

Ricardo Vilain De Melo

Efeito da deformação à frio da martensita, do tempo e da temperatura de envelhecimento sobre a microestrutura e dureza do aço maraging 300

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

Orientador: Prof. DSc. Carlos Augusto Silva de Oliveira

Coorientador: Prof. DSc. Cássio Aurélio Suski

Florianópolis

2015

Ricardo Vilain de Melo

**EFEITO DA DEFORMAÇÃO À FRIO DA MARTENSITA, DO
TEMPO E DA TEMPERATURA DE ENVELHECIMENTO
SOBRE A MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO
MARAGING 300**

Este (a) Dissertação/Tese foi julgado(a) adequado(a) para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 24 de Abril de 2015.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. Ing.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

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

Prof. DSc. Cassio Aurélio
Suski, Coorientador
Instituto Federal de Santa
Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à espiritualidade e a minha mãe que permitiram estar aqui hoje realizando este trabalho.

À todos os meus amigos pelo apoio emocional dado até aqui.

Aos meus professores, os quais me passaram ensinamentos que foram muitas vezes além da teoria.

Ao meu professor e orientador Carlos Augusto Silva de Oliveira pela paciência e colaboração com o trabalho, o qual não teria sido possível sem sua ajuda.

Ao meu Co-orientador Cássio Aurélio Suski pelas ajudas experimentais e suporte dado neste trabalho.

À Capes pela bolsa de estudo.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelo suporte nas análises de MEV e MET.

Resumo

O efeito da deformação mecânica a frio da martensita e do tempo de envelhecimento na dureza e microestrutura de um aço maraging 300 foi estudado. A análise microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Por magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e por Raio-X foram verificadas a porcentagem de austenita reversa e a textura cristalográfica, respectivamente. As deformações foram realizadas em amostras previamente austenitizadas a 820 °C por 30 minutos e resfriadas em água. Foram utilizadas duas reduções de altura das amostras (50 e 85%). Após a redução as amostras foram envelhecidas a 450, 500, 550 ou 600 °C por diversos tempos. Para efeito da comparação um conjunto de amostras sem deformação também foram envelhecidas nas mesmas condições anteriores. Verificou-se a precipitação de intermetálicos $Ni_3(Ti, Mo)$, Fe_2Mo e que a deformação mecânica ocasionou um aumento máximo de dureza de 114 HV no estado temperado. A deformação mecânica também retardou a formação da austenita reversa e propiciou um refino mais homogêneo da microestrutura.

Palavras-Chaves: Aços Maraging, Deformação a Frio, Precipitação, Austenita Reversa.

Abstract

The effects of cold mechanical work on martensite and aging on the hardness and microstructure of a maraging 300 steel was analyzed. The microstructural analysis was measured by optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The vibrating sample magnetometer (VSM) and X-Ray were used to verify the amount of reverse austenite and the crystallographic texture, respectively. The samples were previously austenitized at 820 °C for 30 minutes and followed by water quenching. Two height reduction of samples were used (50 e 85%). In sequence, the samples were aged at 450, 500, 550 or 600 °C for different periods of time. For comparison purposes a set of non-deformed samples was submitted to the same aging conditions. The precipitation of intermetallic $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ and Fe_2Mo was detected. Also the mechanical deformation caused the growth of hardness to a maximum 114HV for quenched state. The Mechanical deformation also delayed the formation of reverse austenite and provided a more homogeneous refinement of the microstructure.

Keywords: Maraging Steel, Cold Work, Precipitation, Reverse Austenite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Propriedades mecânicas dos aços <i>maraging</i> em comparação a outros aços de alta resistência	23
Figura 2.2: Diagrama Metaestável Ferro-Níquel.....	29
Figura 1.3: Efeito dos elementos de liga na temperatura Ms	30
Figura 1.4: Temperatura de início de transformação martensítica, Ms, e morfologia em função do teor de carbono em aços Fe-C.	32
Figura 1.5: Limite de resistência e morfologia da martensita em função do teor de Ni em aços Fe-Ni.	33
Figura 1.6: Microestrutura da martensita em ripas. O contorno da austenita prévia é subdividido em pacotes que por sua vez é subdividido em blocos, os quais podem conter duas orientações de ripa. a) Esquema da matriz martensítica. b) Mapa obtido por EBSD mostrando a variação de orientação dos blocos B1 a B3 que seguem variações das relações de Kujumov-Sachs (KS) referenciados pela letra V.	34
Figura 1.7: Variação da dureza da martensita em função do teor de carbono(% em massa).	35
Figura 1.8: Relação entre limite de resistência e teores de Ni e C em um ligas Fe-C-Ni.	36
Figura 1.9: Curva de dilatométrica de um aço <i>maraging</i> 350.	37
Figura 1.10: Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço <i>maraging</i> 350 em função da taxa de aquecimento.	38
Figura 1.11: Diagrama Fe-Ni	39
Figura 1.12: Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço <i>maraging</i> 350 em função do grau de deformação para taxas de aquecimentos de 0,55 °C.	40

Figura 1.13: Diagrama TTT de precipitação para o aço maraging 350.	42
Figura 1.14: Variação da dureza de um aço maraging 350 em função do tempo de envelhecimento a diferentes temperaturas.	43
Figura 1.15: Difração de elétrons da martensita no estado temperado de um aço maraging 350.	45
Figura 1.16: Difração de elétrons de um aço maraging 350 solubilizado e envelhecido a: (a) 673K por 1h, (b) 673K por 3h, (c) 703K por 6,5h; (d) 703k por 25h. A presença dos spots posicionados a 1/3 e 2/3, planos (2200) e (1100) da fase ω , da direção (112) mostra a formação da fase ω . Os planos (002) e (110) correspondem a matriz martensítica.	47
Figura 1.17: Variação da porcentagem de austenita reversa em função da temperatura de ausaged e double-aged para aços maraging (a) 250, (b) 300, (c) 350.	49
Figura 1.18: Variação da dureza e da força de coerção em função das temperaturas de ausaged e double-aged nos aços maraging (a) 250, (b) 300 e (c) 350.	49
Figura 1.19: (a) Microestrutura do material envelhecido a 510 °C por 30min, (b) Difração de elétrons do precipitado $Ni_3(Ti, Mo)$. (c) Campo escuro referente ao spot (2020) de $Ni_3(Ti, Mo)$	50
Figura 1.20: Análises por MET de um aço maraging 400 no pico de dureza a 500 °C: (a) Campo claro mostrando as ripas martensíticas; (b) campo escuro mostrando a distribuição de $Ni_3(Ti, Mo)$; (c) Difração de elétrons da matriz e precipitado; (d) Difração de elétrons com o padrão de difração da martensita (verde) e do precipitado $Ni_3(Ti, Mo)$ (vermelho).	53
Figura 1.21: Análise por MET de um aço maraging 350: (a) campo escuro do plano (220) mostrando a austenita globular. (b) Difração de elétrons mostrando a relação K-S entre a austenita globular e a martensita. (c) Campo escuro da austenita de Widmastaten no	

interior das ripas de martensita. (d) Campo claro mostrando a austenita recristalizada, indicada pela seta. (e) Campo escuro mostrando a presença de partículas de segunda fase no interior da austenita, indicada pela seta. 58

