



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS REITOR JOÃO DAVID FERREIRA LIMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Humberto Luiz Lafuente Gonçalves

Efeito do forjamento a frio no envelhecimento isotérmico de aços maraging C300

Florianópolis
2023

Humberto Luiz Lafuente Gonçalves

Efeito do forjamento a frio no envelhecimento isotérmico de aços 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 título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, D.Sc.

Florianópolis

2023

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

Luiz Lafuente Gonçalves, Humberto
Efeito do forjamento a frio no envelhecimento
isotérmico de aços maraging C300 / Humberto Luiz Lafuente
Gonçalves ; orientador, Carlos Augusto Silva de Oliveira,
2023.
80 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ciência e
Engenharia de Materiais. 3. Aços Maraging. 4. Endurecimento
por precipitação. 5. Cinética de transformação. I. Augusto
Silva de Oliveira, Carlos. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. III. Título.

Humberto Luiz Lafuente Gonçalves

Efeito do forjamento a frio no envelhecimento isotérmico de aços maraging C300

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, D.Sc.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Carlos Enrique Niño Bohórquez, Dr. Eng.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Lirio Schaeffer, Dr. Eng.

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, DSc.

Coordenador do Programa

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, DSc.

Orientador

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Tânia Lafuente Gonçalves e Fernando Buckoski Gonçalves, por todo o apoio que me forneceram durante os anos de estudo. O incentivo, orientação e compreensão que recebi foram fundamentais para que eu pudesse alcançar meus objetivos acadêmicos.

Ao meu orientador, prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, que me auxiliou durante a realização do meu trabalho acadêmico. Todo conhecimento e instrução foram fundamentais para o sucesso do meu projeto.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina, assim como aos meus colegas, por todo o apoio que me deram durante o desenvolvimento deste trabalho acadêmico. Sou grato por toda a estrutura e recursos que estavam à minha disposição para realizar este projeto. Agradeço também às bibliotecas, laboratórios e outras áreas de apoio, que me deram a oportunidade de adquirir informações e conhecimentos relevantes.

Agradeço também aos meus colegas por todas as horas que passamos juntos, discutindo, debatendo ideias e trocando conhecimento.

Agradeço a Deus por todas as bênçãos que Ele me deu durante o desenvolvimento deste trabalho acadêmico. Sou grato por todas as oportunidades que me foram dadas e por toda a capacidade de compreensão e discernimento que me foi concedida.

Agradeço à minha namorada, Ana Clara Ciacci, por todo o apoio que me deu durante o desenvolvimento deste trabalho acadêmico. Sou grato por todos os seus conselhos e por me ajudar a enfrentar os desafios, dúvidas e dificuldades que surgiram durante o desenvolvimento deste trabalho.

Não seria possível realizar este trabalho sem o apoio de todos. Eu agradeço imensamente por isso.

RESUMO

Os aços maraging são ligas de baixo carbono e elevado teor de elementos de liga e associam uma alta resistência mecânica com uma elevada tenacidade à fratura. Estas propriedades são obtidas através do endurecimento por precipitação durante o tratamento térmico de envelhecimento em uma matriz martensítica. Pelo fato de o custo de produção ser muito alto, os aços maraging são utilizados em aplicações específicas em que há altíssimas solicitações mecânicas. A conformação mecânica nos aços maraging é uma alternativa de processo de fabricação que permite alterar as propriedades mecânicas e a cinética de precipitação. O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito do forjamento a frio no envelhecimento isotérmico de um aço maraging C300. Foi estudado o envelhecimento de amostras na condição não deformada e deformada por forjamento a frio da martensita. Através da comparação das amostras nessas duas condições e utilizando de ensaios de dilatométrica, microdureza Vickers e análise metalográfica por microscopia óptica e eletrônica de varredura, foi possível analisar a cinética de formação de novas fases durante o envelhecimento realizado em diferentes temperaturas. Estas análises permitiram obter diagramas tempo-temperatura-transformação para o estado deformado e não deformado. Os resultados obtidos revelaram que o estado deformado possui um valor de dureza Vickers maior que o estado não deformado, devido ao encruamento que ocorre no material. Além disso, foi constatado que o estado deformado acelera a precipitação dos compostos intermetálicos, pois aumenta os sítios preferenciais de nucleação, ao gerar uma maior densidade de discordâncias. A formação da austenita reversa em tempos/temperaturas mais elevadas ocasiona uma redução no valor da dureza do material.

Palavras-chave: Aços Maraging. Precipitação de fases. Dilatometria. Conformação mecânica.

ABSTRACT

Maraging steels are low carbon and high alloying element alloys that combine high mechanical strength with high fracture toughness. These properties are obtained through precipitation hardening during the age-hardening heat treatment in a martensitic matrix. Due to the high production cost, maraging steels are used in specific applications that require very high mechanical loading. Cold forging is a mechanical forming process that allows altering the mechanical properties and precipitation kinetics without the addition of further alloying elements. The aim of this work was to study the effect of cold forging on the isothermal aging of a maraging steel C300. The aging of samples in the non-deformed and deformed condition by cold forging of the martensite were studied. Through the comparison of the samples in these two conditions and using dilatometry tests, Vickers microhardness and metallographic analysis by optical and scanning electron microscopy, it was possible to analyze the kinetics of formation of new phases during the aging performed at different temperatures. These analyses allowed obtaining time-temperature-transformation diagrams for the deformed and non-deformed states. The obtained results revealed that the deformed state has a higher Vickers hardness value than the non-deformed state, due to the work hardening that occurs in the material. In addition, it was found that the deformed state accelerates the precipitation of intermetallic compounds, as it increases the preferential nucleation sites by generating a higher density of dislocations. The formation of reverse austenite at higher times/temperatures causes a reduction in the hardness value of the material.

Keywords: Maraging Steels. Phase precipitation. Dilatometry. Mechanical conformation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Comparativo da relação de resistência à tração e tenacidade a fratura dos aços maraging com outros aços de alta resistência mecânica	19
Figura 3.2 - Exemplos de aplicações do aço maraging: (a) foguetes auxiliares dos ônibus espaciais, (b) ultracentrífugas para enriquecimento de urânio, (c) trem de pouso, (d) florete de esgrima, (e) taco de golfe	21
Figura 3.3 - Diagrama de equilíbrio (a) e diagrama metaestável (b) do sistema Fe-Ni	22
Figura 3.4 - Microestrutura da martensita em ripas e as subestruturas existentes.	24
Figura 3.5 - Relação da dureza do aço maraging C300 e o tempo em várias temperaturas de envelhecimento.	26
Figura 3.6 - Diagrama TTT correspondente à precipitação de compostos intermetálicos	28
Figura 3.7 - Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento para o aço maraging C300	33
Figura 3.8 - Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging C350 em função do grau de deformação para taxas de aquecimento de 0,55°C/s	34
Figura 4.1 - Diagrama TTT do aço maraging C350 e patamares de temperatura (em vermelho) escolhidos para análise das precipitações de fases do material estudado	37
Figura 4.2 - Esquemática das 14 amostras de aço maraging enviadas para a realização do ensaio de dilatométrica (Ñ DEF = Não Deformada; DEF = Deformada).....	38
Figura 4.3 – Esquemática das faixas de deformação ocasionadas pelo forjamento por recalque a frio.....	39
Figura 4.4 - Fluxograma da preparação das amostras	41
Figura 5.1 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 400°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.	44
Figura 5.2 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 425°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.	44
Figura 5.3 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 450°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.	45

Figura 5.4 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 480°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.	45
Figura 5.5 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 510°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.	46
Figura 5.6 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 550°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.	46
Figura 5.7 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 600°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.	47
Figura 5.8 – Comparativo do coeficiente de dilatação entre os patamares de temperatura para o estado deformado.....	47
Figura 5.9 - Comparativo do coeficiente de dilatação entre os patamares de temperatura para o estado não deformado.....	48
Figura 5.10 - Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para os patamares de temperatura (400, 425, 450, 480, 510, 550 e 600°C) na condição não deformada.....	50
Figura 5.11 - Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para os patamares de temperatura (400, 425, 450, 480, 510, 550 e 600°C) na condição deformada.....	50
Figura 5.12 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 400°C.....	51
Figura 5.13 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 425°C.....	51
Figura 5.14 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 450°C.....	52
Figura 5.15 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 480°C.....	52
Figura 5.16 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 510°C.....	53
Figura 5.17 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 550°C.....	53

Figura 5.18 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 600°C.....	54
Figura 5.19 - Curva de dureza em função do tempo e temperatura de envelhecimento do aço maraging C300.....	56
Figura 5.20 - Microestruturas obtidas na condição solubilizada. (A) Deformado (B) Não deformado	57
Figura 5.21 - Microestruturas obtidas para o patamar de 400°C, envelhecidas por 1,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	58
Figura 5.22 - Microestruturas obtidas para o patamar de 400°C, envelhecidas por 4,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	58
Figura 5.23 - Microestruturas obtidas para o patamar de 425°C, envelhecidas por 2 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	59
Figura 5.24 - Microestruturas obtidas para o patamar de 425°C, envelhecidas por 5,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	59
Figura 5.25 - Microestruturas obtidas para o patamar de 450°C, envelhecidas por 3 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	59
Figura 5.26 - Microestruturas obtidas para o patamar de 450°C, envelhecidas por 5,15 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	60
Figura 5.27 - Microestruturas obtidas para o patamar de 480°C, envelhecidas por 1,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado. Setas vermelhas indicam regiões escuras mais propícias a apresentarem corrosão.....	60
Figura 5.28 - Microestruturas obtidas para o patamar de 480°C, envelhecidas por 6 horas. (A) Deformado (B) Não deformado. Setas vermelhas indicam regiões escuras mais propícias a apresentarem corrosão.....	60
Figura 5.29 - Microestruturas obtidas para o patamar de 510°C, envelhecidas por 3,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	61
Figura 5.30 - Microestruturas obtidas para o patamar de 510°C, envelhecidas por 5,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	61
Figura 5.31 - Microestruturas obtidas para o patamar de 550°C, envelhecidas por 5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	61
Figura 5.32 - Microestruturas obtidas para o patamar de 600°C, envelhecidas por 1,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	62
Figura 5.33 - Microestruturas obtidas para o patamar de 600°C, envelhecidas por 5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado	62

Figura 5.34 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 400°C (3 horas). (A) Deformado (B) Não deformado	64
Figura 5.35 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 425°C (5,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado	64
Figura 5.36 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 450°C (5,25 horas). (A) Deformado (B) Não deformado	65
Figura 5.37 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 480°C (1,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado	65
Figura 5.38 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 510°C (5,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado	66
Figura 5.39 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 550°C (5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado	66
Figura 5.40 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 600°C (2,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado	67
Figura 5.41 - Diagrama TTT do aço maraging C300, condição deformada	68
Figura 5.42 - Diagrama TTT do aço maraging C300, condição não deformada	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) das primeiras classes de aços maraging	18
Tabela 3.2 - Composição química (% em peso) e limite de resistência dos aços maraging grau C e grau T	19
Tabela 3.3 - Fases endurecedoras dos aços maraging	28
Tabela 3.4 - Teores de austenita reversa do aço maraging C350 envelhecimento para diferentes condições	31
Tabela 3.5 - Dureza das amostras com deformações de 0, 50 e 85% no estado temperado e no pico de dureza nas temperaturas 450, 500, 550 e 600°C.....	35
Tabela 4.1 - Composição química em peso do aço maraging C300 utilizado e do material especificado pela norma MIL-S-46850D	36
Tabela 4.2 - Condições de envelhecimento estudadas com mais detalhes.....	39
Tabela 5.1 – Valor da dureza para o estado solubilizado	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	OS AÇOS MARAGING	17
3.2	METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING	22
3.3	A MARTENSITA DOS AÇOS MARAGING	23
3.4	TRATAMENTOS TÉRMICOS E MECÂNICOS	25
3.5	ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO	27
3.5.1	Envelhecimento em temperaturas inferiores a 450°C	29
3.5.2	Envelhecimento em temperaturas superiores a 450°C.....	29
3.5.3	Formação da Austenita Reversa.....	30
3.5.4	Efeito dos elementos de liga	31
3.6	DILATOMETRIA – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR ...	32
3.7	EFEITO DA DEFORMAÇÃO A FRIO NOS AÇOS MARAGING	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	MATERIAL ESTUDADO	36
4.2	ANÁLISE DILATOMÉTRICA	36
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
4.3.1	Microscopia Óptica.....	41
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42

4.3.3	Ensaio de Microdureza Vickers	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	ENSAIO DE DILATOMETRIA	43
5.2	MICRODUREZA VICKERS.....	49
5.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	56
5.3.1	Microscopia Óptica.....	57
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
5.4	DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO (TTT).....	67
5.4.1	Condição Deformada.....	68
5.4.2	Condição Não Deformada.....	70
6	CONCLUSÕES.....	72
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
8	REFERÊNCIAS.....	75
	ANEXO A – Resultados do ensaio de microdureza Vickers.....	79

1 INTRODUÇÃO

Os aços maraging são ligas de baixo carbono e elevado teor de elementos de liga e associam uma alta resistência mecânica com uma elevada tenacidade à fratura. Estas propriedades são obtidas através do endurecimento por precipitação de compostos intermetálicos durante o tratamento térmico de envelhecimento em uma matriz martensítica de baixo carbono e alto teor de níquel (SHA e GUO, 2009).

Estes aços possuem uma matriz martensítica supersaturada de elementos de liga substitucionais que se difere das martensitas comuns, por ser dúctil e possuir boa conformabilidade. Estas características ocorrem pelo fato de possuírem teor de carbono limitado a 0,03% e uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), o que permite que sejam deformados, usinados e soldados no seu estado temperado, garantindo uma ótima estabilidade dimensional (LOPES, 2007; MELO, 2020).

Apesar dos aços maraging possuírem excelentes propriedades, os custos de produção são muito elevados, devido ao elevado teor de elementos de liga que são adicionados e a complexidade dos processos de fabricação. Assim, a relação custo-benefício dos aços maraging faz com que suas aplicações sejam específicas para casos em que há altíssimas solicitações mecânicas e os custos não sejam uma razão determinante. Desta forma, peças estruturais, componentes de aeronaves militares, engrenagens, parafusos de alta resistência, carcaças de foguetes, cilindros para ultra centrífugas e até mesmo na indústria de equipamentos esportivos, como tacos de golfe e floretes, são fabricados em aços maraging (SHA e GUO, 2009).

A conformação mecânica nos aços maraging é uma alternativa de processo de fabricação que permite modificar suas propriedades mecânicas e a cinética de precipitação, sem a necessidade de adicionar um maior teor de elementos de liga. A baixa dureza da martensita dos aços maraging permite deformações a frio que aumentam a densidade de discordâncias, que, por sua vez, alteram a cinética de precipitação de intermetálicos, da formação de austenita reversa e conseqüentemente aumentam a dureza do material devido ao encruamento sofrido (SHA e GUO, 2009; MELO, 2015).

Diagramas de tempo-temperatura-transformação (TTT) são diagramas usados para descrever as transformações de fase que ocorrem em metais durante um tratamento térmico. Realizou-se análises de dilatométrica, microdureza Vickers e microestrutural para obter as curvas do diagrama TTT do aço maraging C300, tanto para o estado deformado como para o

não deformado. Além disso, estudou-se o efeito da deformação a frio no envelhecimento isotérmico do material, incluindo o seu efeito na cinética de formação de novas fases.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo do presente trabalho consistiu em estudar o efeito da deformação a frio na cinética de formação de novas fases durante o tratamento isotérmico de envelhecimento nos aços maraging C300, para diferentes patamares de temperatura.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Esse trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Analisar a formação de precipitados no tratamento isotérmico de envelhecimento para diversos patamares de temperatura;
- Avaliar as transformações de fases no envelhecimento isotérmico através de ensaio de dilatométrica;
- Analisar o endurecimento do aço maraging C300 ao longo do tempo e da temperatura durante tratamentos térmicos de envelhecimento;
- Analisar o efeito da deformação a frio por forjamento de recalque nas transformações de fase e formação de precipitados nos aços maraging C300;
- Avaliar a formação da austenita reversa em altas temperaturas e longos tempos de envelhecimento;
- Elaborar o diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) do aço maraging C300 na condição deformada e não deformada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentados os tópicos referentes ao efeito do forjamento a frio no envelhecimento isotérmico do aço maraging C300. Além da definição de um aço maraging e seu histórico, será revisada a metalurgia física, a formação da martensita e o processo de endurecimento por precipitação.

3.1 OS AÇOS MARAGING

Por volta de 1950, durante a Guerra Fria, a força aérea americana queria projetar um avião bombardeiro supersônico capaz de voar três vezes mais rápido que a velocidade do som (em torno de 3700 km/h). Entretanto, as condições atmosféricas em conjunto com as altas velocidades da aeronave impossibilitavam a utilização de ligas de alumínio convencionais na construção dos aviões, em razão do aquecimento provocado pelo atrito entre a superfície do avião e o ar (LOPES, 2007).

Portanto, naquele momento, a alternativa viável era desenvolver um aço inoxidável que conseguisse ser empregado em estruturas internas e tivesse a característica de possuir uma elevada relação resistência/peso. Como consequência da evolução de pesquisas sobre endurecimento por precipitação, foi possível incluir pequenas quantidades de alumínio e titânio em alguns aços inoxidáveis contendo níquel, devido à formação de uma ou mais fases, como o Ni_3Al . (POLMEAR, 2003).

O avanço das pesquisas sobre o endurecimento por precipitação foi essencial para o desenvolvimento dos aços maraging. Clarence George Bieber, da International Nickel Company, no final dos anos 50, desenvolveu trabalhos com ligas de baixo carbono do sistema Fe-Ni. Com pequenas adições de alumínio, titânio e nióbio, foi possível endurecer a matriz através do tratamento térmico de envelhecimento (SHA e GUO, 2009; FLOREEN, 1968). Esta combinação de precipitados resultou na elaboração das duas primeiras classes de aços maraging, o aço 25%Ni e o 20%Ni. As composições químicas desses aços são apresentadas na tabela 3.1 (PADIAL, 1994). Contudo, estes aços, com teores de 20% e 25% de níquel, foram descartados por possuírem uma baixa razão entre a tenacidade à fratura e o limite de resistência mecânica, quando comparados com outros aços de alta resistência (HALL, SLUNDER, 1968).

A liga com 20% Ni apresentava a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) em torno de 200°C e era totalmente martensítica à temperatura ambiente. O endurecimento

dessa liga era obtido através do tratamento térmico de envelhecimento entre 425 e 490 °C (FLOREEN, 1968). Contudo, devido à baixa tenacidade, essas ligas foram descartadas (MAGNÉE et al, 1974). Já a liga com 25% Ni possuía temperatura Ms abaixo da temperatura ambiente, mantendo, assim, a fase austenítica após a solubilização. Para obter a estrutura martensítica, era necessário realizar um tratamento térmico posterior, conhecido como *ausaging*, que consistia em aquecer o material a 700°C. Nesta temperatura ocorria a precipitação de compostos a base de Ni, o que diminuía o seu teor na matriz e aumentava a temperatura Ms. Após o aquecimento a 700°C o aço era resfriado a -80°C (FLOREEN, 1968).

Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) das primeiras classes de aços maraging

Composição (% em peso)						Limite de Resistência [MPa]
Ni	Co	Mo	Al	Ti	Nb	
25	-	-	0,3	1,4	0,4	1750
20	-	-	0,3	1,4	0,4	1700

Fonte: DECKER e FLOREEN (1988, apud PADIAL, 1994)

Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos aços maraging conhecidos na época, Decker et al. (1962) observaram que a adição simultânea de cobalto e molibdênio em uma liga Fe-18%Ni gerava um apreciável aumento no endurecimento da martensita, devido à precipitação de intermetálicos à base de molibdênio. Por conseguinte, surgiu uma nova classe de aços maraging (18%Ni), sendo que as melhores propriedades mecânicas são obtidas com os teores de cobalto variando entre 7 e 9% e molibdênio entre 3,2 e 5% (FLOREEN, 1968).

Várias composições de ligas baseadas nesta classe de aço maraging foram desenvolvidas. As ligas comerciais de aço maraging, cuja classificação é realizada através do limite de resistência mínimo, em unidades inglesas (ksi), são ligas com 18% de níquel, mais a adição de cobalto, molibdênio e titânio (FLOREEN, 1968; PADIAL, 2002).

No final da década de 70, com o aumento do preço do cobalto, houve a necessidade de desenvolver uma nova classe de aços maraging. Ao contrário dos aços classificados como comerciais (grau C), os aços maraging de grau T não possuem cobalto e apresentam um teor de titânio maior em relação aos aços maraging convencionais. Esta composição química permite uma estrutura totalmente martensítica e propriedades mecânicas semelhantes às dos aços com cobalto (PADIAL, 1994; LOPES, 2007). Na tabela 3.2 é apresentada a composição química e o limite de resistência dos aços maraging graus C e T.

Tabela 3.2 - Composição química (% em peso) e limite de resistência dos aços maraging grau C e grau T

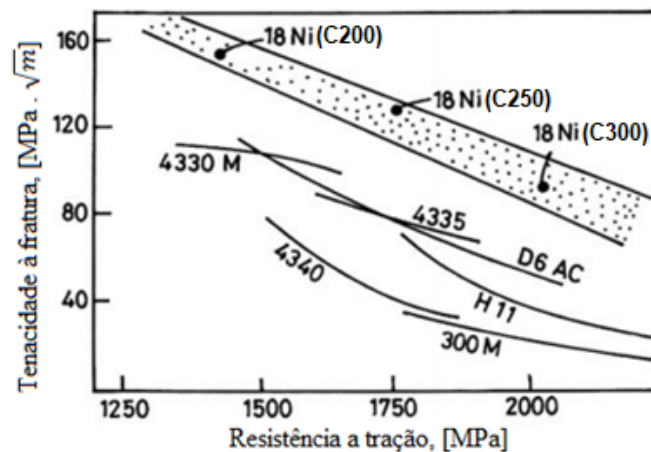
Grau	Composição (% em peso)						Limite de Resistência [MPa]
	Ni	Co	Mo	Ti	Al	C max	
Graus convencionais							
C200	18	8,5	3,3	0,2	0,1	0,03	1465
C250	18	8,5	5,0	0,4	0,1	0,03	1775
C300	18	9,0	5,0	0,7	0,1	0,03	1965
C350	18	12,5	4,2	1,6	0,1	0,01	2460
Graus livres de Co							
T200	18,5	-	3,0	0,7	0,1	0,03	1448
T250	18,5	-	3,0	1,4	0,1	0,03	1793
T300	18,5	-	4,0	1,9	0	0,03	1999

Fonte: Adaptado de (LOPES, 2007)

Portanto, os aços maraging pertencem à classe dos aços de alta resistência mecânica e se caracterizam pelo fato de apresentarem baixos teores de carbono e serem endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos ricos em níquel, molibdênio e titânio, em uma matriz martensítica, através do tratamento térmico de envelhecimento (PADIAL, 1994; ROCHA, 1995). A partir deste tratamento térmico que o termo “maraging” foi definido. Sendo a combinação das palavras em inglês, “*martensite*”, a característica do aço possuir uma estrutura martensítica, e “*aging*”, o tratamento térmico de envelhecimento. Ou seja, martensita envelhecida (PADIAL, 1994; LOMBARDO, 2015).

Em comparação a outros aços de alta resistência mecânica, os aços maraging possuem características que se sobressaem. A principal característica destes aços é a excelente combinação de tenacidade à fratura e resistência a tração, conforme pode ser observado na figura 3.1 (FLOREEN, 1968; RAO, 2006).

Figura 3.1 - Comparativo da relação de resistência à tração e tenacidade a fratura dos aços maraging com outros aços de alta resistência mecânica



Fonte: Adaptado de (RAO, 2006)

Além disto, os aços maraging possuem uma boa usinabilidade e boa conformabilidade no estado temperado, boa estabilidade dimensional após o tratamento térmico, boa soldabilidade, altíssimo limite de escoamento e suportam temperaturas de trabalho de até 400°C sem que ocorram alterações nas propriedades mecânicas (KLADARIĆ e KRUMES, 2007; RAO, 2006; SHA e GUO, 2009).

Em contrapartida, o processo de obtenção dos aços maraging apresenta um custo elevado devido ao elevado teor dos elementos de liga que são adicionados e aos processos especiais de fundição que são utilizados. Estes processos, a fusão em fornos de indução a vácuo (*vacuum induction melting*) e posteriormente, a refusão em fornos a vácuo (*vacuum arc remelting*) ou por eletroescória, proporcionam uma microestrutura com muito baixa porcentagem de inclusões, composição química homogênea e baixos teores de elementos residuais. Mas apesar do alto custo de produção inicial, há economia no tratamento térmico de envelhecimento, pois é um processo simples e com baixo custo, que gera uma contração uniforme, evitando retrabalhos com usinagem, após o envelhecimento (AHMED et al., 1994; CARVALHO, 2012).

Os aços maraging são utilizados nos mais diversos produtos que necessitam de alta confiabilidade em níveis de resistência mecânica, tenacidade à fratura, soldabilidade, resistência à corrosão e estabilidade dimensional, ou seja, em severas solicitações mecânicas, mesmo que o preço não seja determinante para seu uso (SHA e GUO, 2009). Devido a isto, os aços maraging apresentam grande interesse para as indústrias aeronáutica, aeroespacial e nuclear.

