. 1050°C.

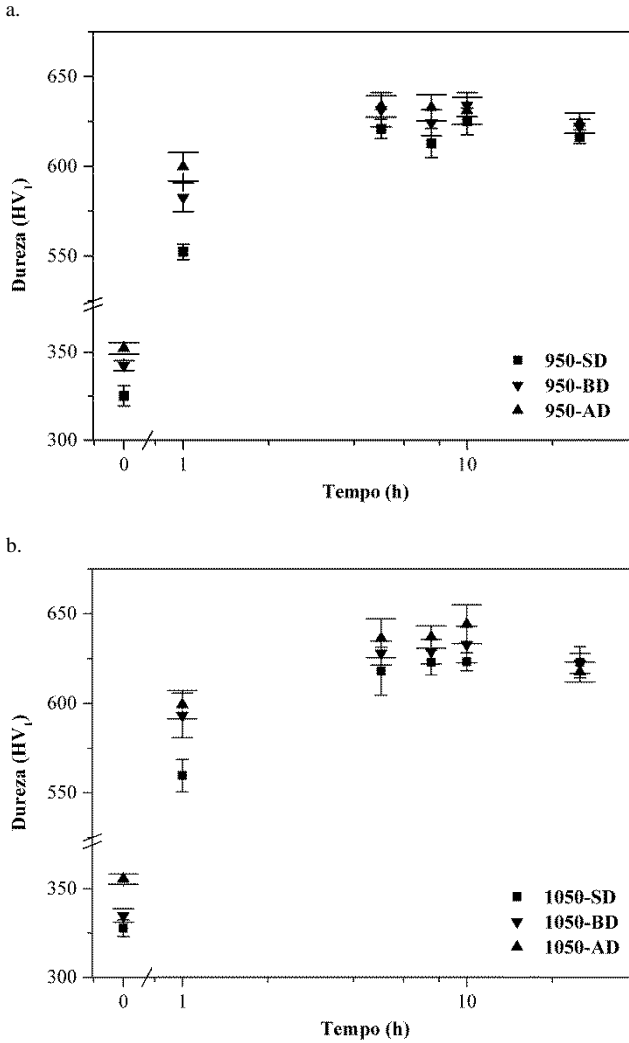
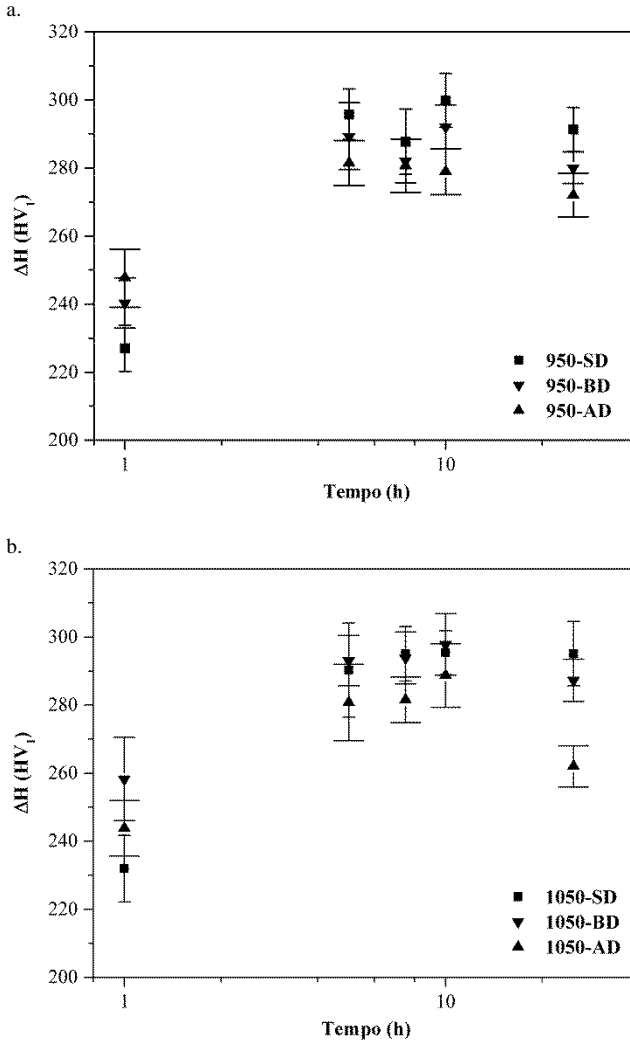


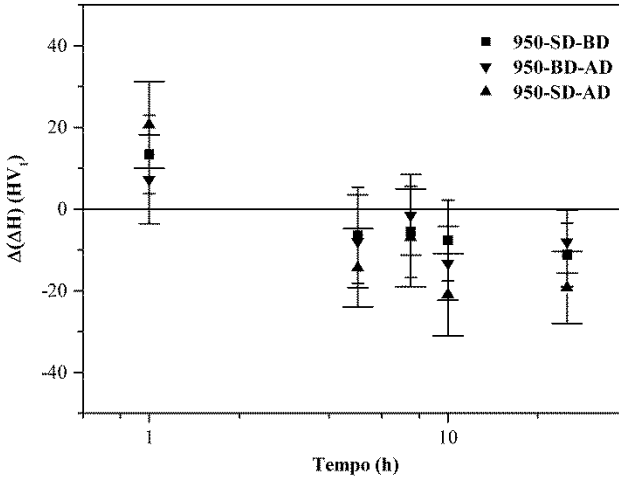
Fig. 37 – Endurecimento durante o envelhecimento a 500°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C



Fonte: O autor

Fig. 38 – Diferenças significativas no endurecimento durante o envelhecimento a 500°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C.

a.



b.

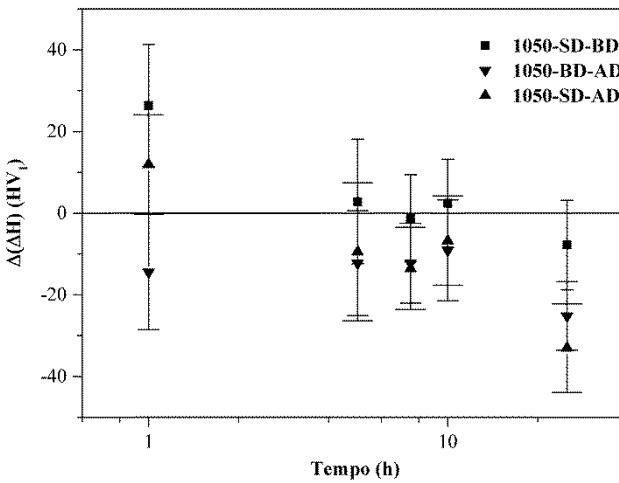
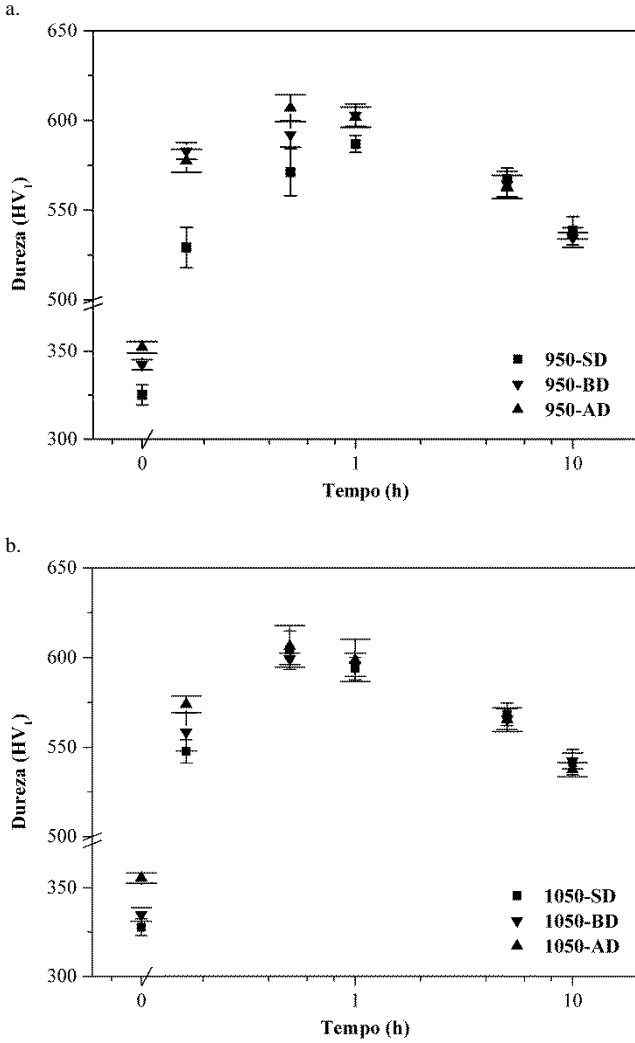


Fig. 39 – Durezas das amostras após envelhecimento a 550°C. Temperatura de forjamento: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor

Fig. 40 – Endurecimento durante o envelhecimento a 550°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C

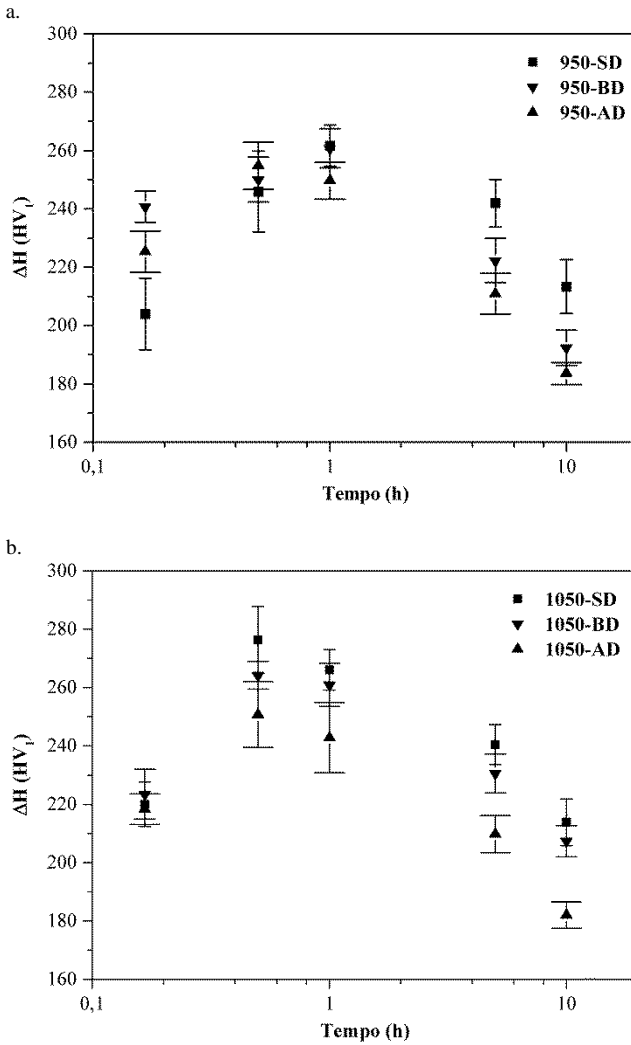
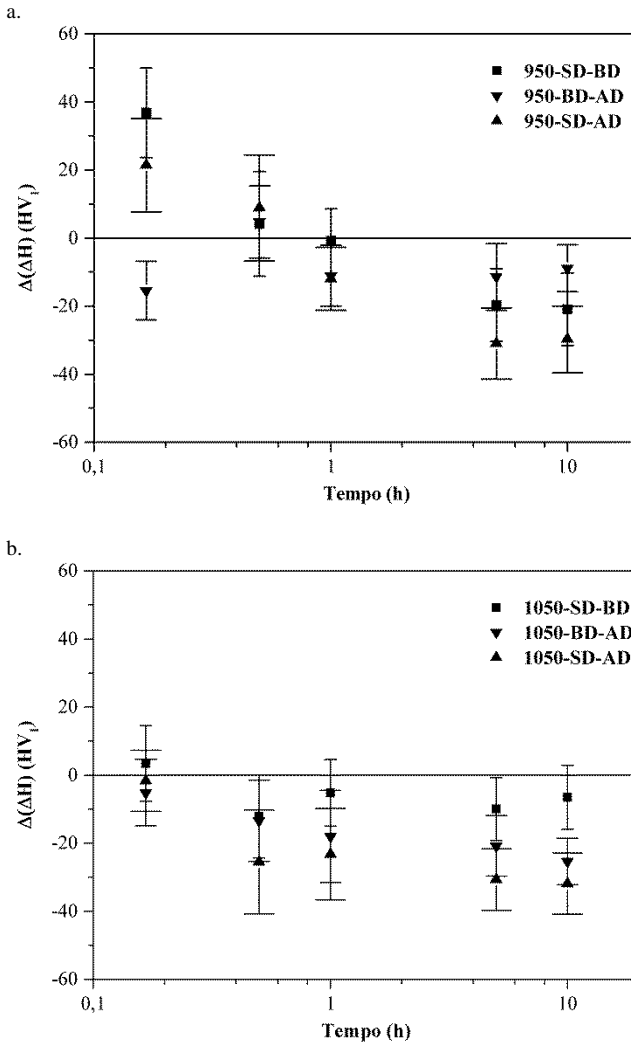
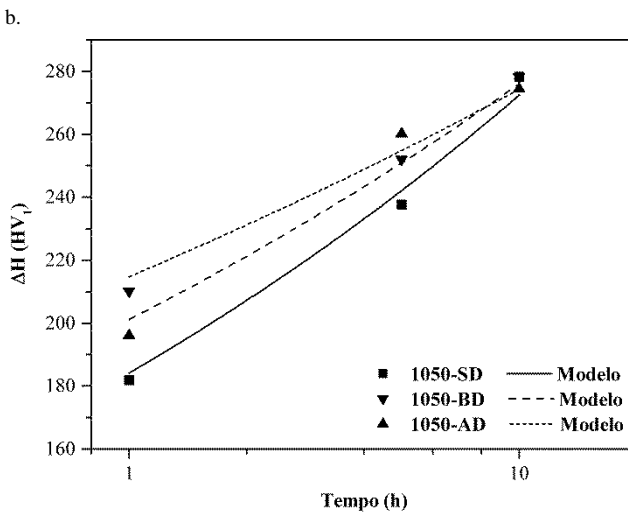
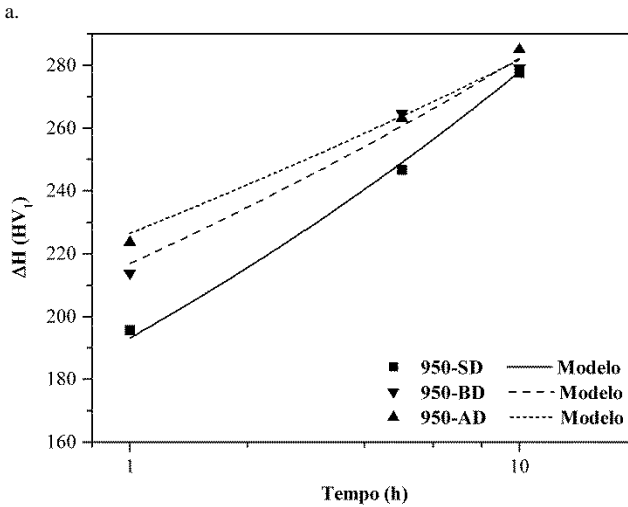


Fig. 41 – Diferenças significativas no endurecimento durante o envelhecimento a 550°C das amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor

Fig. 42 – Modelo dos primeiros estágios da precipitação a 450°C para as amostras forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C.



4.2 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

4.2.1 Martensita

As amostras SD apresentaram uma microestrutura homogênea de grãos equiaxiais (Fig. 43) composta por martensita com morfologia de ripas, blocos e pacotes (Figs. 44 e 45). Esta microestrutura é típica dos aços maraging (TAMURA; TSUZAKI; MAKI, 1982). Além disso, o tamanho dos blocos e pacotes dos espécimes tratados em 1050°C foi significativamente maior do que aqueles das amostras tratadas em 950°C. Este fato concorda com as observações feitas por Sinha et al. (SINHA et al., 1991) em um aço similar.

As amostras BD mostraram uma microestrutura geral composta por faixas de cisalhamento concentrado (Figs. 46 e 47), produzidas pelo atrito atuante durante o forjamento (DIETER; KUHN; SEMIATIN, 2003). Nelas, a deformação produziu um notório direcionamento da microestrutura, que consistiu em blocos ondulados de largura refinada nos espécimes conformados tanto a 950°C quanto a 1050°C (Figs. 48 e 49). Adicionalmente, evidenciou-se que houve um elevado número de blocos com uma orientação similar (Fig. 50). Além disso, as diferenças de tamanho observadas nas duas temperaturas de conformação foram mantidas.

Por outro lado, os espécimes AD mostraram uma microestrutura geral com bandas de cisalhamento concentrado mais largas nas regiões laterais da seção transversal analisada, e uma deformação altamente concentrada no centro das amostras (Figs. 51 e 52). Nestas zonas de elevada deformação, encontrou-se uma microestrutura direcionada composta por blocos com uma largura muito refinada (Figs. 53 e 54), e uma morfologia granular similar à encontrada por Parsa et al (2008). Esta última foi mais comum nas amostras forjadas a 1050°C. Adicionalmente, evidenciou-se nos blocos das amostras forjadas a 950°C uma orientação preferencial bem diferenciada (Fig. 55).

Após o ataque químico nas amostras envelhecidas em 450°C por longos tempos, foi possível diferenciar os contornos de grão da austenita prévia na microestrutura geral da martensita. Desta forma, nas amostras SD foram evidenciados grãos equiaxiais, cujo tamanho foi significativamente maior nos espécimes tratados em 1050°C (Fig. 56). Adicionalmente, foram encontrados nestas duas amostras pontos claros

de tamanho reduzido. Estes se distribuíram nos contornos de grão da austenita prévia, especialmente na microestrutura das amostras solubilizadas em 950°C. Estes pontos são similares aos analisados por EDX nas amostras solubilizadas, que indicou serem partículas de TiC (Fig. 57).