Figura 1.22: Esquema mostrando o refino da microestrutura com a formação da austenita retida. (a) Material como temperado com matriz de martensita. (b) Material após um primeiro revenido mostrando a formação de austenita e o revenido da martensita. (c) Após o resfriamento, parte da austenita se transforma em martensita temperada. (d) Com um segundo revenido a martensita formada é revenida e ocorre um aumento do volume da austenita. M é a martensita temperada, Rm a martensita revenida e γ a austenita retida..... 59

Figura 1.23: Análise por MEV do aço 13Cr-NiMo mostrando a presença da austenita formada após o segundo revenido (fase mais clara)..... 59

Figura 1.24: Variação das propriedades mecânicas com a deformação. (1) Temperado; (2) envelhecido à 375 °C por 1 h; (3) Envelhecido a 475 °C por 0,5 h; (4) envelhecido à 475 °C por 3 h; —: Limite de resistência; ----: dureza. 61

Figura 3.1: Resultado do ensaio de dilatométrica para o aço maraging 300 estudado. 68

Figura 3.2. Microestrutura da amostra temperada: a) sem deformação; b) com redução de 50% no centro; c) Com redução de 50% na periferia; c) Com redução de 85%. 70

Figura 3.3: Análise por MEV da amostra sem deformação envelhecida a 500°C por 50h. As setas indicam a presença de austenita reversa. 71

Figura 3.4: Análise por MEV das amostras envelhecidas a 550°C por 10h: a) sem deformação; b) com deformação de 85%. As setas indicam a presença de austenita reversa. 72

Figura 3.5: Análise por MEV das amostras envelhecidas a 600 °C por: a)30 s sem deformação, b) 30s com 85% de deformação, c) 10 h sem

deformação, d) 10 h com 85% de deformação. Observou-se austenita reversa, indicada pela seta, nas amostras envelhecidas por 10 h. 73

Figura 3.6. Microestrutura das amostras: a) sem deformação envelhecida por 10h a 550 °C; b) deformada em 50% e envelhecida por 30s a 600 °C; c) sem deformação e envelhecida por 10h à 600 °C. 75

Figura 3.7: Microestruturas observadas por TEM da amostra temperada e deformada em 50%. (a) Campo escuro corresponde ao plano (144) Ni₃Ti; (b) Difração de elétrons; (c) Campo claro. 76

Figura 3.8: Análise por MET da amostra temperada, deformada em 50% e envelhecida a 500°C por 10h. a) campo escuro referente a difração do plano (302) do Fe₂Mo, b) difração de elétrons, c) campo claro. 77

Figura 3.9: Análise por MET da amostra temperada, deformada em 50% e envelhecida a 500°C por 10h. a) campo escuro referente a difração do plano (200) do Ni₃Ti, b) difração de elétrons, c) campo claro. 78

Figura 3.10: Análise por MET da amostra temperada, deformada em 50% e envelhecida a 500 °C por 100 h. a) Campo escuro referente ao plano (004) do Ni₃(Ti, Mo), b) difração de elétrons, c) Campo escuro referente ao plano (302) do Fe₂Mo, d) Campo Claro. 79

Figura 3.11: Campo claro da amostra envelhecida a 500 °C por 100 h..... 80

Figura 3.12: Relação entre saturação magnética e tempo de envelhecimento à 600°C. 81

Figura 3.13: Resultado da equação 1 correlacionando a porcentagem de austenita reversa com o tempo em segundos. 82

Figura 3.14: Relação entre campo coercitivo e a porcentagem de austenita reversa. 83

Figura 3.15: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C para as amostras sem deformação. 84

Figura 3.16: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C nas amostras com 50% de deformação.	84
Figura 3.17: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C nas amostras com 85% de deformação.	85
Figura 3.18: Microscopia ótica mostrando o tamanho de grão da austenita prévia.	87
Figura 3.19: Distribuição de orientação cristalinas das amostras temperadas sem deformação.	90
Figura 3.20: Distribuição de orientação cristalinas das amostras temperadas com deformação de 50%.	90

Lista de Tabelas

Tabela 1.2: Propriedades mecânicas e composição química dos aços maraging classe 300 com e sem Co.....	26
Tabela 1.2: Equações para determinação analítica da temperatura Ms.	31
Tabela 1.3: Fases observadas em aços maraging.	44
Tabela 1.4: Composição química obtida por microscopia de força atômica (FIM) da matriz, Fe ₇ Mo ₆ e Ni ₃ Ti para diferentes tempos de envelhecimento a 510 °C de um aço maraging 300.	52
Tabela 1.5: Composição e percentuais volumétricos das fases formadas após 128 h de envelhecimento a 510 °C e seus valores teóricos calculados pelo software Termo-Calc para um aço maraging 300.	55
Tabela 1.6: Propriedades mecânicas do aço maraging 350 no estado solubilizado, no pico de dureza e superenvelhecida.....	57
Tabela 2.1: Composição química em peso do aços maraging 300 fornecido pela Villares Metals S. A. e a definida pela norma ASTM 538.....	55
Tabela 2.2: Tempos de envelhecimentos realizados para as temperaturas de 450, 500, 550, e 600 °C.	57
Tabela 3.1. Temperatura de precipitação, transformação austenítica e transformação martensítica para diferentes classes de aços maraging e taxas de aquecimento/resfriamento.....	69
Tabela 3.2: 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.	85
Tabela 3.3: Tabela de dureza para diferentes classes de aços maraging.....	86
Tabela 3.4: Valor máximo de f(g) para as amostras sem e com deformação de 50% para envelhecimentos a 500, 550 e 600 °C no estado temperado, de pico de dureza e superenvelhecimento.	91

SUMÁRIO

Introdução	21
1. Revisão Bibliográfica	22
1.1. Aços Maraging	22
1.2. Martensita.....	27
1.2.1. Considerações Gerais	27
1.2.2. Temperatura de formação da martensita, Ms	28
1.2.3. Morfologia.....	32
1.2.4. Propriedades Mecânicas	34
1.3. Transformações de Fase	36
1.4. Tratamento Térmicos	40
1.4.1. Têmpera.....	40
1.4.2. Envelhecimento e Precipitação.....	41
1.5. Propriedades Mecânicas e Microestrutura dos Aços Maraging	43
1.6. Efeitos da Deformação a Frio.....	60
2. Materiais e Métodos	62
2.1. Material	62
2.2. Amostras.....	62
2.3. Dilatometria.....	63
2.4. Têmpera.....	63
2.5. Deformação	63
2.6. Envelhecimento	64
2.7. Ensaio de dureza.....	64