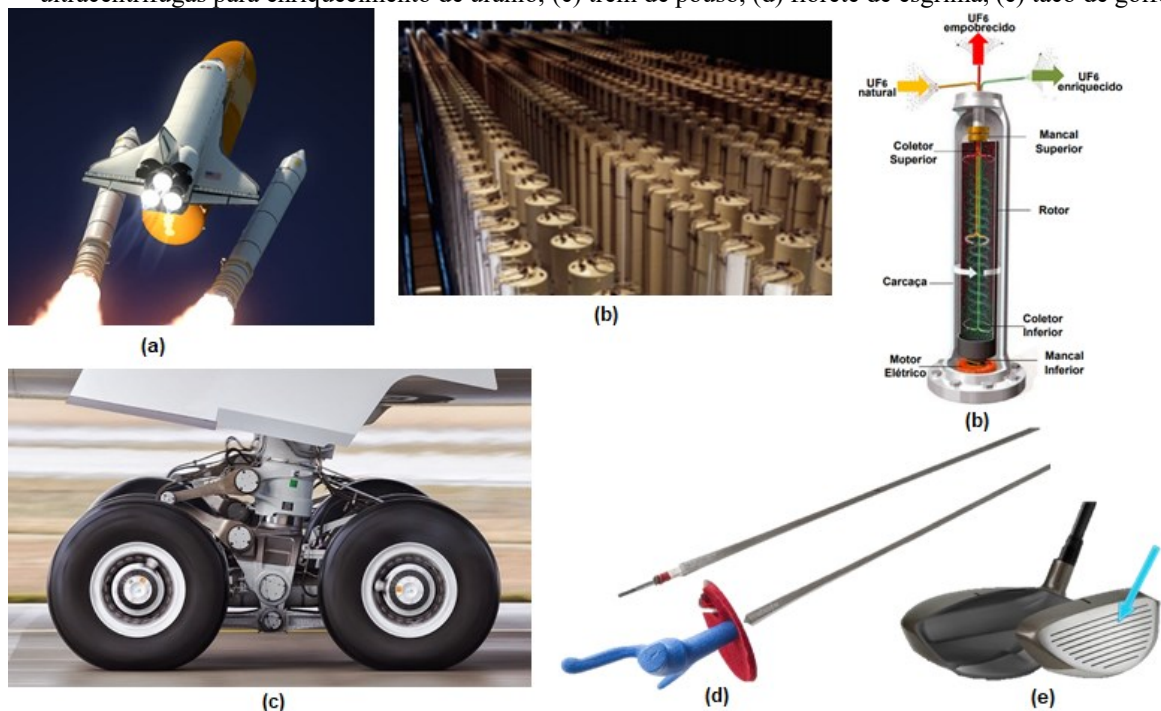
A indústria aeroespacial é a principal usuária dos aços maraging desde a década de 60. A *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) desenvolveu pesquisas para se alcançar propriedades específicas em partes estruturais de veículos aeroespaciais, pois se necessitava de uma alta razão entre o limite de resistência mecânica e a densidade. Através disto, foi possível a fabricação de foguetes com partes estruturais leves, como também a fabricação de componentes altamente resistentes para o jipe lunar (*Lunar Roving Vehicle*) e o módulo lunar (*Lunar Excursion Module*) (CARVALHO, 2012; HABIBY et al., 1994; HALL e SLUNDER, 1968).

Com o passar dos anos, a utilização dos aços maraging foi ampliada para outras áreas, tais como componentes de aeronaves militares, trens de pouso e decolagem, células de carga para medição de força, componentes de automóveis, como eixos, engrenagens e parafusos, e na

indústria de equipamentos esportivos, como em tacos de golfe e floretes de esgrima (SHA e GUO, 2009; HALL e SLUNDER, 1968).

Outra aplicação importante é na indústria nuclear, mais precisamente no processo de enriquecimento de urânio, em que se utiliza ultracentrífugas (rotor de paredes finas que é impulsionado por um motor eletromagnético pequeno) com alta velocidade angular. O sucesso para se obter o urânio enriquecido depende desta velocidade angular, ou seja, quanto maior a velocidade angular da ultracentrífuga, maior o poder de separação de isótopos de urânio. Assim, a velocidade periférica do rotor de uma ultracentrífuga advém diretamente da razão entre o limite de resistência e a densidade do material que o rotor é fabricado. Os aços maraging são utilizados nos rotores das ultracentrífugas, devido à sua elevada resistência mecânica, boa resistência em meio corrosivo e estabilidade dimensional (CARVALHO, 2012; SILVA e MARQUES, 2006; ZETNER et al., 2005). A figura 3.2 apresenta alguma dessas aplicações.

Figura 3.2 - Exemplos de aplicações do aço maraging: (a) foguetes auxiliares dos ônibus espaciais, (b) ultracentrífugas para enriquecimento de urânio, (c) trem de pouso, (d) florete de esgrima, (e) taco de golfe



Fonte: elaborado pelo autor.

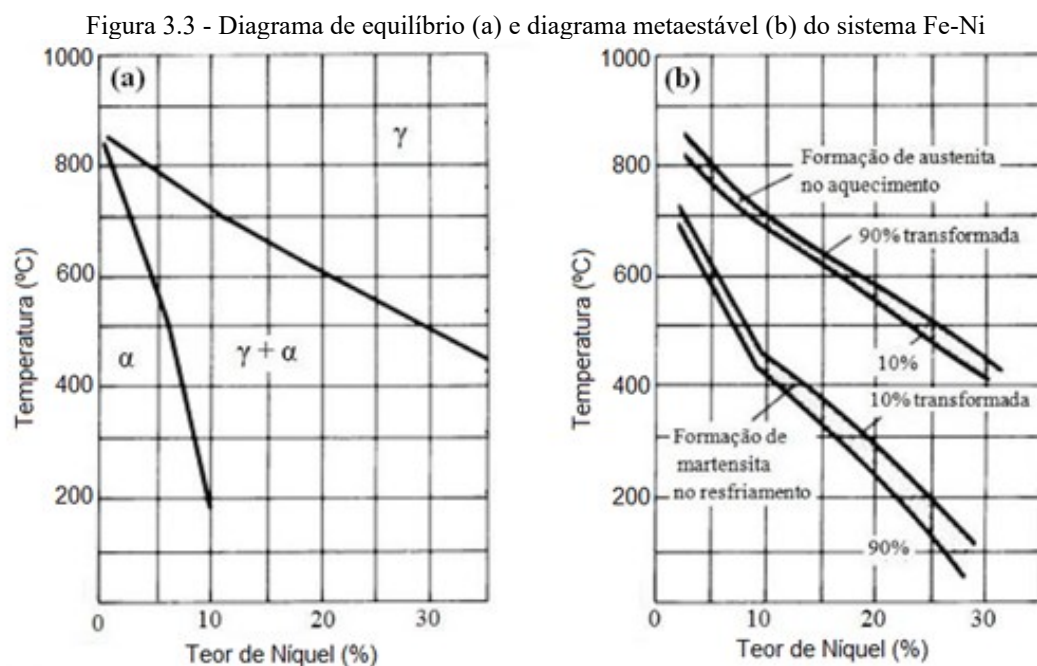
A seguir serão apresentados os fundamentos metalúrgicos que conferem aos aços maraging as suas propriedades, com uma revisão mais aprofundada para os diagramas de fases do aço, as características e processos de formação da martensita, o tratamento térmico de

envelhecimento, os efeitos da conformação mecânica sobre a microestrutura e as propriedades dos aços maraging.

3.2 METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING

Possuir conhecimento sobre o diagrama de fases do material a ser estudado auxilia na compreensão das transformações de fases. Para o caso dos aços maraging, o principal elemento de liga é o níquel, desta maneira, é fundamental compreender o diagrama de equilíbrio e o diagrama metaestável do sistema binário Fe-Ni, a fim de entender as transformações de fase que ocorrem no aço maraging.

A figura 3.3 mostra os diagramas metaestável e de equilíbrio do sistema Fe-Ni, para a faixa de composição rica em ferro. Nesta região, no diagrama de equilíbrio, é possível observar duas fases: a austenita (γ), presente em temperaturas elevadas, e a ferrita (α), estável a menores temperaturas e a baixos teores de níquel. Entre estas duas fases, há um campo bifásico, ferrita-austenita ($\alpha+\gamma$), que é alargado rapidamente à medida que o teor de níquel aumenta (HALL e SLUNDER, 1968).



Fonte: Adaptado de (VICENTE et al., 2015)

Nos processos industriais, as taxas de resfriamento são rápidas, a fim de se obter uma estrutura martensítica. Desta maneira, as transformações de fase ocorrem fora do equilíbrio e

seguem o diagrama metaestável, mostrado na figura 3.3(a). Neste diagrama, observa-se as temperaturas de transformação de fase em função do teor de níquel da liga (PADIAL, 2002).

É possível constatar que ocorre uma histerese térmica nas transformações de fase, ou seja, a transformação de austenita em martensita no resfriamento e a reversão da martensita em austenita no aquecimento (SCHMIDT e ROHRBACH, 1990; FLOREEN, 1968). Nas linhas mostradas, observa-se a reversão da austenita ao aquecer, com a linha inferior indicando 10% de reversão da austenita (As) e a superior indicando 90% (Af). Ao resfriar, a austenita é transformada em martensita, sendo a temperatura para 10% de transformação denominada de temperatura de início de transformação martensítica (Ms) e para 90% chamada temperatura final (Mf) (SCHMIDT e ROHRBACH, 1990).

Ao aquecer uma liga com 18% de níquel a partir da temperatura ambiente, a transformação da martensita para a austenita começará a partir de 630°C. Após cruzar a linha de 90% de reversão da austenita, a transformação estará completa. Ao resfriar essa mesma liga a partir do campo austenítico, a transformação martensítica terá início ao passar da linha Ms, aproximadamente 400°C, e se completará quando atingir a linha Mf, em aproximadamente 200°C.

3.3 A MARTENSITA DOS AÇOS MARAGING

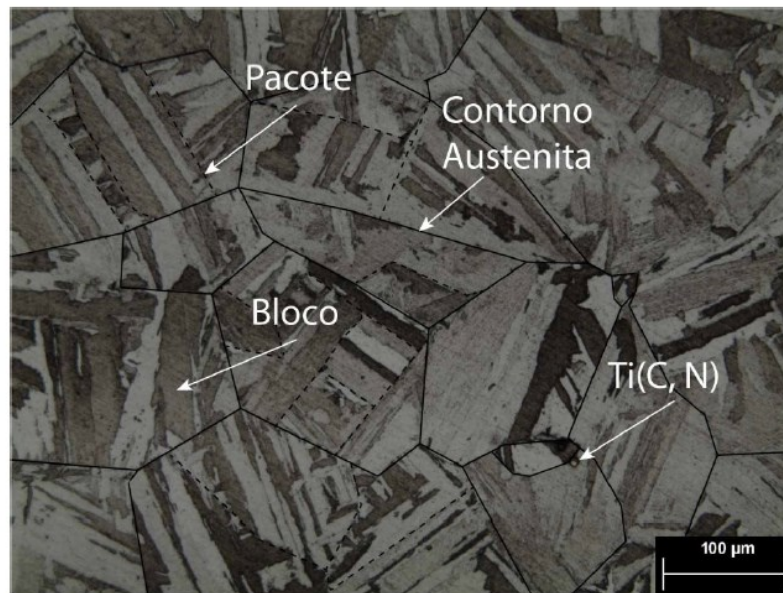
A formação de ferrita e a morfologia da martensita nas ligas Fe-Ni vai ser função do teor de níquel presente na liga. Em teores entre 0 e 6% em massa, não ocorre martensita e há a formação de ferrita equiaxial. Na faixa entre 10 e 26% de níquel, a estrutura é totalmente martensítica em ripas. Para teores maiores que 26%, ocorre a formação de martensita maclada (SHIANG e WAYMAN, 1988).

A martensita nos aços maraging possui uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), independente do estado de deformação. Esta característica é resultado da supersaturação de elementos substitucionais (Ni, Co, Mo e Ti) na matriz, que, devido a seus raios atômicos diferentes, causa uma deformação na rede cristalina da martensita (MELO, 2020).

A morfologia da martensita dos aços maraging de 18%Ni é em ripas. Ela possui uma dureza moderada, uma alta tenacidade, uma boa ductilidade e uma menor resistência mecânica comparada à martensita maclada (FLOREEN, 1968; KRAUSS, 2005).

A microestrutura da martensita em ripas, ilustrada na figura 3.4, compreende três unidades microestruturais: ripas, blocos e pacotes, presentes no interior de cada grão da austenita primária. As ripas, que se apresentam na escala nanométrica, são caracterizadas pela presença de uma grande quantidade de discordâncias entrelaçadas. Os blocos são agrupamentos de ripas que compartilham o mesmo plano e orientação cristalográfica. Enquanto os pacotes contêm vários blocos com o mesmo plano cristalográfico, ao longo de uma direção e paralelos um ao outro. Os pacotes são a estrutura predominante da martensita em ripas, enquanto os blocos são formados por áreas separadas dentro de cada pacote (FLOREEN, 1968; HALL e SLUNDER, 1968; SCHMIDT e ROHRBACH, 1990).

Figura 3.4 - Microestrutura da martensita em ripas e as subestruturas existentes.



Fonte: (MELO, 2020)

A alta densidade de discordâncias nas ripas favorece a resposta ao tratamento térmico de envelhecimento, pois proporciona um grande número de sítios para a precipitação de compostos intermetálicos (FLOREEN, 1968; SCHMIDT e ROHRBACH, 1990). A temperatura M_s influencia diretamente a formação desta morfologia. Quanto maior for a temperatura, mais propícia será à formação da martensita em ripas, enquanto o oposto favorece a formação de martensita maclada (FLOREEN, 1968).

Para controlar a temperatura M_s nos aços maraging, a composição química é muito importante. Em geral, a adição de elementos de liga resulta numa redução da temperatura M_s , mas o efeito de cada um destes elementos varia conforme a composição da liga (FLOREEN, 1968).

O níquel reduz a temperatura M_s e seu efeito se torna mais forte quando em teores acima de 18%. O molibdênio também diminui significativamente M_s , enquanto o cromo tem um efeito oposto, devido à formação de carbeto de cromo, embora não seja tão poderoso como o níquel e o molibdênio. O titânio presente no aço maraging contribui para a redução de M_s em qualquer porcentagem de composição. Além disso, a adição de até 0,2% de alumínio causa um rápido aumento de M_s (ASM METALS HANDBOOK, 1991).

Uma exceção a este comportamento é o cobalto, que aumenta a temperatura M_s do aço maraging. Quando presente em níveis moderados (abaixo de 20%), ajuda a manter uma temperatura M_s alta e permite a obtenção de materiais com resistência de até 2100 MPa (300 ksi). Além disso, favorece para se ter maiores teores de níquel, titânio e molibdênio (FLOREEN, 1968; ROCHA, 1995; SCHMIDT e ROHRBACH, 1990).

3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS E MECÂNICOS

Os tratamentos térmicos exercem uma função fundamental nas propriedades mecânicas dos aços maraging. Os dois principais processos aplicados a esses aços são a solubilização e o envelhecimento (DECKER e FLOREEN, 1988).

Para obter uma microestrutura martensítica ideal, é necessário realizar um tratamento de solubilização nos aços maraging. Este processo reduz a microsegregação dos elementos, garantindo uma composição química homogênea e livre de precipitados. A temperatura para ocorrer esse processo deve estar acima da temperatura de formação da austenita reversa (900°C), porém é necessário que ela não seja muito elevada, pois com temperaturas de solubilização superiores a 1050°C, há um aumento do tamanho do grão da austenita prévia, o que leva a uma redução na microdureza do material, bem como à maior propensão para ocorrência de fraturas por corrosão. O período de tempo para realizar a solubilização é em função das dimensões da peça e o resfriamento pode ocorrer ao ar, óleo ou água (DECKER e FLOREEN, 1988; SCHMIDT e ROHRBACH, 1990; MASOUMI et al., 2016; MESHRAM et al., 2017).

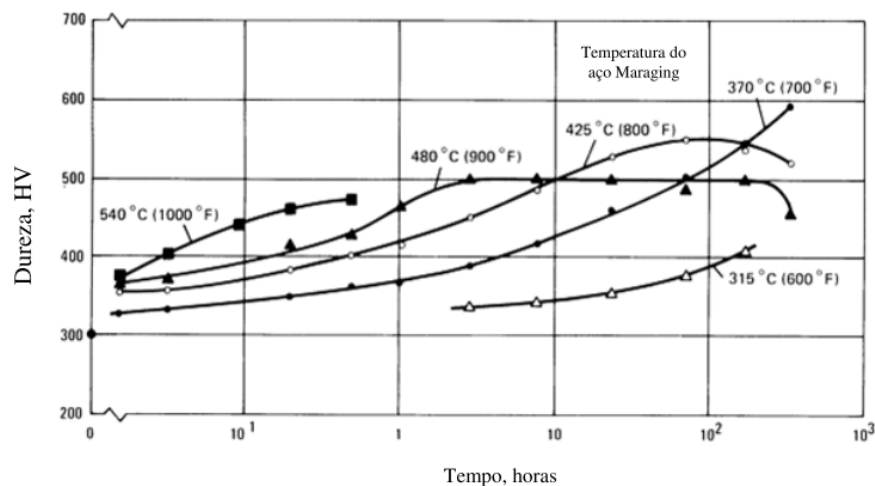
O processo de envelhecimento do aço maraging ocorre após a solubilização e tem como intuito obter uma fina distribuição de precipitados na microestrutura, a fim de aumentar o limite de resistência em relação ao aço solubilizado. Geralmente é realizado na temperatura de 480°C e o tempo de tratamento varia de acordo com a classe: nas classes 200, 250 e 300 ocorre entre três e oito horas, enquanto a classe 350, por seis a doze horas. Estes ciclos térmicos

são considerados como adequados para obter uma ótima relação entre tenacidade à fratura e limite de resistência (SCHMIDT e ROHRBACH, 1990; FLOREEN, 1968).

Pelo fato de não ocorrer transformações de fase nos aços maraging durante o envelhecimento, as alterações dimensionais não são significativas após o tratamento térmico. Dessa forma, as peças podem ser usinadas na condição solubilizada e, posteriormente, submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento (FLOREEN, 1968; PADIAL, 2002).

Para cada temperatura de envelhecimento, há um tempo em que se atinge a dureza máxima e a partir daí começa a cair o seu valor, conforme mostrado na figura 3.5. A perda de dureza nestes aços, normalmente, ocorre pelo super-envelhecimento que proporciona o crescimento dos precipitados e pela formação de austenita reversa (LOMBARDO, 2015; SCHMIDT e ROHRBACH, 1990).

Figura 3.5 - Relação da dureza do aço maraging C300 e o tempo em várias temperaturas de envelhecimento.



Fonte: Adaptado de (LOMBARDO, 2015 apud ASM, 2003)

Além da solubilização e envelhecimento, os aços maraging podem ser tratados termo-mecanicamente no campo austenítico. Essa técnica, também conhecida como *ausforming*, tem como objetivo reduzir o tamanho dos grãos da austenita prévia, garantir uma microestrutura martensítica fina com grande densidade de discordâncias, dispersar os carbonitretos na microestrutura e assegurar que os compostos intermetálicos tenham tamanho inferior a 1 μm (DECKER e FLOREEN, 1988).

3.5 ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

Os mecanismos de endurecimento baseiam-se em gerar barreiras que dificultam a movimentação das discordâncias, ou seja, que exijam uma maior tensão cisalhante para movimentá-las. A deformação plástica depende do movimento das discordâncias, de modo que quanto maior a mobilidade e facilidade de movimentação destas, maior a ductilidade e menor a resistência do material (ABBASCHIAN e REED-HILL, 2008).

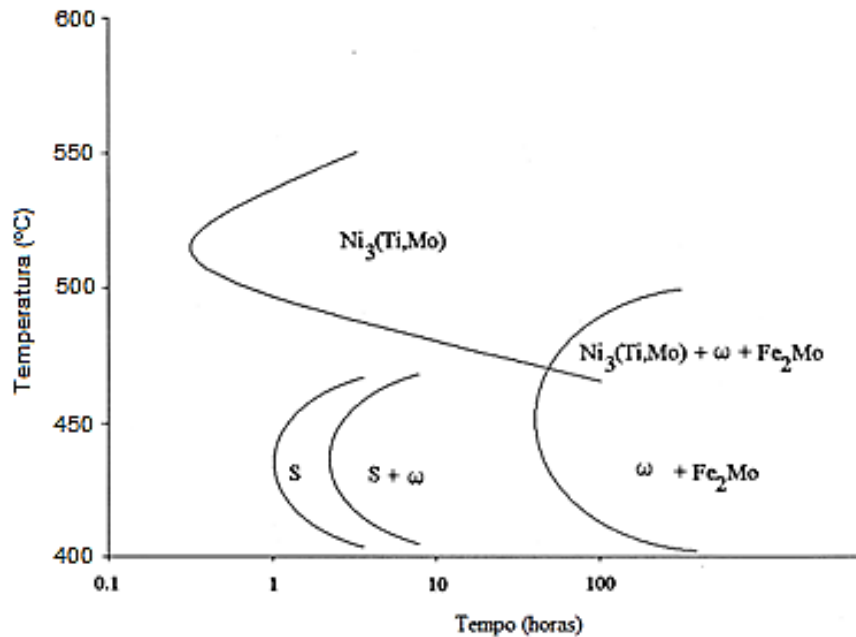
Os principais mecanismos de endurecimento são: refino do tamanho de grão, formação de soluções sólidas substitucionais e intersticiais, deformação a frio (que produz encruamento do material), transformações de fases (através de tratamentos térmicos, termomecânicos e termoquímicos) e precipitação de partículas de segunda fase dispersas na matriz (ABBASCHIAN e REED-HILL, 2008). Nos aços maraging, o principal mecanismo de endurecimento é a precipitação de compostos intermetálicos na matriz martensítica. Essa precipitação pode ser obtida por um tratamento térmico de envelhecimento (PADIAL, 1994; LOMBARDO, 2015).

A formação de uma alta fração volumétrica de intermetálicos, é decorrente das reações de precipitação do aço maraging e a alta densidade de discordâncias da estrutura martensítica em ripas (da ordem de 10^{12} cm de discordâncias/cm³) (SERVANT et al., 1975). Vasudevan e coautores afirmam que a precipitação inicial ocorre nas discordâncias e contornos das ripas de martensita, que atuam como sítios preferenciais para a nucleação, seguida por uma etapa de crescimento pelo mecanismo de difusão do soluto por caminhos preferenciais (*pipe diffusion*) (FLOREEN, 1968; VASUDEVAN et al., 1990).

O envelhecimento da martensita nos aços maraging é complexo, pois diversas fases são formadas durante esse processo, como X, S, ω , μ , Fe₂Mo, Ni₃(Ti,Mo) e Ni₃Mo. Apesar dos avanços na compreensão dessas transformações, ainda existem lacunas no conhecimento, principalmente porque as reações de precipitação ocorrem de maneira muito rápida (TEWARI et al., 2000; SHA et al., 1993; FLOREEN, 1968).

A formação das diversas fases durante o envelhecimento do aço maraging pode ser representada pelo diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT), figura 3.6 e a tabela 3.3 (TEWARI et al., 2000). O efeito da temperatura sobre o envelhecimento dos aços maraging pode ser visualizado no diagrama. Nele, são identificadas duas regiões de precipitação distintas: entre 400°C e 450°C, e acima de 450°C (TEWARI et al., 2000).

Figura 3.6 - Diagrama TTT correspondente à precipitação de compostos intermetálicos



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

Tabela 3.3 - Fases endurecedoras dos aços maraging

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

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

Nos estágios iniciais de envelhecimento, na faixa de temperaturas entre 400 e 450°C, as fases X, S, ω e μ são formadas, das quais só a fase ω ocorre para ligas livre de titânio (TEWARI et al., 2000). As fases Ni_3Ti , Ni_3Mo , Fe_2Mo e Fe_7Mo_6 são formadas em temperaturas

em torno de 500°C e tempos maiores de envelhecimento (TEWARI et al., 2000; SHA et al., 1993).

Em geral, as fases do tipo Ni₃Ti ou Ni₃Mo se formam mais rapidamente, enquanto as fases do tipo Fe-Mo (Fe₂Mo ou Fe₇Mo₆), consideradas as mais estáveis, são formadas após um longo tempo de envelhecimento. Embora as pesquisas sugiram uma variedade de resultados sobre a natureza ou estequiometria dos precipitados endurecedores mais estáveis formados durante o envelhecimento de aços maraging. A identificação destes por microscopia eletrônica de transmissão se torna extremamente difícil devido à similaridade dos padrões de difração dos precipitados (VASUDEVAN, 1990; SHA et al., 1993).

3.5.1 Envelhecimento em temperaturas inferiores a 450°C

Em temperaturas de envelhecimento abaixo de 450°C, as primeiras transformações estão associadas ao surgimento das fases S, X, μ e ω ao longo de toda a matriz (TEWARI et al., 2000; MAGNÉE et al., 1974).

No processo de envelhecimento em temperaturas abaixo de 450°C, diversas pesquisas descrevem que os mecanismos de precipitação consistem em alterações da estrutura cristalina por cisalhamento e um ordenamento que ocorre por difusão (TEWARI et al., 2000; MAZUMDER, 1999). Segundo Tewari et al. (2000), a sequência de evolução das fases envolve primeiro uma distorção romboédrica na rede cristalina (de estrutura cúbica de corpo centrado). Acrescentando mais informações, Lecomte et al. (1985) afirmaram que a formação da fase ω , a partir da fase S, ocorre com uma mudança contínua na composição química partindo de A₈B (fase S) para A₇B₂, e em seguida, pela fase A₆B₃. Sha et al. (1993) observaram partículas da fase ω com morfologia esferoidal após o tratamento térmico de envelhecimento na temperatura de 414°C por 15,8 horas e também pequenas quantidades da fase μ_R , de estequiometria Fe₇Mo₆ e estrutura romboédrica precipitada na martensita.

3.5.2 Envelhecimento em temperaturas superiores a 450°C

O envelhecimento em temperaturas superiores a 450°C nos aços maraging C300 se compõe de três etapas principais: a recuperação da subestrutura e concentração de soluto nas discordâncias; a precipitação e crescimento de intermetálicos e a formação da austenita reversa (VASUDEVAN, 1990).

Nos primeiros minutos de envelhecimento, ocorre a formação de zonas ricas em níquel, titânio e molibdênio tanto nas discordâncias quanto nos contornos das ripas de martensita. A partir desta concentração de soluto, formam-se rapidamente precipitados Ni_3Ti através do mecanismo de nucleação e crescimento (VASUDEVAN, 1990; ZHU et al., 2011). A precipitação deste intermetálico ocorre primeiro devido à maior difusividade do titânio em relação ao molibdênio e o bom ajuste entre a matriz e o precipitado. Desta maneira, o composto apresentará uma morfologia em forma de agulhas e uma alta coerência com a matriz (SHA et al., 1993).