As amostras deformadas apresentaram uma estrutura predominantemente alongada (Fig. 58 e Fig. 59). Porém, nos espécimes forjados em 1050°C se observaram regiões equiaxiais em determinados pontos da microestrutura, em especial na amostra AD. Finalmente, os carbonetos observados nas amostras SD também foram evidenciados nos espécimes deformados. Porém, os arranjos em forma de redes previamente observados foram destruídos pela deformação.

Em relação à morfologia das ripas nas amostras forjadas em 950°C, o espécime SD apresentou a morfologia típica dos aços maraging (Fig. 60), similar à reportada por Viswanathan, Kutty e Ganguly (1993). Além disso, não foi detectada outra fase diferente de martensita no padrão de SAED da amostra SD. Por outro lado, nas amostras BD as ripas de martensita foram alongadas e sua largura foi claramente refinada (Fig. 61). Contrariamente, a morfologia do espécimen AD não foi bem definida. Ao invés de ripas, foram observadas regiões de diferente contraste (Fig. 62), cujo tamanho foi comparável à largura dos blocos encontrados nesta condição (Fig. 55). Por último, as amostras AD não apresentaram nenhuma fase cristalina diferente de martensita na condição solubilizada.

O estudo do tamanho e da morfologia das ripas foi complementado através da estimativa dos tamanhos e deformações dos cristalitos mediante difração de raios X. Em primeiro lugar, o método de Rietveld foi aplicado nos padrões de DRX, e mostrou que a martensita é a única fase presente nas amostras analisadas no estado como forjado (Fig. 63). Adicionalmente, observou-se uma falta de ajuste nos picos $200_{\alpha'}$ e $211_{\alpha'}$ (Fig. 64), similar à encontrada por Nunes et al. (2015) num aço maraging C350. Por outro lado, encontraram-se parâmetros de rede (Tabela 9) menores do que os observados por Nunes et al (2015), provavelmente devido à diferença no teor de elementos de liga entre os dois aços.

Tabela 9: Parâmetro de rede, tamanho e deformação dos cristalitos encontrados através dos padrões refinados das amostras no estado como forjado.

| Temperatura de forjamento | Parâmetros de ajuste | Deformação | | |
|---------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| | | SD | BD | AD |
| 950°C | a_0 (Å) | 2.8817(83) | 2.8818(22) | 2.8807(06) |
| | $D_{cristalito}$ (nm) | 107.86 | 31.64 | 20.18 |
| | $\epsilon_{isotrópico}$ (%) | 1.26 | 1.22 | 1.07 |
| | ϵ_{normal} (%) | 0.30 | 0.37 | 0.42 |
| | $\epsilon_{paralelo}$ (%) | 0.89 | 0.76 | 0.77 |
| | wRp | 0,3253 | 0,2944 | 0,3047 |
| | Rp | 0,2228 | 0,1892 | 0,2024 |
| | χ^2 | 1.377 | 1.496 | 1.339 |
| 1050°C | a_0 (Å) | 2.881(912) | 2.8801(53) | 2.8818(31) |
| | $D_{cristalito}$ (nm) | 344.83 | 167.93 | 164.00 |
| | $\epsilon_{isotrópico}$ (%) | 1.37 | 1.47 | 1.04 |
| | ϵ_{normal} (%) | 1.73 | 0.63 | 1.21 |
| | $\epsilon_{paralelo}$ (%) | 0.86 | 0.72 | 0.93 |
| | wRp | 0,3245 | 0,3052 | 0,3116 |
| | Rp | 0,2198 | 0,1953 | 0,2026 |
| | χ^2 | 1.323 | 1.476 | 1.435 |

Fonte: O autor.

A análise do tamanho médio dos cristalitos e da deformação da rede foi feita através do ajuste da largura dos picos a uma função do tipo Pseudo-Voigt (No. 3 do programa GSAS). Ao analisar os tamanhos dos cristalitos achados através da difração de raios X, encontrou-se que estes foram menores do que a largura das ripas observadas no MET (Figs. 60 a 62). Além disso, os resultados mostraram que a deformação reduz os

tamanhos dos cristalitos nas amostras forjadas em 950°C, de forma proporcional à redução de altura. Já nos espécimes conformados em 1050°C, observa-se uma redução no tamanho dos cristalitos quando comparadas as amostras BD e AD com a SD. Porém, não há uma diferença significativa de tamanho de cristalito entre as amostras deformadas (Tabela 9).

Finalmente, em relação à deformação do cristalito (Tabela 9) se encontrou que as componentes de deformação isotrópica e paralela ao vetor de difração foram reduzidas pelo forjamento a quente nas amostras conformadas em 950°C. Por outro lado, o componente de deformação normal ao vector de difração foi aumentado pela redução de altura em 950°C. Ao contrario, as amostras conformadas em 1050°C tiveram um comportamento mais complexo. Assim, comparando as amostras BD e SD, se observa uma redução nas componentes anisotrópicas da deformação e um aumento no valor de deformação isotrópica. De outro lado, relacionando as amostras BD e AD se evidencia uma redução na componente isotrópica da deformação, assim como um incremento da deformação isotrópica. As mudanças no comportamento das deformações do cristalito podem indicar variações na densidade e tipo de discordâncias presentes na subestrutura do material (MOVAGHAR GARABAGH et al., 2008).

4.2.2 Precipitados

Após um envelhecimento de 1h a 450°C não foram detectados precipitados na microestrutura das amostras SD (Fig. 65). Porém, o padrão de SAED obtido no eixo de zona $1\bar{1}0_{\alpha}$ mostrou pontos fracos nas posições de 1/3 e 2/3 na direção $[112]_{\alpha}$. Estes pontos foram descritos por Tewari et al (TEWARI et al., 2000) como os primeiros indícios da formação da fase ω no aço maraging. Similarmente, não foi detectado nenhum precipitado nas amostras AD (Fig. 66). Contudo, o padrão de SAED obtido no eixo de zona $1\bar{1}0_{\alpha}$ mostrou uma série de reflexões ainda mais fracas do que as encontradas nas amostras SD.

Por outro lado, após um envelhecimento por 100h a 450°C as amostras SD apresentaram uma fina e densa dispersão de precipitados com morfologia de agulhas, que tiveram um alinhamento cristalográfico bem definido (Figs. 67 e 68). Adicionalmente, os espaçamentos interplanares medidos na amostra são similares aos observados nas fases ω e Ni_3Ti . Porém, devido às semelhanças nestas fases e ao fenômeno de

dupla difração, não foi possível identificar o precipitado observado. No entanto, as similitudes entre a geometria dos padrões de SAED obtidos por Tewari et al. (2000) e os encontrados neste trabalho apontam para que o intermetálico precipitado nas amostras SD envelhecidas em 450°C seja a fase ω .

Tabela 10: Espaçamentos interplanares medidos nos SAED das amostras SD envelhecidas por 100h, comparados com os das fases ω e Ni_3Ti

| Planos medidos | | ω^+ | | Ni_3Ti^* | |
|-------------------------|---------------|---------------|-------------|--------------------------|-------------|
| Identificação | d_{hkl} (Å) | d_{hkl} (Å) | I/I_0 (%) | d_{hkl} (Å) | I/I_0 (%) |
| $1\bar{1}0_{\alpha'}-1$ | 2.25 | 2.03 | 40 | 2.21 | 20 |
| $1\bar{1}0_{\alpha'}-2$ | 1.30 | 1.33 | 10 | 1.246 1.330 | 50 20 |
| $1\bar{1}3_{\alpha'}-1$ | 2.30 | 2.48 | 10 | | |
| $1\bar{1}3_{\alpha'}-2$ | 2.12 | 2.03 | 40 | 2.07 2.13 | 50 50 |
| $1\bar{1}3_{\alpha'}-3$ | 1.81 | 1.75 | 10 | 1.72 | 20 |

Fonte: ⁺ O autor, simulado em Carine Crystallography 3.1; ^{*}HE et al., 2004

Por outro lado, as amostras AD envelhecidas nas mesmas condições mostraram partículas maiores e esferoidais, com uma densidade numérica reduzida (Fig. 69). Porém, os precipitados não puderam ser identificados devido à impossibilidade de obter um padrão de SAED de um único cristal de martensita e ao fenômeno de dupla difração. No entanto, a morfologia das partículas sugere que o intermetálico observado seja as fases μ ou de Laves, que se formam nos estágios avançados da precipitação nestes aços (SHA; CEREZO; SMITH, 1993a; TEWARI et al., 2000)

4.2.3 Austenita reversa

Os padrões de difração medidos nas amostras envelhecidas em 550°C por 10 h mostraram um considerável percentual de austenita reversa em todas as condições de forjamento (Fig. 70). Além disso, tanto a temperatura de forjamento quanto a redução de altura tiveram um efeito significativo na quantidade de austenita reversa encontrada no aço (Tabela 11). Em 950°C, houve um acréscimo na fração desta fase, que foi proporcional à deformação. Por outro lado, em 1050°C as duas

amostras deformadas tiveram uma porcentagem similar de austenita reversa, que foi maior do que a encontrada no espécimen SD.

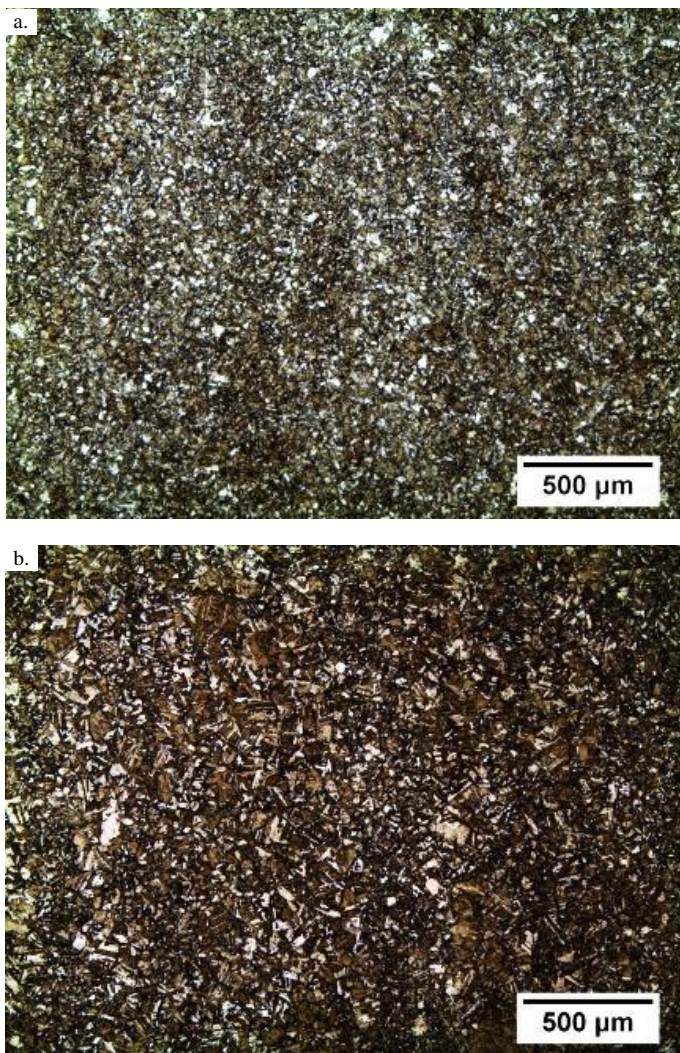
Em relação à morfologia da austenita reversa, os espécimes SD mostraram fitas de austenita ao redor dos grãos de austenita prévia e entre os blocos e pacotes de martensita (Fig. 71). Finalmente, as amostras deformadas apresentaram uma estrutura lamelar, causada pela formação de austenita nos contornos dos grãos prévios deformados (Fig. 72 e Fig. 73).

Tabela 11: Porcentagem de austenita reversa encontrada nas amostras envelhecidas em 550°C por 10h.

| Temperatura de forjamento | Deformação | | |
|---------------------------|------------|--------|--------|
| | SD | BD | AD |
| 950°C | 19±1.5 | 22±0.7 | 25±0.9 |
| 1050°C | 18±0.8 | 20±0.7 | 20±1.5 |

Fonte: O autor.

Fig. 43 – Microestrutura geral do aço maraging solubilizado em: a. 950°C b. 1050°C .



Fonte: O autor

Fig. 44 – Detalhe da morfologia da martensita nas amostras não deformadas após a solubilização em: a. 950°C b. 1050°C.

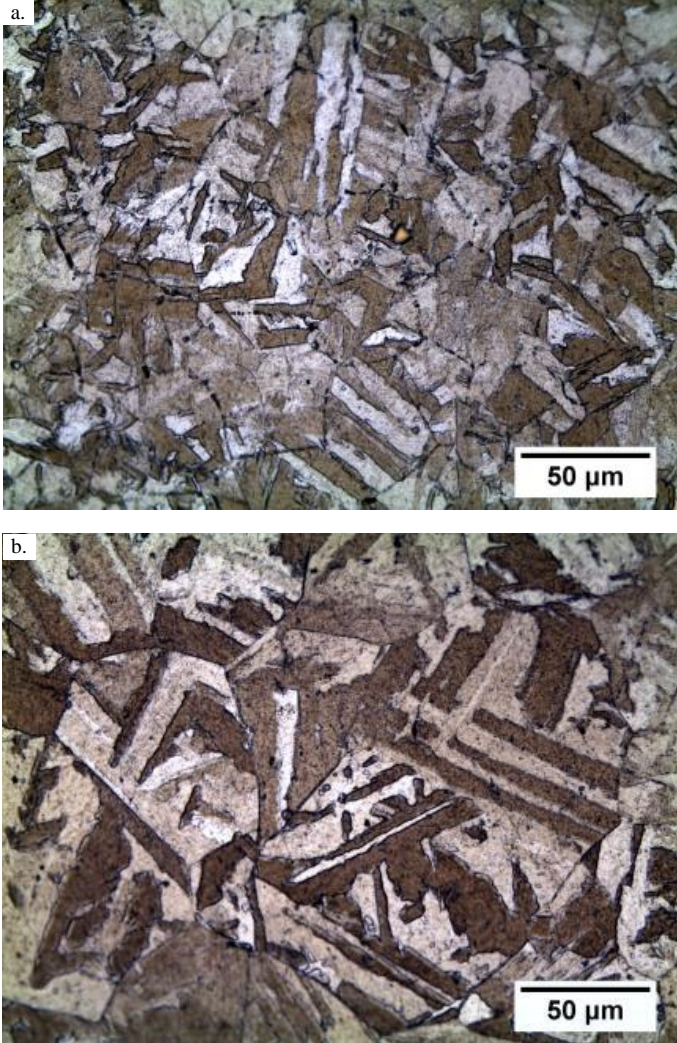
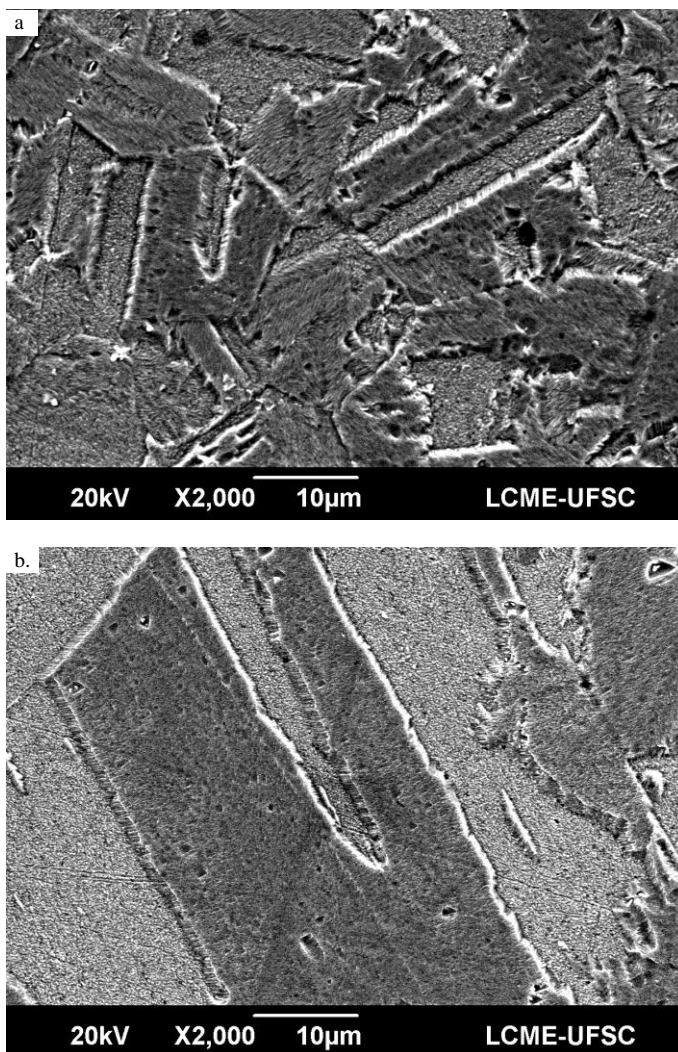
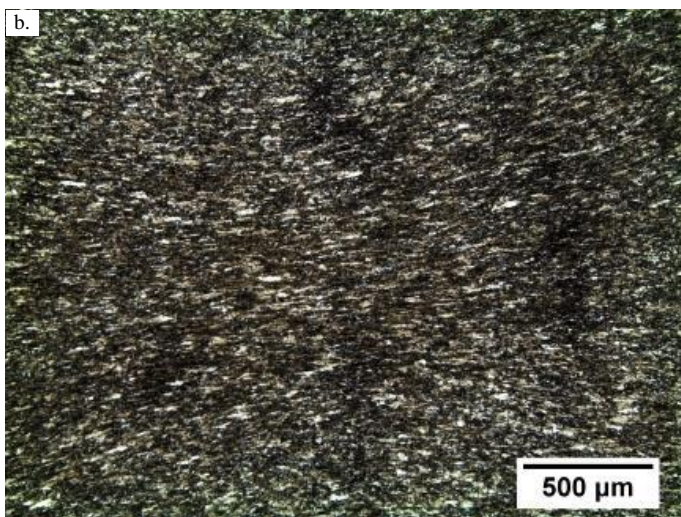
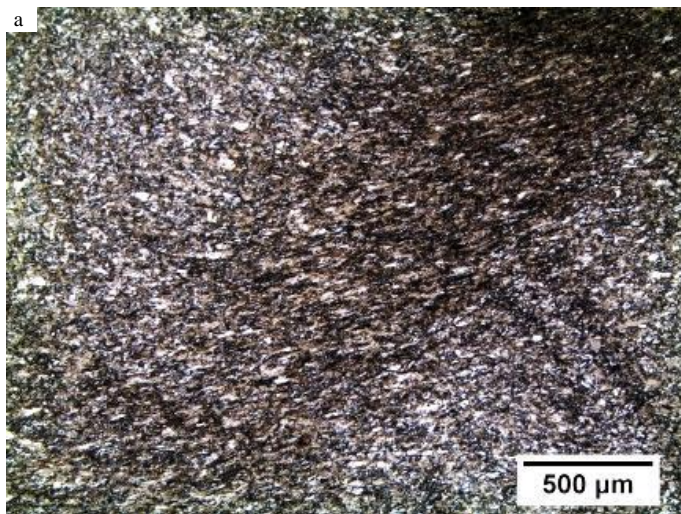


Fig. 45 – Detalhe da morfologia dos blocos de martensita das amostras sem deformação, tratadas em: a. 950°C, b. 1050°C.