2.8.	Microscopia Óptica.....	65
2.9.	Microscopia eletrônica de varredura, MEV.....	65
2.10.	Microscopia eletrônica de transmissão, MET.....	66
2.11.	Ensaio magnético utilizando um magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	66
2.12.	Análise de textura por Difração de Raio-X	67
3.	Resultados e Discussão.....	68
3.1.	Dilatometria.....	68
3.2.	Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura.....	70
3.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	75
3.4.	Magnetômetro de Amostra Vibrante	80
3.5.	Dureza.....	83
3.6.	Textura.....	89
4.	Conclusão	92
5.	Sugestões para Trabalhos Futuros	93
6.	Referências Bibliográficas.....	93
7.	Anexo.....	97

Introdução

Os aços *maraging* são ligas quaternárias de Ni-Co-Mo-Ti de ultra alta resistência onde no Brasil é usado na fabricação das partes rotativas de ultra centrífugas usadas no enriquecimento de urânio. Devido à sua aplicação, principalmente na área nuclear, trata-se de material estratégico e por isso consta da *Trigger List* do governo norte americano e da *UK Strategic Export Control List* emitida pelo *Department of Business Innovation and Skills* do governo Britânico em janeiro de 2012. No Brasil, este aço é produzido pela Villares S.A. e seu uso é acompanhado pela Marinha.

Devido as altas concentrações de Ni e Co, os custos dos aços *maraging* são muito elevados o que torna sua aplicação limitada a peças em que as propriedades são muito mais significativas que seu próprio custo. Mesmo assim, os aços *maraging* são aplicados em vários ramos da indústria, variando desde a indústria bélica e aeroespacial até a indústria esportiva onde são usados em tacos de golfe e floretes da esgrima. No Brasil houve um forte investimento em estudo destes aços junto com as comunidades científicas incentivado pelo desenvolvimento de setores estratégicos como os de geração e distribuição de energia nuclear, naval e aeronáutico.

Estes aços quando temperados adquirem uma microestrutura martensítica que difere das martensitas comuns por ser dúctil e de boa conformabilidade. Estas características ocorrem devido ao baixo teor de carbono presente (máximo de 0,03% em peso), o que permite que sejam deformados, usinados e soldados no seu estado temperado, garantindo uma maior precisão dimensional do produto final, evitando o retrabalho.

A deformação a frio da martensita aumenta a densidade de discordâncias, as quais aumentam a resistência do aço e atuam como sítios para precipitação de intermetálicos, que é a principal responsável pela elevada dureza nos aços *maraging*. Desta forma a aplicação da deformação pode elevar a dureza do material aumentando a densidade de discordâncias, e estas por sua vez, aumentarem a taxa de precipitação de intermetálicos.

Atualmente é realizado pela Marinha Brasileira deformações a frio na ordem de 85% na fabricação dos componentes das ultras centrífugas de enriquecimento de urânio, contudo há poucos estudos sobre a influência da deformação no material. Isto incentivou a

execução desta dissertação, a qual tem como objetivo estudar o efeito da deformação a frio da martensita, da temperatura e do tempo de envelhecimento na microestrutura e dureza dos aços maraging 300.

1. Revisão Bibliográfica

Na revisão bibliográfica será apresentado um breve histórico sobre o desenvolvimento dos aços maraging e suas características, seguido pela definição e características físicas e morfológicas da martensita de baixo carbono. Serão mostrados os efeitos dos tratamentos térmicos de têmpera e envelhecimento sobre o material, identificando as fases formadas em função do tempo e temperatura de envelhecimento e, por fim, será apresentada a influência da formação da austenita reversa no superenvelhecimento do material.

1.1. Aços Maraging

Desenvolvidos no fim dos anos 50 por C. G. Bieber, os aços maraging são ligas de base quaternária de Ni-Co-Mo-Ti, apresentando uma ótima relação entre resistência a fratura e limite de escoamento quando comparados com outros aços de alta resistência, como mostrado na Figura 1.1. Estas propriedades são decorrentes de um mecanismo de endurecimento que combina a transformação martensítica (mar) com um processo de envelhecimento (*aging*) (FLOREEN, 1969).

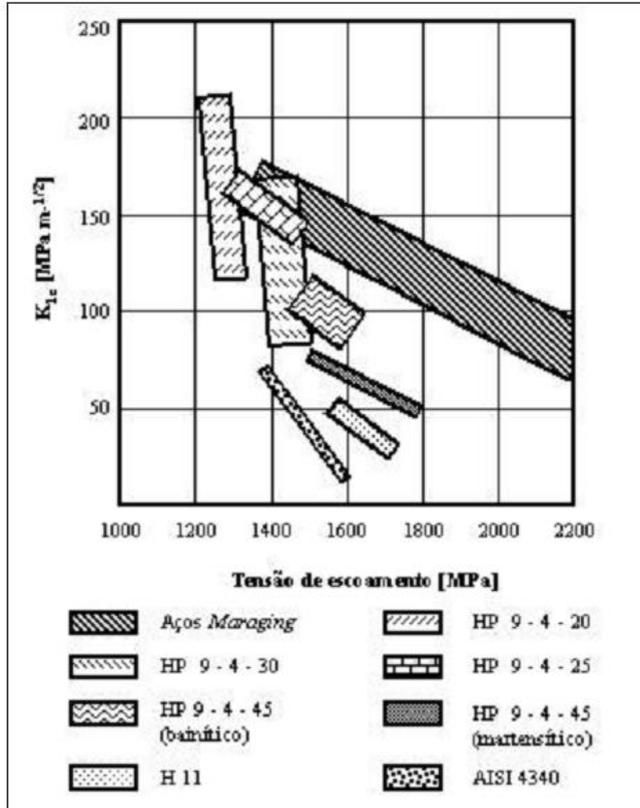


Figura 1.1: Propriedades mecânicas dos aços *maraging* em comparação a outros aços de alta resistência

Fonte: (MAGNÉE ET AL (1974) apud FLOREEN, 1969)

Os primeiros aços *maraging* produzidos tinham teores de níquel entre 25% e 20%. Estes teores de Ni tornavam o seu tratamento térmico mais complexo devido a temperatura de início da formação martensítica (M_s) negativa. Com isso era necessário um processo prévio, denominado de *ausaging*, para que parte do níquel na matriz precipitasse e então fosse possível transformar a austenita em martensita durante a têmpera (FLOREEN, 1969).