A medida que o tempo de envelhecimento aumenta, o precipitado Ni_3Ti cresce e se enriquece em titânio e molibdênio, cuja proporção vai depender da composição química do aço, entretanto o titânio da matriz migra mais rapidamente do que os átomos de molibdênio (SHA et al., 1993).

Em determinado momento, o enriquecimento gradativo de molibdênio nos precipitados irá favorecer a formação “*in situ*” de um intermetálico do sistema Fe-Mo a partir de Ni_3Ti , identificado como fase μ . A precipitação desta fase cria sumidouros de alta estabilidade termodinâmica para os átomos de molibdênio. Portanto, o molibdênio presente no Ni_3Ti vai migrar para as partículas de μ , liberando a quantidade correspondente de níquel para a matriz. Com o decorrer do envelhecimento, o aumento de concentração de níquel em determinados sítios vai induzir a formação de austenita reversa no material (SHA et al., 1993).

3.5.3 Formação da Austenita Reversa

A austenita reversa se forma na microestrutura dos aços maraging quando a liga é aquecida isotermicamente em longos tempos de envelhecimento. Isto ocorre devido ao aumento local da concentração de níquel no interior das ripas de martensita ou nos contornos de grão da austenita prévia, que a torna estável a temperatura ambiente (VASUDEVAN, 1990).

A morfologia e os sítios de formação da austenita reversa são fortemente dependentes da temperatura e dos teores de elementos de liga presentes. Estudos sugerem que a cinética de formação da austenita reversa é influenciada pelos teores de níquel, cobalto, molibdênio e titânio. Quanto maior o teor de níquel e molibdênio, menor é a temperatura necessária para a formação da austenita reversa, enquanto que maiores teores de cobalto e de titânio retardam a formação da austenita. Além disso, quanto maior for a temperatura, menor é a quantidade de

níquel necessário para a estabilização da austenita reversa (SCHMIDT e ROHRBACH, 1990; ZHU et al., 2011).

Sha et al. (1993) observaram em aços maraging C300, a formação de austenita reversa nos contornos e no interior das ripas de martensita após o super-envelhecimento a 510°C por 4 horas. Quando o super-envelhecimento foi reduzido para 2 horas, foi possível verificar a presença de austenita de Widmanstätten entre as lâminas de martensita, que possuía as mesmas características da austenita em morfologia de placas.

Zhu et al. (2011) realizaram o envelhecimento de um aço maraging C300 a uma temperatura de 450°C e não foi observado a formação de austenita reversa, mas esta ocorreu ao realizar o tratamento térmico a 530°C. Nesta temperatura, a austenita reversa nucleou no interior das ripas de martensita, devido à dissolução do Ni₃Ti que aumentou localmente o teor de níquel e nos contornos de grão da austenita prévia, pelo fato dos elementos de liga estabilizadores da austenita reversa segregarem para o contorno (LI e YIN, 1995).

Os estudos realizados por Viswanathan et al. (1996) em um aço maraging C350, envelhecido a 640°C, demonstraram que a quantidade de austenita reversa aumenta com o decorrer do tempo (tabela 3.4). Nos primeiros estágios do super-envelhecimento (período de 1 a 8 horas), a austenita reversa diminui a resistência à tração e ao escoamento, mas a ductilidade do material tende a aumentar significativamente.

Tabela 3.4 - Teores de austenita reversa do aço maraging C350 envelhecimento para diferentes condições

Temperatura e tempo de Envelhecimento	Austenita (%)
510 °C / 3 horas	-
640 °C / 1 hora	8
640 °C / 2 horas	13
640 °C / 4 horas	22
640 °C / 6 horas	23
640 °C / 8 horas	24

Fonte: Adaptado de (VISWANATHAN et al., 1996)

3.5.4 Efeito dos elementos de liga

Além do tempo e temperatura, o entendimento de como a composição química do aço atua no envelhecimento para a formação dos precipitados é essencial.

A quantidade de níquel presente na matriz é fundamental para o controle da formação de austenita reversa. Isso porque quanto maior a quantidade de níquel na matriz, após a precipitação, mais fácil será a estabilização termodinâmica da austenita nos contornos de grão da austenita prévia e nas ripas da martensita (SHA et. al, 1993).

O titânio desempenha um papel importante na formação de precipitados do aço maraging. Devido ao alto teor de níquel no aço, o titânio favorece a precipitação de Ni_3Ti durante o envelhecimento. Além disso, o titânio também contribui indiretamente para a formação de austenita reversa, pois a quantidade de níquel consumida pela formação da fase Ni_3Ti diminui a quantidade de níquel na matriz, o que por sua vez, retarda a formação da austenita. Entretanto, quando adicionado em maiores quantidades, o titânio proporciona a formação de carbonitretos $Ti(C,N)$, que fragilizam a matriz e reduzem a ductilidade do material (SHA et. al, 1993; PADIAL, 2002).

O maior endurecedor é o molibdênio e seu efeito depende do teor de titânio nos primeiros estágios do envelhecimento a altas temperaturas. Caso o teor de titânio seja elevado, o molibdênio é dissolvido nos precipitados Ni_3Ti , mas se o teor for baixo, o molibdênio forma fases ricas em níquel durante as primeiras etapas da precipitação, Ni_3Mo . Em estágios avançados do envelhecimento, o crescimento do Ni_3Mo atinge o seu limite máximo e ocorre o início da dissolução do Ni_3Mo e do Fe_2Mo que inibe a formação de partículas nos contornos de grão austenítico prévio, melhorando a tenacidade do aço (FLOREEN, 1968; SHA et al., 1993).

O cobalto não influencia diretamente o endurecimento por envelhecimento, pois não forma precipitados com o ferro, níquel, molibdênio ou titânio nas ligas de aço maraging. Em vez disso, a adição de cobalto diminui a solubilidade de molibdênio na matriz, devido à formação de regiões ordenadas de ferro e cobalto, e aumenta a quantidade de precipitado Ni_3Mo formado durante o processo de envelhecimento (LI e YIN, 1995).

3.6 DILATOMETRIA – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR

A dilatometria é uma técnica que permite observar a variação dimensional de um material, seja ela de contração ou expansão, ao ser submetido a um programa de temperatura e atmosfera controlada (CARVALHO, 2012).

Durante a análise de dilatometria, a variação da temperatura/tempo provoca alterações no tamanho das amostras devido às transformações de fase e a dilatação/contração devido ao ciclo térmico. Experimentalmente foi verificado que a mudança de comprimento da amostra

(ΔL) é proporcional ao comprimento inicial (L_0) e à variação de temperatura (ΔT). Desta maneira, é possível escrever a seguinte equação:

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \quad (1)$$

Sendo que α é o coeficiente de dilatação linear.

Pelo fato da análise de dilatométrica desta pesquisa ocorrer em temperaturas constantes, a variação de temperatura (ΔT) é igual a 1. Dessa forma a equação (1) é reduzida em

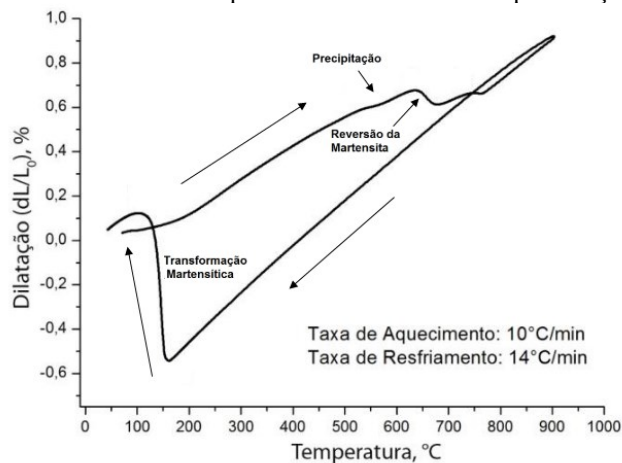
$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 (\%) \quad (3)$$

A partir da equação (3) é possível calcular o coeficiente de dilatação linear para condições isotérmicas, o que possibilita a identificação de transformações que podem ocorrer na amostra. A representação gráfica das curvas dilatométricas é uma função do coeficiente de dilatação linear (α) pelo tempo.

A figura 3.7 ilustra uma curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento de um aço maraging C300, aquecido na taxa de 10°C/s. Nesta pesquisa, realizada por Melo (2015), foi realizado um ciclo completo de aquecimento e resfriamento do aço maraging C300. Durante o ciclo térmico, observou-se três transformações de fase: precipitação, reversão da martensita e transformação martensítica.

Figura 3.7 - Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento para o aço maraging C300



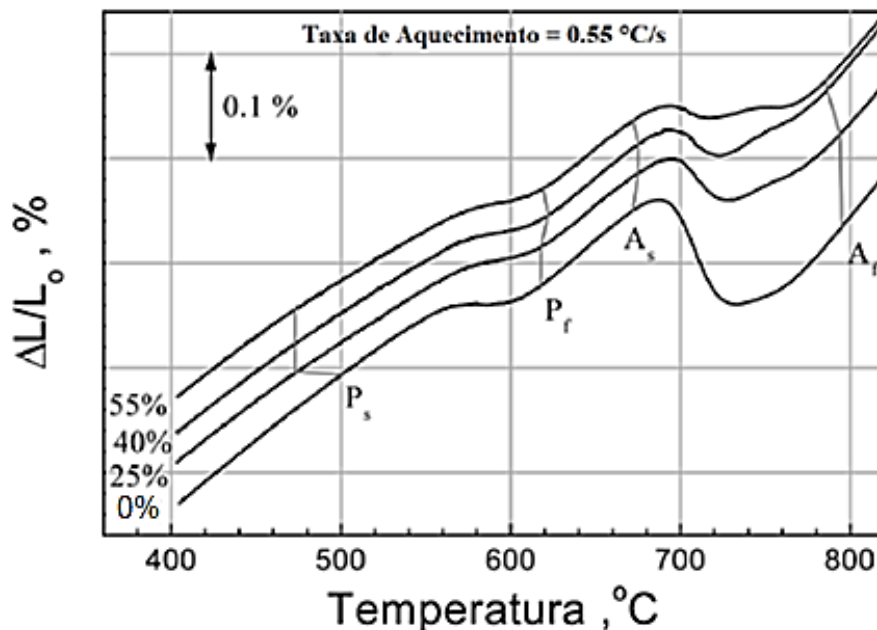
Fonte: Adaptado de (MELO, 2015)

3.7 EFEITO DA DEFORMAÇÃO A FRIO NOS AÇOS MARAGING

O efeito da deformação a frio nas reações de precipitação dos aços maraging é descrito por alguns trabalhos encontrados na literatura. Shekhter et al. (2004) descobriram que a deformação a frio nos aços maraging acelera a formação do composto intermetálico Ni_3Ti durante o envelhecimento, além de propiciar um refinamento desse precipitado, bem como uma redução na distância média entre eles. Estas alterações são atribuídas à maior densidade de discordâncias causadas pela deformação a frio, que atuam como sítios para nucleação dos precipitados, tornando-os mais finos e de maneira uniformemente distribuídos.

Kapoor, Kumar e Batra (2003) utilizaram ensaios de dilatométrica para estudar como a deformação a frio afeta as transformações de fase dos aços maraging C350. Apesar de não se ter notado variações nas temperaturas de final de precipitação (P_f) e de início (A_s) e final (A_f) de formação de austenita reversa para os diferentes graus de deformação observados, foi identificada uma diminuição na temperatura de início de precipitação (P_s), como visto na figura 3.8. Este fato é devido ao aumento da densidade de discordâncias geradas pela deformação a frio, o que acelera a precipitação ao aumentar os sítios preferenciais de nucleação.

Figura 3.8 - Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging C350 em função do grau de deformação para taxas de aquecimento de $0,55^\circ\text{C/s}$



Fonte: Adaptado de (KAPOOR et al., 2003)

Güiza (2015) mostrou que, em aços maraging C300, a deformação realizada no campo austenítico resulta em um refinamento considerável da microestrutura martensítica após o resfriamento, além de acelerar a precipitação de intermetálicos e a formação da austenita reversa.

De acordo com Melo (2015), a deformação a frio do aço maraging C300 produziu um aumento de dureza em relação às amostras não deformadas. Esta mudança foi atribuída à variação da densidade de discordâncias, que acelerou a cinética de precipitação e provocou a saturação dos precipitados em menos tempo. Além disso, o pico de dureza diminuiu com o aumento da temperatura de envelhecimento, devido à estabilização da austenita reversa em tempos reduzidos, resultante da maior difusão e menor concentração de níquel necessários para sua formação. Os valores das durezas no estado solubilizado e no pico de dureza para as deformações de 0%, 50% e 85% nas quatro temperaturas (450, 500, 550 e 600°C) de envelhecimento são mostradas na tabela 3.6.

Tabela 3.5 - Dureza das amostras com deformações de 0, 50 e 85% no estado temperado e no pico de dureza nas temperaturas 450, 500, 550 e 600°C

Deformação	0%	50%	85%
Temperado	275 ± 2 HV	385 ± 3 HV	390 ± 2 HV
450°C	653 ± 3 HV	650 ± 2 HV	671 ± 2 HV
500°C	627 ± 4 HV	634 ± 6 HV	651 ± 7 HV
550°C	575 ± 3 HV	582 ± 2 HV	602 ± 3 HV
600°C	542 ± 4 HV	597 ± 7 HV	602 ± 5 HV

Fonte: Adaptado de (MELO, 2015)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo desta pesquisa foi analisar o efeito da deformação a frio na precipitação de intermetálicos durante o tratamento térmico de envelhecimento do aço maraging C300, para diferentes patamares de temperatura. Para alcançar esse objetivo foram realizados ensaios preliminares de dilatométrica, que definiram as condições experimentais posteriormente analisadas detalhadamente. Foram utilizadas novas amostras (com os tratamentos térmicos realizados em forno mufla) nestas condições pré-definidas.

Portanto, nesta seção serão apresentados os materiais e a metodologia utilizada na preparação das amostras do aço maraging C300, bem como o ensaio e o método utilizado na dilatométrica para identificar as precipitações que ocorreram em cada patamar de temperatura. Também foi definida a quantidade de amostras necessárias para as análises mais detalhadas. A caracterização das condições experimentais foi realizada através de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) e microdureza Vickers.

4.1 MATERIAL ESTUDADO

O material utilizado neste estudo foi um aço maraging C300 no formato de uma placa retangular com 235mm de largura, 245mm de comprimento e 10mm de espessura. Sua composição química é apresentada na tabela 4.1, assim como a composição especificada pela norma MIL-S-46850D.

Tabela 4.1 - Composição química em peso do aço maraging C300 utilizado e do material especificado pela norma MIL-S-46850D

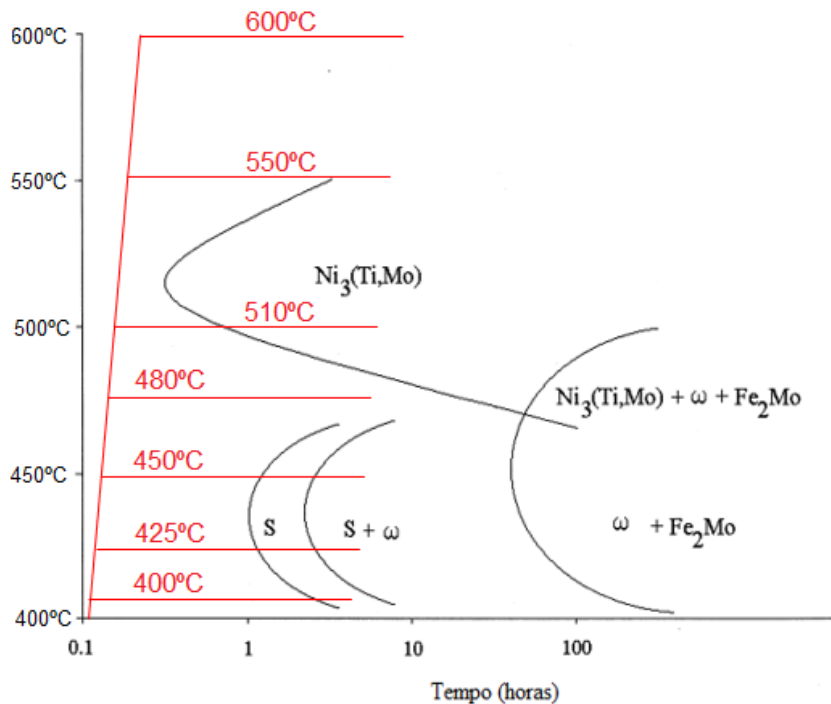
% peso	Ni	Co	Mo	Ti	C	S
Norma MIL-S-46850D	18 - 19	8,5 - 9,5	4,6 - 5,2	0,5 - 0,8	0,008	0,0011
Material utilizado	18,41	9,35	5,04	0,78	0,03	0,01

4.2 ANÁLISE DILATOMÉTRICA

A análise dilatométrica para estudar a precipitação de intermetálicos no envelhecimento aço maraging C300 foi realizada em 7 patamares de temperatura (400, 425,

450, 480, 510, 550 e 600°C). Estes patamares foram selecionados através do diagrama TTT (tempo-temperatura-transformação) do aço maraging C350 encontrado na literatura, conforme mostrado na figura 4.1.

Figura 4.1 - Diagrama TTT do aço maraging C350 e patamares de temperatura (em vermelho) escolhidos para análise das precipitações de fases do material estudado



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

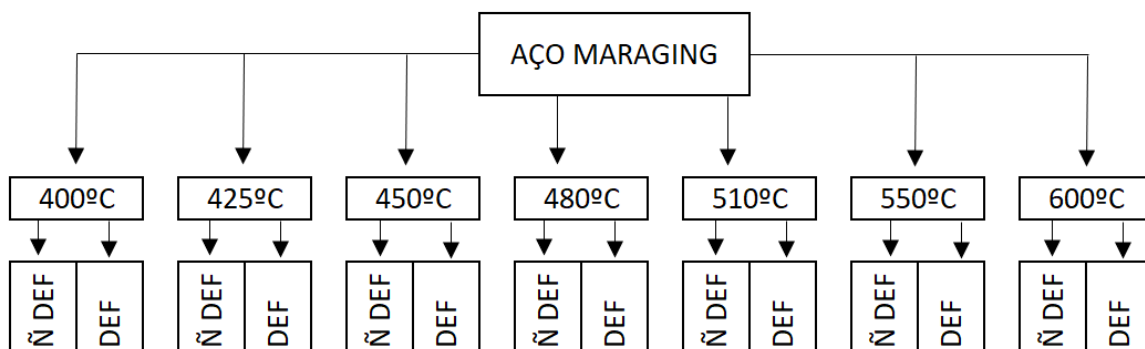
A partir do material recebido, foram confeccionadas 14 amostras, para os ensaios de dilatometria, na dimensão 15mm de espessura, 7mm de comprimento e 7mm de largura, com o auxílio de uma máquina de corte metalográfica “cut-off”, disponível no Laboratório de Conformação Mecânica (LABCONF) da UFSC.

Para se obter um material livre de precipitados, as amostras foram solubilizadas em um forno mufla, a uma temperatura de 1050°C, conforme mencionado no item 3.4, por uma hora, sendo resfriadas em água. Metade das 14 amostras foram deformadas, na temperatura ambiente, em 50% da altura pelo processo de forjamento a frio de recalque em uma prensa de fricção com capacidade máxima de 150 toneladas disponível no LABCONF.

As 14 amostras solubilizadas, sendo 7 amostras não deformadas e 7 deformadas em 50% da altura, foram realizadas análise de dilatometria, utilizando um equipamento Analisador Termomecânico SETSYS 24 – SETARAM.

Os ensaios de dilatométria foram realizados em uma atmosfera controlada de mistura padrão (95% de argônio e 5% de hidrogênio). Os testes iniciaram-se a partir da temperatura ambiente e foram aquecidas até chegar em cada patamar de temperatura, através de uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Ao chegar no patamar de temperatura, cada amostra permaneceu por 8 horas e em seguida foram resfriadas ao ar. A figura 4.2 mostra o arranjo de como as amostras foram organizadas para a realização da dilatométria.

Figura 4.2 - Esquemática das 14 amostras de aço maraging enviadas para a realização do ensaio de dilatométria (Ñ DEF = Não Deformada; DEF = Deformada).



Tempo de permanência em cada patamar: 8 horas

Taxa de aquecimento: 20°C/min

Atmosfera: mistura padrão (95% argônio e 5% hidrogênio)

Fonte: Próprio autor

Os resultados de dilatométria obtidos e a discussão destes são apresentados na seção 5.1. Após a realização das análises nos patamares de temperatura pré-estabelecidos definiu-se a quantidade de amostras e os tempos para a realização do envelhecimento e a caracterização mais detalhada do material. As condições de envelhecimento estudadas são apresentadas na tabela 4.2. No total foram definidas 25 amostras para a condição deformada e 25 para a não deformada.

Tabela 4.2 - Condições de envelhecimento estudadas com mais detalhes

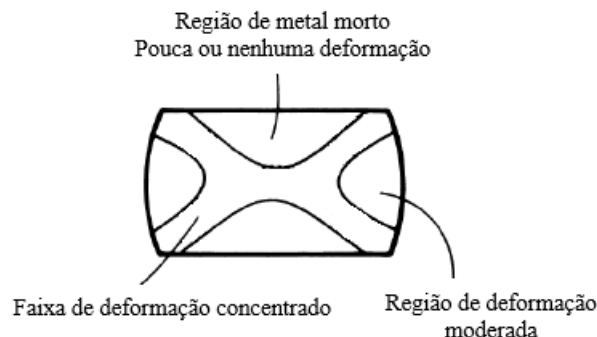
Temperatura (°C)	Tempo (horas)				
	1,5	2,3	3	4,5	6
400	1,5	2,3	3	4,5	6
425	1,5	2	3,25	5,5	
450	1,5	2	3	5,25	
480	1,5	2,25	6		
510	2	3,5	5,5		
550	1,75	3	5		
600	1,5	2,5	5		

Fonte: Próprio autor

Em seguida são apresentados os procedimentos experimentais utilizados para preparação das amostras para caracterização do material por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de microdureza Vickers.

Com o intuito de padronizar as análises foi selecionada a região central das amostras deformadas para a realização das análises descritas a seguir. Isto é devido ao fato de que essas amostras possuem uma microestrutura muito heterogênea causada pelo forjamento por recalque e que a região central é a mais deformada. Nestas amostras o atrito com a matriz impede a livre movimentação do material, gerando uma deformação concentrada no interior da amostra. As amostras não deformadas possuem uma microestrutura mais homogênea, o que permitiu que as análises fossem realizadas em toda área da amostra. Na figura 4.3 é apresentado um desenho esquemático da deformação ocasionada pelo recalque a frio (DIETER, KUHN E SEMIANTIN, 2003). O recalque a frio, como mencionado anteriormente, foi o processo de forjamento utilizado neste estudo.

Figura 4.3 – Esquemática das faixas de deformação ocasionadas pelo forjamento por recalque a frio



Fonte: Adaptado de (DIETER et al., 2003)

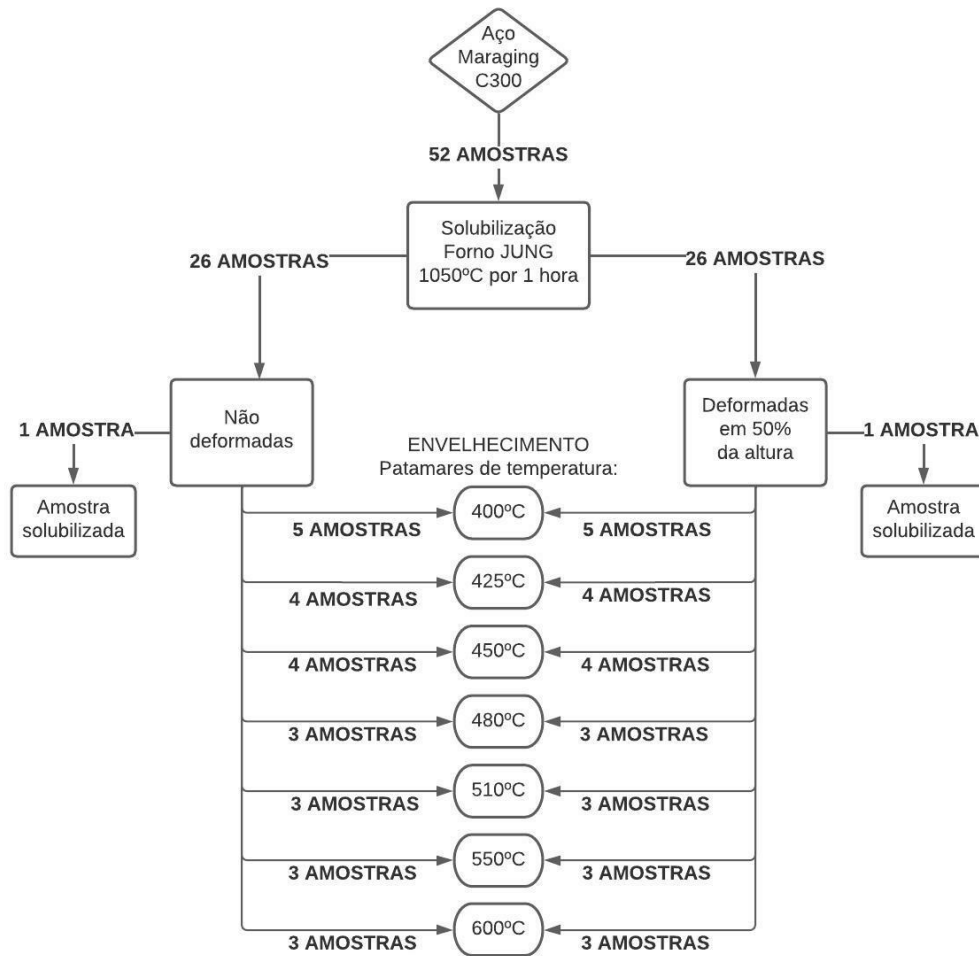
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após os ensaios preliminares de dilatométrica foram preparadas as amostras para se estudar a precipitação durante o envelhecimento. 50 amostras cúbicas com 10mm de aresta foram confeccionadas a partir da placa retangular. Além das 50 amostras necessárias para realizar o envelhecimento nos patamares de temperatura e tempos previamente ditos, outras 2 amostras com as mesmas dimensões foram confeccionadas para fins de comparação com o estado solubilizado.