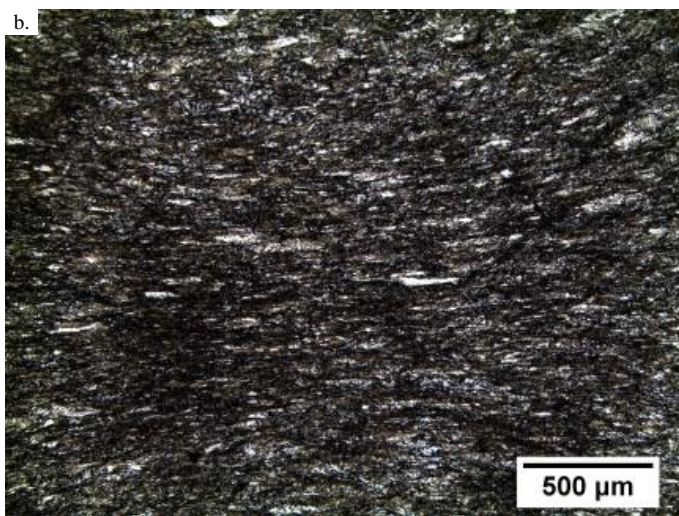
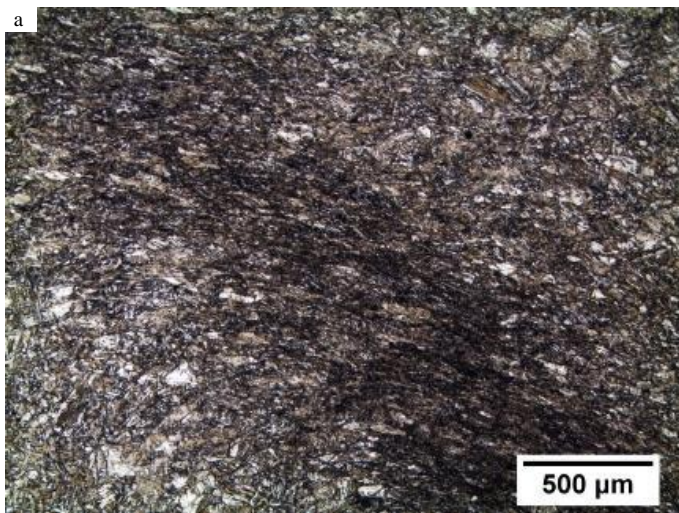
Fonte: O autor.

Fig. 46 – Estrutura geral encontrada nas amostras de baixa deformação em 950°C, nas regiões: a. lateral, b. central.



Fonte: O autor.

Fig. 47 – Estrutura geral encontrada nas amostras de baixa deformação em 1050°C, nas regiões: a. lateral, b. central.



Fonte: O autor.

Fig. 48 – Blocos ondulados e refinados gerados nas amostras com baixa deformação, conformadas em: a. 950°C, b. 1050°C.

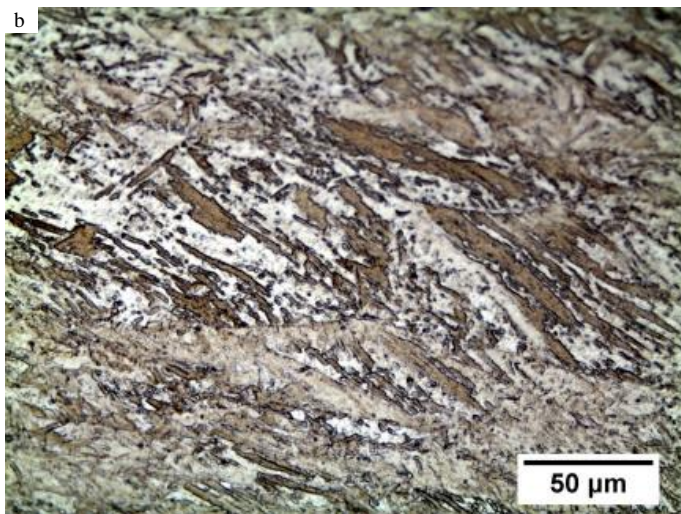
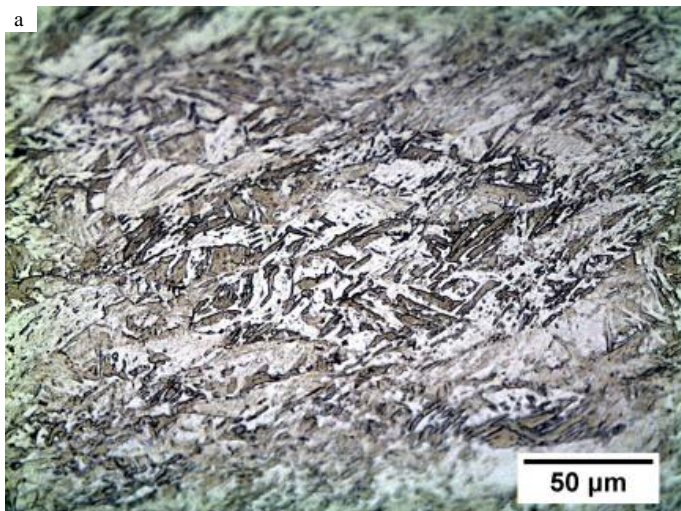
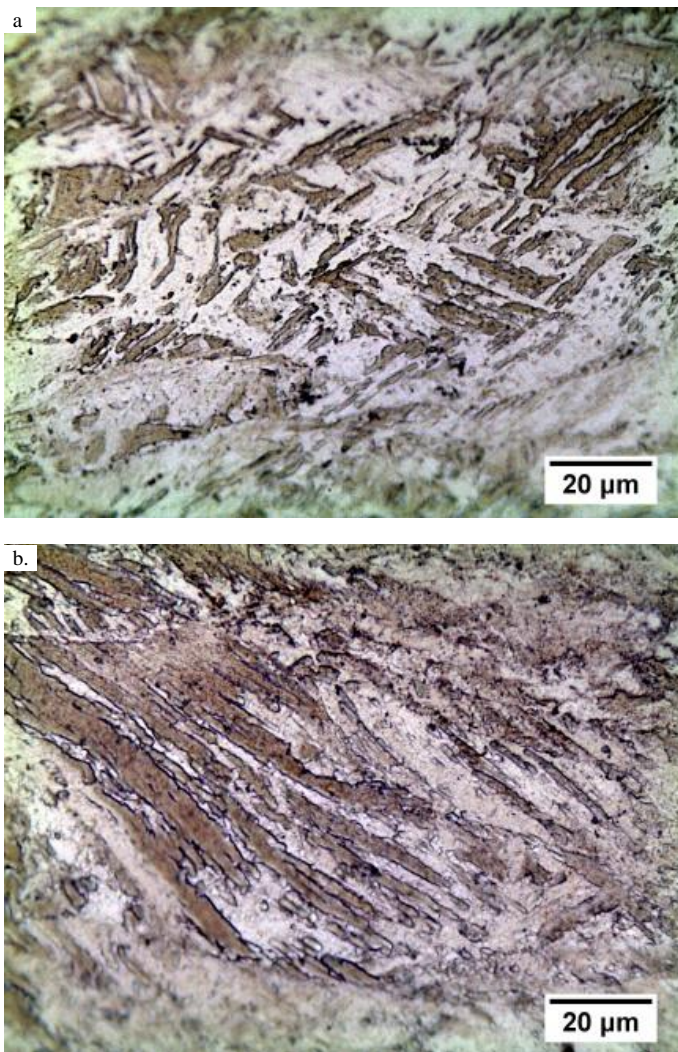
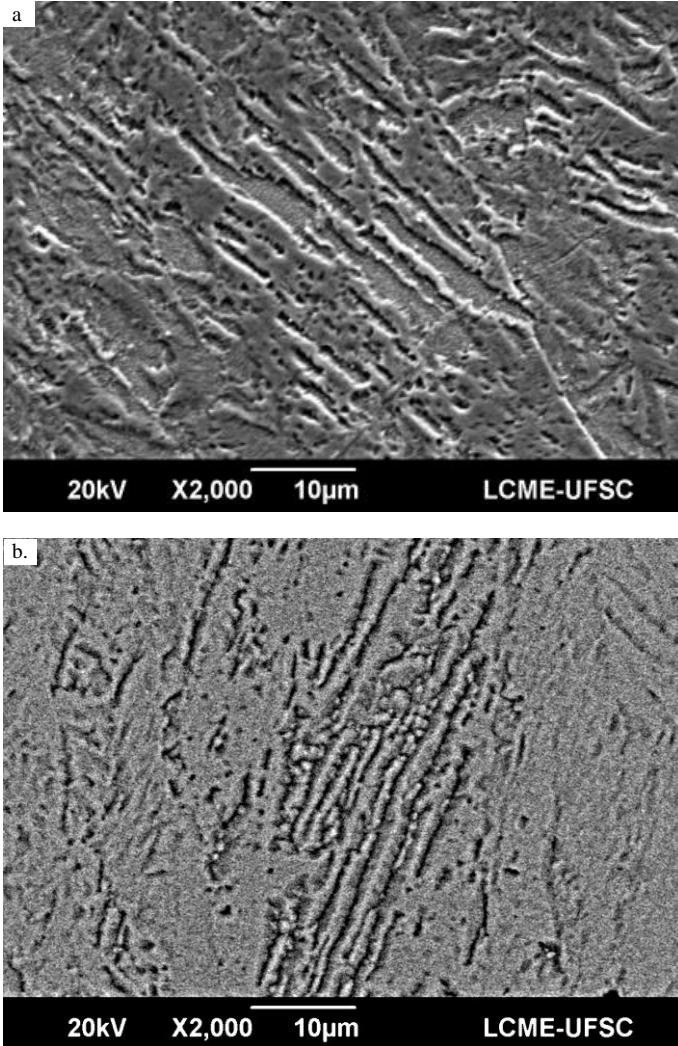


Fig. 49 – Detalhes dos blocos observados na Fig. 48: a. 950°C, b. 1050°C.



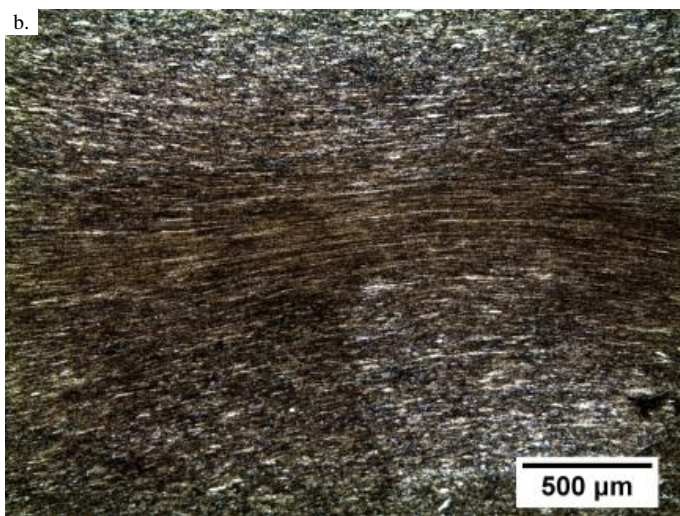
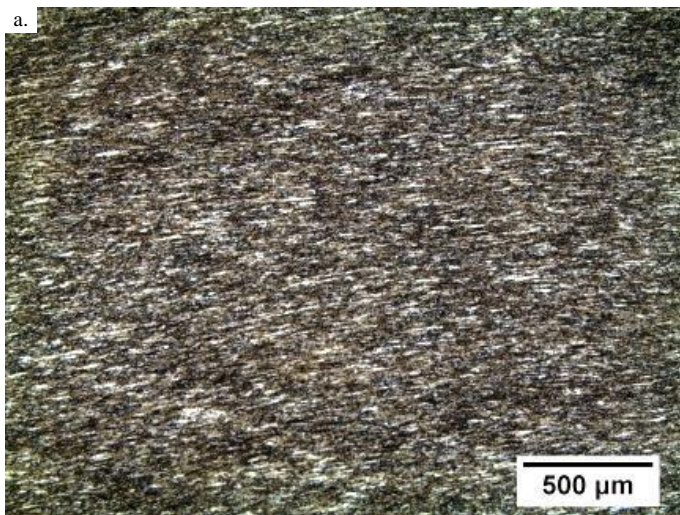
Fonte: O autor.

Fig. 50 – Morfologia dos blocos de martensita formados nas amostras com baixa deformação, forjadas em: a. 950°C, b. 1050°C.



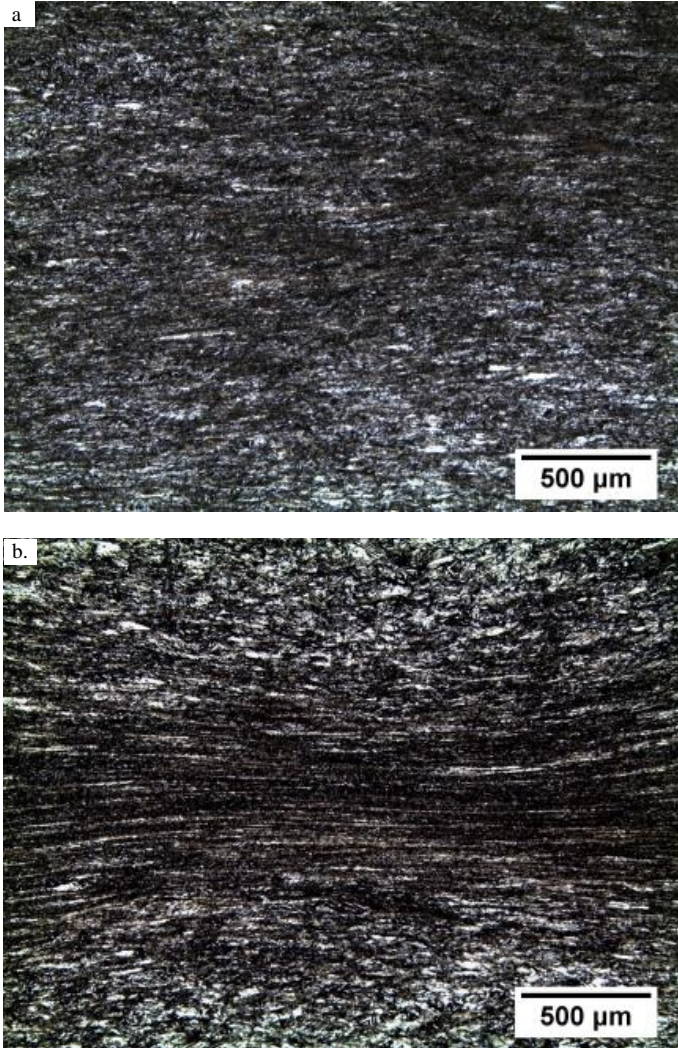
Fonte: O autor.

Fig. 51 – Estrutura geral encontrada nas amostras altamente deformadas em 950°C, nas regiões: a. lateral, b. central.



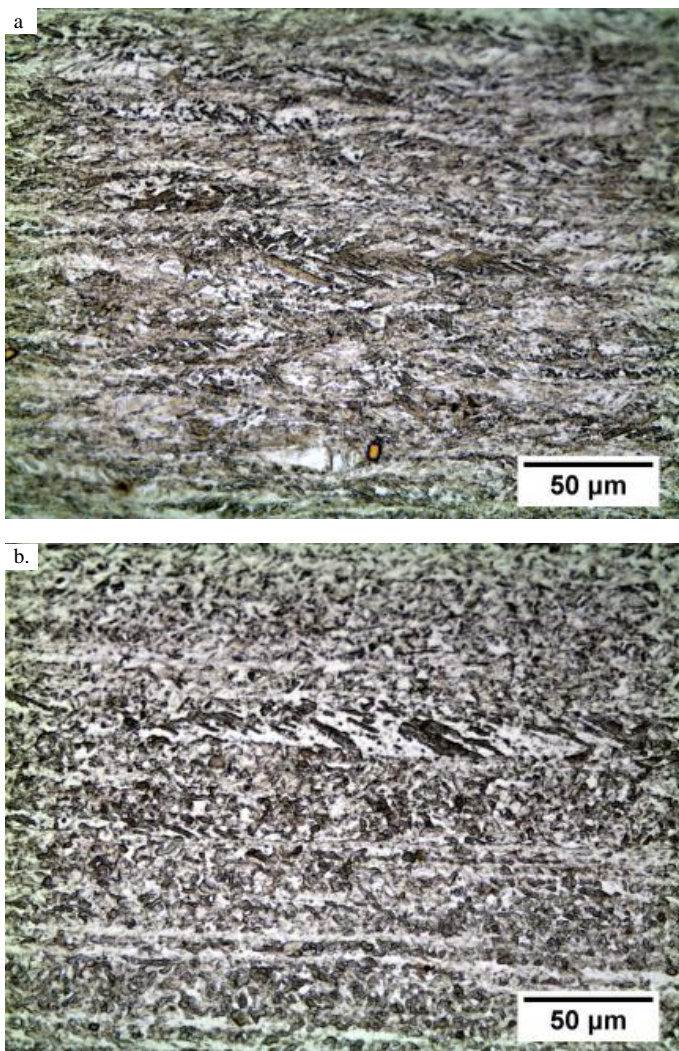
Fonte: O autor.