Decker et al (1962 apud FLOREEN, 1969), estudando paralelamente o efeito de Co e Mo em aços martensíticos Fe-Ni, descobriram que a adição conjunta destes elementos gerava um elevado

efeito no endurecimento destes aços. Esta descoberta levou ao desenvolvimento de uma nova família de aços maraging contendo 18% níquel, 8% de cobalto e 5% de molibdênio. Estas novas famílias possuem limites de resistência de até 2400MPa (350ksi), fazendo com que os aços maraging contendo maiores teores de níquel entrassem em desuso. Isto ocorreu pois estes aços, mesmo com um processo mais complexo de endurecimento, não conseguiam propriedades competitivas. A família dos aços maraging 18%Ni se divide hoje nas classes 200, 250, 300 e 350, assim chamadas devido aos seus limites de resistências de mesmo valor em ksi (FLOREEN, 1969).

As características dessas classes são apresentadas na Tabela 1.1, onde as classes 18Ni1400, 18Ni1700, 18Ni1900 e 18Ni2400 correspondem as classes 200, 250, 300 e 350, respectivamente (NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE, 1976).

Com o aumento do preço do Co no fim dos anos 70, iniciou-se o desenvolvimento de outras classes de aços maraging com o intuito de redução dos custos de produção, devido a grande quantidade de Ni e Co em sua composição. Como exemplo existe as classes sem a adição de cobalto, comumente chamadas de *cobalt free*, nas quais o efeito endurecedor causado pelo cobalto é compensado por um maior teor de titânio, Tabela 1.2, adquirindo propriedades mecânicas semelhantes (LOPES, 2007).

Tabela 1.1: Propriedades mecânicas e composição química dos aços maraging classe 200, 250, 300 e 350

Propriedades Mecânicas				
	Solubilizado e Temperado 1h 820 °C, envelhecido 3h a 480 °C			Solubilizado e Temperado 1h a 820 °C e envelhecido 12h a 480 °C
Classe	200	250	300	350
Limite de Resistência, MPa	1340-1590	1690-1860	1830-2100	2460
Resistência ao Impacto, J	35-68	24-45	16-26	11-13
Dureza, HRC	44-48	48-50	51-55	56-59
Composição Química				
Ni	17-19	17-19	18-19	16-17,5
Co	8,0-9,0	7,0-8,5	8,0-9,5	12-13
Mo	3,0-3,5	4,6-5,1	4,6-5,2	3,5-4,0
Ti	0,15-0,25	0,3-0,5	0,5-0,8	1,6-2,0
Al	0,05-0,15	0,05-0,15	0,05-0,15	0,1-0,2
C max	0,03	0,03	0,03	0,01
Si max	0,12	0,12	0,12	0,10
Mn max	0,12	0,12	0,12	0,10
Si+Mn max	0,20	0,20	0,20	0,20
S max	0,010	0,010	0,010	0,005
P max	0,010	0,010	0,010	0,005
Ca	0,05	0,05	0,05	
B	0,003	0,003	0,003	
Zr	0,02	0,02	0,02	
Fe	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Fonte: (Alterado de NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE, 1976).

Tabela 1.2: Propriedades mecânicas e composição química dos aços maraging classe 300 com e sem Co.

Composição Química		
	Com Cobalto - Classe 300	Cobalt Free – Classe 300
Fe	67,0	75,6
Ni	18,5	18,5
Mo	4,8	4,0
Co	9,0	0,0
Ti	0,6	1,9
Propriedades Mecânicas		
Dureza, HC	54	55
Limite de Resistência, MPa	2025	1999
Limite de Escoamento, MPa	1977	1965
Alongamento total	10,3	10,0
Redução de área, %	46,6	53

Fonte: (Adaptado de LOPES, 2007)

Além da ótima relação entre tenacidade e resistência mecânica, como visto anteriormente, os aços maraging também possuem (HALL; SLUNDER, 1968):

- Ótima usinabilidade e soldabilidade no estado solubilizado;
- Estabilidade dimensional;
- Resistência a corrosão sob tensão;
- Resistência à fadiga devido a uma maior resistência a corrosão em meio salino;
- Estabilidade térmica.

Devido a estas características os aços maraging são utilizados nos mais variados ramos da indústria. As suas aplicações mais comuns são mostradas a seguir (HALL; SLUNDER, 1968):

- Indústria aeroespacial: utilizado em componentes estruturais de propulsores em foguetes devido à boa usinabilidade e por não ser necessária a realização de tratamento após soldagem;
- Câmera de pressurização: utilizado em submergíveis devido a sua resistência mecânica e a corrosão em ambientes salinos, como regiões marítimas;
- Indústria militar: utilizado em componentes estruturais de mísseis e aeronaves devido as excelentes propriedades mecânicas e sua precisão dimensional;
- Fabricação: utilizado em matrizes para alumínio devido a sua ótima resistência a erosão e estabilidade térmica quando em contato com este elemento, chegando a aumentar a vida das matrizes em até 25 vezes;
- Área nuclear: utilizado em ultra centrífugas de enriquecimento de urânio devido a suas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional para suportar rotações de até 200000 rpm.

Uma característica importante dos aços maraging é o seu baixo teor de carbono (<0,03%) e alto teor de elementos de liga, (18%Ni, 8%Co, 4,6%, 0,8%Ti), que conferem ao aço uma ótima temperabilidade. Esta ótima temperabilidade possibilita a formação de uma microestrutura totalmente martensítica mesmo com baixas taxas de resfriamento, como as obtidas com resfriamentos ao ar. A martensita formada, devido ao baixo carbono, difere das costumeiramente encontradas em aços carbono por possuir uma rede cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) contendo alta densidade de discordância. Esta martensita “solubilizada” apresenta uma dureza próxima à 300 HV, além de uma alta ductilidade e boa usinabilidade quando comparada à martensita de maior teor de carbono (NISHIYAMA, 1978).

- 1.2. Martensita
 - 1.2.1. Considerações Gerais

A estrutura martensítica vem sendo utilizada desde o início da idade do ferro por ferreiros. Contudo a arte do “ferro endurecido” começou a ser compreendida apenas quando, em 1861, Sorby utilizou um microscópio para identificar as fases presentes nos aços.

As transformações martensíticas podem ser do tipo atérmica e isotérmica. A primeira é típica de aços carbono e baixa liga e ocorre com a redução contínua da temperatura abaixo de M_s . A redução da taxa de resfriamento ou mesmo a estabilização da mesma antes da M_f , temperatura de final de transformação martensítica, pode reduzir a quantidade de martensita transformada (Guimarães, 1981).