Após a confecção, foram realizados os mesmos procedimentos de solubilização e de forjamento por recalque utilizados nas amostras para a análise de dilatométrica. Sendo que das 52 amostras, metade delas foram deformadas.

Em seguida, as amostras foram envelhecidas conforme os patamares de temperatura e tempos estabelecidos pela análise de dilatométrica realizada (tabela 4.2), usando um forno mufla, que permite estabilizar a temperatura com uma variação de $\pm 1^\circ\text{C}$. Amostras que possuem uma mesma combinação de tempo e temperatura de envelhecimento foram tratadas de forma simultânea, com o propósito de evitar diferenças significativas durante a comparação dos efeitos do forjamento. Ao final do processo de envelhecimento, as amostras foram resfriadas em água logo após serem retiradas do forno. A figura 4.4 apresenta o fluxograma do processo de preparação das amostras.

Figura 4.4 - Fluxograma da preparação das amostras



Fonte: Próprio autor

4.3.1 Microscopia Óptica

Após o tratamento térmico de envelhecimento, as 52 amostras foram preparadas para a realização das análises no microscópio óptico. Neste caso, as peças foram cortadas ao meio com a ajuda da máquina de corte metalográfica “*cut-off*” e em seguida embutidas em resina de poliéster. Logo após, foram lixadas com as lixas de granulometria: 80, 120, 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200, seguido por polimento com pasta de diamante de 1µm. O ataque químico, utilizado para revelar a microestrutura das amostras e o contorno de grão da austenita prévia, foi o reagente Fry modificado (50ml de HCl, 25 ml de HNO₃, 1g de CuCl₂ e 150ml de H₂O, segundo a norma ASTM E407).

O equipamento utilizado foi um microscópio Leica DM4000M LED, equipado com câmera digital Leica DFC 450, em conjunto com o software LAS v4.9, disponível no Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFSC.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega3, disponível no Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFSC. A preparação das amostras foi a mesma utilizada na microscopia óptica. Foram analisadas 26 amostras (13 no estado deformado e 13 no estado não deformado), envelhecidas nos patamares de temperatura de 400, 425, 450, 480, 510, 550 e 600°C. As imagens foram obtidas na região central das amostras. Os pontos analisados foram selecionados conforme aparentava ocorrer a presença de diversas precipitações e a possível presença de austenita reversa.

4.3.3 Ensaio de Microdureza Vickers

A medição da microdureza foi feita em todas as 52 amostras envelhecidas após o tratamento. As medidas foram realizadas em um microdurômetro Vickers Digimes 400.310 com carga de 2N por 10 segundos, conforme a norma ISO 14577-1. Devido a heterogeneidade da microestrutura, a região central foi definida como a região padrão de análise e nela foram feitas 8 medidas por amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

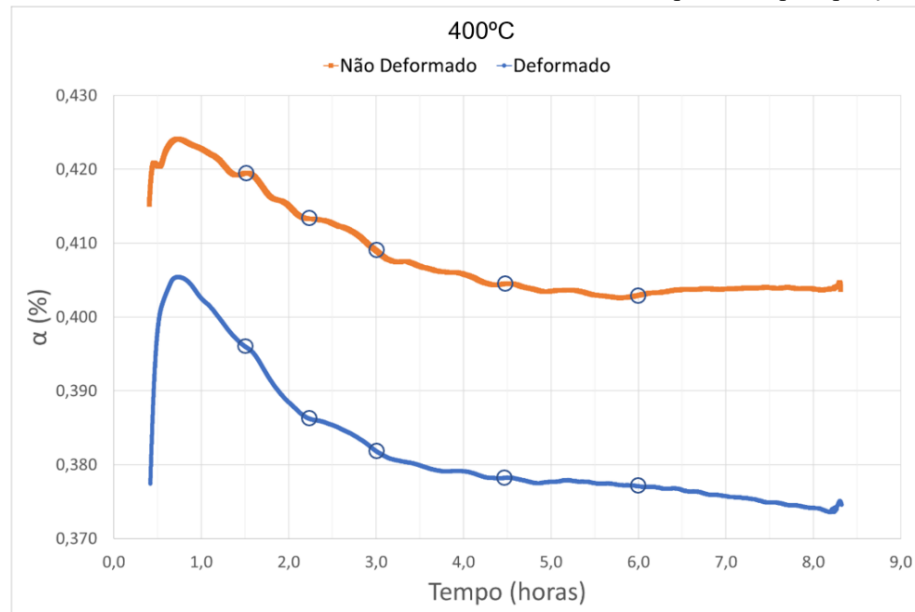
Neste capítulo são apresentados os resultados do ensaio de dilatometria e da caracterização utilizados nesta pesquisa, ou seja, microdureza Vickers e análise microestrutural por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

5.1 ENSAIO DE DILATOMETRIA

A seguir são apresentadas as curvas de variação do coeficiente de dilatação linear pelo tempo para cada patamar de temperatura analisado (400, 425, 450, 480, 510, 550 e 600°C) nos estados deformado e não deformado (figuras 5.1 a 5.7). A partir destas figuras, definiu-se a quantidade de amostras para realizar a caracterização do material e os tempos que foram estudados para cada patamar de temperatura. Os círculos nas figuras indicam regiões das curvas de dilatometria onde podem ocorrer precipitações de fase e foram selecionadas com base nos seguintes critérios:

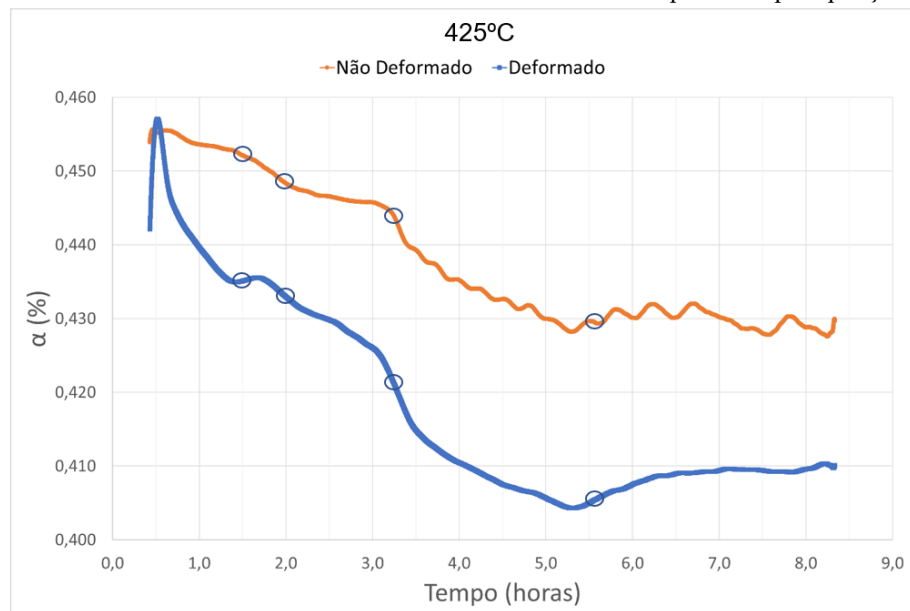
- É necessário reconhecer que nos ensaios de dilatometria existem ruídos de medição devido à variação de temperatura resultante do aquecimento das resistências elétricas. Portanto, variações do coeficiente de dilatação linear que são consideradas ruídos devem ser descartadas;
- Os pontos de análise foram selecionados após a detecção de uma variação repentina no coeficiente de dilatação linear;
- Não foram selecionadas as regiões onde ocorre o pico de variação do coeficiente de dilatação linear, pois o objetivo não era identificar o tempo de início da precipitação, mas sim a região onde ocorre precipitação do composto intermetálico;
- Os círculos foram inseridos nos mesmos tempos para a condição deformada e não deformada para realizar a comparação do envelhecimento em tempos iguais.

Figura 5.1 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 400°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.



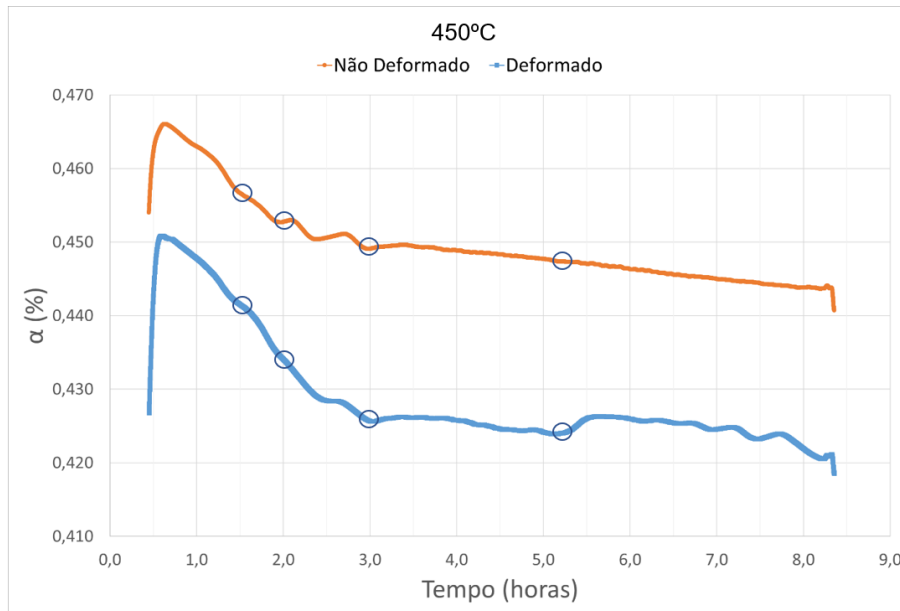
Fonte: Próprio autor

Figura 5.2 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 425°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.



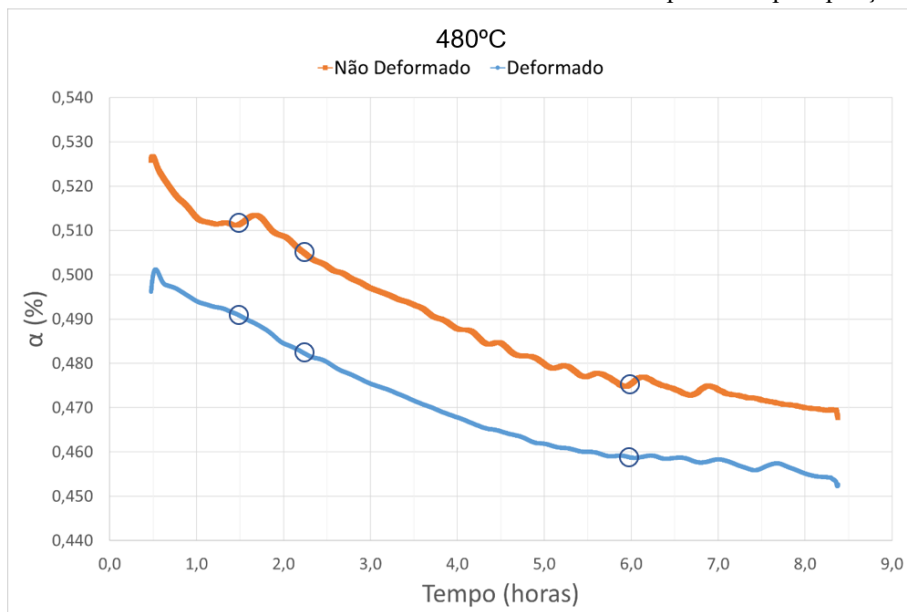
Fonte: Próprio autor

Figura 5.3 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 450°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.



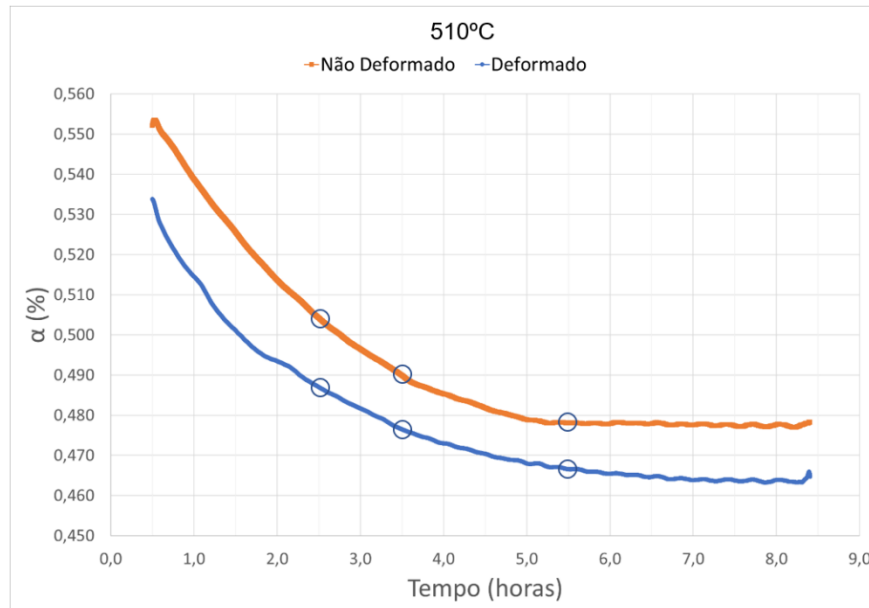
Fonte: Próprio autor

Figura 5.4 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 480°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.



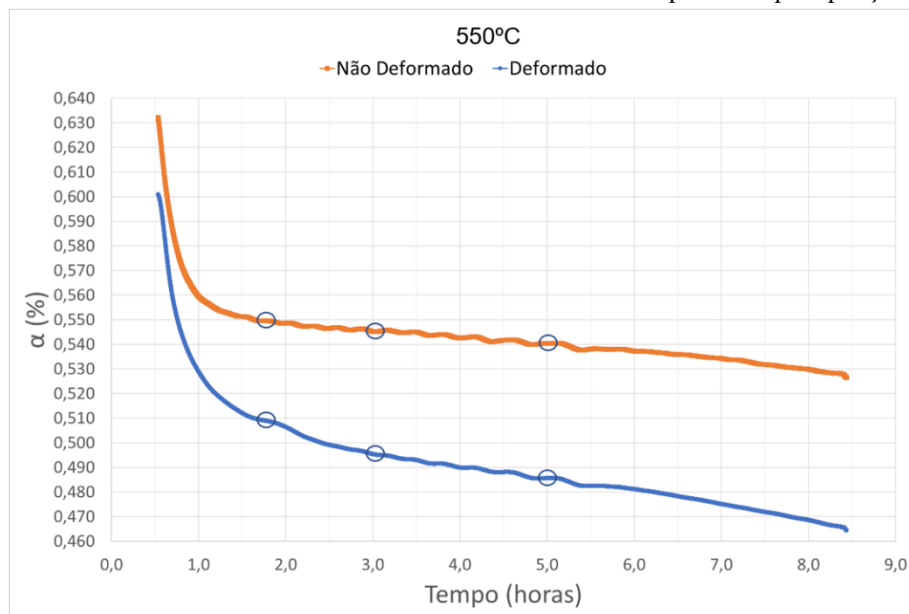
Fonte: Próprio autor

Figura 5.5 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 510°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.



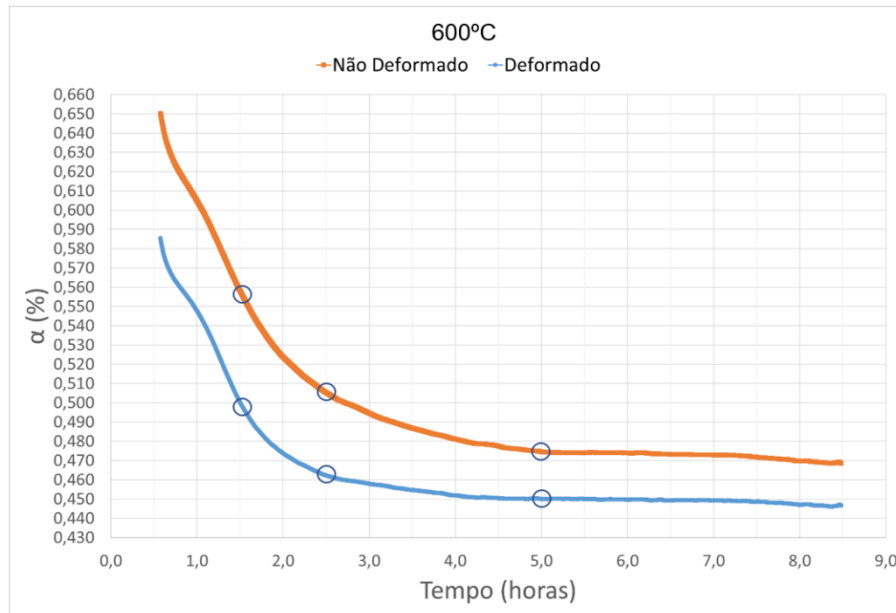
Fonte: Próprio autor

Figura 5.6 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 550°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.



Fonte: Próprio autor

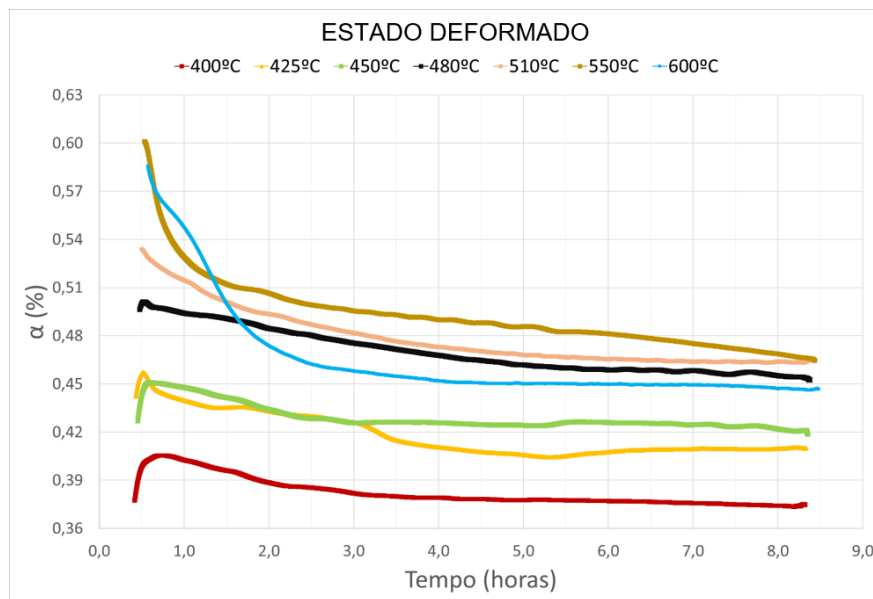
Figura 5.7 - Curva de dilatação α ($\Delta L/L_0$)% em função do tempo do patamar na temperatura de 600°C nas condições deformada e não deformada. Círculos nas curvas indicam as possíveis precipitações de fases.



Fonte: Próprio autor

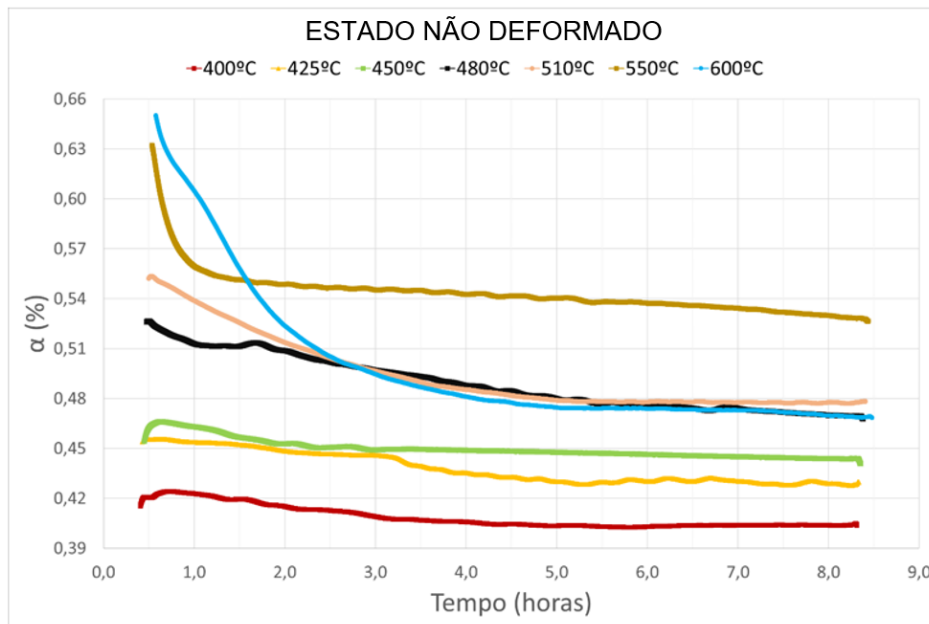
Nas figuras 5.8 e 5.9 são apresentadas as curvas dos patamares de temperatura para as duas condições (deformada e não deformada). No estado deformado, há uma maior variação do coeficiente de dilatação, comparada ao estado não deformado. Isto pode ser devido a uma maior densidade de discordâncias geradas pela deformação a frio, o que possibilita uma maior formação de sítios para precipitação em relação ao estado não deformado.

Figura 5.8 – Comparativo do coeficiente de dilatação entre os patamares de temperatura para o estado deformado



Fonte: Próprio autor

Figura 5.9 - Comparativo do coeficiente de dilatação entre os patamares de temperatura para o estado não deformado



Fonte: Próprio autor

Algumas observações puderam ser obtidas a partir da análise dos gráficos da variação do coeficiente de dilatação linear em função do tempo:

- Nas temperaturas mais baixas (entre 400°C e 450°C) há variações no coeficiente de dilatação nos primeiros instantes do envelhecimento (entre 1 e 3 horas). Neste período é quando ocorre uma distorção romboédrica da martensita. Este acontecimento é acompanhado da formação da fase ω que surge a partir da fase S. As fases X e μ são formadas após estas 3 horas de tratamento (LECOMTE et al., 1985);
- Na temperatura de 425°C, ocorreu variações do coeficiente de dilatação até o período de 5 horas de envelhecimento. Pelas futuras análises microscópicas, deve-se averiguar a formação de diversas precipitações neste patamar de temperatura, como visto na literatura;
- Para temperaturas acima de 450°C, a variação do coeficiente de dilatação decai constantemente a partir de 1,5 hora. Este evento é devido a que nos primeiros instantes do envelhecimento há a formação das zonas ricas em níquel, titânio e molibdênio e a formação e crescimento dos precipitados de Ni_3Ti . Após 3,5 horas, a variação do coeficiente de dilatação decai de forma constante pelo fato de ocorrer a formação de outra fase (μ), que consiste na migração de molibdênio do Ni_3Ti para esta fase μ (TEWARI et al., 2000);

- Além disto, há momentos em que o coeficiente de dilatação se mantém próximo a um mesmo valor por um longo período de tempo. Nestes momentos, pode ser que tenha a formação de austenita reversa (necessária análise microscópica para confirmação): 510°C a partir de 6 horas; 550°C a partir de 5 horas e 600°C a partir de 3 horas;
- Ao longo do tempo, nos patamares de temperatura, houve uma redução do tamanho das amostras, o que pode indicar uma relaxação da rede da martensita causada pelo processo de recuperação e/ou devido a precipitação de intermetálicos que diminui os parâmetros de rede de martensita.

5.2 MICRODUREZA VICKERS

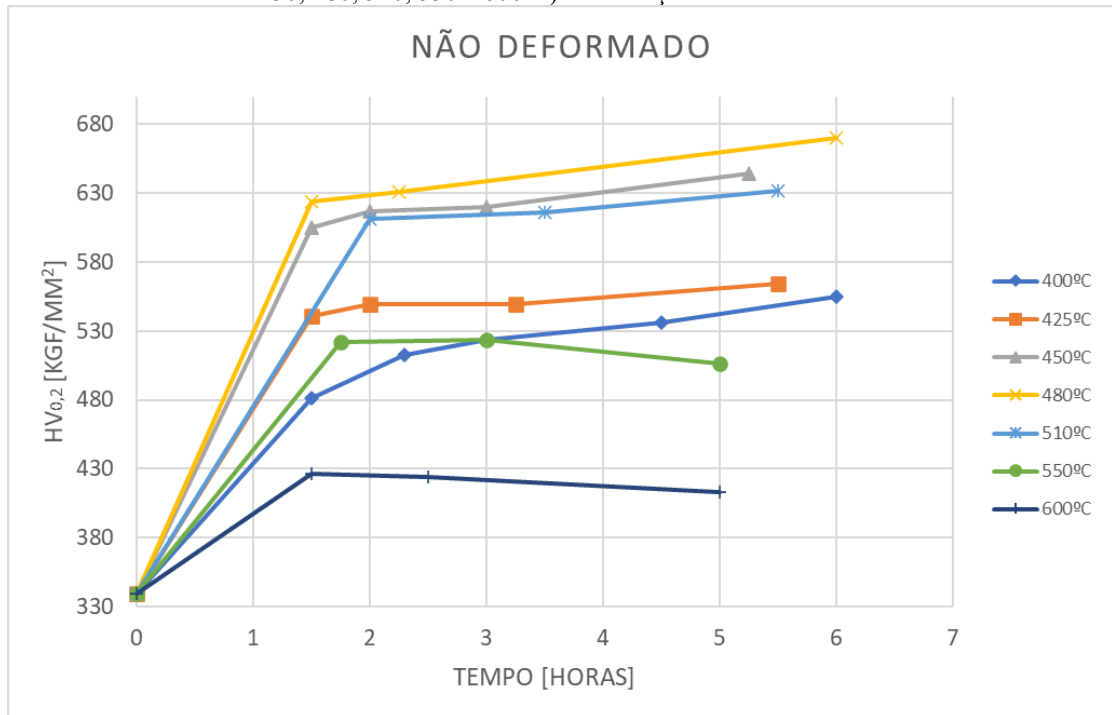
A tabela 5.1 indica os valores de dureza das amostras no estado solubilizado. A variação da dureza com o tempo de envelhecimento para os patamares de temperatura de 400, 425, 450, 480, 510, 550 e 600°C é mostrada nas figuras 5.10 e 5.11 para as condições não deformada e com 50% de deformação, respectivamente. Os valores das durezas para os mesmos tempos e temperaturas, porém com diferentes condições (deformado e não deformado) são apresentados nas figuras 5.12 a 5.18. No anexo A, é possível observar todas as medições que resultaram na elaboração das figuras.