Fig. 52 – Estrutura geral encontrada nas amostras altamente deformadas em 1050°C, nas regiões: a. lateral, b. central.



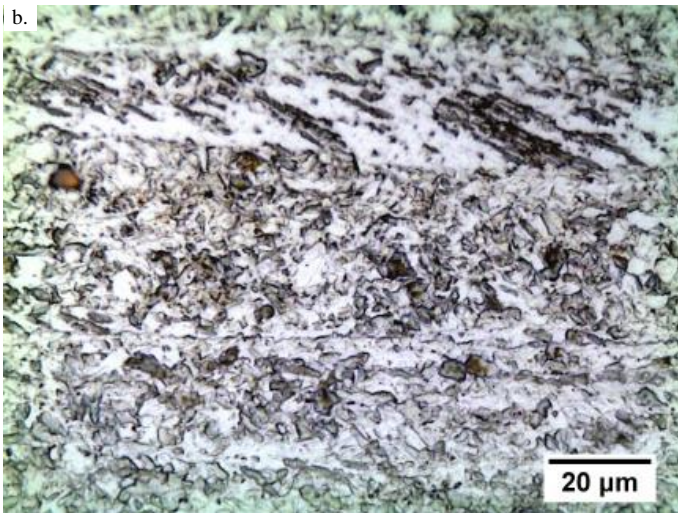
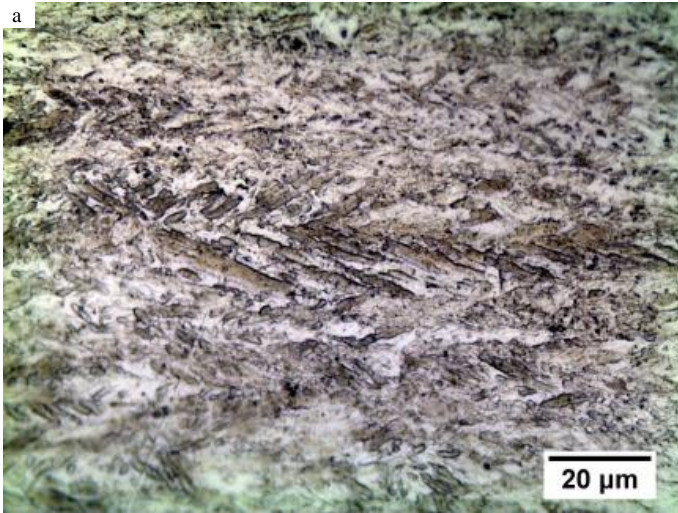
Fonte: O autor.

Fig. 53 – Blocos altamente refinados e segmentados produzidos após uma alta deformação em: a. 950°C, b. 1050°C.



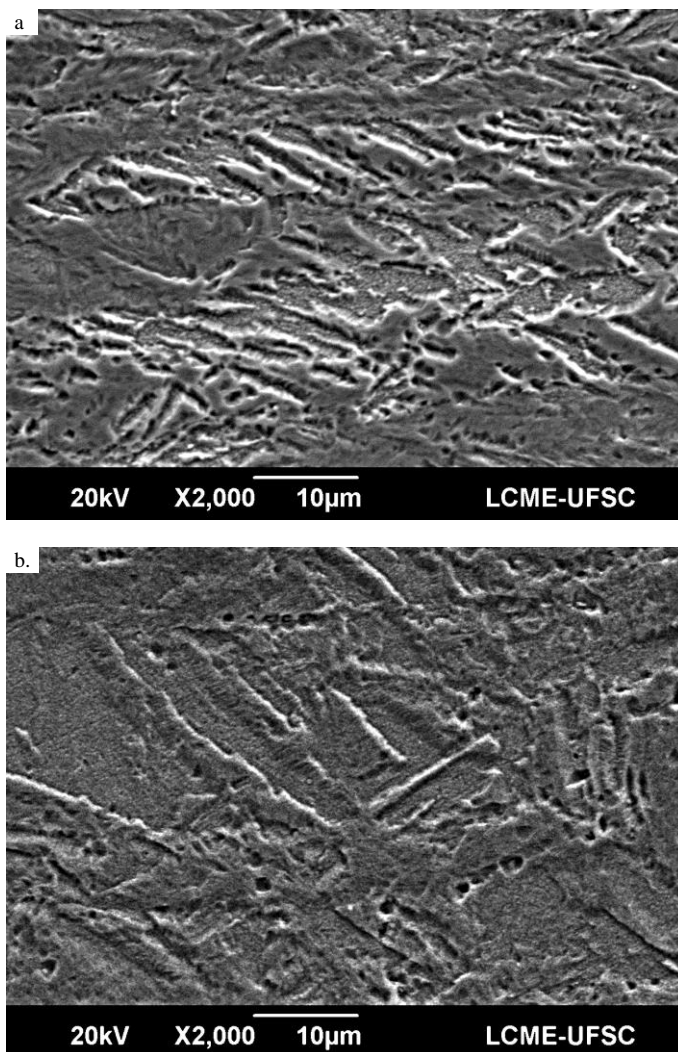
Fonte: O autor.

Fig. 54 – Detalhes dos blocos observados na Fig. 53: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor.

Fig. 55 – Ampliação da morfologia dos blocos de martensita, obtidos após uma alta deformação em: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor.

Fig. 56 – Detalhe das redes de carbonetos (pontos claros) e dos contornos de pacote e de grão austenítico prévio (linhas grossas) produzidos durante a solubilização das amostras não deformadas: a. 950°C, b. 1050°C.

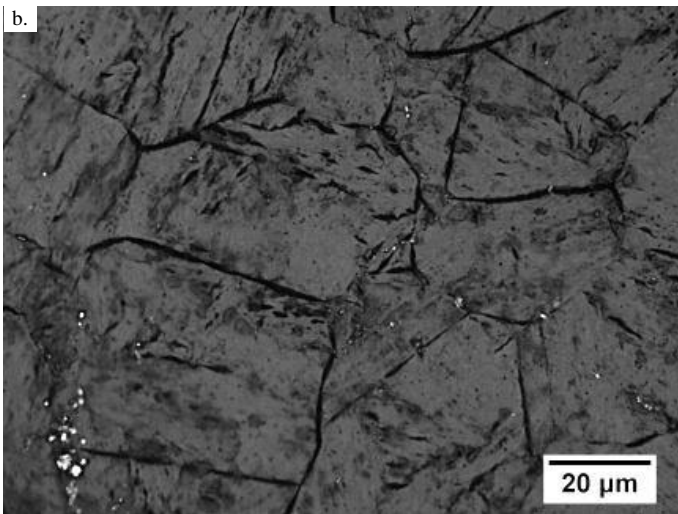
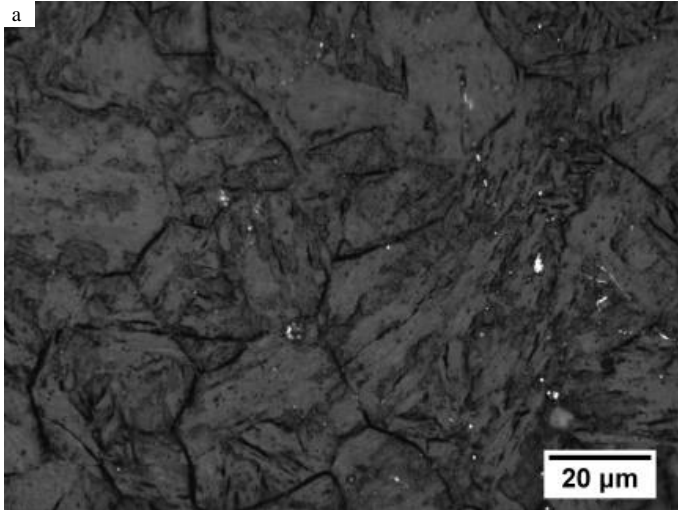
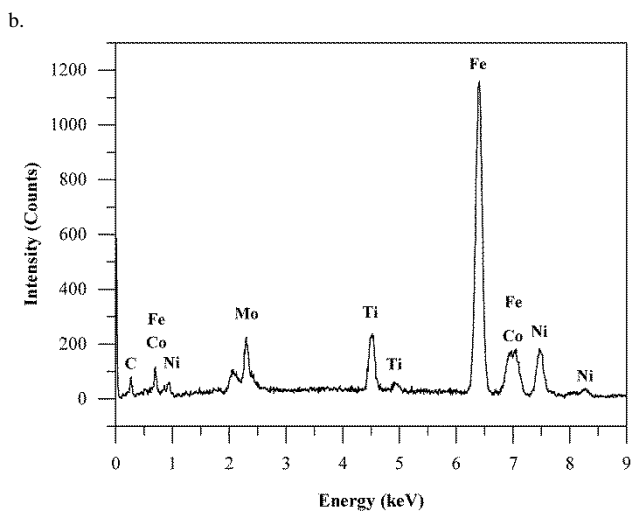
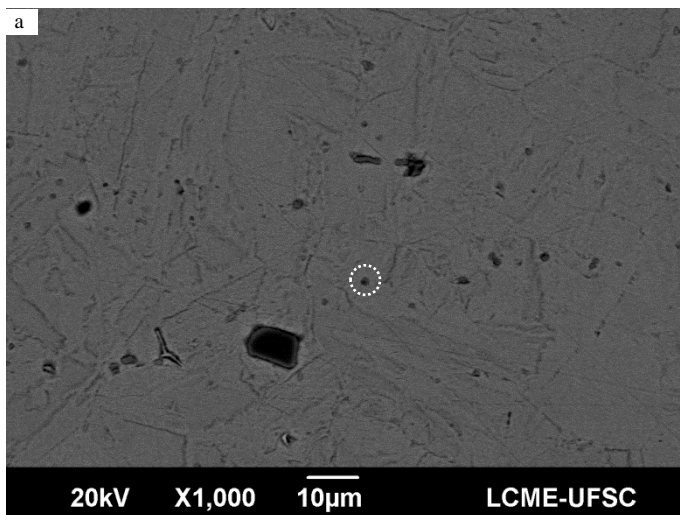


Fig. 57 – a. Redes de carbonetos (pontos finos) e carbonitretos (partículas poligonais pretas) na amostra 950°C-SD, b. Perfil de EDX do carboneto ressaltado.



Fonte: O autor.

Fig. 58 – Detalhe das redes de carbonetos (pontos claros) e dos contornos de pacote e de grão austenítico prévio (linhas grossas) produzidos durante a solubilização e conformação das amostras com baixa deformação: a. 950°C, b. 1050°C. As regiões equiaxiais são ressaltadas no detalhe.

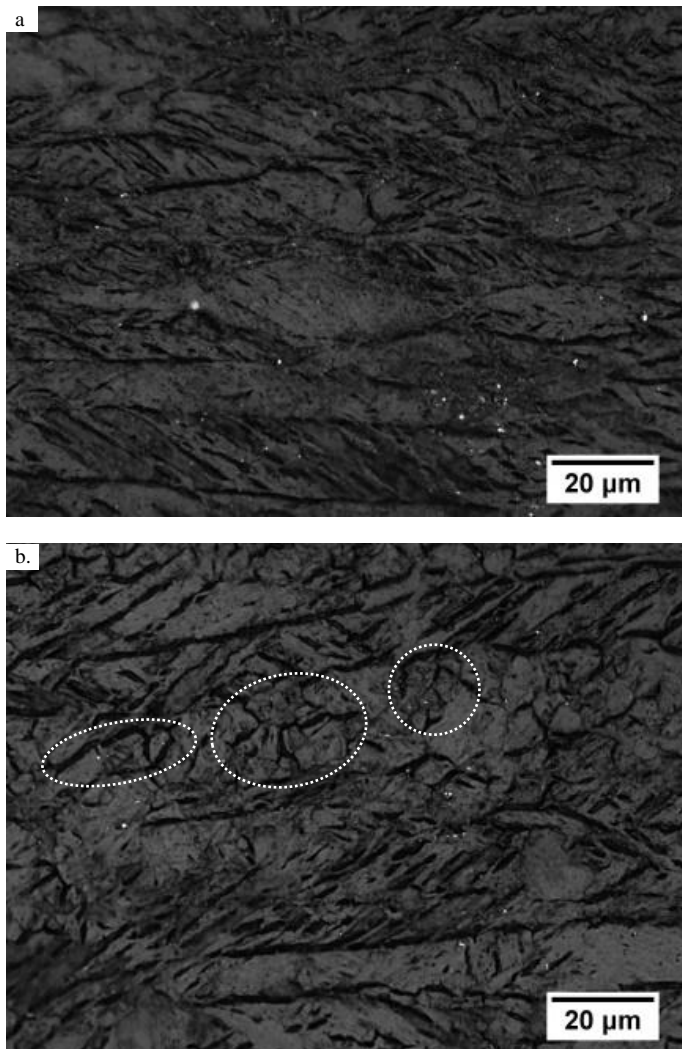
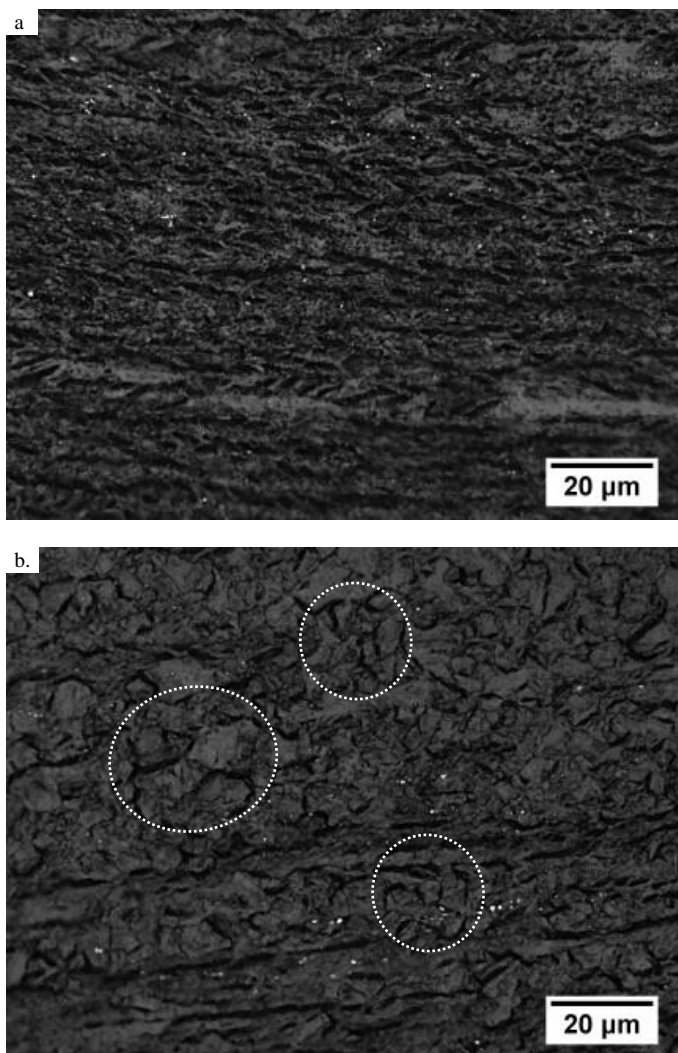


Fig. 59 – Detalhe das redes de carbonetos (pontos claros) e dos contornos de pacote e de grão austenítico prévio (linhas grossas) produzidos durante a solubilização e conformação das amostras com alta deformação: a. 950°C, b. 1050°C. As regiões equiaxiais são ressaltadas no detalhe.



Fonte: O autor.

Fig. 60 – a. Morfologia das ripas de martensita encontradas no material não deformado, solubilizado em 950°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona 111 α' , c. Detalhe das ripas de martensita.