A transformação isotérmica é observada em aços Fe-Ni, Fe-Ni-Mn e Fe-Ni-Cr contendo alto teor de liga sendo caracterizada por ocorrer a temperaturas constantes e ser dependente do tempo. Sua transformação ocorre em cadeia, onde a martensita formada deforma a austenita vizinha que também se transforma, acelerando a taxa de formação com o aumento do tempo. Assim como a transformação atérmica, a quantidade volumétrica de austenita total transformada aumenta com a redução da temperatura (Guimarães, 1981).

1.2.2. Temperatura de formação da martensita, M_s

Jones et al (1949 apud FLOREEN, 1969) analisaram as temperaturas da transformação martensítica em função do teor de Ni em um aço. O resultado é mostrado no diagrama metaestável da Figura 1.2.

A Figura 1.2 mostra que a histerese térmica se intensifica com o aumento do teor de Ni, que também causa uma significativa redução das temperaturas M_s e M_f durante o resfriamento. No reaquecimento da martensita a reação oposta ocorre, onde a martensita então se transforma em austenita. As temperaturas A_1 e A_3 são as temperaturas de início e fim desta transformação, respectivamente. As temperaturas A_1 e A_3 decaem de forma pouco significativa com o aumento do teor de Ni quando comparadas o efeito deste em M_s e M_f .

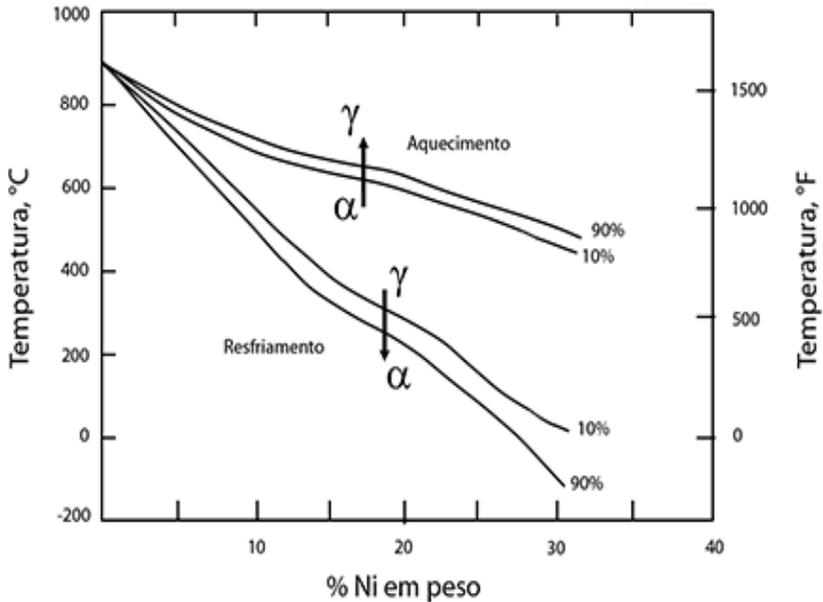


Figura 2.2: Diagrama Metaestável Ferro-Níquel
 Fonte: (Alterado de JONES et al, 1949 apud FLOREEN, 1969)

Vários estudos analisaram os efeitos dos elementos de liga na temperatura M_s . A Figura 1.3 mostra o resultado destes estudos em ligas ferrosas de base binárias realizados por Izumiyama et al (1974, apud HUALLPA, 2011) e Liu (1981, apud HUALLPA, 2011). Segundo Izumiyama a adição de Al, Ti, V e Co aumenta a temperatura M_s , enquanto a adição dos demais elementos diminui esta temperatura. Já Liu mostra que o aumento de M_s ocorre apenas com a adição de V e Co. Capdevila et al (2002) também verificaram que a adição de Co acima de 3% em massa aumenta a temperatura M_s devido a segregação do carbono, o que favorece a precipitação de carbonetos, reduzindo o efeito dos elementos precipitados na temperatura M_s .

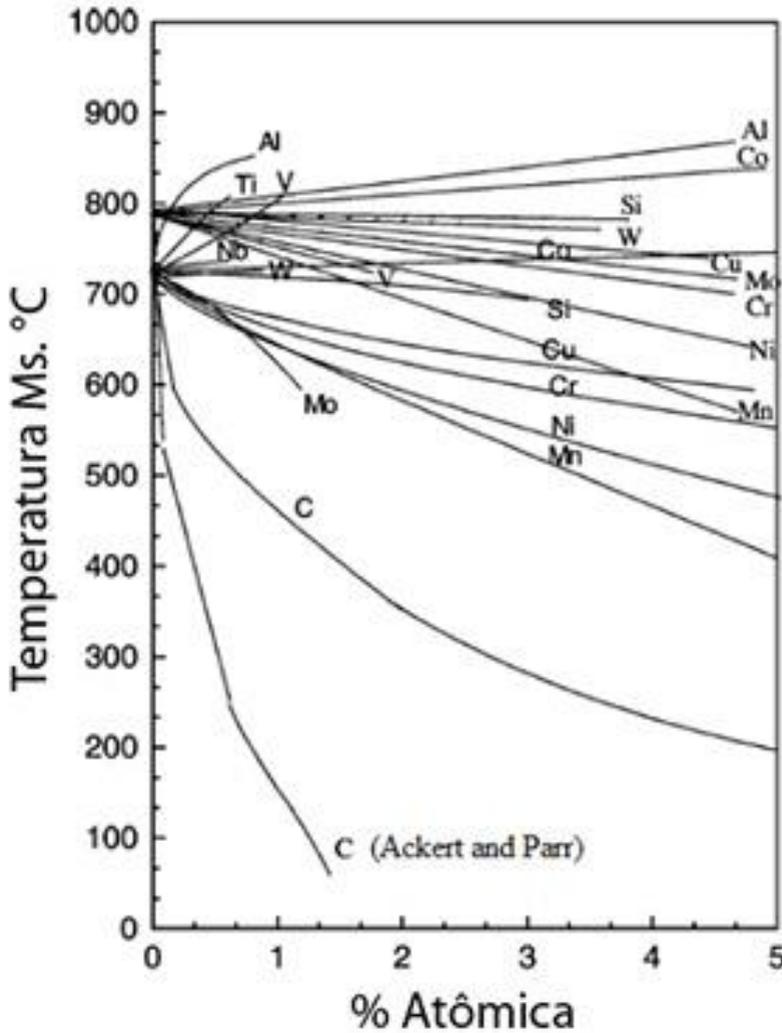


Figura 1.3: Efeito dos elementos de liga na temperatura Ms
 Fonte: (Adaptado de HUALLPA, 2011)

A partir dos estudos previamente mencionados foram desenvolvidas diversas equações com o intuito de prever a temperatura M_s . Algumas destas estão mostradas na Tabela 1.2, onde é possível

observar uma grande variação entre os autores para a intensidade do efeito de cada elemento de liga na temperatura M_s .