Tabela 5.1 – Valor da dureza para o estado solubilizado

Solubilizado		
Não Deformado	Deformado	
339	449	HV _{0,2} [kgf/mm ²]

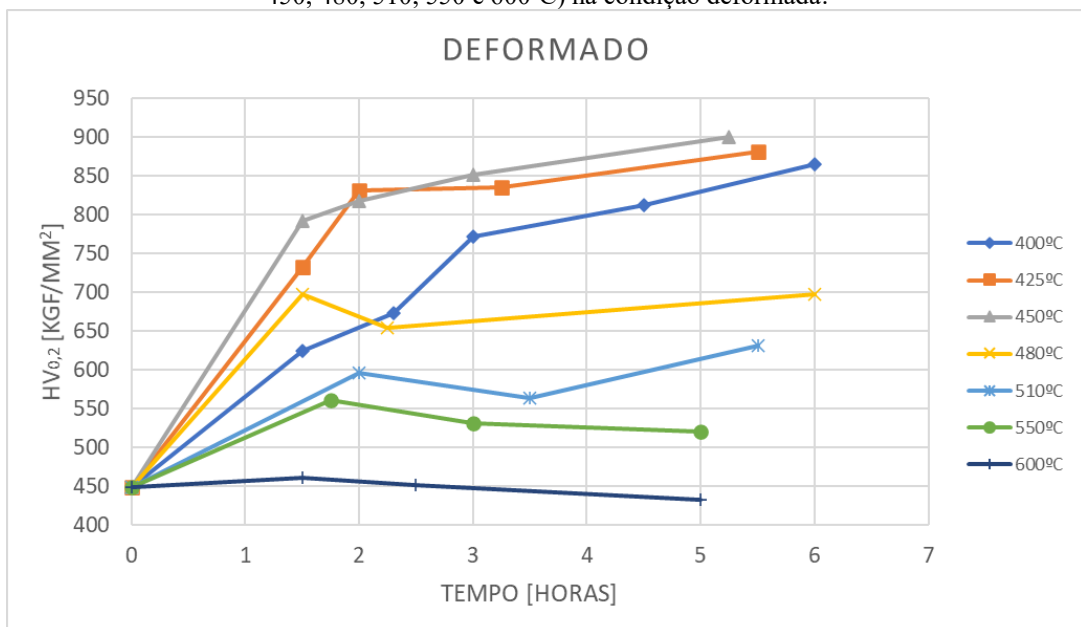
Fonte: Próprio autor

Figura 5.10 - Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para os patamares de temperatura (400, 425, 450, 480, 510, 550 e 600°C) na condição não deformada.



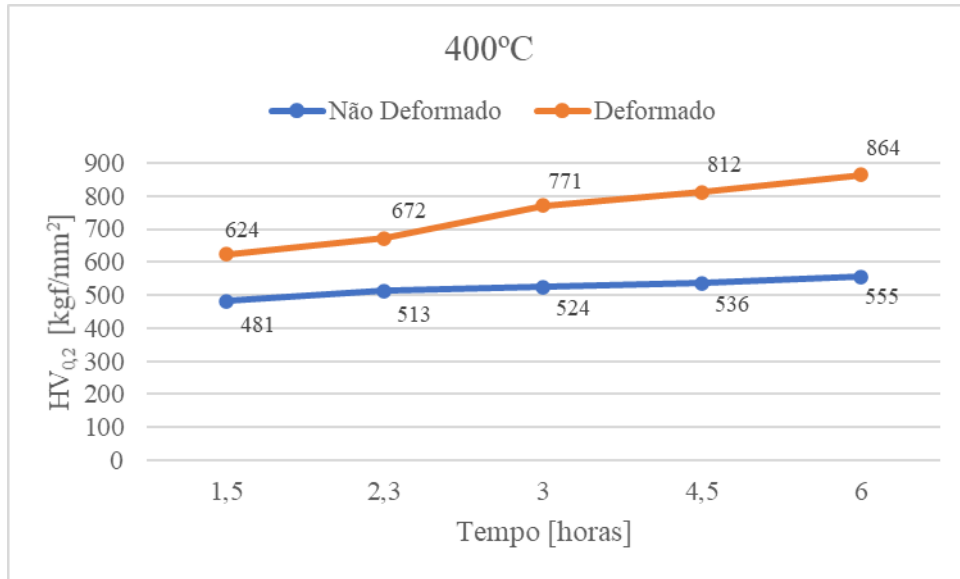
Fonte: Próprio autor

Figura 5.11 - Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para os patamares de temperatura (400, 425, 450, 480, 510, 550 e 600°C) na condição deformada.



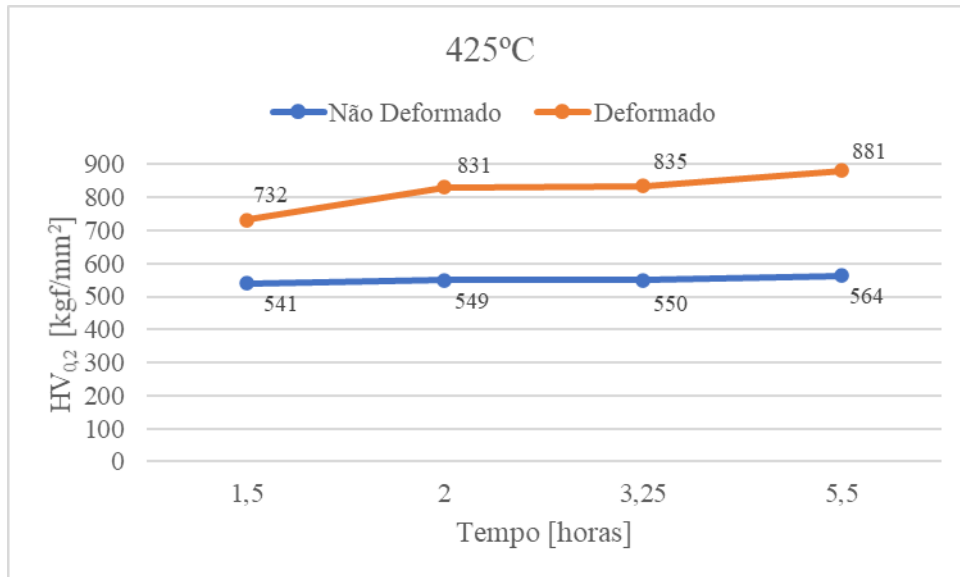
Fonte: Próprio autor

Figura 5.12 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 400°C



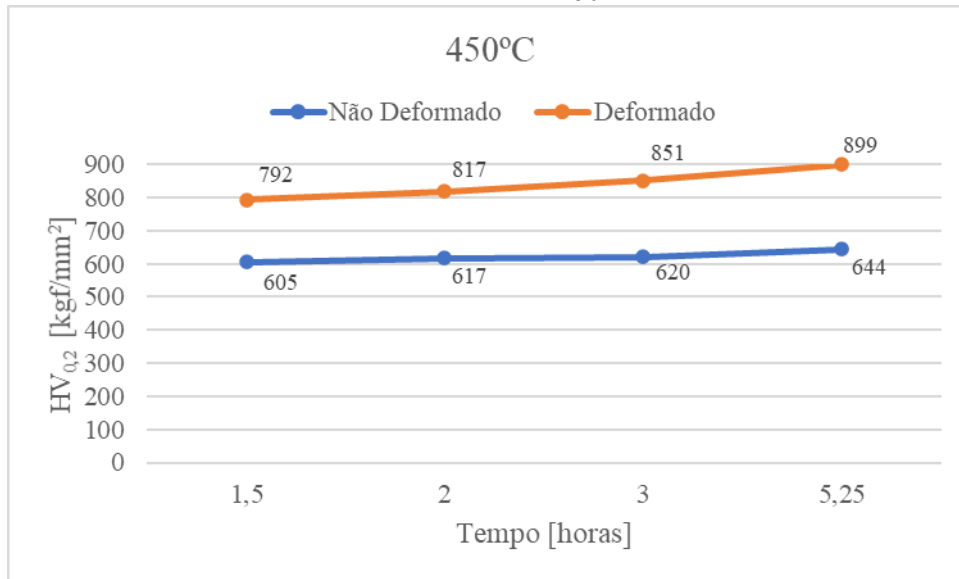
Fonte: Próprio autor

Figura 5.13 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 425°C



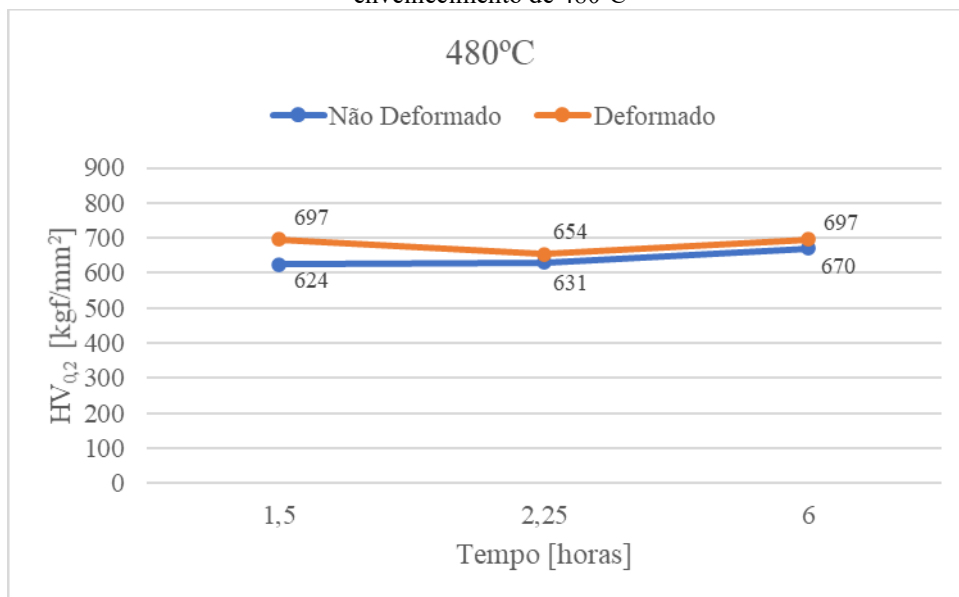
Fonte: Próprio autor

Figura 5.14 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 450°C



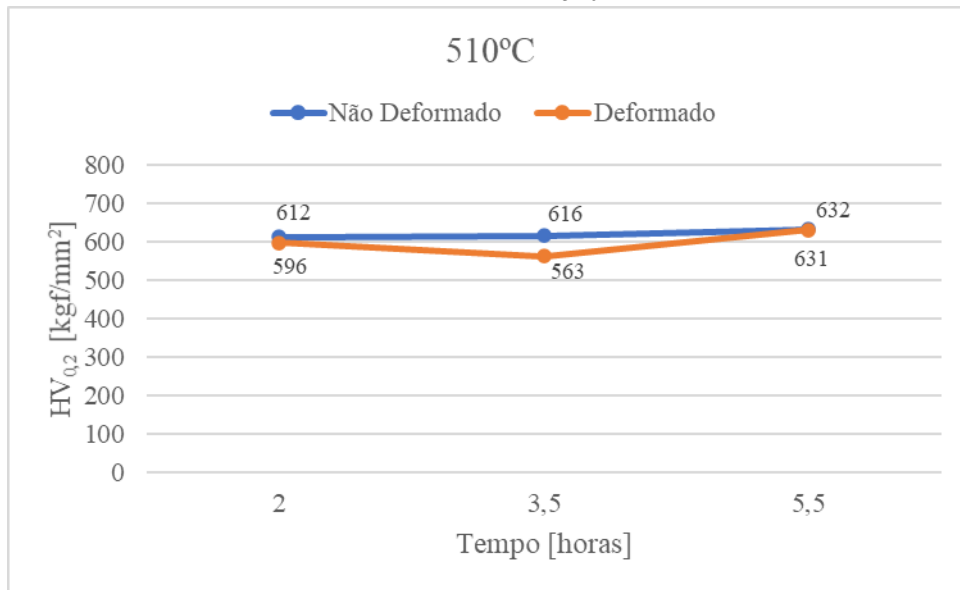
Fonte: Próprio autor

Figura 5.15 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 480°C



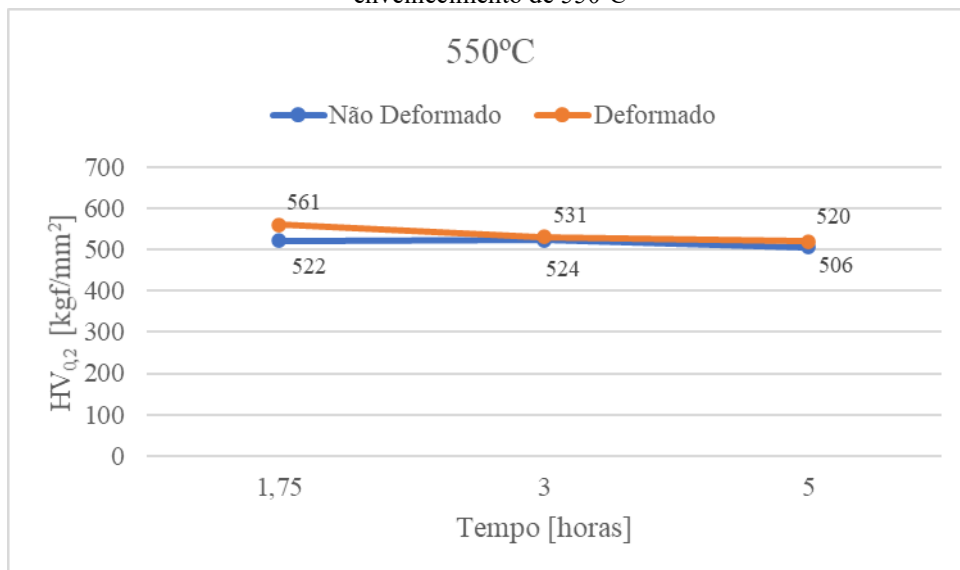
Fonte: Próprio autor

Figura 5.16 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 510°C



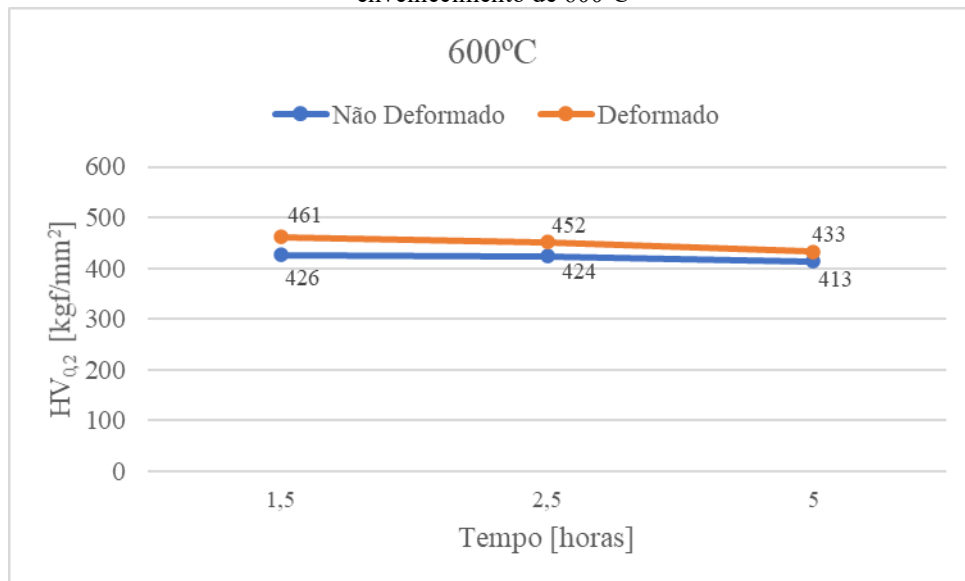
Fonte: Próprio autor

Figura 5.17 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 550°C



Fonte: Próprio autor

Figura 5.18 - Comparativo da dureza entre as condições deformada e não deformada para o patamar de envelhecimento de 600°C



Fonte: Próprio autor

É possível observar na tabela 5.1 que a dureza da amostra solubilizada na condição deformada é maior que a condição não deformada, devido ao aumento da densidade de discordâncias proveniente da conformação aplicada sobre o material (REED-HILL, 1973). Esta maior densidade de discordâncias ocorre em todas as amostras deformadas e conseqüentemente acelera a cinética de precipitação e permite a saturação de precipitados em tempos menores de envelhecimento, portanto um valor de dureza maior que as amostras não deformadas.

Ao comparar o estado solubilizado e o estado envelhecido, em ambas as condições (deformada e não deformada), é possível observar que a dureza do material apresenta um valor menor para o estado solubilizado (figuras 5.10 e 5.11). Isto se deve à recuperação e recristalização do material, fenômenos que promovem a diminuição da quantidade de defeitos intersticiais, lacunas e a migração destes para os contornos de grão, além do rearranjo das discordâncias e a formação de novos contornos de grãos (SHA e GUO, 2009; PADILHA; SICILIANO JR, 2005). Porém, a exceção ocorre quando o aço é envelhecido a 600°C em tempos superiores a 5 horas, na condição deformada, pois nesta circunstância, ocorre a formação de austenita reversa, que diminui a dureza do material.

Em baixas temperaturas (entre 400 e 450°C) é observada uma grande diferença de dureza entre as amostras na condição não deformada e deformada, figuras 5.12 a 5.14. Isso ocorre pelo fato dos precipitados nuclearem heterogeneamente e preferencialmente nas

discordâncias, o que acelera a cinética de precipitação e causa uma maior elevação da dureza (MELO, 2015).

Para a faixa de temperaturas entre 480 e 510°C (figuras 5.15 e 5.16), é possível observar um aumento na dureza do aço durante o envelhecimento, devido à formação e crescimento dos precipitados. Ao atingir o equilíbrio entre o crescimento e o coalescimento destes compostos, o pico de dureza será alcançado em tempos superiores aos tempos medidos neste estudo (SHA e GUO, 2009).

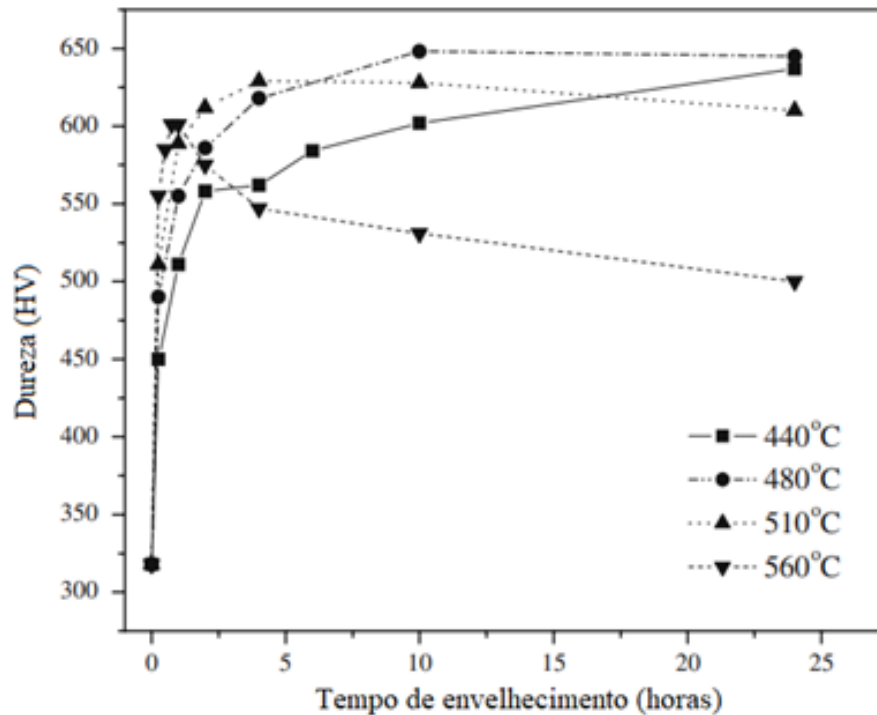
No patamar de temperatura de 550°C (figura 5.17), há uma queda da dureza com o aumento do tempo de envelhecimento devido ao início do coalescimento e dissolução de $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ e a formação e coalescimento da austenita reversa (PADIAL, 2002).

No envelhecimento a 600°C (figura 5.18), em ambas condições, deformada e não deformada, houve um pico de dureza nos tempos iniciais e em seguida uma queda no valor com o aumento do tempo. Este comportamento é atribuído a dissolução da fase $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ e da formação do precipitado Fe_2Mo e da austenita reversa. Outro fator que influencia na queda da dureza para este patamar é o crescimento, coalescimento e a perda de coerência dos precipitados com relação à matriz (CARVALHO, 2016).

Ao comparar os resultados obtidos com a literatura existente, as amostras solubilizadas sem deformação apresentaram uma dureza de 339 HV, semelhante ao encontrado por Melo (2020) ao estudar um aço maraging C300 com alto teor de titânio. Por outro lado, Melo (2020) obteve um valor de 360 HV para a condição solubilizada com forjamento a quente de 50%, enquanto no presente trabalho o valor encontrado para forjamento a frio de 50% por recalque foi de 449 HV. A diferença pode ser atribuída às variáveis como o tamanho de grão da austenita prévia e o processo de deformação à frio que aumenta a dureza do material em relação ao forjamento a quente.

Pardal e coautores (2007) estudaram a influência do tempo e da temperatura de envelhecimento na dureza do aço maraging C300. De acordo com a figura 5.19, o envelhecimento a 440 e 480°C foi caracterizado por um aumento lento e contínuo na dureza até 1 hora, atingindo o seu máximo após 25 horas. Por outro lado, o envelhecimento a 510 e 560°C apresentou um pico de dureza, respectivamente, após 4 horas e 1 hora de envelhecimento, seguido de uma diminuição da dureza que caracteriza o super-envelhecimento.

Figura 5.19 - Curva de dureza em função do tempo e temperatura de envelhecimento do aço maraging C300



Fonte: Adaptado de (PARDAL et al., 2007)

No presente estudo, as curvas de dureza se comportaram de maneira semelhante à observada por Pardal et al (2007). Para patamares abaixo de 510°C, não foi encontrado o pico de dureza durante as 6 horas de envelhecimento. Assim, é provável que o pico de dureza destes patamares seja atingido em tempos superiores a 6 horas. No entanto, quando o envelhecimento foi realizado a 550°C, condição não deformada, o pico de dureza foi observado após 3 horas. No patamar de 600, estado deformado e não deformado, e 550°C, estado deformado, o valor de dureza máximo foi alcançado, respectivamente, em 1,5 hora e 1,75 hora.

Porém, de acordo com Melo (2020), o pico de dureza para estas condições pode ser alcançado em tempos inferiores a 1 minuto, devido à formação da austenita reversa nos primeiros momentos do envelhecimento. Logo, para verificar o pico de dureza nestas condições, é preciso realizar o envelhecimento em tempos inferiores a 1,5 e 1,75 hora.

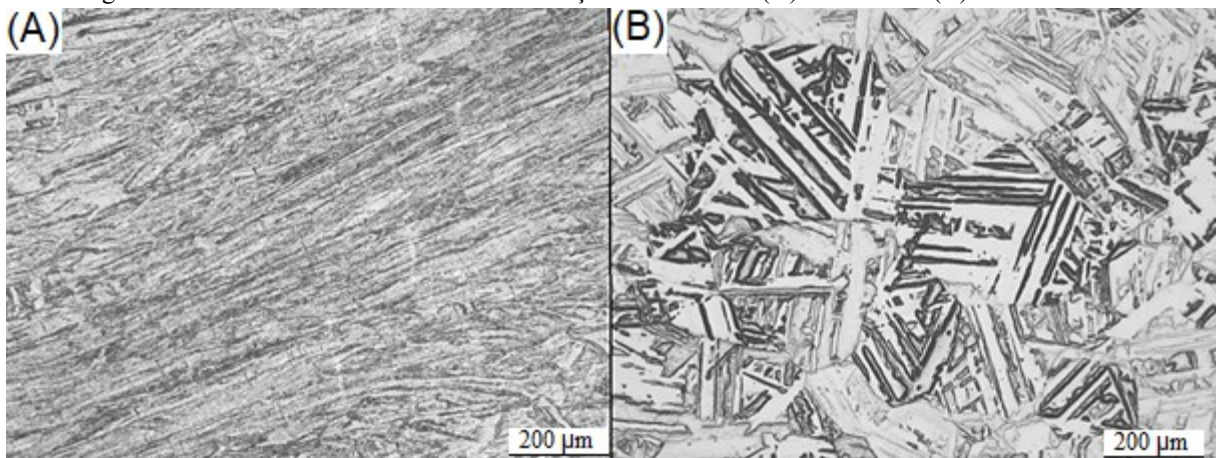
5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Após a realização da dilatométrica e os ensaios de microdureza Vickers, realizou-se a análise da microestrutura através de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).

5.3.1 Microscopia Óptica

A figura 5.20 mostra a microestrutura da amostra solubilizada para a condição deformada (A) e para a condição não deformada (B). Ao analisar a microestrutura da amostra não deformada, é possível notar a martensita com os blocos e pacotes formados no interior dos grãos da austenita prévia. Na amostra deformada percebe-se o alongamento das ripas, blocos e pacotes da martensita na direção perpendicular ao sentido da deformação.

Figura 5.20 - Microestruturas obtidas na condição solubilizada. (A) Deformado (B) Não deformado



No patamar de 400°C, figuras 5.21 e 5.22, observa-se a microestrutura formada para os tempos de envelhecimento de 1,5 hora e 4,5 horas. Nestas imagens fica mais nítida a estrutura da martensita do material, sendo composta por vários pacotes em cada grão da austenita primária, bem como diversos blocos em cada pacote. As ripas não são definidas em microscopia óptica devido a sua escala nanométrica.

Nas figuras 5.23 e 5.24 são observadas as microestruturas das amostras envelhecidas no patamar de temperatura de 425°C. Não se observou alterações nas microestruturas durante o tratamento térmico para os diversos tempos estudados neste patamar.