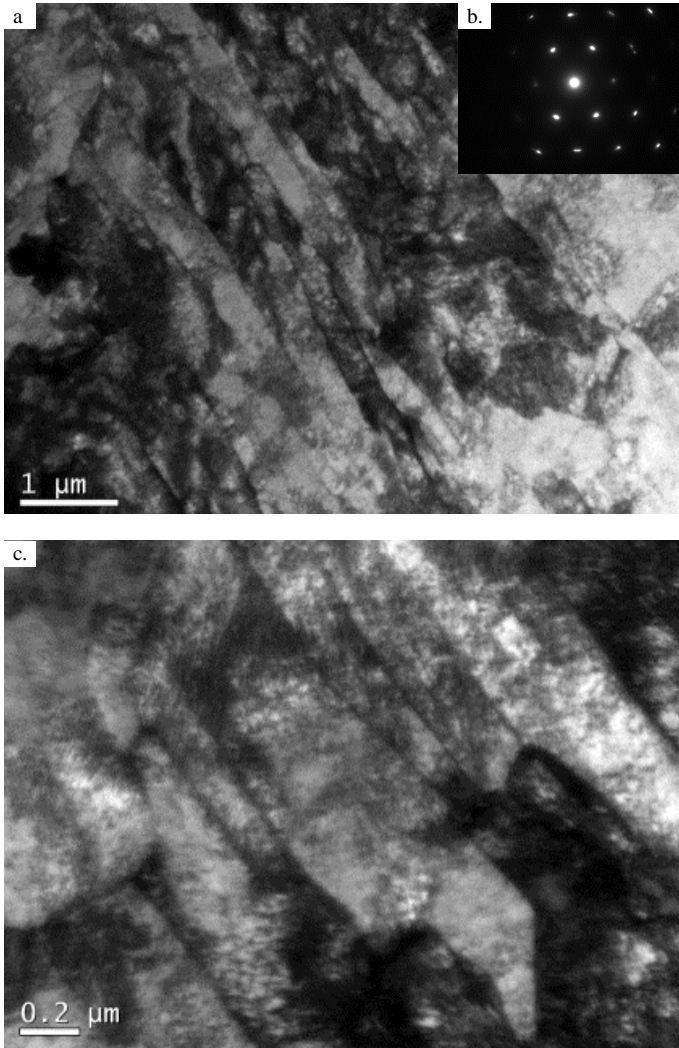
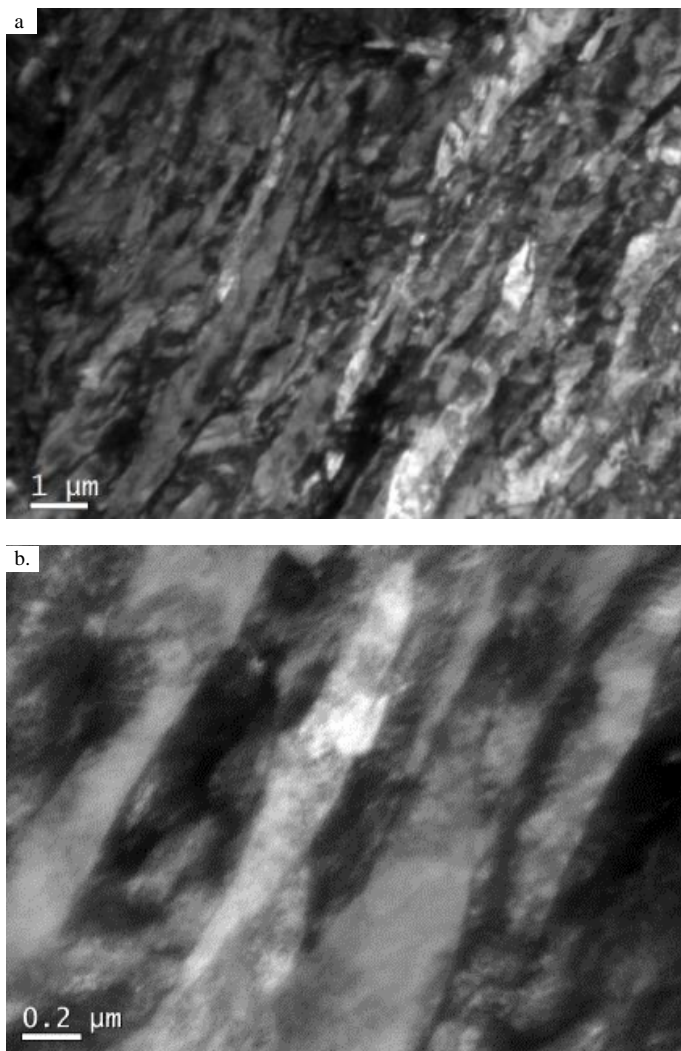
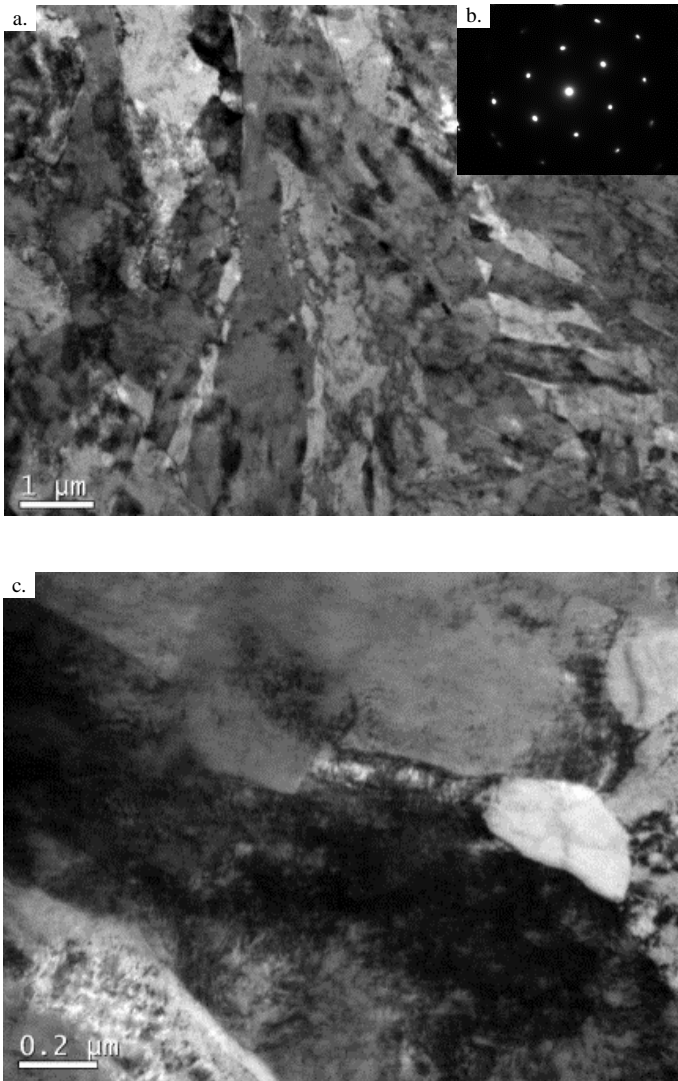


Fig. 61 – a. Morfologia das ripas de martensita encontradas no material com baixa deformação, conformado em 950°C, b. Detalhe das ripas de martensita.



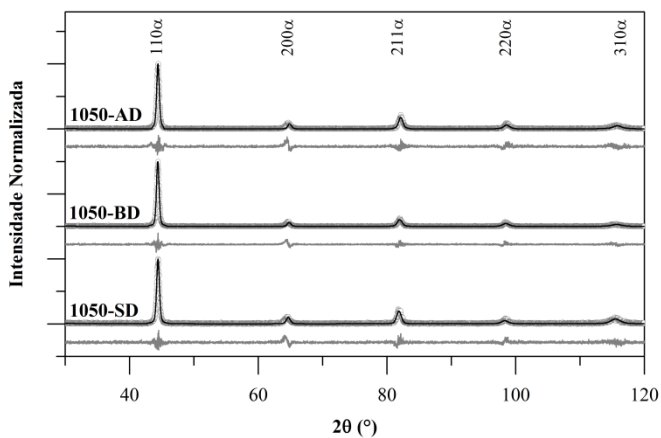
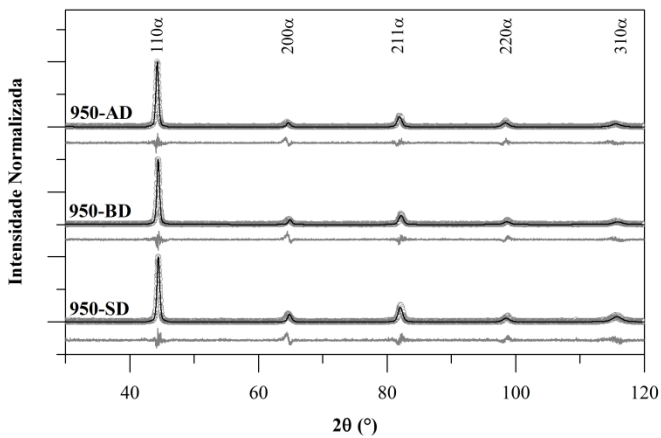
Fonte: O autor.

Fig. 62 – a. Estrutura da martensita no material com alta deformação, forjado em 950°C, b. Padrão de SAED no eixo $111_{\alpha'}$, c. Detalhe da estrutura.

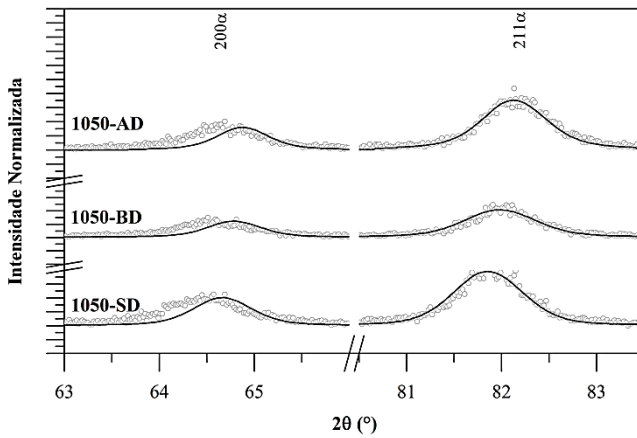
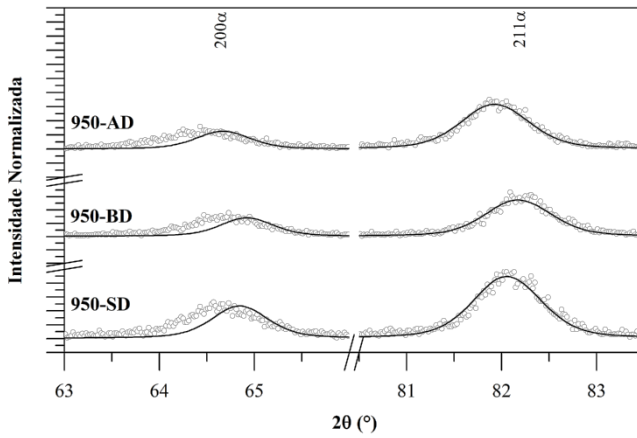


Fonte: O autor.

Fig. 63 – Padrões de raios X refinados para as amostras como forjadas: Linhas pretas – padrão refinado, linhas cinzentas – diferenças entre valores medidos e refinados (fora de escala).

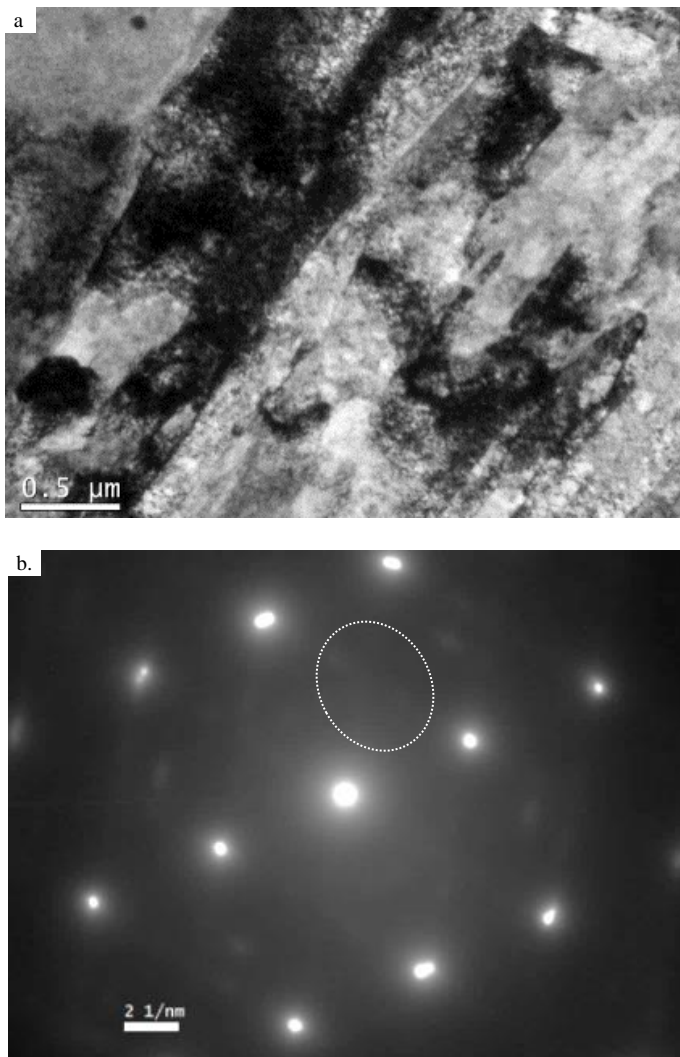


Fonte: O autor.

Fig. 64 – Ajuste do refinamento nos picos $200_{\alpha'}$ e $211_{\alpha'}$.

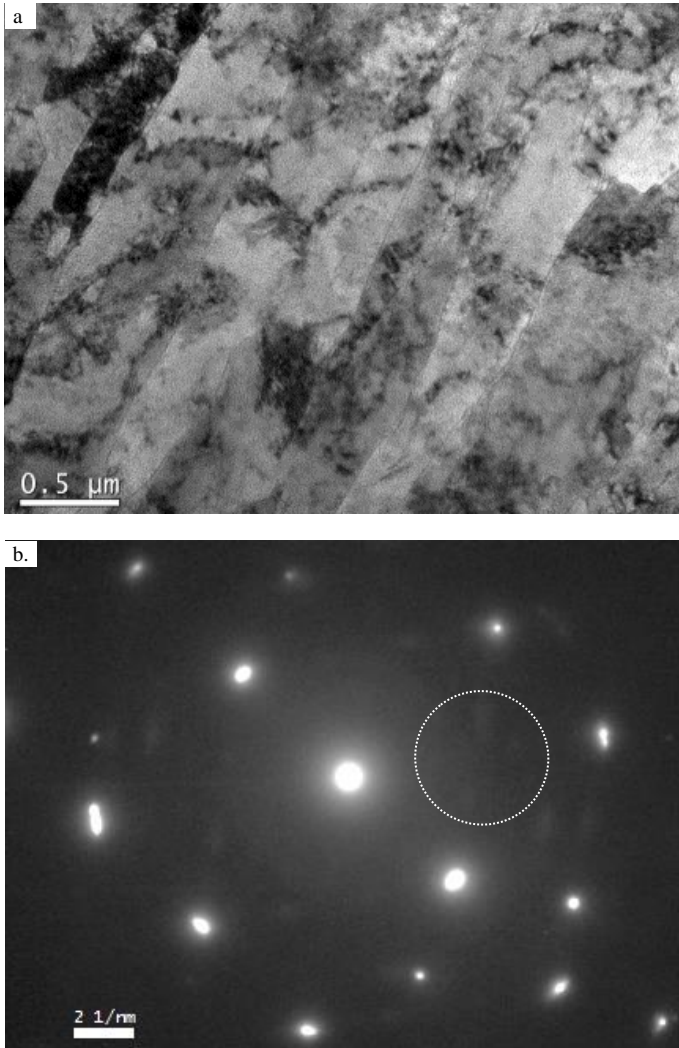
Fonte: O autor.

Fig. 65 – a. Microestrutura da amostra sem deformação, solubilizada em 950°C e envelhecida em 450°C por 1h, b. Padrão de SAED no eixo de zona $(1\bar{1}0)_\alpha$, mostrando pontos fracos característicos dos primeiros estágios da transformação $\alpha \rightarrow \omega$.



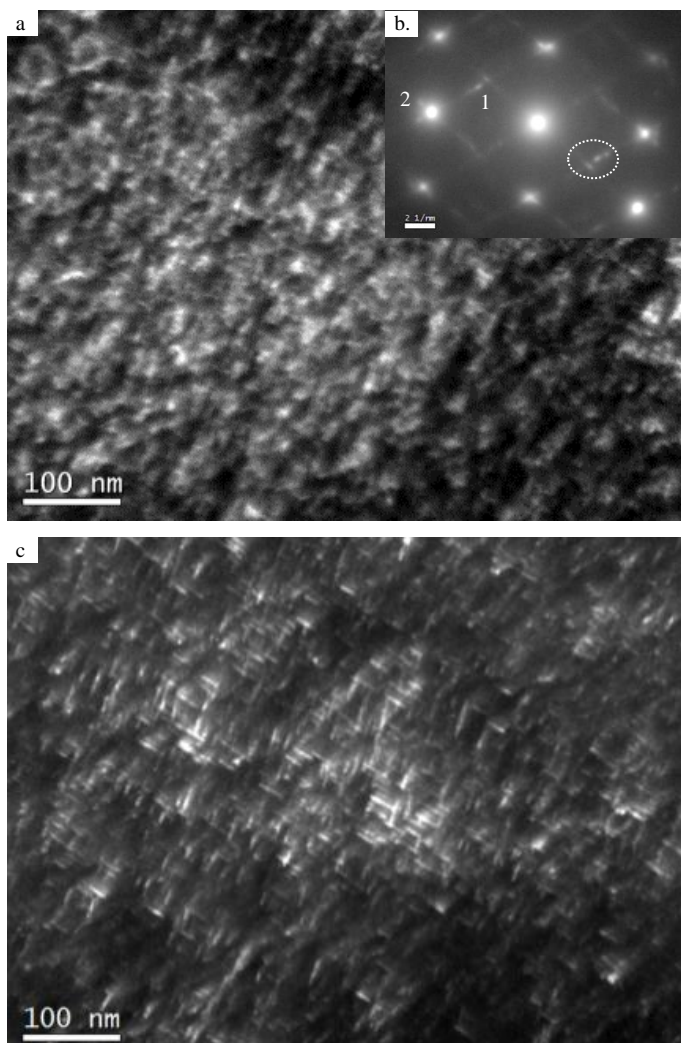
Fonte: O autor.

Fig. 66 – a. Microestrutura das amostras com alta deformação, forjadas em 950°C e envelhecidas a 450°C por 1h, b. Padrão de SAED no eixo de zona $(1\bar{1}0)_\alpha$, mostrando reflexões fracas diferentes às encontradas na amostra sem deformação.



Fonte: O autor.

Fig. 67 – a. Micrografia no campo claro da amostra sem deformação, solubilizados em 950°C e envelhecidos por 100h em 450°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona $(1\bar{1}0)_\alpha$, mostrando pontos bem diferenciados dos precipitados (1 e 2); c. micrografia no campo escuro do detalhe em b. mostrando os precipitados formados no material.



Fonte: O autor.

Fig. 68 – a. Micrografia no campo claro da amostra sem deformação, solubilizados em 950°C e envelhecidos por 100h em 450°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona $(1\bar{1}3)_\alpha$, mostrando pontos bem diferenciados dos precipitados (1, 2 e 3); c. micrografia no campo escuro do detalhe em b. mostrando os precipitados formados no material.