Tabela 1.2: Equações para determinação analítica da temperatura M_s

Referência	Data	Equação	Temperatura M_s Calculada para Ferro Puro
Pauson e Savage	1944	$M_s = 499 - 308C - 32,4Mn - 27Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo - 10,8W$	499
Carapella	1944	$M_s = 496(1 - 0,62C)(1 - 0,092Mn)(1 - 0,0033Si)(1 - 0,045Ni)(1 - 0,07Cr)(1 - 0,029Mo)(1 - 0,018W)(1 - 0,012Co)$	496
Rowland e Lyle	1946	$M_s = 499 - 324C - 32,4Mn - 27Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo - 10,8W$	499
Grande e Stewart	1946	$M_s = 538 - 350C - 37,7Mn - 37,7Cr - 18,9Ni - 27Mo$	538
Nehrenberg	1946	$M_s = 499 - 292C - 32,4Mn - 22Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo$	499
Steven e Haynes	1956	$M_s = 561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo$	561
Andrews	1965	$M_s = 539 - 432C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo$ (linear)	539
		$M_s = 512 - 453C - 16,9Ni - 9,5Mo + 217(C)^2 - 71,5(C)(Mn) + 15Cr - 67,6(C)(Cr)$ (não linear)	512
Liu	1981	$M_s = 550 - 361C - 39Mn - 35V - 20Cr - 17Ni - 10Cu - 5Mo - 5W + 16Co + 30Al$	550
Liu	1981	$M_s = 538 - 317C - 33Mn - 28Cr - 17Ni - 11Si - 11Mo - 11W$	538
Zhao	1992	$M_s^{LM} = 420 - 209,33C - 72,65N - 43,36N^2 - 16,08Ni + 0,7817Ni^2 - 0,0248Ni^3 - 2,473Cr - 33,428Mn + 1,296Mn^2 - 0,02167Mn^3 + 30,00Mo + 12,86Co - 0,26594Co^2 + 0,001547Co^3 - 7,18Cu - 16,28Ru + 1,72Ru^2 - 0,0811Ru^3$ ^a	420
Zhao	1992	$M_s^{LM} = 540 - 356,25C - 260,64N - 24,65Ni + 1,36Ni^2 - 0,0384Ni^3 - 17,82Cr + 1,42Cr^2 - 47,59Mn + 2,25Mn^2 - 0,0415Mn^3 + 17,50Mo + 21,87Co - 0,468Co^2 + 0,00296Co^3 - 16,52Cu - 17,66Ru$ ^b	540
Liu et al	2000	$M_s = 795 - 25,000C - 45Mn - 35V(Nb + Zr + Ti) - 30Cr - 20Ni - 16Mo - 8W - 5Si + 6Co + 15Al$ ($C < 0,005$)	795
		$M_s = 525 - 350(C - 0,005) - 45Mn - 35V(Nb + Zr + Ti) - 30Cr - 20Ni - 16Mo - 8W - 5Si + 6Co + 15Al$ ($0,005 \leq C < 0,02$)	525
Sha e Guo	2009	$M_s = 549 - 500C + 15,9Al - 3,8Co - 18,3Cr - 6Cu - 22Mn + 0,2Mo - 1,6Nb - 17,5Ni - 10Si - 29Ti - 54V$	549

Fonte: (Adaptado de HUALLPA, 2011)

1.2.3. Morfologia

A martensita pode ter morfologia na forma de ripas e/ou placas. A Figura 1.4 mostra a variação da morfologia com o teor de carbono, juntamente com a variação de M_s . Nesta figura é possível observar que para teores abaixo de 0,6% em massa de carbono há a formação da martensita em ripas, enquanto para teores maiores do que 1% em massa a martensita tem a morfologia de placas (KRAUSS, 1999).

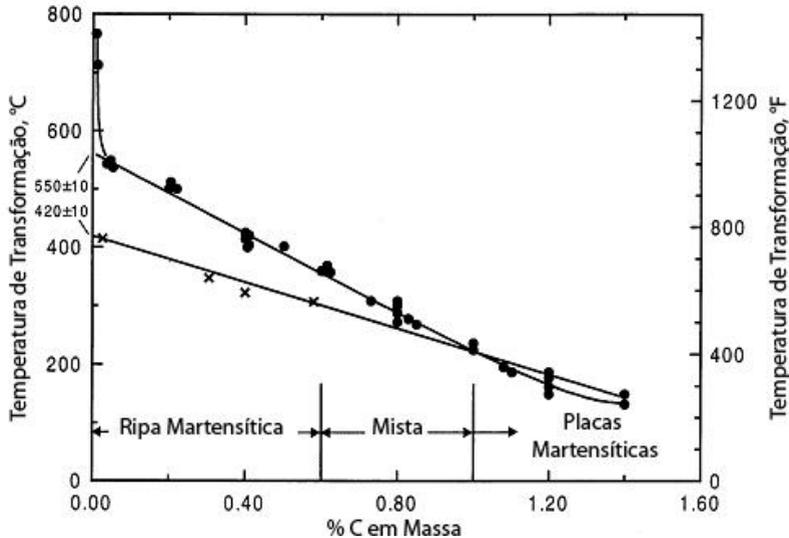


Figura 1.4: Temperatura de início de transformação martensítica, M_s , e morfologia em função do teor de carbono em aços Fe-C.

Fonte: (Adaptado de KRAUSS, 1999)

Outro elemento que tem uma forte influência na morfologia da martensita é o Ni. A Figura 1.5 mostra a influência deste elemento sobre a morfologia e a tensão de escoamento nos aços Fe-Ni. Observa-se na Figura 1.5 que em teores menores de 4% de Ni não ocorre a formação de martensita, o que gera um pequeno endurecimento do material por solução sólida e a morfologia se encontra com discordâncias aleatórias.

Em teores maiores de 4% de Ni, ocorre um forte aumento no limite de resistência do material, gerado pela transformação martensítica, a qual então se forma como ripas. Ao elevar o teor de Ni,

pouco aumento é verificado no limite de resistência, contudo, com teores de 25% de Ni, a morfologia da martensita passa de ripas para placas.