Ao elevar a temperatura para o patamar de 450°C, figuras 5.25 e 5.26, percebe-se um refino da microestrutura martensítica com o aumento do tempo. Neste patamar de temperatura não há presença de austenita reversa, mesmo com altos tempos de tratamento térmico.

No envelhecimento a 480°C, figuras 5.27 e 5.28, é possível observar a presença de regiões mais escuras, principalmente no tempo de 6 horas. Este efeito ocorre pelo fato do níquel, existente na matriz, precipitar para o contorno de grão da austenita prévia e gerar uma região

com baixo teor de níquel próximo aos contornos, fazendo com que estas regiões escuras sejam mais propícias a apresentarem corrosão (MELO, 2020).

No patamar de 510°C, figuras 5.29 e 5.30, observou-se as mesmas regiões escuras encontradas na temperatura de 480°C, principalmente na condição deformada, em que há uma maior heterogeneidade e uma maior possibilidade de haver a migração de níquel para os contornos da austenita prévia. O aumento da concentração de níquel nas regiões em questão torna-as propícias à formação de austenita reversa (SHA et al., 1993).

Nas temperaturas de envelhecimento mais elevadas, 550 e 600°C (figuras 5.31 a 5.33), se observa entre os contornos de grão da austenita prévia, a formação de austenita reversa (regiões claras). Esta distribuição ocorre devido a difusão de níquel e molibdênio para os contornos de grão, o que permite a estabilização da austenita nestas regiões (SHA et al., 1993).

Figura 5.21 - Microestruturas obtidas para o patamar de 400°C, envelhecidas por 1,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

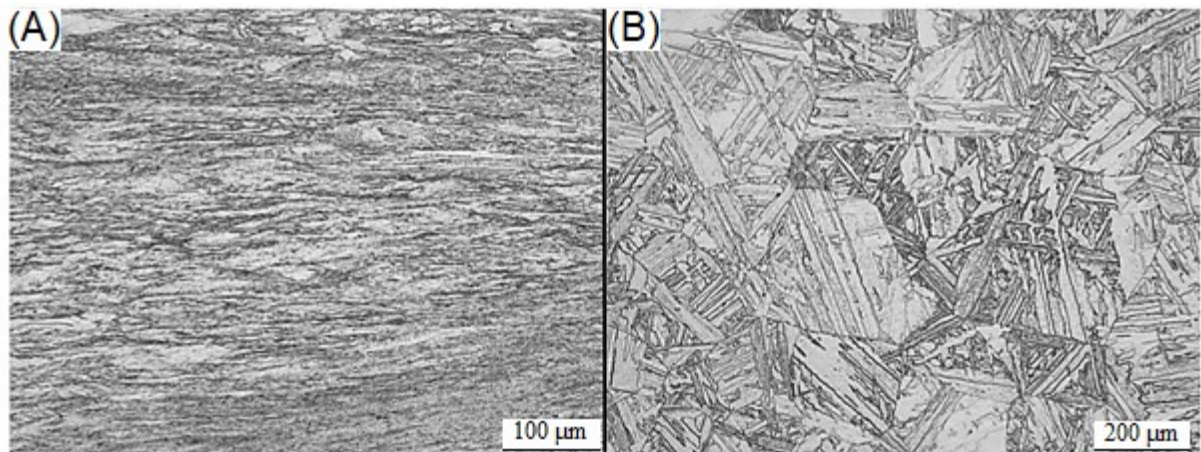


Figura 5.22 - Microestruturas obtidas para o patamar de 400°C, envelhecidas por 4,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

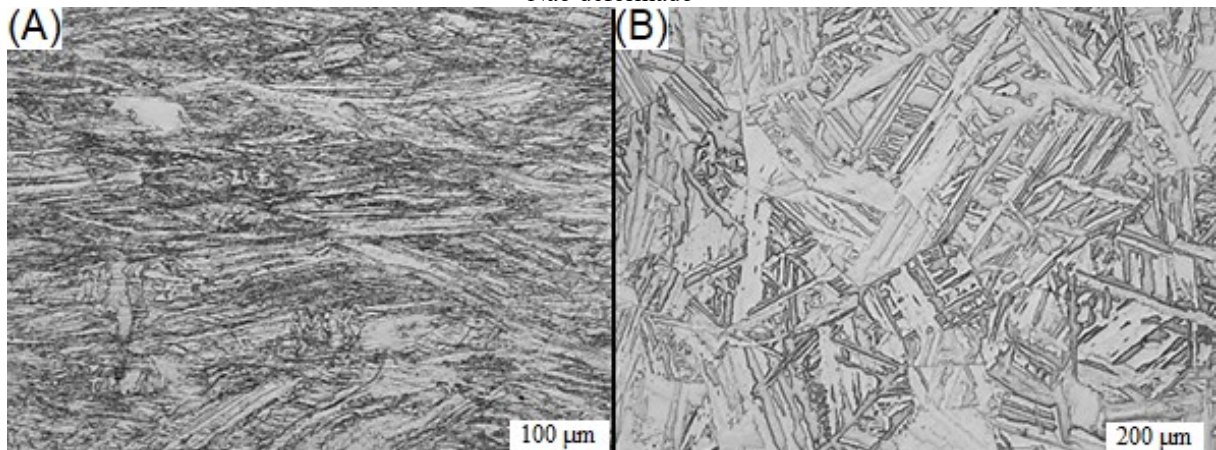


Figura 5.23 - Microestruturas obtidas para o patamar de 425°C, envelhecidas por 2 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

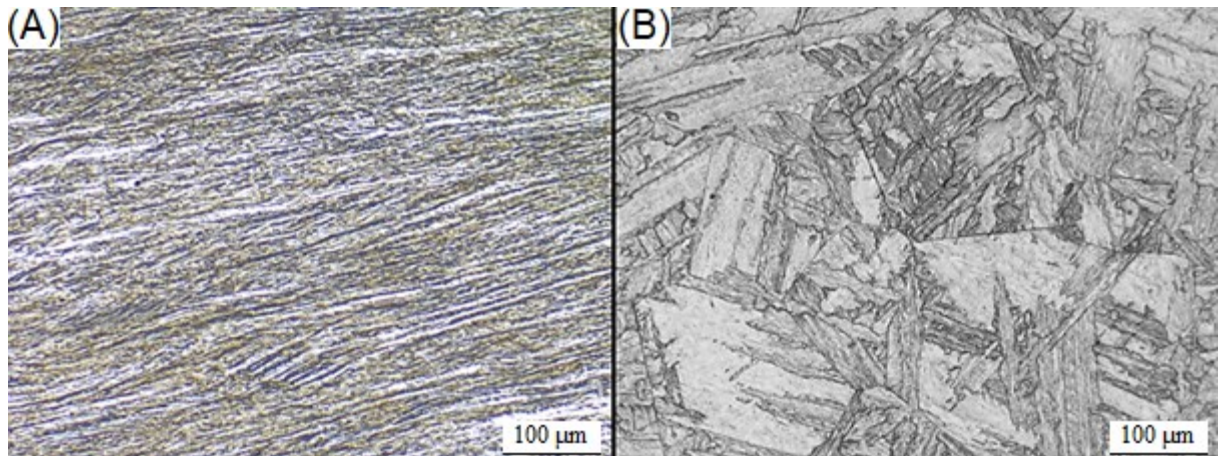


Figura 5.24 - Microestruturas obtidas para o patamar de 425°C, envelhecidas por 5,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

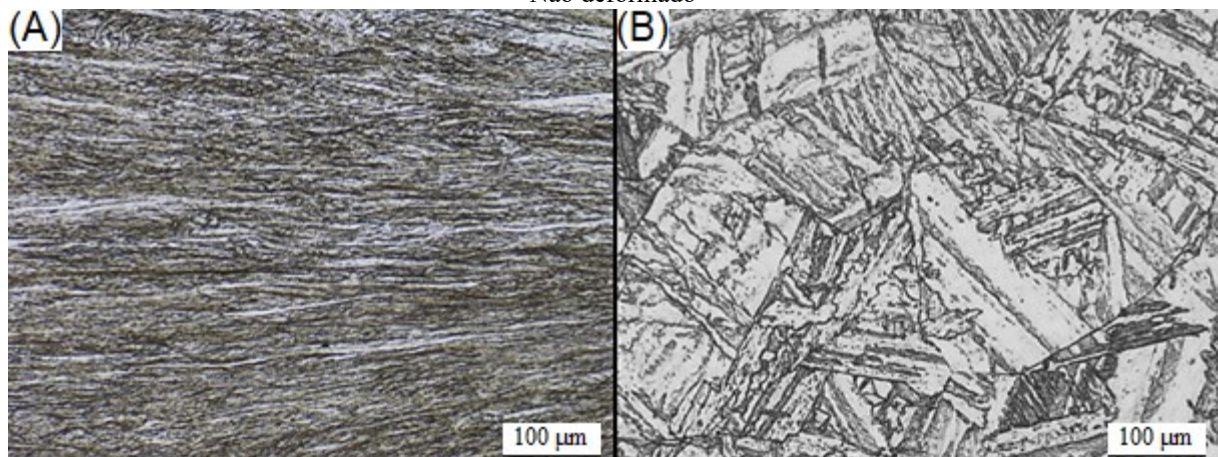


Figura 5.25 - Microestruturas obtidas para o patamar de 450°C, envelhecidas por 3 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

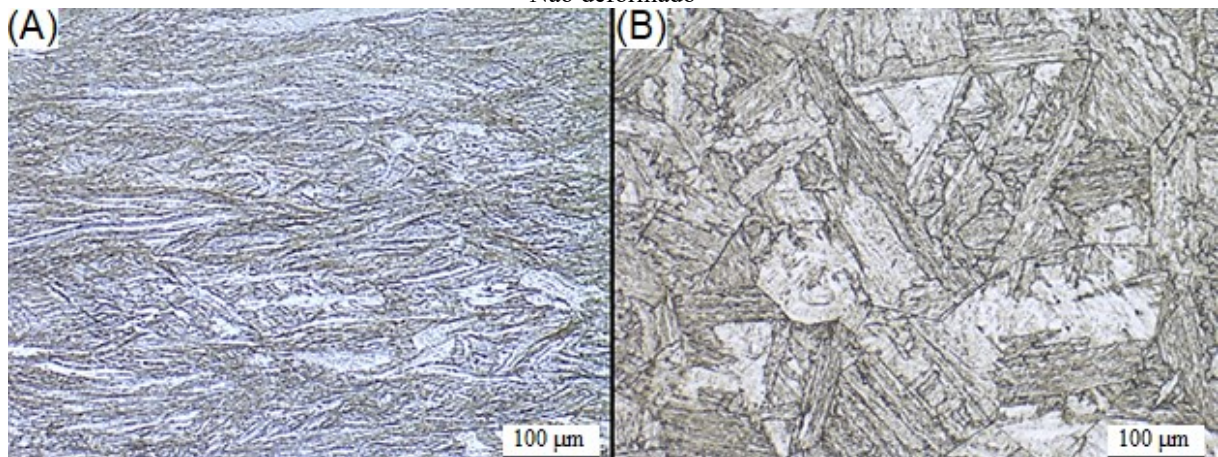


Figura 5.26 - Microestruturas obtidas para o patamar de 450°C, envelhecidas por 5,15 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

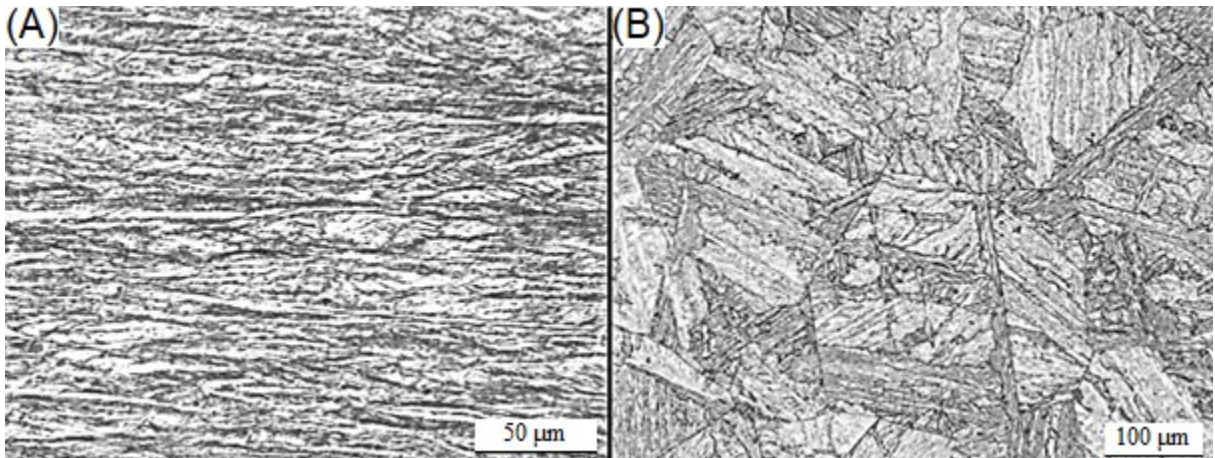


Figura 5.27 - Microestruturas obtidas para o patamar de 480°C, envelhecidas por 1,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado. Setas vermelhas indicam regiões escuras mais propícias a apresentarem corrosão.

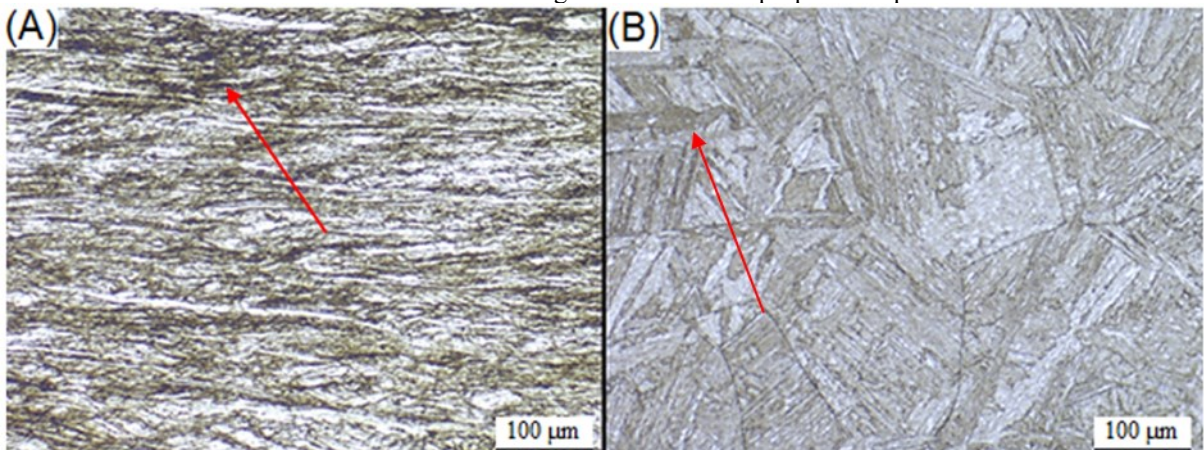


Figura 5.28 - Microestruturas obtidas para o patamar de 480°C, envelhecidas por 6 horas. (A) Deformado (B) Não deformado. Setas vermelhas indicam regiões escuras mais propícias a apresentarem corrosão.

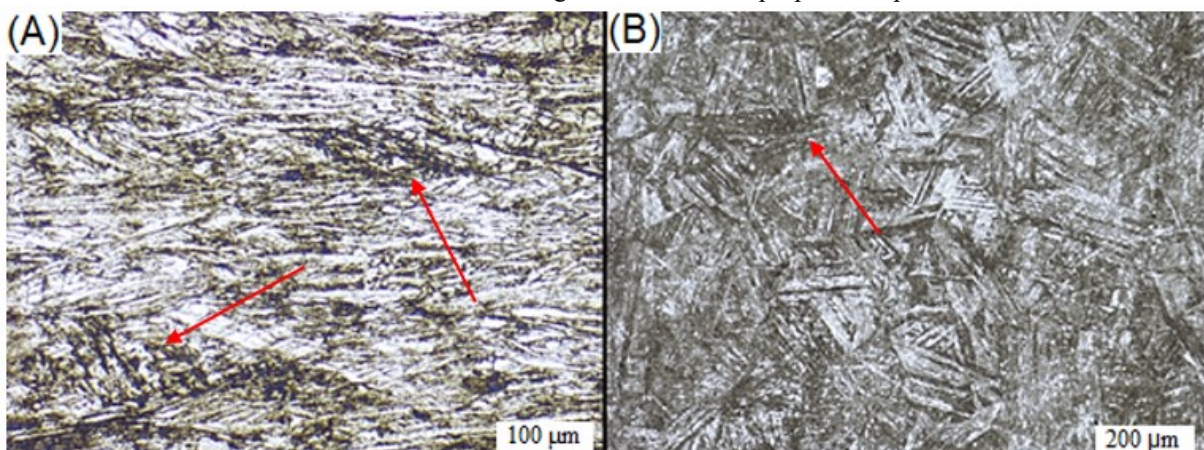


Figura 5.29 - Microestruturas obtidas para o patamar de 510°C, envelhecidas por 3,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

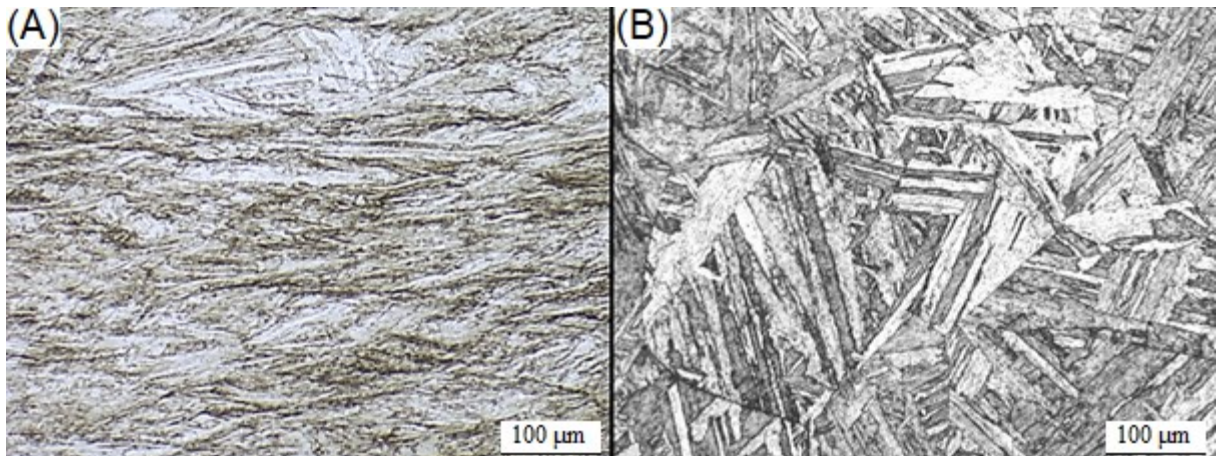


Figura 5.30 - Microestruturas obtidas para o patamar de 510°C, envelhecidas por 5,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

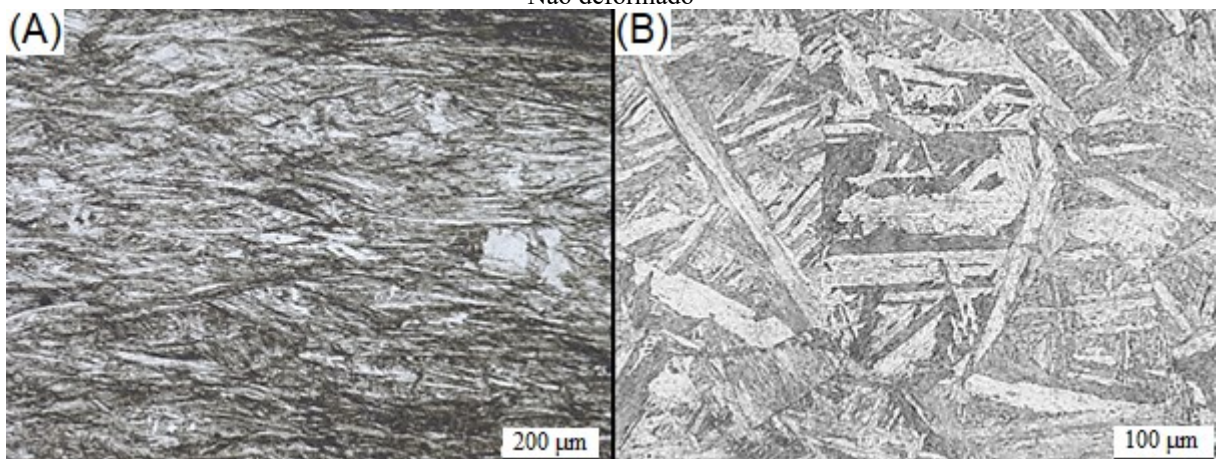


Figura 5.31 - Microestruturas obtidas para o patamar de 550°C, envelhecidas por 5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

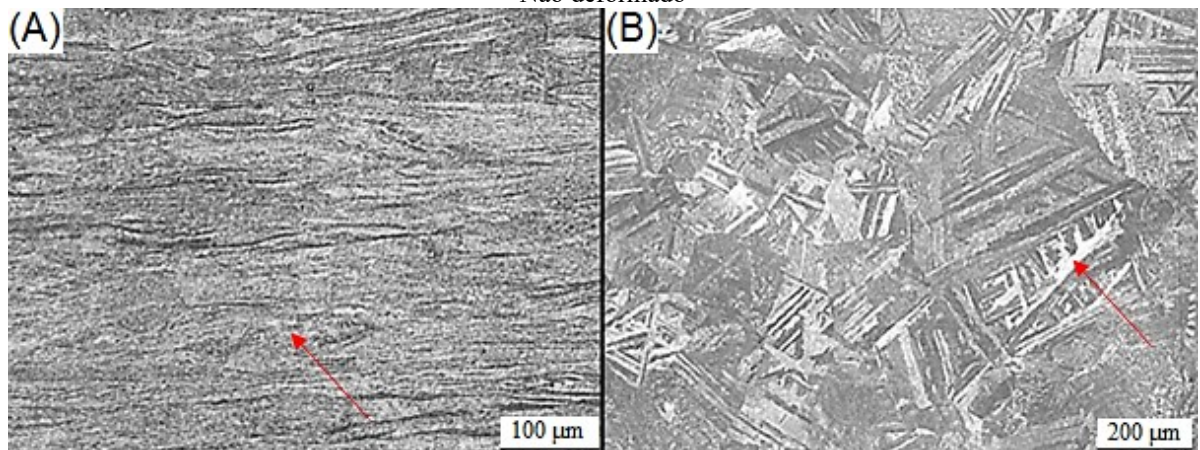


Figura 5.32 - Microestruturas obtidas para o patamar de 600°C, envelhecidas por 1,5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado

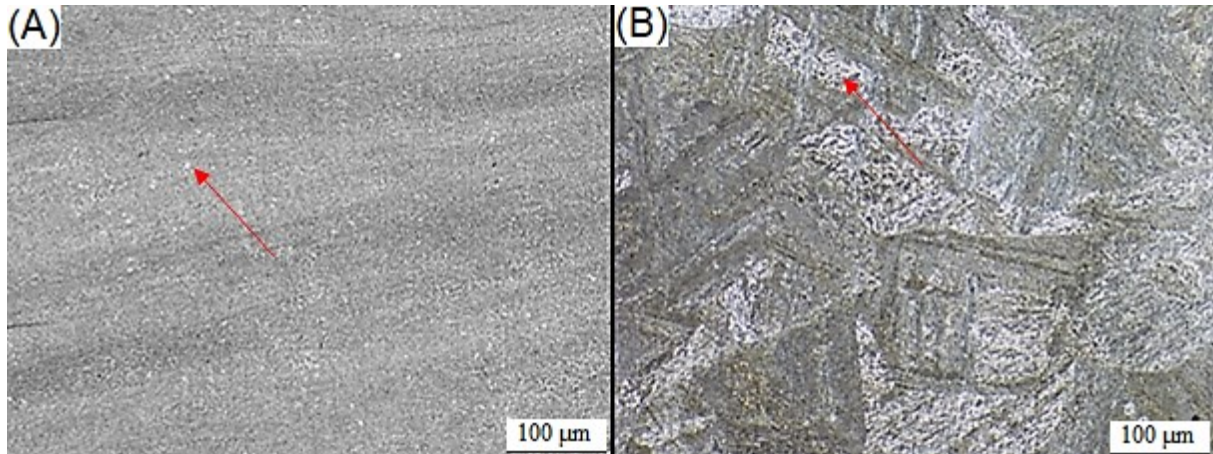
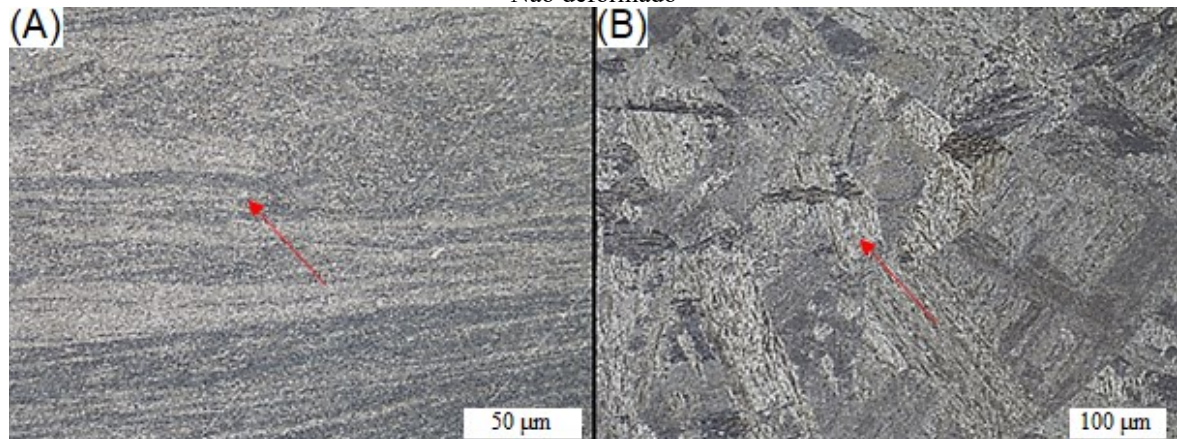


Figura 5.33 - Microestruturas obtidas para o patamar de 600°C, envelhecidas por 5 horas. (A) Deformado (B) Não deformado



5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura se observou a microestrutura do material em maiores ampliações, entre 2000 e 10000 vezes. Nos patamares de temperatura de 400, 425 e 450°C (figuras 5.34 a 5.36) observam-se semelhanças com as imagens obtidas por microscopia óptica. É possível observar a martensita com morfologia de ripas e os contornos de grão da austenita prévia, nas amostras não deformadas, e o alongamento das ripas, blocos e pacotes da martensita na direção perpendicular ao sentido da deformação, em virtude do processo de forjamento por recalque, nas amostras deformadas.