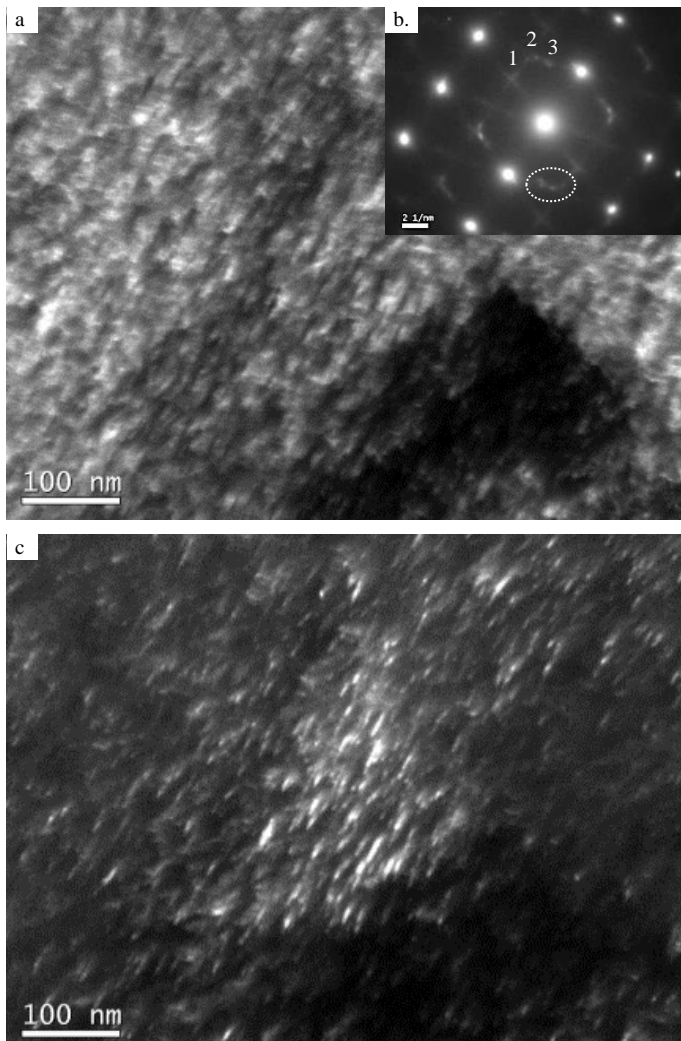
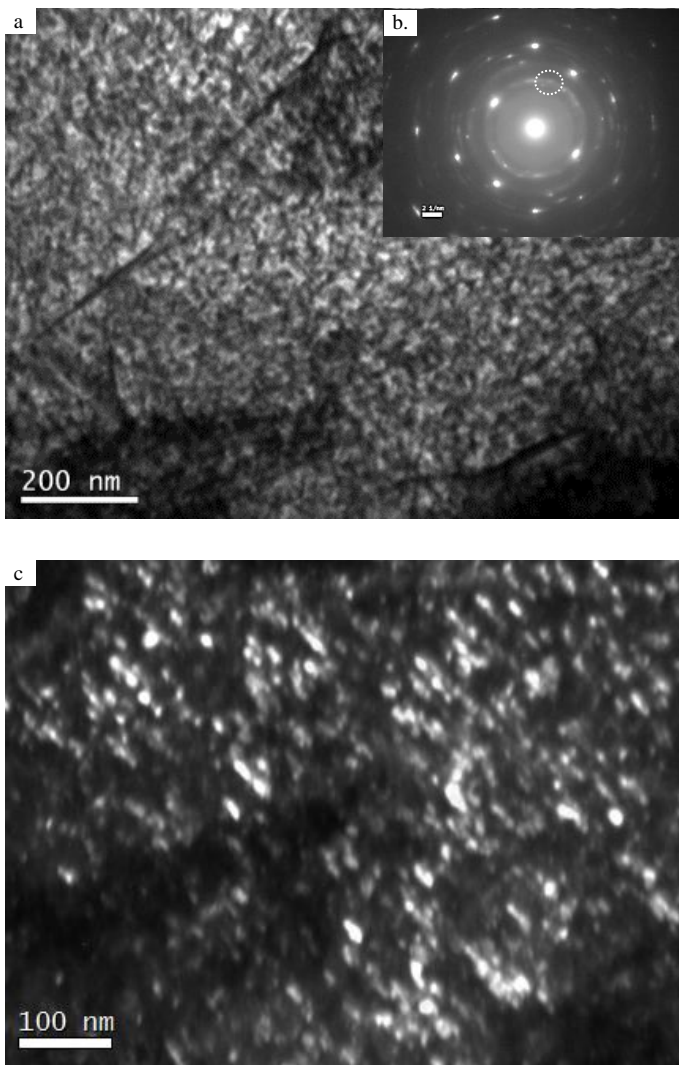
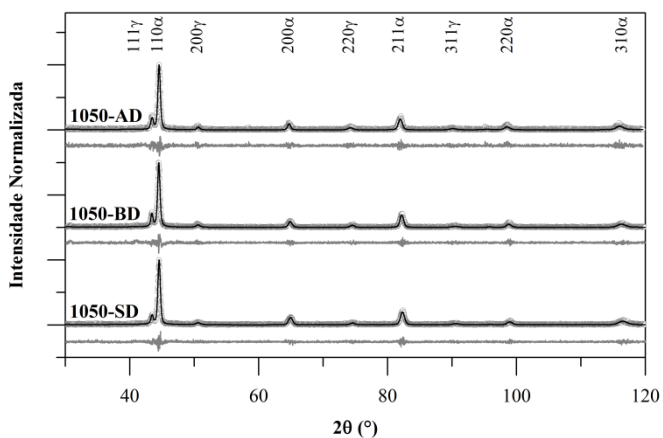
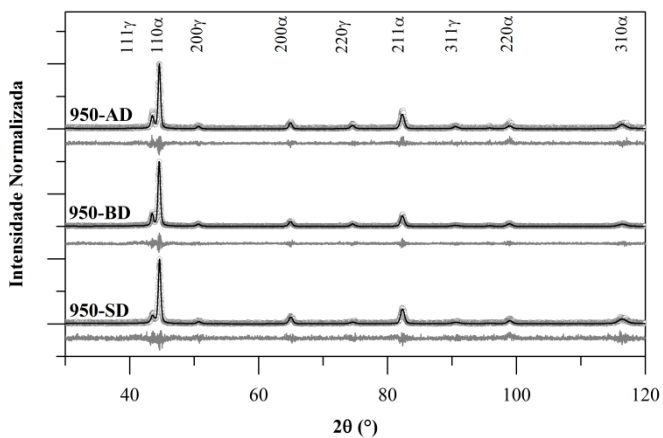


Fig. 69 – a. Micrografia no campo claro da amostra com alta deformação, forjada em 950°C e envelhecida por 100h em 450°C, b. Padrão de SAED do eixo de zona $(1\bar{1}0)_\alpha$, mostrando uma mistura de reflexões da matriz e o precipitado c. micrografia no campo claro do detalhe em b. mostrando os precipitados formados no material.



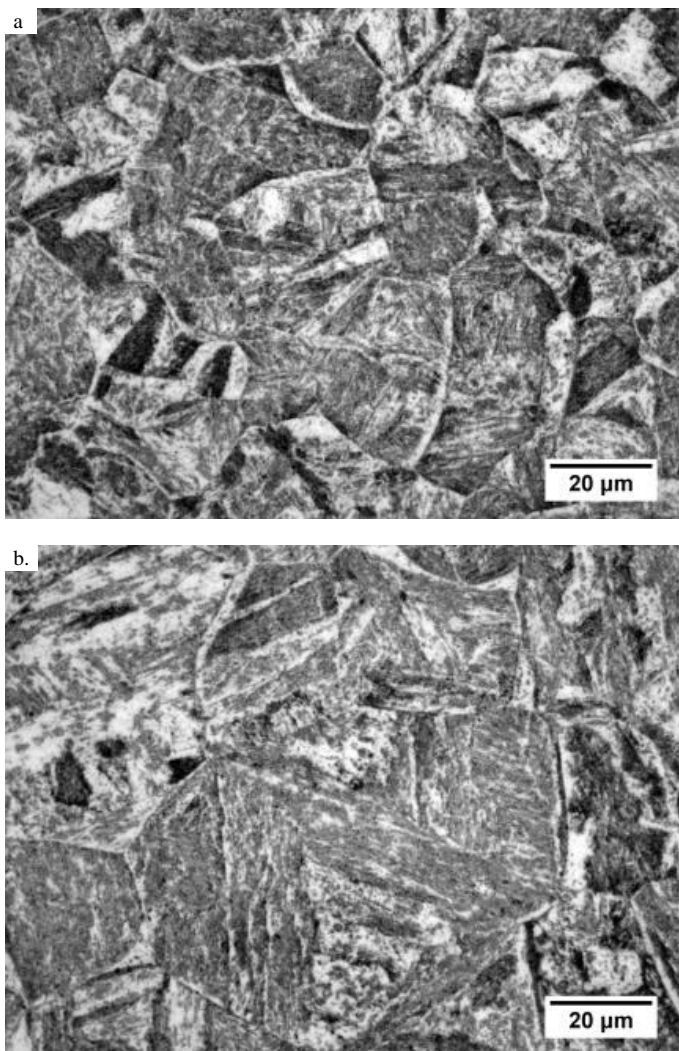
Fonte: O autor.

Fig. 70 – Padrões de raios X refinados para as amostras envelhecidas a 550°C por 10h: linhas pretas – padrão refinado, linhas cinzas – diferenças entre valores medidos e refinados (fora de escala)..



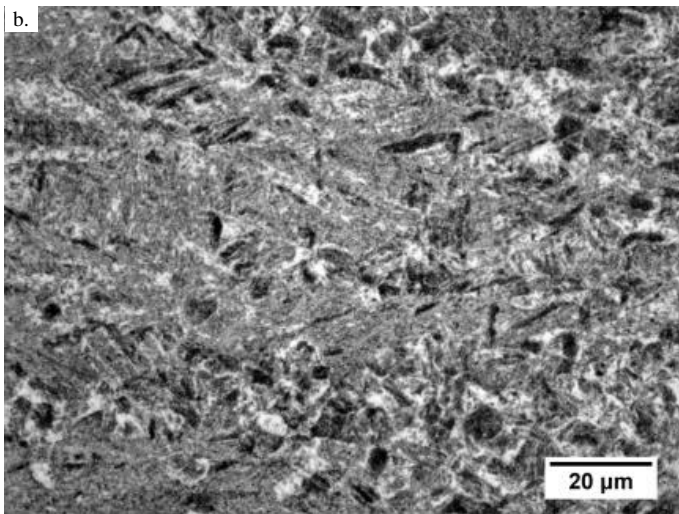
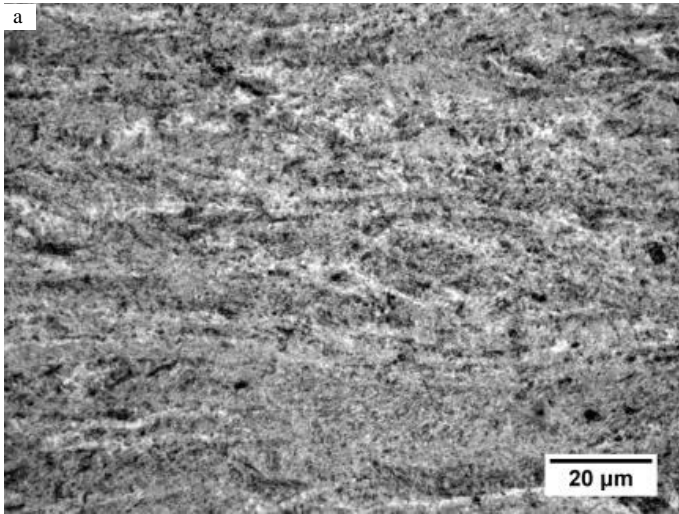
Fonte: O autor.

Fig. 71 – Regiões ricas em austenita reversa (brancas) nas amostras não deformadas: a. 950°C, b. 1050°C.



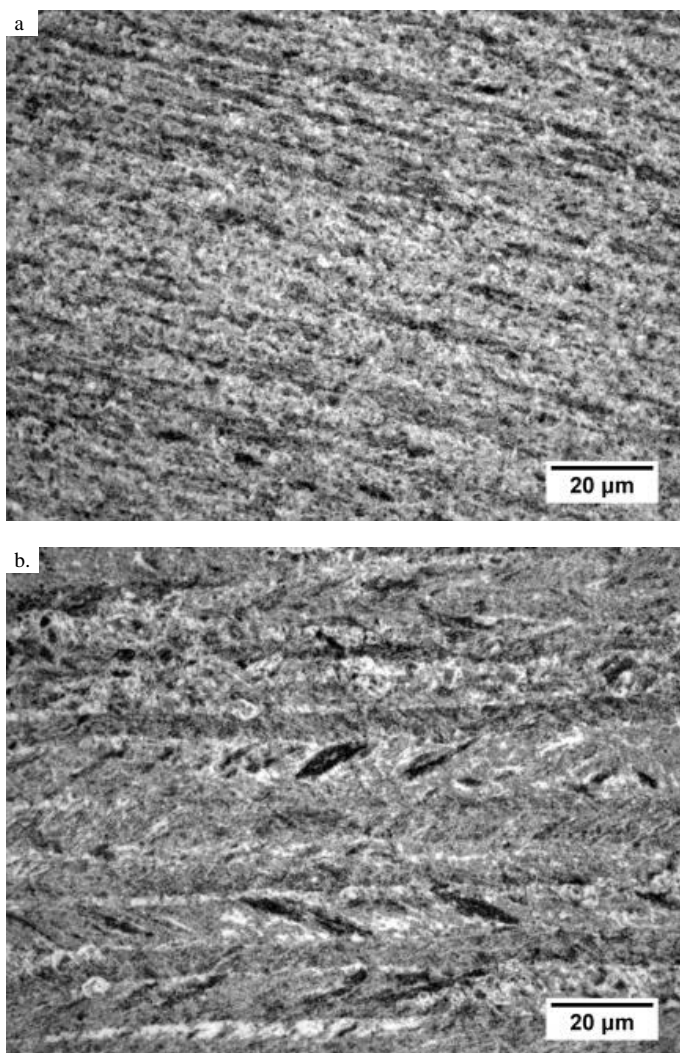
Fonte: O autor.

Fig. 72 – Regiões ricas em austenita reversa (brancas) nas amostras com baixa deformação: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor.

Fig. 73 – Regiões ricas em austenita reversa (brancas) nas amostras com alta deformação: a. 950°C, b. 1050°C.



Fonte: O autor.

4.3 DILATOMETRIA

Os ensaios de dilatometria mostraram o comportamento típico dos aços maraging, consistente em duas inflexões da curva dilatométrica (Fig. 74 a 76): a primeira causada pela precipitação de intermetálicos, e a segunda produzida pela formação de austenita reversa (VISWANATHAN; KUTTY; GANGULY, 1993). Além disso, encontrou-se que a contração produzida pela formação de austenita reversa foi diminuída pela deformação a quente em todas as condições analisadas. Este fenômeno tinha sido reportado por Kapoor, Kumar e Batra (2003) em amostras conformadas a frio e foi relacionado com anomalias de dilatação produzidas pela textura induzida durante o processo de deformação.

Para obter as temperaturas de máxima taxa de reação, foi calculada a derivada da dilatação em relação com a temperatura (Fig. 77 a 79) através do software OriginLab 9.1 ®. Estas curvas permitiram evidenciar três picos bem definidos, similares aos encontrados por Viswanathan, Kutty e Ganguly (1993). O primeiro destes picos foi relacionado com a precipitação de intermetálicos, enquanto os restantes foram associados, respectivamente, com os estágios difusional e adifusional da formação de austenita reversa, segundo o descrito por Kapoor, Kumar e Batra (2003). Adicionalmente, se observou que os picos ficaram mais rasos e largos pela ação da deformação em todas as condições estudadas.

Após o processamento dos dados, encontrou-se que a deformação induz uma redução na temperatura da máxima taxa de precipitação, segundo o mostrado na Fig. 80. Porém, ao considerar estes resultados para obter a energia de ativação da reação, observa-se uma elevada dispersão no valor ajustado ao modelo de Kissinger (Tabela 12). Este problema aconteceu por duas razões: o reduzido número de amostras utilizadas para obter os parâmetros cinéticos da reação, e por erros aleatórios relacionados com a grande heterogeneidade da deformação presente nas amostras. Estes fatores se traduziram em erros pontuais que afetaram de forma generalizada o ajuste dos dados (Fig. 81).

Ao estudar o efeito da deformação sobre a temperatura de máxima taxa de formação de austenita reversa no estágio difusional, encontra-se que a deformação produz um acréscimo na temperatura de máxima taxa desta reação (Fig. 82). Porém, encontram-se novamente

grandes dispersões nos parâmetros ajustados (Tabela 13) que impedem a obtenção da energia de ativação para esta reação nas condições estudadas. Desta forma, o ajuste do modelo mostra pontos que fogem significativamente da tendência dos dados experimentais (Fig. 83).