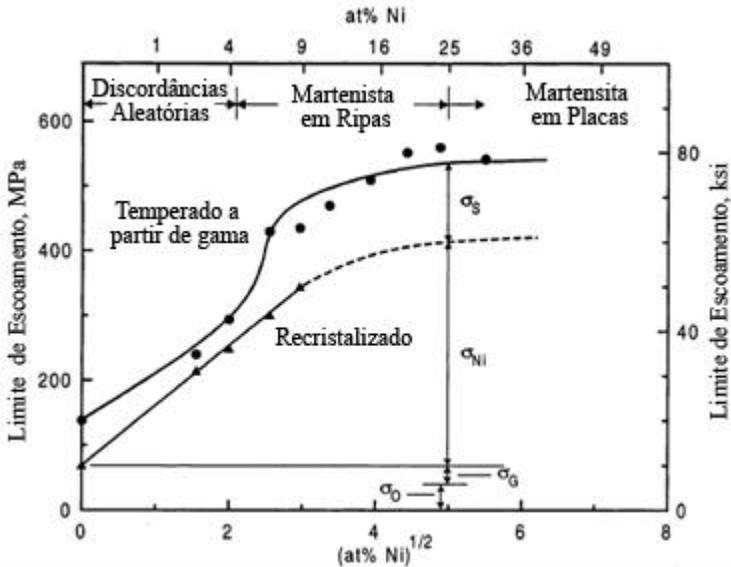


Figura 1.5: Limite de resistência e morfologia da martensita em função do teor de Ni em aços Fe-Ni.

Fonte: (Adaptado de KRAUSS, 1999)

As ripas da martensita são caracterizadas por se disporem em um arranjo paralelo, formando estruturas chamadas de blocos e pacotes, que subdividem a austenita prévia, como mostrado na Figura 1.6. A Figura 1.6a mostra esquematicamente os pacotes, blocos e ripas da martensita e a Figura 1.6b mostra um mapa obtido por EBSD de uma estrutura alinhada de blocos (MORRIS et al., 2013).

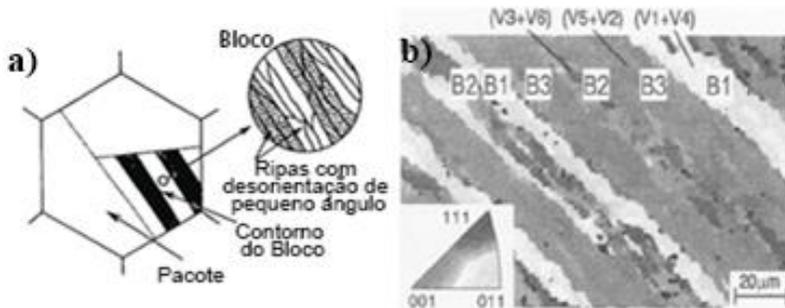


Figura 1.6: Microestrutura da martensita em ripas. O contorno da austenita prévia é subdividido em pacotes que por sua vez é subdividido em blocos, os quais podem conter duas orientações de ripa. a) Esquema da matriz martensítica. b) Mapa obtido por EBSD mostrando a variação de orientação dos blocos B1 a B3 que seguem variações das relações de Kusjumov-Sachs (KS) referenciados pela letra V.

Fonte: (Adaptado de MORRIS et al., 2013)

1.2.4. Propriedades Mecânicas

A Figura 1.7 mostra o resultado de diversos trabalhos que analisaram a dureza da martensita em função do teor de carbono. É possível observar que para teores acima de 0,7% C em massa a dureza se encontra em torno de 65 HRC (832 HV), enquanto que ao reduzir gradativamente a porcentagem de carbono para teores inferiores a 0,1% este valor se reduz rapidamente para durezas menores que 30 HRC (302 HV) (KRAUSS, 1999).

Observa-se também, que para elevados teores de C, há uma variação significativa do efeito do carbono na dureza do material. Isto ocorre pois a quantidade de austenita retida aumenta com o C, o que gera uma queda na dureza, contudo, trabalhos executando um superesfriamento das amostras, mostraram que, embora menos significativo do que em baixas concentrações, o aumento de C acima de 0,9 em massa, gera um endurecimento do material (KRAUSS, 1999).

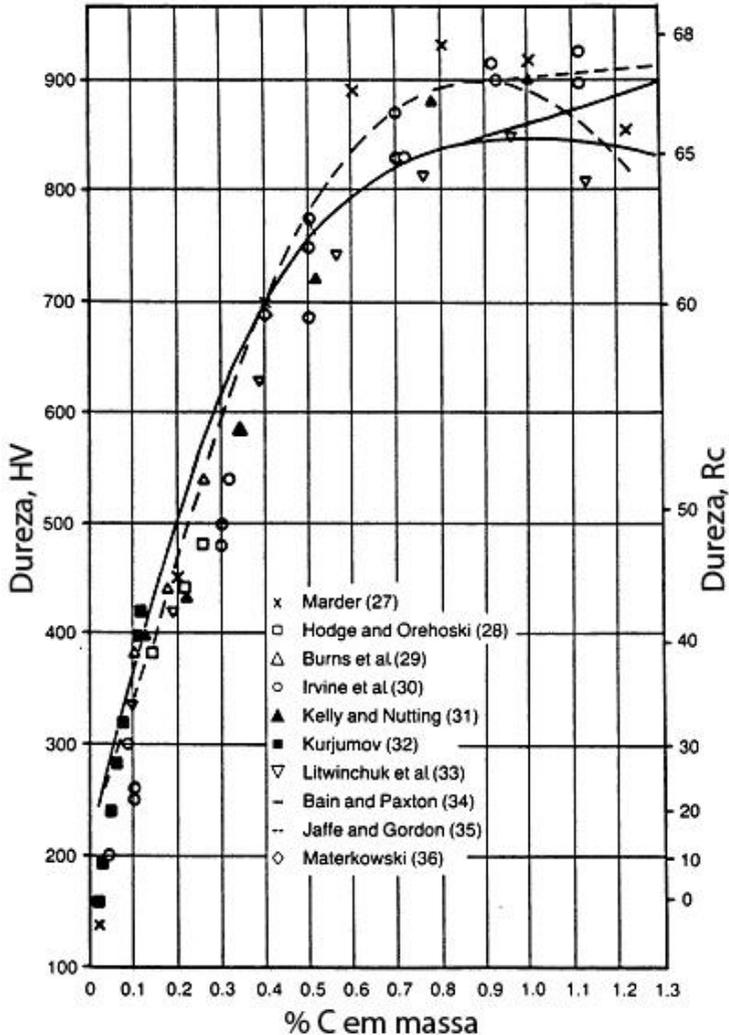


Figura 1.7: Variação da dureza da martensita em função do teor de carbono(% em massa).

Fonte: (Adaptado de KRAUSS, 1999)

Como mostrado na Figura 1.8, o níquel também tem uma influência direta nas propriedades mecânicas dos aços Fe-Ni. Essa influência é significativa devido a transformação martensítica, contudo,

uma vez formada, não é possível perceber diferença na resistência com o aumento do teor de Ni.