No patamar de 480°C (figura 5.37) percebe-se a presença de diversos precipitados finamente dispersos nos contornos das ripas e dos grãos da austenita prévia. Segundo a

literatura, esta concentração é composta por zonas ricas em níquel, titânio e molibdênio, que, com o passar do tempo, formam o precipitado Ni_3Ti com uma morfologia em forma de agulhas e uma alta coerência com a matriz. Nas microestruturas observadas por microscopia óptica, essas regiões aparecem como áreas mais escuras (VASUDEVAN et al., 1990).

A figura 5.38 mostra a microestrutura do material para o patamar de temperatura de 510°C . Da mesma maneira que se observa no envelhecimento a 480°C , a presença de regiões que possuem precipitados nos contornos de grão e nas ripas da martensita, verifica-se alguns pontos brancos que possivelmente são austenita reversa. Habiby et al. (1994) também observou a formação de austenita com uma hora de envelhecimento no patamar de 510°C para um aço maraging C350.

Entre os patamares de temperatura de 550 e 600°C , figuras 5.39 e 5.40, há a presença de austenita reversa. No caso do patamar de 550°C encontrou-se a austenita reversa no tempo de 5 horas e no envelhecimento a 600°C a partir de 2,5 horas. Em ambos os casos, a austenita reversa se formou inicialmente entre os contornos da austenita prévia e entre as ripas da martensita, isto devido a segregação de níquel para essas regiões. Entretanto, para baixas temperaturas de envelhecimento é necessária uma concentração maior de níquel para que ocorra a estabilização da austenita (LI; YIN, 1995; SHA et al., 1993).

De acordo com o estudo de Melo (2015), foi observada a presença de austenita reversa, nos contornos dos blocos e pacotes da martensita, em temperaturas acima de 500°C , com uma forte aceleração à medida que a temperatura aumentava. Após 50 horas de envelhecimento a 500°C , 10 horas a 550°C e 10 horas a 600°C , foi verificada a formação da austenita reversa.

Além disso, a formação da austenita reversa contribui para a diminuição da dureza na liga, como observado na seção 5.2, que mostra a diminuição da dureza com o aumento da temperatura (550 e 600°C) e do tempo de envelhecimento.

Figura 5.34 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 400°C (3 horas). (A) Deformado (B) Não deformado

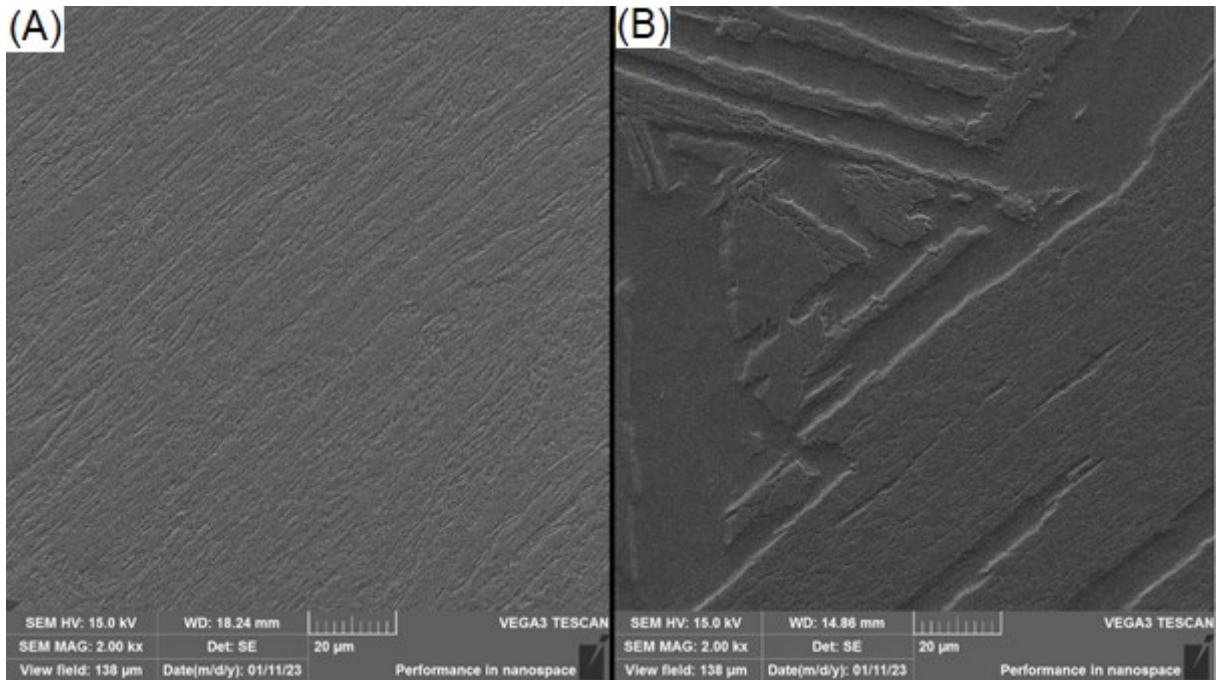


Figura 5.35 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 425°C (5,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado

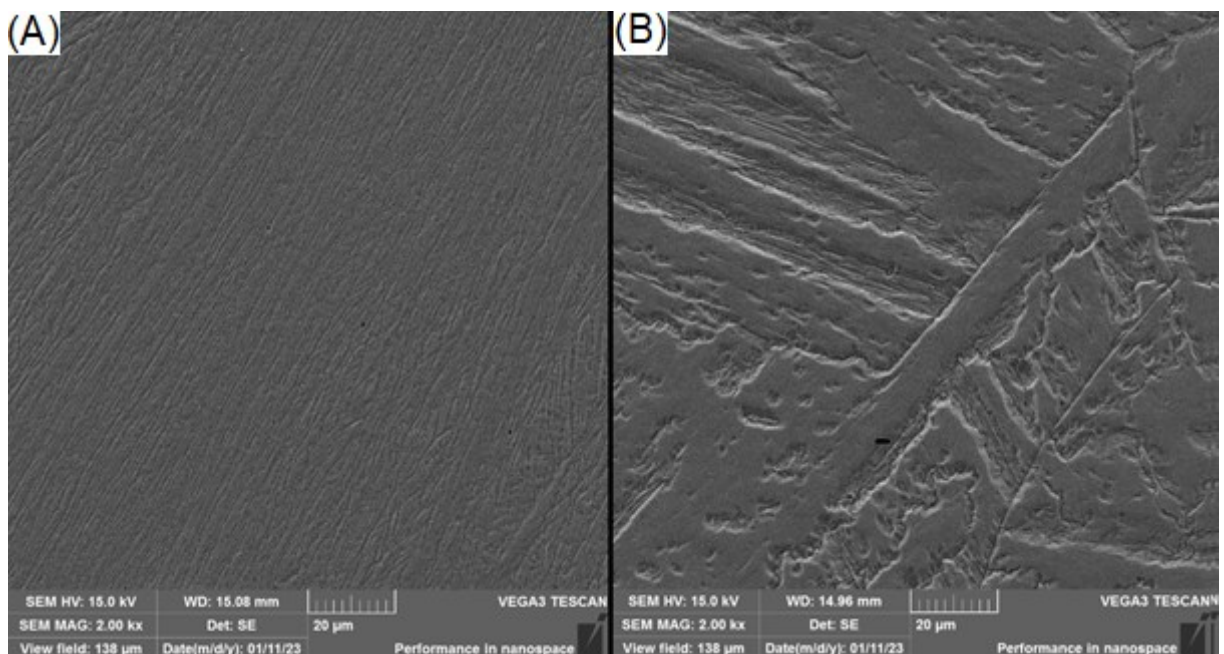


Figura 5.36 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 450°C (5,25 horas). (A) Deformado (B) Não deformado

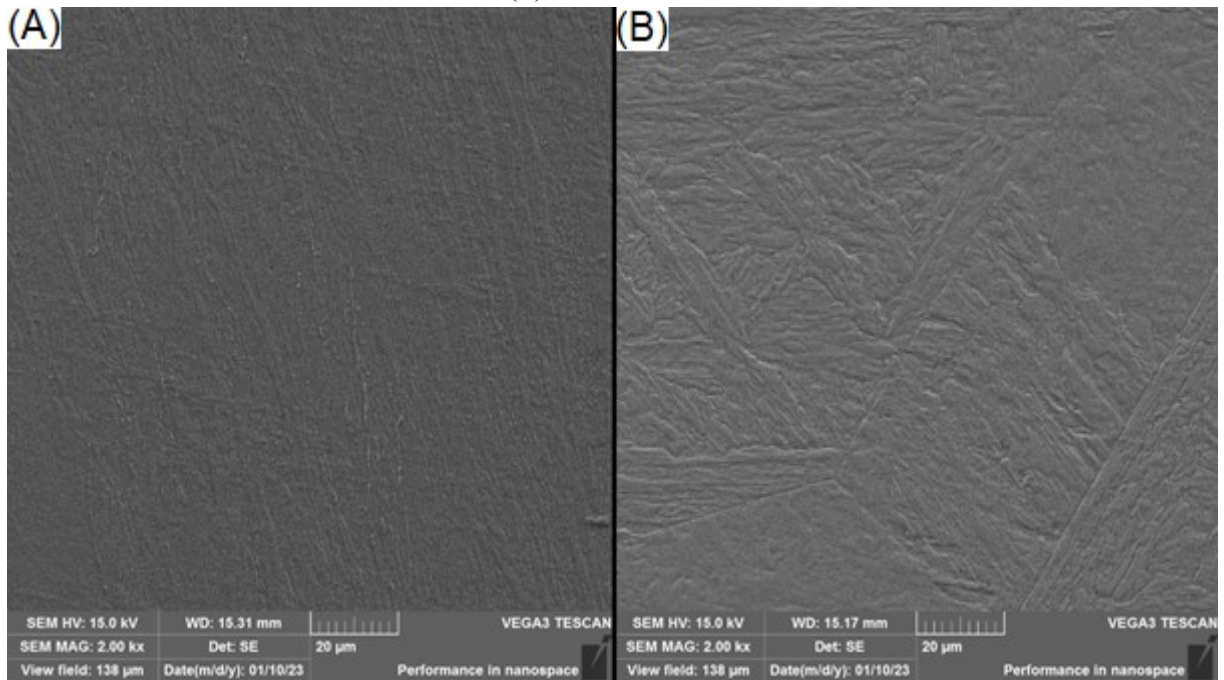


Figura 5.37 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 480°C (1,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado

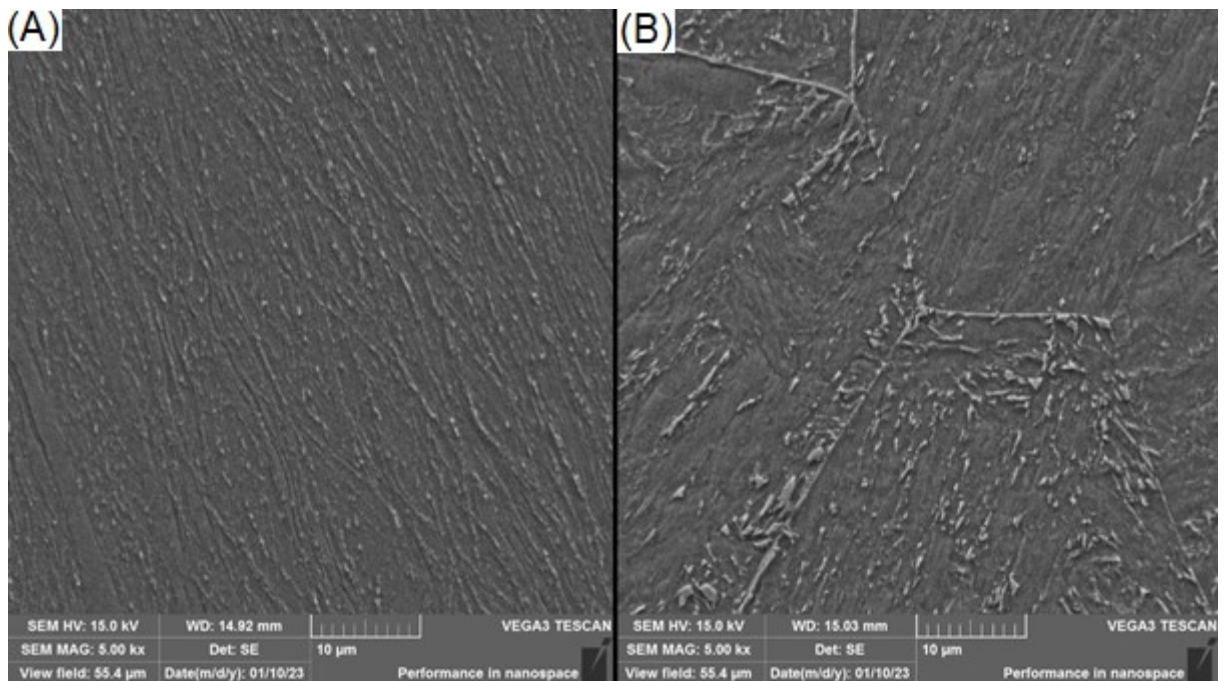


Figura 5.38 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 510°C (5,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado

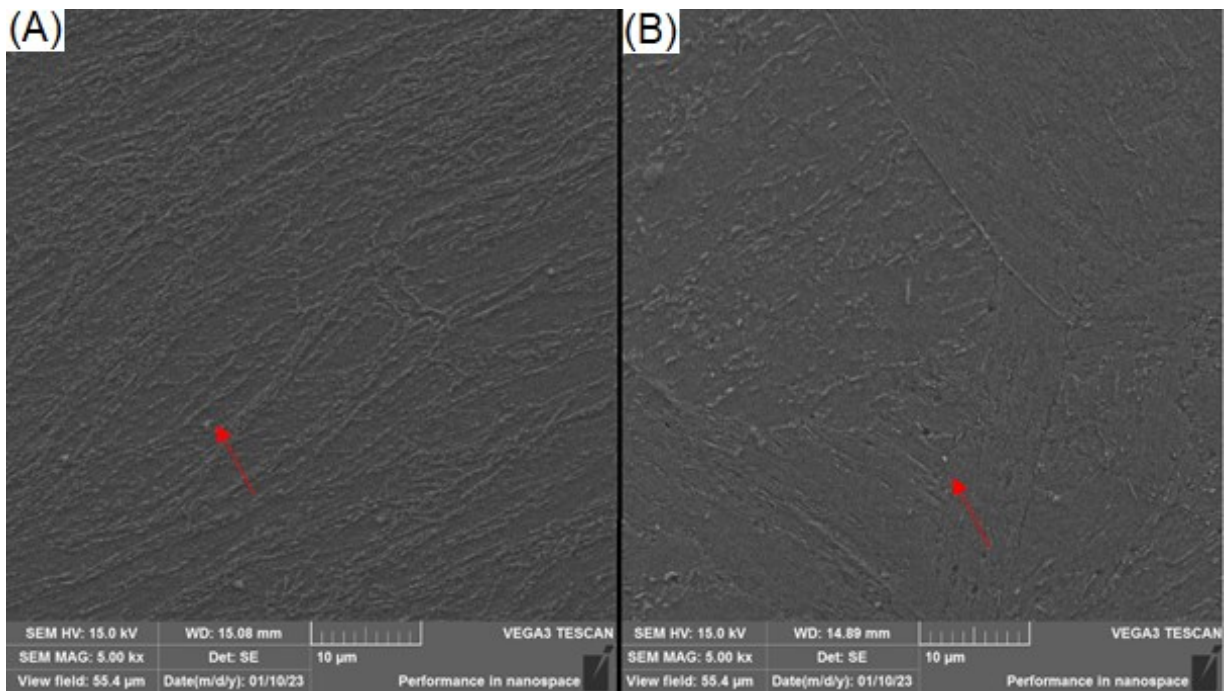


Figura 5.39 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 550°C (5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado

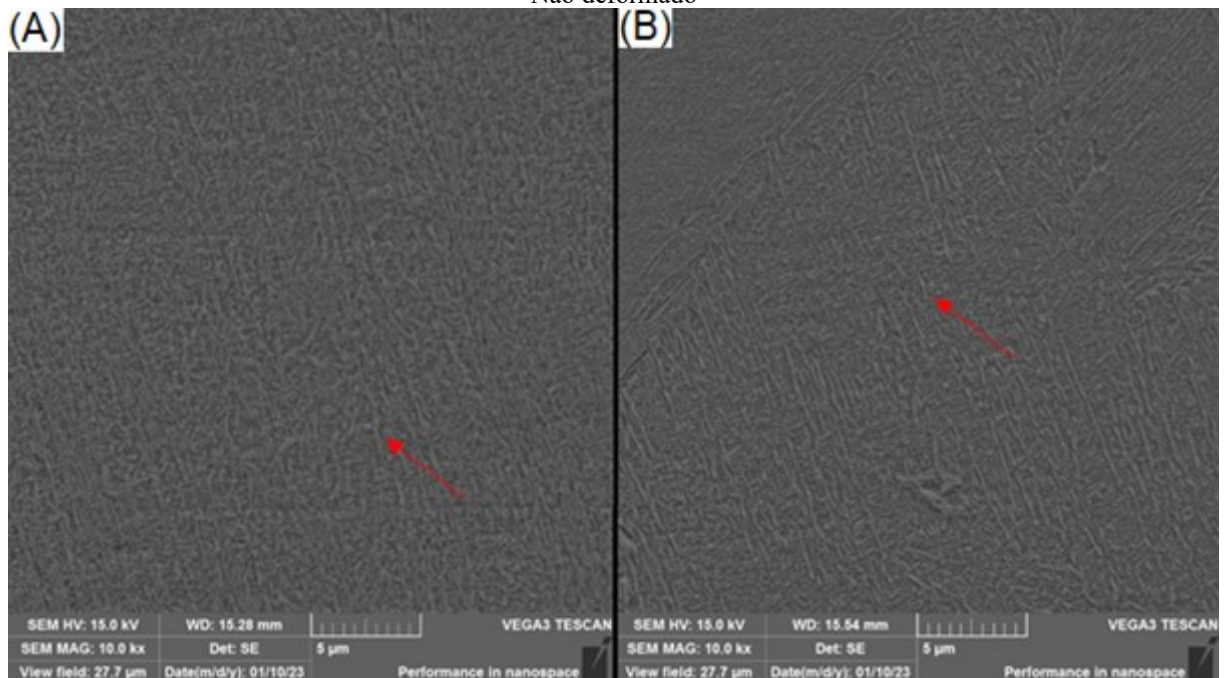
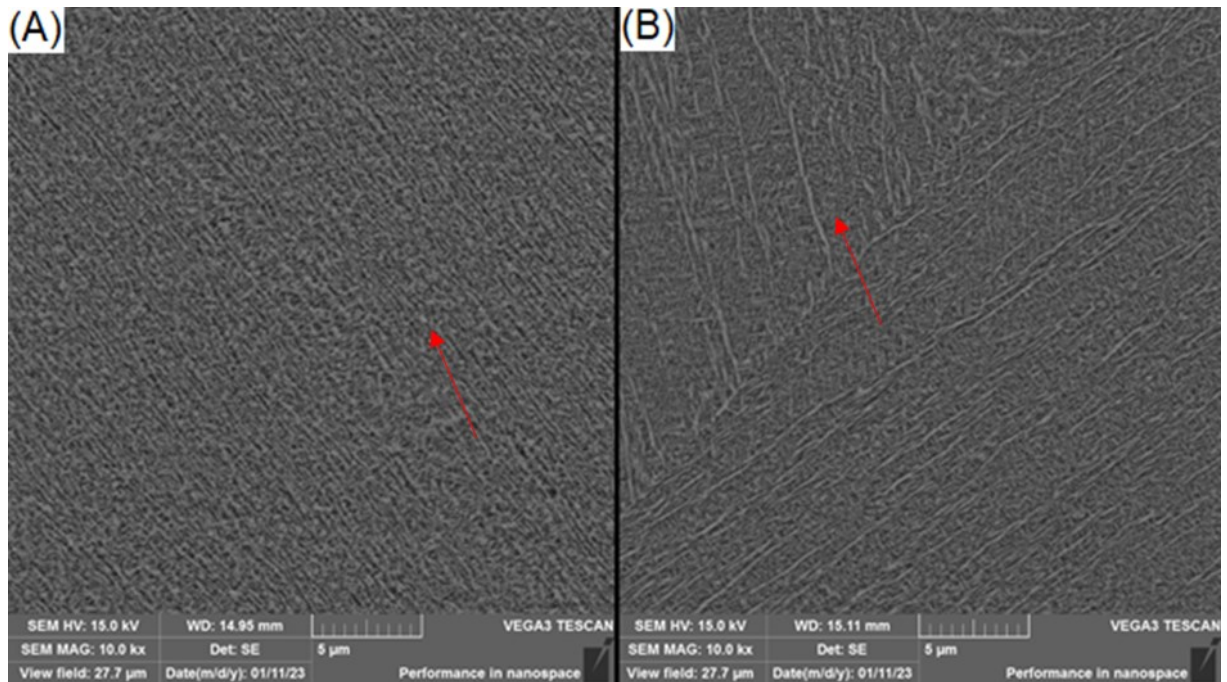


Figura 5.40 - Microestrutura obtida por MEV das amostras envelhecidas a 600°C (2,5 horas). (A) Deformado (B) Não deformado



5.4 DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO (TTT)

Com os resultados obtidos por dilatométrica, no ensaio de microdureza Vickers e nas análises metalográficas, foi possível projetar o diagrama TTT (tempo-temperatura-transformação) do aço maraging C300 estudado. Através deste diagrama é possível acompanhar as transformações pelas quais o material irá passar durante o envelhecimento em determinada temperatura. As figuras 5.41 e 5.42 mostram os diagramas TTT para o estado deformado e não deformado, respectivamente. Os pontos que estão inseridos no diagrama TTT indicam os tempos e temperaturas de envelhecimento das amostras estudadas nesta pesquisa e a partir das análises realizadas foram obtidos o perfil das curvas de dilatométrica em torno destes pontos.

Figura 5.41 - Diagrama TTT do aço maraging C300, condição deformada

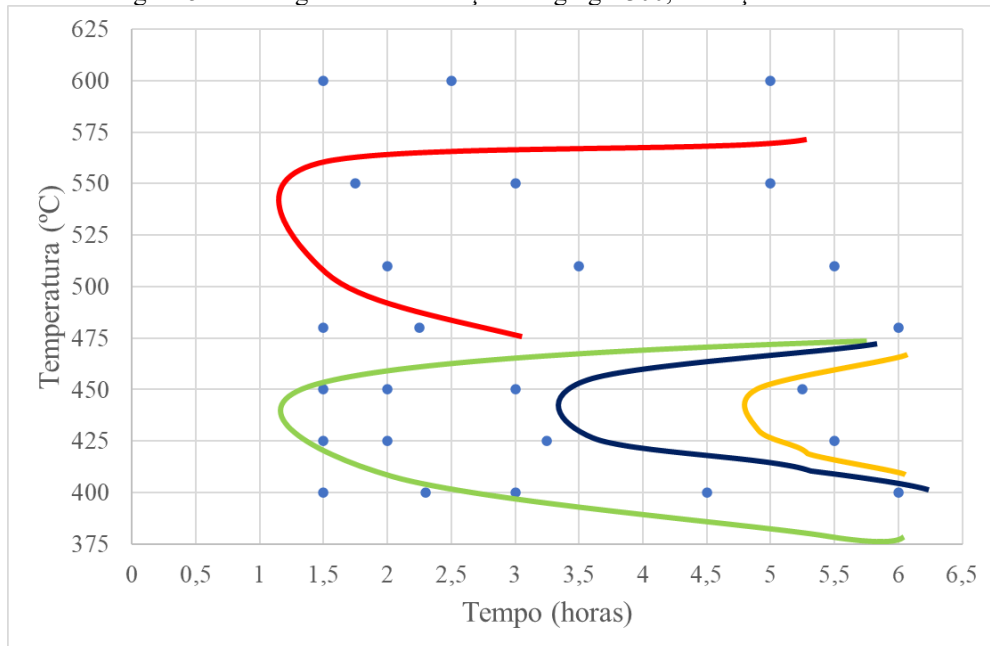
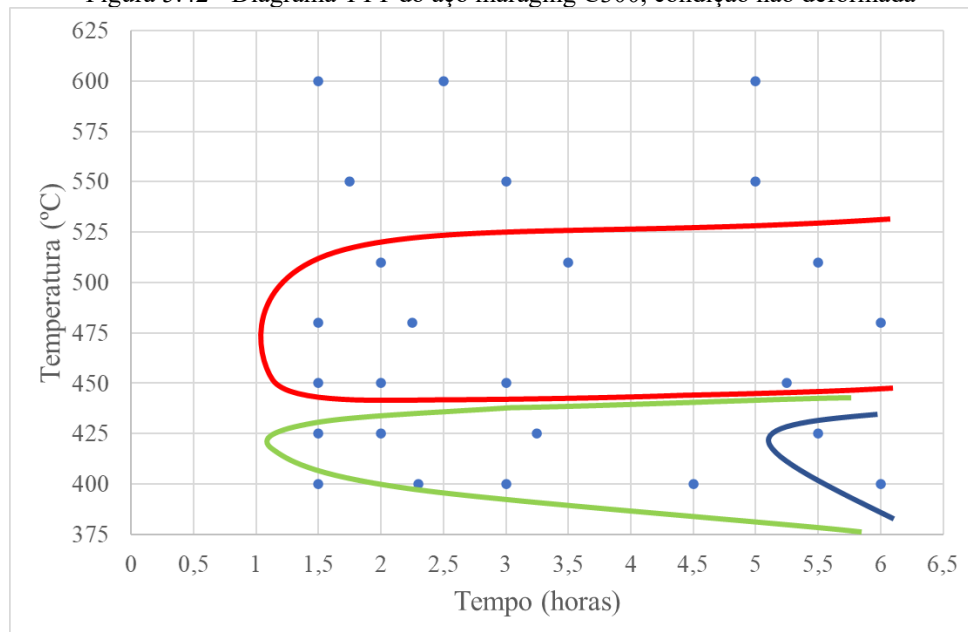


Figura 5.42 - Diagrama TTT do aço maraging C300, condição não deformada



5.4.1 Condição Deformada

Ao analisar o ensaio de dilatometria na temperatura de 400°C (figura 5.1) após 4 horas de envelhecimento, observa-se uma pequena variação no coeficiente de dilatação linear, o que indica a estabilização de uma fase precipitada. Além disso, ao se observar o comportamento do patamar de 425°C (figura 5.2), a partir de 3 horas, nota-se uma brusca queda no coeficiente de dilatação linear, o que reflete no aumento da dureza verificado na análise de microdureza

Vickers (figura 5.11) e na formação de uma nova fase neste período. Após 5 horas, o ensaio de dilatométrica (figura 5.2) mostra uma variação significativa no coeficiente de dilatação linear, indicando a precipitação de outra fase.