Tabela 12: Energia de ativação da precipitação (kJ/mol) para as diversas condições de forjamento. Os valores de erro correspondem ao intervalo de confiança do 95%.

| Temperatura de forjamento | Deformação | | |
|---------------------------|------------|---------|---------|
| | SD | BD | AD |
| 950°C | 271±297 | 161±605 | 210±159 |
| 1050°C | 189±1401 | 242±225 | 196±163 |

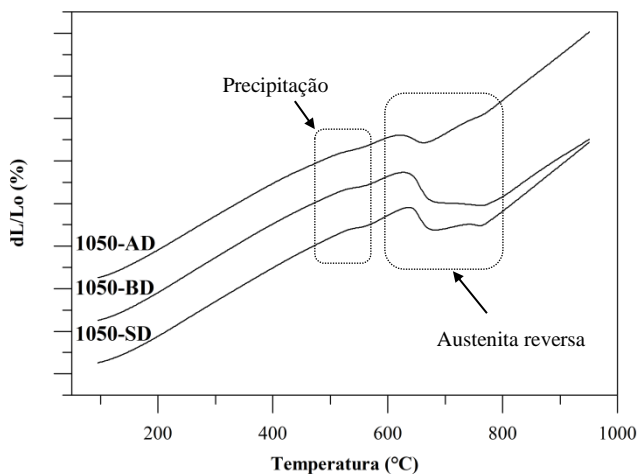
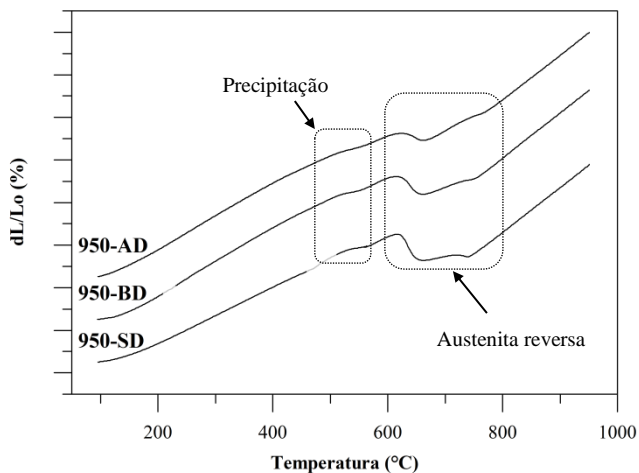
Fonte: O autor.

Tabela 13: Energia de ativação da formação de austenita reversa (kJ/mol) para as diversas condições de forjamento. Os valores de erro correspondem ao intervalo de confiança do 95%.

| Temperatura de forjamento | Deformação | | |
|---------------------------|------------|---------|---------|
| | SD | BD | AD |
| 950°C | 159±517 | 174±896 | 269±168 |
| 1050°C | 417±5749 | 327±361 | 247±525 |

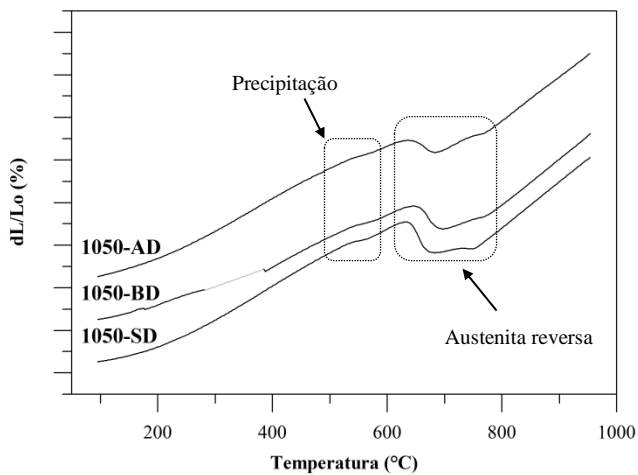
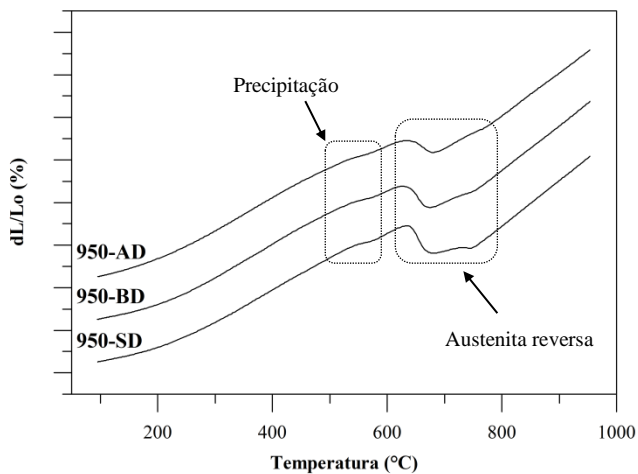
Fonte: O autor.

Fig. 74 – Curvas de dilatometria obtidas nas amostras testadas a uma taxa de 10°C/min. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio.



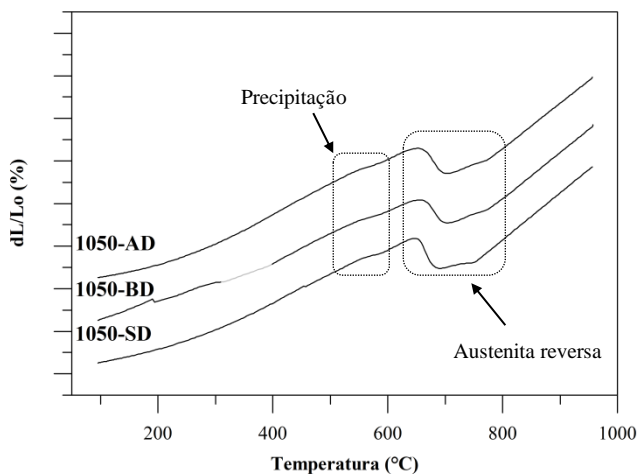
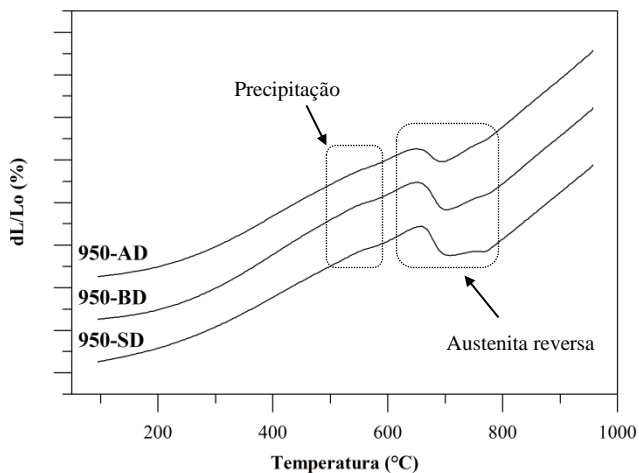
Fonte: O autor.

Fig. 75 – Curvas de dilatométrica obtidas nas amostras testadas a uma taxa de 20°C/min. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio.



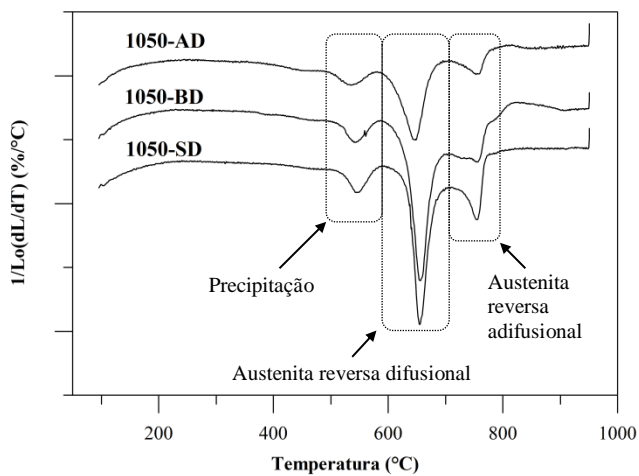
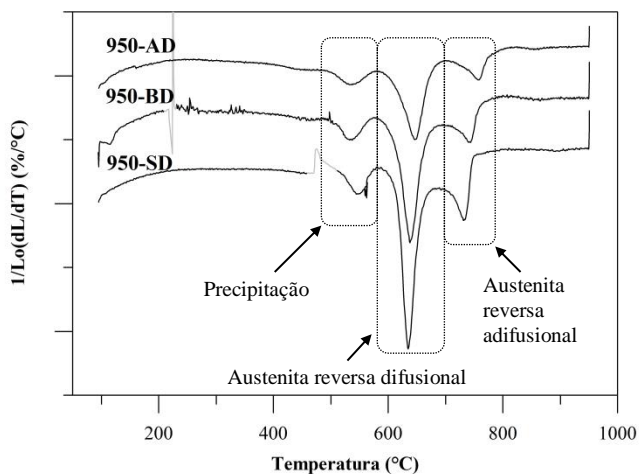
Fonte: O autor.

Fig. 76 – Curvas de dilatométrica obtidas nas amostras testadas a uma taxa de 30°C/min. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio.



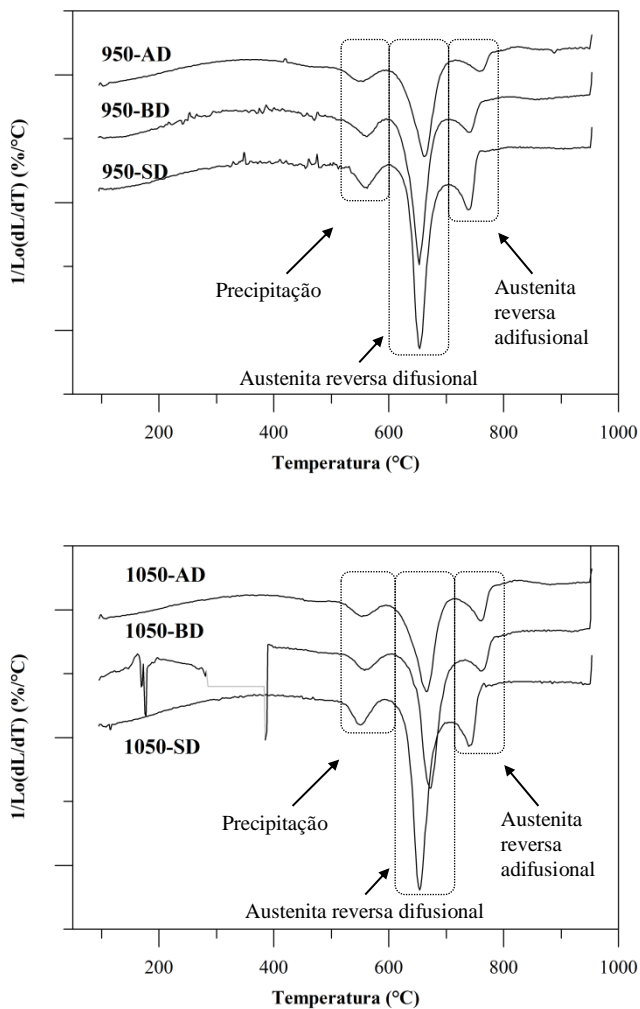
Fonte: O autor.

Fig. 77 – Derivada das curvas mostradas na Fig. 74. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio.



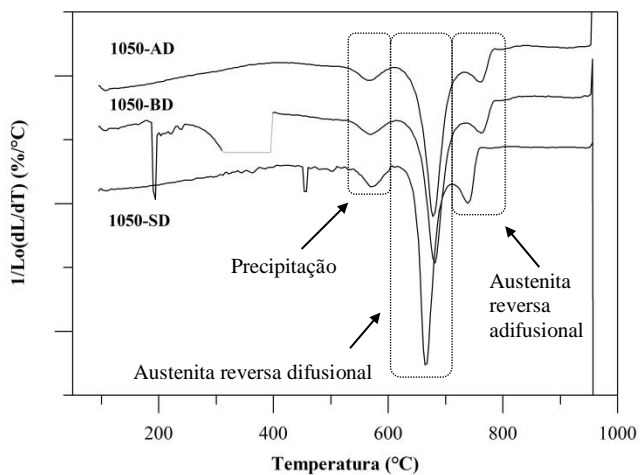
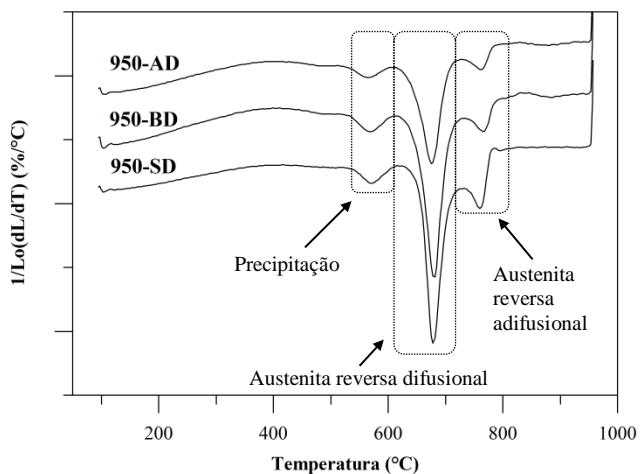
Fonte: O autor.

Fig. 78 – Derivada das curvas mostradas na Fig. 75. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio.



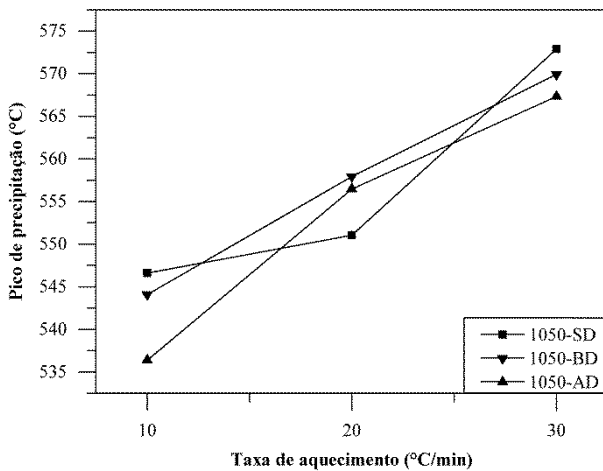
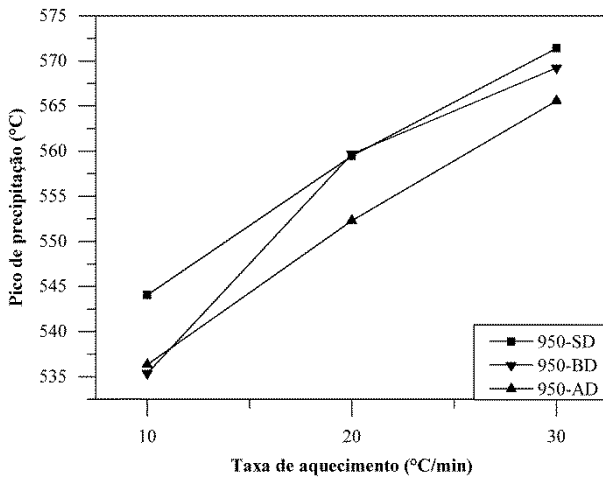
Fonte: O autor.

Fig. 79 – Derivada das curvas mostradas na Fig. 76. As frações cinzentas das curvas representam regiões que apresentaram problemas durante o ensaio.



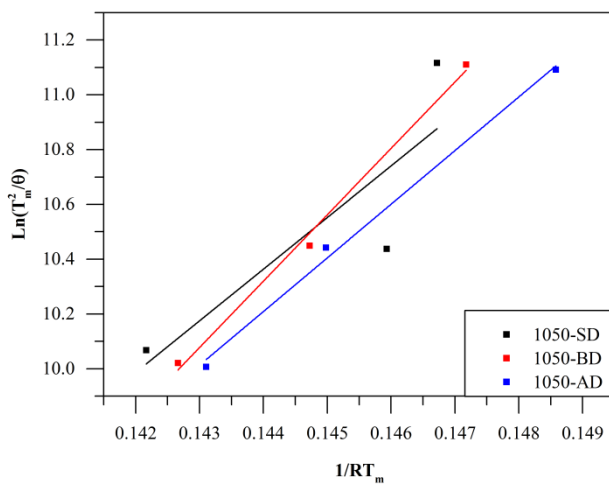
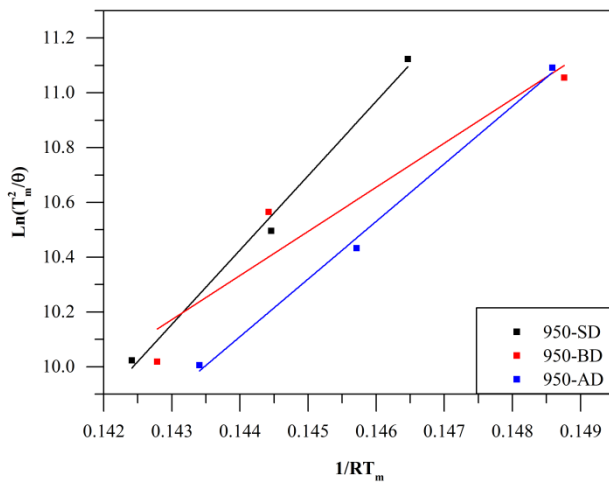
Fonte: O autor.

Fig. 80 – Temperatura do pico de precipitação para as distintas condições de forjamento.



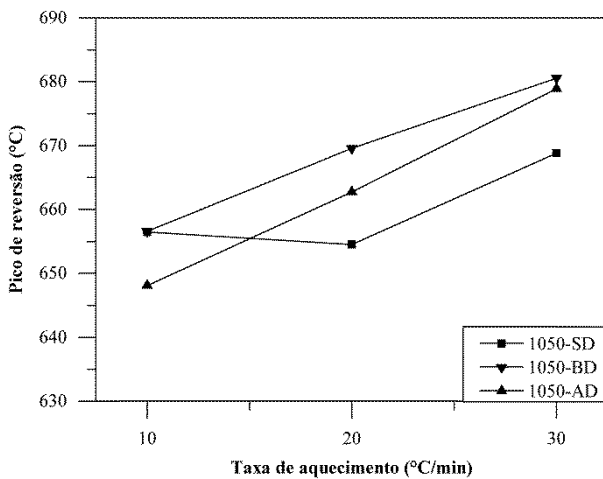
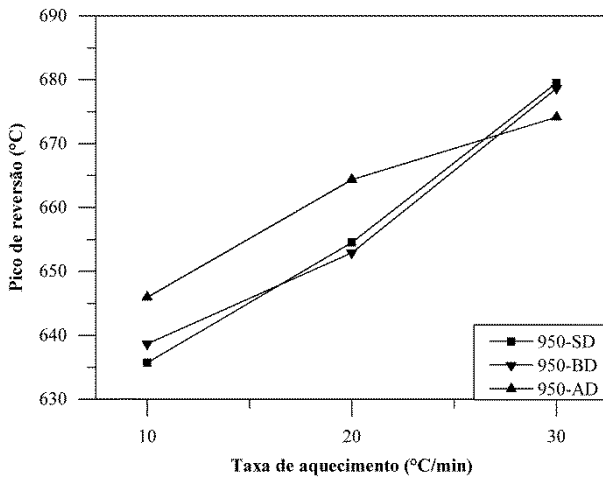
Fonte: O autor.