No patamar de 450°C, a partir de 3,5 horas de envelhecimento, ocorre a estabilização de precipitados, como evidenciado na figura 5.3, pelo coeficiente de dilatação linear quase constante a partir deste tempo, e na figura 5.11, pelo aumento da dureza a partir das 3 horas. Após 5 horas, há uma pequena variação do coeficiente de dilatação linear, indicando a formação de uma nova fase.

Desta maneira, a partir dos pontos analisados no diagrama TTT (figura 5.41), o comportamento da precipitação para temperaturas abaixo de 450°C é indicado por três curvas de cores diferentes: a verde, a azul e a laranja. Nas primeiras horas de envelhecimento, possivelmente ocorre a precipitação da fase metaestável S (curva verde) e, posteriormente, há a precipitação da fase ω (curva azul) que é resultado de uma mudança da estrutura cristalina por cisalhamento e um ordenamento químico assistido por difusão (MAZUMDER et al., 1999; TEWARI et al., 2000). Após 5 horas, é possível observar a precipitação de uma nova fase estável, que alguns pesquisadores afirmam ser Fe_2Mo (SHA et al., 1993).

Acima de 500°C, os resultados do ensaio de microdureza Vickers a 510 e 550°C (figura 5.11) revelaram valores de dureza similares nos intervalos de tempo entre 1,5 e 3,5 horas. Do mesmo modo, o ensaio de dilatométrica mostrou a recuperação da estrutura cristalina, com redução do tamanho das amostras e queda do coeficiente de dilatação durante o envelhecimento (figura 5.5 e 5.6). Estas indicações são compatíveis com os estágios de envelhecimento nessa faixa de temperatura: recuperação da microestrutura, concentração de soluto nas discordâncias e precipitação/crescimento de intermetálicos. De acordo com algumas pesquisas, os precipitados formados são as fases Ni_3Ti e Ni_3Mo (estrutura cristalina hexagonal ou ortorrômbica), a fase FeMo , a fase Laves Fe_2Mo , a fase μ Fe_7Mo e Fe_7Mo_6 (TEWARI et al., 2000; MAGNÉE et al., 1974; VISWANATHAN et al., 1996).

Entretanto, em longos períodos de envelhecimento, o valor da dureza diminui, conforme identificado no ensaio de microdureza Vickers (figuras 5.17 e 5.18). Esta redução é devido ao super-envelhecimento que causa o coalescimento dos precipitados e a decomposição da fase Ni_3Mo e formação de Fe_2Mo . Por consequência, ocorre o aumento do teor de níquel nos contornos da austenita primária e entre as ripas da martensita, que induz a formação da austenita reversa no material, principalmente nas temperaturas de 550 e 600°C, conforme visto na microscopia óptica e MEV (figuras 5.23 a 5.25, 5.31 e 5.32).

5.4.2 Condição Não Deformada

Nos patamares de temperatura de 400 e 425°C, quatro pontos obtiveram uma dureza com valores semelhantes (figura 5.10). O comportamento das curvas de dilatométrica para esses patamares (figuras 5.1 e 5.2) foi semelhante à condição deformada, sendo que a partir de 5 horas, há pequenas alterações no coeficiente de dilatação linear. Assim, para tempos inferiores a 5 horas, mostrado na curva verde da figura 5.42, ocorre a formação de precipitados nos contornos das ripas de martensita e nas discordâncias da matriz martensítica, que possivelmente sejam a fase metaestável S, segundo alguns pesquisadores. A pequena variação que se observa a partir de 5 horas, curva azul, sugere o início da precipitação de outra fase, como ω , X ou Ni_3Ti (LECOMTE et al., 1985; VASUDEVAN et al., 1990; TEWARI et al., 2000).

O envelhecimento em temperaturas superiores a 450°C apresenta uma região com diversos pontos com o valor de dureza próximo (figura 5.10). Nos patamares de 450, 480 e 510°C, o ensaio dilatométrico (figuras 5.3 a 5.5) indica que o coeficiente de dilatação decresce constantemente a partir de 2 horas. Este evento, agregado com os valores de dureza obtidos, é devido a que nos primeiros momentos do envelhecimento, há a formação de zonas ricas em níquel, titânio e molibdênio e com o tempo a formação e crescimento da fase $Ni_3(Ti,Mo)$ e posteriormente a formação de Fe_2Mo , segundo Tewari et al., 2000.

Nos patamares de 550 e 600°C, não foi possível identificar uma correlação entre o valor da dureza e os demais patamares (figura 5.10). Entretanto, notou-se que nestas temperaturas, os valores de dureza são mais baixos do que os dos outros patamares. Além disso, há períodos em que o coeficiente de dilatação se mantém próximo a um mesmo valor por longos períodos (figuras 5.6 e 5.7). Estes fatos estão relacionados à formação da austenita reversa, que ocorre com o aumento da concentração de níquel, proveniente do precipitado Ni_3Ti , dentro das ripas de martensita ou nos contornos dos grãos da austenita prévia. Quanto maior a temperatura, menor é a quantidade de níquel necessária para estabilizar a austenita reversa e quanto maior o tempo, maior é a quantidade de níquel nas discordâncias do material e maior a possibilidade de formação da austenita reversa (SCHMIDT e ROHRBACH, 1990; SHA et al., 1993; ZHU et al., 2011).

Ao comparar os diagramas TTT do aço maraging no estado deformado (figura 5.41) e não deformado (figuras 5.42), nota-se que a deformação a frio acelerou a formação de precipitados, mesmo em temperaturas e tempos de envelhecimento menores, como é o caso das curvas em azul e laranja da figura 5.41. Esta aceleração na precipitação, na condição deformada,

é devido a maior densidade de discordâncias nas amostras, que proporcionam o aumento de sítios para nucleação. Entretanto, em temperaturas de envelhecimento mais elevadas, pode ocorrer a recuperação, recristalização e coalescimento dos grãos, que reduz a quantidade de defeito cristalinos e a formação de discordâncias.

O diagrama TTT obtido por Tewari et al. (2000), ilustrado na figura 3.6, mostra que a fase Fe_2Mo é formada após 50 horas de envelhecimento a $500^{\circ}C$ no aço maraging C350. Melo (2015) observou, por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), a presença dos precipitados $Ni_3(Ti,Mo)$ e Fe_2Mo no envelhecimento a $500^{\circ}C$ por 10 horas do aço maraging C300, tanto para a condição não deformada quanto para deformada em 50%. A partir do comportamento do diagrama TTT apresentado nas figuras 5.41 e 5.42, espera-se que os precipitados indicados na literatura sejam formados nos tempos indicados pelas curvas do diagrama encontrado. No entanto, pode ocorrer uma divergência entre os tempos obtidos por Tewari et al. (2000) e os tempos indicados pelo diagrama TTT, devido ao processo de solubilização do aço ou à diferença de composição química entre os aços maraging C300 e 350. Uma análise por MET é necessária para verificar a formação de precipitados.

6 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, foi possível estudar a precipitação de fases no material em temperaturas constantes de envelhecimento através de dilatométrica, análise de microdureza Vickers e análises metalográficas por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

A dilatométrica permitiu determinar a variação do coeficiente de dilatação linear das amostras ao longo do tempo e os tempos que ocorrem uma maior variação dimensional no material. Devido a estas variações, foi possível determinar as transformações de fases do aço maraging e caracterizar o material nos ensaios de dureza e análise microestrutural. Também se verificou que as amostras reduzem o tamanho, ao longo do tempo no envelhecimento isotérmico, isto devido a recristalização que ocorre no material e a precipitação de compostos intermetálicos, que diminuem os parâmetros de rede da martensita.

Após os ensaios de dureza, constatou-se que o estado deformado, em geral, possui um valor de dureza Vickers maior que o estado não deformado, devido ao encruamento que ocorre no material e a maior densidade de discordâncias após o forjamento, o que permite uma maior precipitação nas ripas e contornos da austenita prévia e conseqüentemente um maior valor da dureza.

O endurecimento dos aços maraging é muito acelerado, uma vez que a alta densidade de discordâncias na matriz martensítica favorece uma rápida difusão. Esta característica foi observada nos ensaios de microdureza, que mostraram uma redução no valor da dureza após o início do envelhecimento seguida de um pico de dureza no material. A redução é resultado dos elementos de liga da solução sólida formarem precipitados que diminuem a saturação da matriz. No entanto, quando submetido a longos períodos de envelhecimento, a dureza tende a cair devido ao super-envelhecimento, que causa o coalescimento dos precipitados e o início da formação da austenita reversa.

Após a realização de ensaios de dilatométrica, microdureza Vickers e metalografia, foi possível projetar o diagrama TTT do aço, tanto no estado deformado como no não deformado. Com isso, foi possível acompanhar as transformações que o material passa durante o envelhecimento em temperaturas específicas. A análise do diagrama TTT mostrou que a deformação acelerou a formação de precipitados, pois promoveu um aumento na densidade de discordâncias que, por sua vez, proporcionaram mais sítios para a nucleação. Entretanto, temperaturas de envelhecimento mais elevadas podem levar ao processo de recuperação,

recristalização e coalescimento dos grãos, o que reduz a quantidade de defeitos cristalinos e a formação de discordâncias.

A formação da austenita reversa foi detectada em tempos/temperaturas elevados de envelhecimento, conforme verificado por meio de análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Esta formação é resultado da dissolução dos intermetálicos e da formação de austenita nas regiões com altos teores de níquel. Observou-se, ainda, a formação inicial da austenita reversa nas ripas martensíticas e nos contornos dos grãos da austenita prévia.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A análise por microscopia óptica e eletrônica de varredura pode permitir a observação da morfologia e da distribuição das fases do aço maraging. No entanto, para uma compreensão mais profunda das características e morfologias das fases presentes no material, recomenda-se a realização de uma análise por microscopia eletrônica de transmissão, o que possibilitará quantificar a precipitação no material;
- Realizar um estudo de Difração de Raios-X (DRX) para caracterizar e determinar as proporções das fases presentes e a austenita reversa durante o envelhecimento isotérmico a diferentes temperaturas;
- Realizar a análise térmica por DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) para identificar as precipitações de compostos intermetálicos e da formação da austenita reversa nos patamares isotérmicos de envelhecimento e comparar com os resultados do ensaio de dilatométrica;
- Realizar o envelhecimento para maiores tempos de tratamento para verificar o efeito do super-envelhecimento isotérmico na cinética de precipitação do aço maraging C300.

8 REFERÊNCIAS

- ABBASCHIAN, Reza; REED-HILL, Robert E. **Physical Metallurgy Principles**. Kindle Edition, 2008. 4 v.
- AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S. W. **Influence of nickel and molybdenum on the phase stability and mechanical properties of maraging steels**. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 3, p. 248-254, 1994.
- ASM International, **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing**. Materials Park, Ohio, USA. cap. 1, 256 p, 2003.
- ASM METALS HANDBOOK INTERNATIONAL. **ASM Handbook** Vol. 04 – Heat Treating. 1991.
- AVELINO JÚNIOR, Archimedes Fortes. **Estudo da corrosão do aço Maraging grau 300 em meio de cloreto contendo CO₂ e CO₂/H₂S**. 2017. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- CARVALHO, Leandro Gomes de. **Estudo dilatométrico das transformações de fase em aços maraging M300 e M350**. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo. 2012.
- CARVALHO, Leandro Gomes de. **Um estudo cinético da precipitação de compostos intermetálicos e da reversão da martensita em aços maraging 300 e 350**. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. 2016.
- COHEN, M. e WAYMAN, CM.; In: **Metallurgical Treatises**, eds. J.K. Tien e J.F.Elliott, TMS-AIME, Warrendale, 445. 1981.
- DECKER, R.F; EASH, J.T; GOLDMAN, A.J. **18% Nickel Maraging Steel**. Transactions of the American Society for Metals (ASM), v. 55, p. 58-76, March 1962.
- DECKER, R.F.; FLOREEN, S. **Maraging Steels - The first 30 years**. In: WILSON, R.K, ed. Maraging steels: Recent developments and applications: proceedings of a symposium, held in Phoenix, 25 - 26 January, 1988. Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- DENARI, G; CAVALHEIRO, E. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Universidade de São Paulo, 2012.
- DIETER, G. E.; KUHN, H. A.; SEMIATIN, S. L. **Handbook of Workability and Process Design**. A S M International, 2003.
- FLOREEN, S. **The physical metallurgy maraging steels**. The Metals and Metallurgy Trust, v. 126, p. 115 – 128, 1968.
- GUIZA, Gabriel Mauricio Castro. **Efeito da deformação a quente sobre a microestrutura, dureza e cinética de precipitação de um aço maraging C300**. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

HABIBY, F.; UL HAQ, A.; KHAN, A. Q. **The Properties and Applications of 18% Nickel Maraging Steels**. *Materials Technology*, v. 9, n. 11-12, p. 246-252, 1994.

HALL, Albert M.; SLUNDER, C. J. **The metallurgy, behavior, and application of the 18-percent nickel maraging steels**. Battelle Memorial Inst Columbus OH Columbus Labs, 1968.

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, 2003.

KLADARIĆ, Ivica; KRUMES, Dragomir. **The influence of retained austenite on precipitation hardening of maraging steel**. *Metalurgija*, v. 46, n. 2, p. 97-99, 2007.

KRAUSS, G.; **Martensite. Steels: processing, structure, and performance**, Materials Park, Russell Township: ASM International, pp.55-86, 2005.

LECOMTE, J. B.; SERVANT, C.; CIZERON, G. **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.; YIN, Z. **Reverted austenite during aging in 18Ni (350) maraging steel**. *Materials Letters*, v. 24, n. 4, p. 239–242, 1995a.

LOMBARDO, Sandro. **Caracterização mecânica e microestrutural de juntas soldadas a laser em aços maraging com posterior tratamento térmico e termoquímico de superfície a plasma**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

LOPES, J.C.O. **Os aços maraging**. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, v.19, n. 1/2, 2007.

MAGNÉE, A; DRAPIER, J.M, DUMONT, J; HABRAKEN, L. **Cobalt containing high-strength steels**. Bruxelles – Belgique: Centre D'informaitos du Cobalt, 128p. 1974.

MAKI, T. e TAMURA, I. **Microstructure and Mechanical Properties of Martensite from Word-Hardened Austenite**. In: International Conference on physical metallurgy of thermo mechanical processing of steels and other metals. The Iron and Steel institute of Japan, p. 458-466. 1988.

MAZUMDER, S.; SEN, D.; BATRA, I. S.; TEWARI, R.; DEY, G.K.; BANERJEE S.; SEQUEIRA A.; AMENITSCH H.; BERNSTORFF S. **Phase-separation kinetics of a multicomponent alloy**. *Physical Review B*, v. 60, n. 2, p. 822, 1999.

MASOUMI, M. et al. **Materials Characterization Effect of microstructure and crystallographic texture on the Charpy impact test for maraging 300 steel**. v. 120, p. 203–209, 2016.

MELO, R.V. **Efeito da deformação à frio da martensita, do tempo e da temperatura de envelhecimento sobre a microestrutura e dureza do aço maraging 300**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2015.

- MELO, R.V. **Efeito de ciclos de deformação nas propriedades mecânicas e cinética de transformação em aços maraging C300 com alto teor de Ti.** Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2020.
- MESHARAM, S. D. et al. **Friction stir welding : An alternative to fusion welding for better stress corrosion cracking resistance of maraging steel.** Journal of Manufacturing Processes, v. 25, p. 94–103, 2017.
- PADIAL, A.G.F. **Transformações de Fase e Propriedades Mecânicas de um Aço Maraging Sem Cobalto.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, 1994.
- PADIAL, A.G.F. **Caracterização Microestrutural do Aço Maraging de Grau 400 de Resistência Mecânica Ultra-Elevada.** Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, 2002.
- PADILHA, A. F.; SICILIANO JR, F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura.** 3. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. p. 232.
- PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; CINDRA FRONSECA, M.P.; SILVA, M.R.; NETO, J.M.; ABREU, H.F.G. **Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300.** Journal of Materials Science. v. 41. p. 2276-2281. 2007.
- POLMEAR, I. **The Three Most Significant Advances in Alloy Metallurgy Since Federation (1901) – An Australian Perspective.** 2003. Disponível em: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2124>. Acesso em: 16 jan. 2023.
- RAO, M. N. **Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels.** International Journal of Materials Research, v.11, p.1594-1607, 2006.
- REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles.** 2. ed. New York: D. Van Nostrand Company, 1973.
- ROCHA, C.J.C. **Efeito do tratamento termomecânico na microsegregação de um aço maraging grau 1900 MPa.** 138 p. Dissertação – Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, Campinas, 1995.
- SANTANA, Simone Izabel Vieira de; **Microestrutura de um aço maraging 350 submetido a tratamentos termomecânicos.** Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2017.
- SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. **Heat treatment of maraging steels.** MetalsHandbook, v.4, 10th ed., p. 219-228, 1990.
- 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, p. 981-990, May 1975.

- SHA, W.; CERREZO, A.; SMITH, G.D.W.; **Phase chemistry and precipitation reaction in maraging steels: Part I. Introduction and study of Co-containing C-300 steel.** Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 24, 1993.
- SHA, W.; GUO, Z. **Maraging steels: modelling of microstructure, properties and applications.** Oxford: 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. T.; WAYMAN, C. M. **Maraging behavior in an Fe-19,5-5Mn alloy I: Precipitation Characteristics.** Metallography, v. 21, p. 399-423, 1988.
- SILVA, O. L. P.; MARQUES, A. L. F. **Enriquecimento de urânio no Brasil: desenvolvimento da tecnologia de ultracentrifugação.** Economia e Energia, n. 54, p. 3-9, 2006.
- TEWARI, R.; MAZUMDER, S; BATRA, I.S.; DEY, G.K.; BANERJEE, S. **Precipitation in 18wt% Ni maraging steel of grade 350,** Acta Materialia 48, 2000.
- ZETNER, M. D.; COLES, G. L.; TALBERT, R. J. **Nuclear proliferation technology trends analysis.** 106 p. Pacific Northwest National Laboratory, September 2005.
- UTOPOV, Izdelavi Kokil. **Surface modifications of maraging steels used in the manufacture of moulds and dies.** Materiali in tehnologije, v. 44, n. 1, p. 85-91, 2010.
- 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, p. 2655-2668, 1990.
- VICENTE, André de Albuquerque; BRANDI, Sérgio Duarte; PADILHA, Angelo Fernando. **Efeito do teor de molibdênio nas curvas de endurecimento por precipitação e na resistência à oxidação a altas temperaturas de aços maraging de ultra alta resistência mecânica.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 12, n. 3, p. 179-187, 2015.
- VISWANATHAN, U. K.; DEY, G.K.; ASUNDI, M.K.; **Precipitation hardening in 350 grade maraging-steel,** Metallurgical Transactions A24(1993), pp.2429-2442.
- VISWANATHAN, U. K.; KISHORE, R.; ASUNDI, M. K. **Effect of thermal cycling on the Mechanical properties of 350-Grade Maraging steel.** Metallurgical and Materials Transactions, 27A, 1996.
- WENDHAUSEN, P; RODRIGUES, G; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas.** Apostila. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- ZHU, F; YIN, Y. F; FAULKNER, R. G. **Microstructural control of maraging steel C300,** Materials Science and Technology, v. 27, n. 1, p. 395-405, 2011.

ANEXO A – Resultados do ensaio de microdureza Vickers

Deformado										
Temperatura	Hora	Dureza HV _{0,2}								Média
400°C	1,5	688,47	665,93	683,63	672,62	671,47	670,84	688,53	636,57	672,26
400°C	2,3	622,69	600,68	623,51	602,35	636,62	640,46	641,96	623,88	624,02
400°C	3	769,73	767,06	797,48	768,49	810,55	720,42	767,91	765,08	770,84
400°C	4,5	863,00	860,83	867,46	884,06	872,60	865,24	865,81	835,75	864,34
400°C	6	810,71	803,47	805,31	812,86	814,77	829,05	814,43	807,45	812,26
425°C	1,5	733,84	761,54	707,08	767,55	674,96	702,41	789,66	716,66	731,71
425°C	2	798,41	823,08	831,70	831,56	853,24	819,34	833,23	854,19	830,59
425°C	3,25	801,68	813,36	837,34	847,14	834,93	824,31	826,51	894,16	834,93
425°C	5,5	880,14	864,20	860,16	873,93	899,98	880,81	897,06	894,99	881,41
450°C	1,5	808,20	818,00	829,04	812,35	813,60	802,69	843,02	810,08	817,12
450°C	2	800,11	821,77	803,71	801,62	792,87	785,38	772,39	758,58	792,05
450°C	3	848,45	850,57	851,69	851,84	844,25	852,73	881,09	826,59	850,90
450°C	5,25	888,05	913,48	905,71	910,64	900,18	850,79	917,44	906,72	899,13
480°C	1,5	695,44	707,62	646,31	665,64	699,90	719,50	740,55	697,51	696,56
480°C	2,25	654,13	611,07	686,75	683,30	622,59	655,15	666,63	656,16	654,47
480°C	6	605,33	662,37	658,82	678,00	655,33	664,35	703,67	662,75	661,33
510°C	2	623,51	582,03	594,11	577,95	597,55	581,34	596,95	617,77	596,40
510°C	3,5	578,79	559,46	582,30	560,33	556,39	564,07	555,25	546,75	562,92
510°C	5,5	611,09	629,90	608,99	663,84	631,14	631,85	649,18	621,69	630,96
550°C	1,75	558,29	562,06	553,92	566,61	558,46	573,45	563,16	552,51	561,06
550°C	3	552,40	534,27	543,01	517,54	522,56	521,54	518,02	537,20	530,82
550°C	5	523,42	523,39	519,75	523,31	514,61	530,72	501,80	519,19	519,52
600°C	1,5	467,48	473,09	447,44	442,78	472,98	452,26	460,57	472,35	461,12
600°C	2,5	447,75	462,81	465,47	460,30	433,61	434,08	460,39	448,14	451,57
600°C	5	455,33	434,66	442,02	442,35	416,61	430,91	414,47	424,36	432,59
Solubilizado		442,11	448,65	430,14	452,07	448,15	456,70	463,59	448,12	448,69

Não Deformado										
Temperatura	Hora	Dureza HV _{0,2}								Média
400°C	1,5	479,37	484,33	491,35	469,88	469,53	481,46	501,32	470,99	481,03
400°C	2,3	479,39	533,40	487,07	512,37	533,68	517,61	513,08	523,42	512,50
400°C	3	512,01	524,37	525,61	524,49	536,77	504,00	529,90	533,86	523,88
400°C	4,5	513,40	537,06	535,51	547,57	530,58	551,64	536,38	536,47	536,08
400°C	6	555,84	558,62	550,64	575,87	511,78	563,26	574,88	550,04	555,12
425°C	1,5	553,83	532,87	564,87	575,60	565,50	563,54	583,53	573,75	564,19
425°C	2	563,94	584,69	514,76	506,67	538,78	568,55	553,66	563,68	549,34
425°C	3,25	542,29	552,44	556,43	547,87	530,64	506,82	538,74	549,68	540,61
425°C	5,5	550,91	538,80	538,45	513,29	562,19	550,01	551,38	591,48	549,56
450°C	1,5	644,82	652,30	644,64	624,43	645,96	647,69	646,42	645,07	643,92
450°C	2	621,39	629,59	582,45	590,90	593,00	612,52	599,17	608,44	604,68
450°C	3	644,34	612,73	586,97	617,34	590,30	631,80	620,68	628,68	616,60
450°C	5,25	648,96	619,69	604,96	614,19	627,20	617,24	608,32	619,16	619,97
480°C	1,5	666,15	682,02	673,60	671,25	673,61	638,84	705,97	649,91	670,17
480°C	2,25	622,61	616,01	624,61	618,73	624,73	648,58	617,82	618,65	623,97
480°C	6	631,48	624,07	627,95	667,14	644,77	622,13	609,33	618,22	630,64
510°C	2	611,14	597,29	629,58	592,21	632,60	615,23	597,50	617,57	611,64
510°C	3,5	615,01	643,00	585,41	599,96	626,41	621,19	620,78	616,69	616,05
510°C	5,5	606,62	644,88	625,27	645,12	638,42	615,98	641,50	638,02	631,98
550°C	1,75	511,35	523,33	522,85	510,99	535,28	517,88	536,12	531,54	523,67
550°C	3	535,24	521,58	519,40	507,55	550,66	514,92	513,98	512,56	521,99
550°C	5	508,60	525,77	515,72	492,62	511,50	507,04	492,35	497,93	506,44
600°C	1,5	428,70	418,76	419,79	423,93	418,17	437,76	426,60	437,41	426,39
600°C	2,5	411,55	417,16	428,65	401,16	436,20	429,73	436,39	431,80	424,08
600°C	5	402,02	409,69	420,86	413,81	417,98	407,71	424,27	410,60	413,37
Solubilizado		355,67	327,51	335,67	337,54	315,35	338,59	349,57	354,05	339,24