Fig. 81 – Modelo de Kissinger para as reações de precipitação.



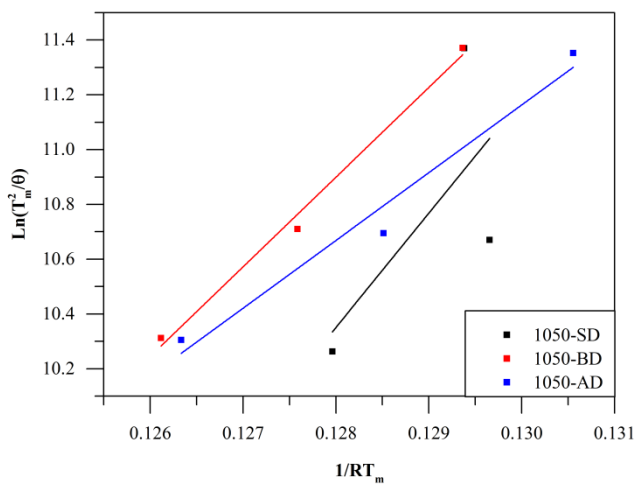
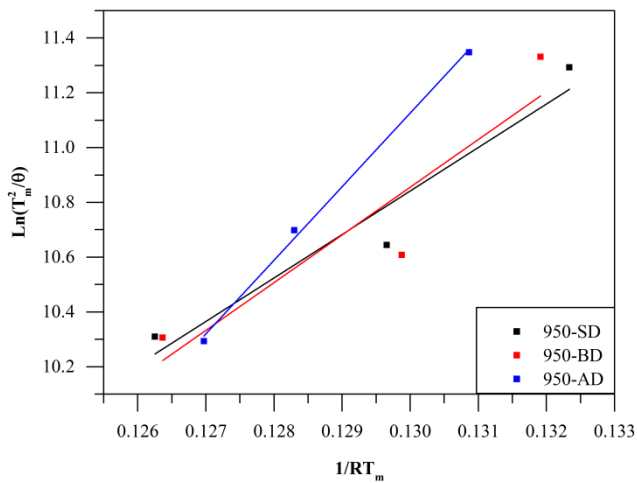
Fonte: O autor.

Fig. 82 – Temperatura pico da formação de austenita reversa para as diversas condições de forjamento



Fonte: O autor.

Fig. 83 – Modelo de Kissinger para a reação de formação da austenita reversa



Fonte: O autor.

4.4 COMENTÁRIOS FINAIS

Os resultados experimentais mostraram que o forjamento a quente produziu diversos efeitos tanto na microestrutura quanto na cinética de endurecimento do aço maraging.

Em primeiro lugar, a deformação a quente induziu um refino significativo na largura dos blocos em todas as amostras deformadas (Fig. 44, 45, 48 a 50 e 53 a 55). Este fenômeno foi reportado previamente por vários autores, incluindo Tamura, Tsuzaki e Maki (1982) e Yao e Xu (1986), e acontece quando a martensita é formada a partir de austenita tanto recristalizada quanto não recristalizada. Adicionalmente, Zhang et al (2014) e Oliveira (1994) também observaram a diminuição da largura das ripas de martensita quando esta fase foi formada a partir de austenita não recristalizada. Isto está de acordo com o encontrado neste trabalho nas análises de MET e DRX do material na condição como forjada (Fig. 60 a 62 e Tabela 9).

Em relação à condição da austenita prévia, os finos grãos equiaxiais encontrados nas amostras deformadas em 1050°C revelaram o início da recristalização nesta temperatura de forjamento (Fig. 56, 58 e 59). Usando um processo similar, Parsa et al (2008) mostraram que um aço maraging com Co começou a recristalizar em 1100°C após uma redução de altura por compressão uniaxial do 57%. Além das diferenças de temperatura, Parsa et al (2008) usaram um lubrificante durante o processo de deformação. Contrariamente, este trabalho foi feito sob condições de atrito de aderência. Desta forma, a maior concentração de cisalhamento obtida nos espécimes analisados pôde ter induzido a recristalização a uma menor temperatura.

Com respeito à cinética de envelhecimento, o processo de deformação induziu uma importante aceleração tanto nas reações de precipitação quanto de formação de austenita reversa. Este fenômeno é evidenciado em cinco fatos diferentes:

- O incremento no endurecimento observado durante os primeiros estágios da precipitação (Fig. 34, 35, 37, 38, 40 e 41), o qual foi encontrado em todos os espécimes deformados em 950°C, e nas amostras BD forjadas em 1050°C.
- A diminuição do expoente de tempo da equação 6, que foi proporcional à redução de altura nas amostras conformadas em

950°C, mas também foi encontrada nos corpos de prova forjados em 1050°C (Tabela 8). Sha (2000) estabeleceu que é possível observar expoentes de tempo menores que 0.25, que é o mínimo valor para a qual é válida a teoria de endurecimento, quando os primeiros estágios da precipitação terminam antes do que o tempo do primeiro ponto da curva de dureza. Levando isto em conta, é razoável dizer que quanto menor for o valor de n , mais avançada estará a precipitação na região analisada.

- As mudanças nos tamanhos e morfologias dos precipitados, observados entre as amostras SD e AD conformadas em 950°C e envelhecidas em 450°C por 100h (Fig. 67 a 69).
- A maior fração de austenita reversa, que foi proporcional à redução de altura em 950°C, mas também foi observada nos espécimes deformados em 1050°C (Tabela 11).
- A redução das temperaturas de máxima taxa de precipitação, segundo o observado através dos ensaios de dilatométrica (Fig. 80 e 82).

Os efeitos cinéticos produzidos pela deformação estão provavelmente relacionados com a formação de células de discordâncias formadas na austenita não recristalizada, descritas por Miyamoto et al. (2012). Esta hipótese explica as diferenças no endurecimento e na fração de austenita observadas entre as amostras conformadas em 950°C e 1050°C. Na primeira temperatura, todos os grãos de austenita prévia ficaram encruados e, por causa disso, o efeito da deformação foi completo. Em vez disso, os grãos parcialmente recristalizados que foram encontrados nas amostras AD forjadas em 1050°C puderam ter reduzido o efeito da deformação.

Por último, ao comparar as diferenças de dureza entre as amostras nos estados como forjado e de pico de dureza, é possível identificar que uma parte do endurecimento produzido pela deformação é perdido durante o envelhecimento. Isto poderia ser causado pela recuperação progressiva da subestrutura de discordâncias durante o envelhecimento.

5 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitiram concluir que o forjamento a quente produziu três efeitos principais sobre a microestrutura, dureza e cinética de precipitação do aço maraging C300:

- Um importante refino da microestrutura da martensita, observado em todas as condições de deformação e temperatura, mas de forma mais efetiva nas amostras onde a transformação martensítica ocorreu a partir de austenita não recristalizada.
- Uma aceleração das reações de precipitação e formação de austenita reversa no material, encontrada principalmente nas amostras onde a martensita se transformou a partir de austenita não recristalizada.
- Um leve endurecimento adicional do material na condição como forjada (cujo valor máximo foi de 8%), que foi diminuindo ao longo do envelhecimento em todas as temperaturas devido à recuperação da subestrutura da martensita.

Adicionalmente, se observaram os seguintes fenômenos no material forjado:

- Uma mudança no tamanho e na morfologia dos precipitados observados no material, que se relaciona com as mudanças na cinética de precipitação de intermetálicos geradas pela deformação a quente.
- Um aumento da quantidade de austenita reversa nas amostras forjadas, produzido pela aceleração da cinética das reações de formação desta fase induzidas pela deformação a quente.
- Uma recristalização parcial das amostras forjadas em 1050°C, a qual foi causada pela alta concentração da deformação. Isto é inerente ao forjamento em condições de atrito de aderência.
- O espalhamento das redes de carbonetos formados durante a solubilização, devido à ação da deformação a quente no material.

6 SUGESTÕES

Embora tenha sido possível caracterizar os efeitos da deformação a quente na microestrutura, dureza e cinética de precipitação do aço, existem diversos aspectos que podem ser complementados ou ampliados:

- Melhorar a caracterização dos precipitados e da austenita reversa produzidas no material durante o envelhecimento, através de um estudo mais extenso por MET, complementado por técnicas tais como o SAXS, para analisar o tamanho dos precipitados nos primeiros estágios do envelhecimento, e o EBSD, para determinar a morfologia e distribuição da austenita reversa no super-envelhecimento.
- Estudar as mudanças induzidas pela deformação a quente na microtextura da martensita, no seu processo de formação, e na sua subestrutura.
- Ampliar o estudo das propriedades do aço com ensaios de tração, impacto e tenacidade à fratura, para conhecer os efeitos do refino microestrutural sobre a ductilidade e tenacidade do aço em diversas condições de tratamento.
- Reproduzir o estudo realizado utilizando outros métodos de deformação mais homogêneos, tais como a laminação a quente.
- Considerar os efeitos de menores temperaturas de deformação sobre os fenômenos tratados neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook Volume 04 - Heat Treating**. [s.l: s.n.].

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook Volume 01 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. [s.l: s.n.]. v. 1

BERNSHTEIN, M. . et al. Structural changes during hot deformation of austenite in alloy steels. **Acta Metallurgica**, v. 33, n. 2, p. 247–254, fev. 1985.

BLANTER, M. E.; KOVALEVA, L. A.; TISKOVICH, N. L. Combined treatment of maraging steel. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 11, n. 4, p. 263–265, 1969.

DIETER, G. E.; KUHN, H. A.; SEMIATIN, S. L. **Handbook of Workability and Process Design**. [s.l.] A S M International, 2003.

FAROOQUE, M. et al. The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade maraging steel. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 11, p. 2927–2930, 1998.

FLOREEN, S. **The physical metallurgy of maraging steels** **International Materials Reviews**, 1968.

HALL, A. M.; SLUNDER, C. J. **The metallurgy, behavior, and application of the 18-percent nickel maraging steels**. [s.l.] DTIC Document, 1968.

HE, Y. et al. Microstructure and mechanical properties of a 2000 MPa Co-free maraging steel after aging at 753 K. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 9, p. 2747–2755, 2004.

HE, Y.; YANG, K.; SHA, W. Microstructure and mechanical properties of a 2000 MPa grade co-free maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. 9, p. 2273–2287, 2005.

HU, Z.; WANG, C. Effect of Tube Spinning With Subsequent Heat-Treatment on Performance and Microstructure Evolution of T250 Maraging Steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 19, n. 5, p. 63–68, maio 2012.

JHA, A. K. et al. Process optimization for high fracture toughness of maraging steel rings formed by mandrel forging. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 12, n. 1, p. 38–44, 2010.

KAPOOR, R.; KUMAR, L.; BATRA, I. . A dilatometric study of the continuous heating transformations in 18wt.% Ni maraging steel of grade 350. **Materials Science and Engineering: A**, v. 352, n. 1-2, p. 318–324, jul. 2003.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. GSAS - General Structure Analysis System. **LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico**, 1994.

LECOMTE, J. B.; 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**, v. 20, n. 9, p. 3339–3352, 1985.

LI, X. D. et al. Mössbauer study of the early stages of aging in 18Ni(350) maraging steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 33, n. 3-4, p. 277–280, mar. 1993.

LI, X.; YIN, Z. Reverted austenite during aging in 18Ni(350) maraging steel. **Materials Letters**, v. 24, n. 4, p. 239–242, 1995a.

LI, X.; YIN, Z. A computer-simulated electron diffraction analysis of precipitates in 18Ni(350) maraging steel. **Materials Letters**, v. 23, n. 4-6, p. 269–272, maio 1995b.

MAGNÉE, A. et al. **Cobalt-containing high-strength steels**. Bruxelles: Centre d'information du cobalt s.a., 1974.

MAKI, T. et al. Dynamic Recrystallization of Austenite in 18-8 Stainless Steel and 18 Ni Maraging Steel and Its Related Phenomena. **Tetsu-to-Hagane**, v. 66, n. 12, p. 1659–1668, 1980.

MAZUMDER, S. et al. Phase-separation kinetics of a multicomponent alloy. **Physical Review B**, v. 60, n. 2, p. 822, 1999.

MITCHELL, D. R. G. DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrographTM. **Microscopy Research and Technique**, v. 71, n. 8, p. 588–593, 1 ago. 2008.

MIYAMOTO, G. et al. Quantitative analysis of variant selection in ausformed lath martensite. **Acta Materialia**, v. 60, n. 3, p. 1139–1148, fev. 2012.

MOSHKA, O. et al. Addressing the issue of precipitates in maraging steels – Unambiguous answer. **Materials Science and Engineering: A**, v. 638, p. 232–239, jun. 2015.

MOVAGHAR GARABAGH, M. R. et al. X-ray diffraction peak profile

analysis aiming at better understanding of the deformation process and deformed structure of a martensitic steel. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 22, p. 8117–8124, set. 2008.

NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. [s.l.] Elsevier, 1978.

NUNES, G. C. S. et al. Structural and magnetic characterization of martensitic Maraging-350 steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 321–325, out. 2015.

OLIVEIRA, C. A. S. DE. **Têmpera Direta de Aços Baixa Liga: Aspectos Cinéticos, Microestruturais e de Propriedades Mecânicas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1994.

PARDAL, J. M. **Propriedades Mecânicas e Magnéticas do Aço Maraging Classe 300 em Diversas Condições de Tratamento Térmico**. [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2004.

PARDAL, J. M. et al. Modeling of precipitation hardening during the aging and overaging of 18Ni–Co–Mo–Ti maraging 300 steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 393, n. 1-2, p. 109–113, maio 2005.

PARSA, M. H. et al. Evaluation of microstructure change and hot workability of high nickel high strength steel using wedge test. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 199, n. 1-3, p. 304–313, abr. 2008.

PERKAS, M. D. Structure and properties of high-strength maraging steels. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 12, n. 7, p. 558–571, 1970.

ROCHA, C. J. DA. **Efeito do Tratamento Termomecânico na Microsegregação de um Aço Maraging grau 1900MPa**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 1995.

SERVANT, C.; MAEDER, G.; CIZERON, G. A small-angle x-ray scattering investigation of the zone formation of “maraging” type alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 5, p. 981–990, 1975.

SHA, W. Quantification of age hardening in maraging steels and an Ni-base superalloy. **Scripta Materialia**, v. 42, n. 6, p. 549–553, fev. 2000.

SHA, W.; CERZO, A.; SMITH, G. D. . Atom probe studies of early stages of precipitation reactions in maraging steels II. Ti-free model alloy and Co-free T-300 steel. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, n. 4, p. 523–528, fev. 1992a.

SHA, W.; CERZO, A.; SMITH, G. D. W. A field–ion microscopy and atom probe study of ageing behaviour of a Co–bearing maraging steel.

Colloque de Physique, v. 50 (C-8), p. 407–412, 1989.

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Atom probe studies of early stages of precipitation reactions in maraging steels I. Co- and Ti-containing C-300 steel. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, p. 517–522, 1992b.

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part I. Introduction and study of Co-containing C-300 steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 6, p. 1221–1232, 1993a.

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part III. Model alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 6, p. 1241–1249, 1993b.

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part IV. Discussion and conclusions. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 6, p. 1251–1256, jun. 1993c.

SHA, W.; GUO, Z. **Maraging steels: modelling of microstructure, properties and applications**. Oxford [etc.]: Woodhead Publishing Limited, 2009.

SHEKHTER, A. et al. Effect of aging and deformation on the microstructure and properties of Fe-Ni-Ti maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 35, n. 13, p. 973–983, 2004.

SHIANG, L. .; WAYMAN, C. . Maraging behavior of an Fe-19.5Ni-5Mn alloy II: Evolution of reverse-transformed austenite during overaging. **Metallography**, v. 21, n. 4, p. 425–451, nov. 1988.

SIKKA, S. K.; VOHRA, Y. K.; CHIDAMBARAM, R. Omega phase in materials. **Progress in Materials Science**, v. 27, n. 3-4, p. 245–310, jan. 1982.

SINHA, P. P. et al. Grain growth in 18Ni 1800 MPa maraging steel. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 15, p. 4155–4159, 1991.

TAMURA, I.; TSUZAKI, K.; MAKI, T. Morphology Of Lath Martensite Formed From Deformed Austenite In 18% Ni Maraging Steel. **Le Journal de Physique Colloques**, v. 43, n. C4, p. C4-551–C4-556, dez. 1982.

TEWARI, R. et al. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. **Acta Materialia**, v. 48, n. 5, p. 1187–1200, 2000.

TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 1 abr. 2001.

VASUDEVAN, V. K.; KIM, S. J.; WAYMAN, C. M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. 10, p. 2655–2668, 1990.

VENKATARAMAN, G.; MALLIK, A. . Thermomechanical treatment of a low carbon Cr-Ni-Mo steel. **Materials Science and Engineering**, v. 16, n. 1-2, p. 133–141, out. 1974.

VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; ASUNDI, M. K. Precipitation hardening in 350 grade maraging steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 11, p. 2429–2442, 1993.

VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; SETHUMADHAVAN, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, n. 1-2, p. 367–372, 2005.

VISWANATHAN, U. K.; KUTTY, T. R. G.; GANGULY, C. Dilatometric technique for evaluation of the kinetics of solid-state transformation of maraging steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 12, p. 2653–2656, 1993.

WILSON, E. A. Quantification of age hardening in an Fe-12Ni-6Mn alloy. **Scripta Materialia**, v. 36, n. 10, p. 1179–1185, maio 1997.

YAO, C. K.; XU, Z. Influence of hot-deformation on morphology and effective grain size of lath martensite in 18Ni maraging steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 14, n. 6, p. 559–568, jun. 1986.

YAO, C. K.; XU, Z.; WANG, C. S. New parameter Y for static recrystallisation in hot deformed austenite. **Materials Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 102–105, 18 fev. 1988.

ZHANG, M. et al. Austenite deformation behavior and the effect of ausforming process on martensite starting temperature and ausformed martensite microstructure in medium-carbon Si–Al-rich alloy steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 596, p. 9–14, fev. 2014.