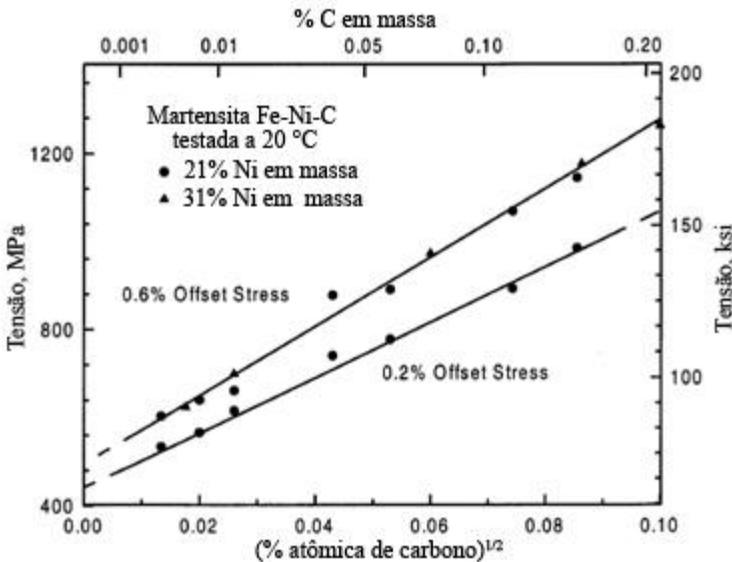


Figura 1.8: Relação entre limite de resistência e teores de Ni e C em um ligas Fe-C-Ni.

Fonte: (Adaptado de KRAUSS, 1999)

1.3. Transformações de Fase

A Figura 1.9 mostra o resultado de um ensaio dilatométrico de um aço maraging 350. O ponto P_s refere-se a região de precipitação de intermetálicos e é observado pela descontinuidade da taxa de expansão do material na temperatura de 500 °C. Elevando a temperatura para 650 °C ocorre outra descontinuidade na curva dilatométrica correspondente ao ponto A_1 , onde ocorre o início da formação da austenita, que termina a 770 °C, ponto A_3 (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

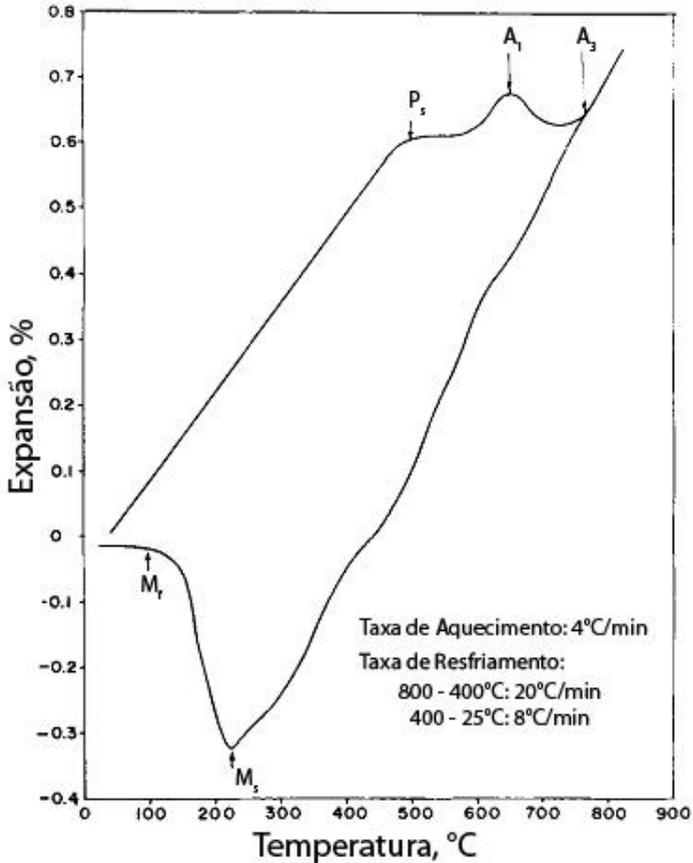


Figura 1.9: Curva de dilatométrica de um aço maraging 350.
 (Fonte: Adaptado de VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993)

Durante o resfriamento na temperatura de aproximadamente 225 °C ocorre o início da formação da martensita, ponto M_s , caracterizado por uma expansão do material até o fim da transformação, ponto M_f , que ocorreu em aproximadamente 90 °C (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

Kapoor et al (2003) estudaram o efeito da taxa de aquecimento na curva dilatométrica dos aços maraging 350. A Figura 1.10 mostra que ao aumentar a taxa de aquecimento do material, tanto a precipitação quanto a transformação α/γ tem o seu início em temperaturas mais elevadas, o

que indica que ambas transformações são controladas pela difusão atômica.

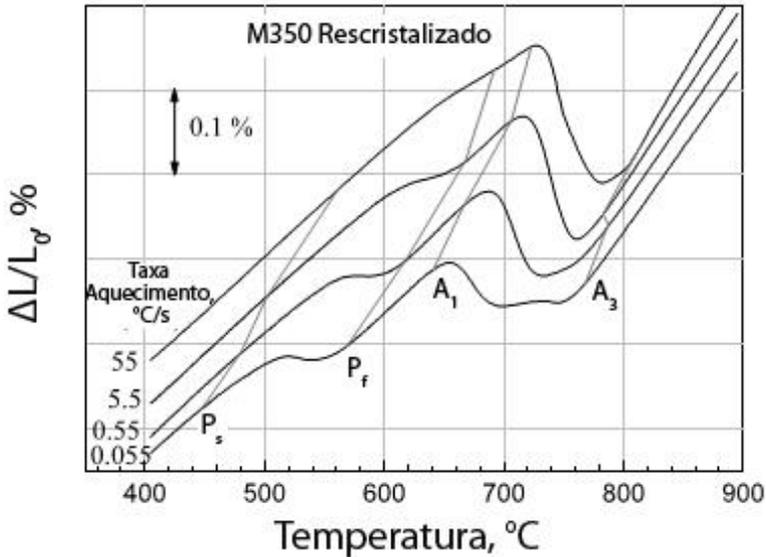


Figura 1.10: Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging 350 em função da taxa de aquecimento.

Observa-se também na Figura 1.10 que em taxas de aquecimento de 0,055 °C/s a formação da austenita ocorre em duas etapas: a primeira devido a difusão atômica e a segunda pelo cisalhamento da microestrutura. Estas etapas ocorrem devido a taxa de aquecimento ser muito baixa, o que permite que o Ni difunda e precipite na forma de intermetálicos. Esta precipitação geranda duas regiões com teores diferentes deste elemento e conseqüentemente duas temperaturas de transformação austenítica, como pode ser visto na Figura 1.11(SWARTZENDRUBER, 1991).

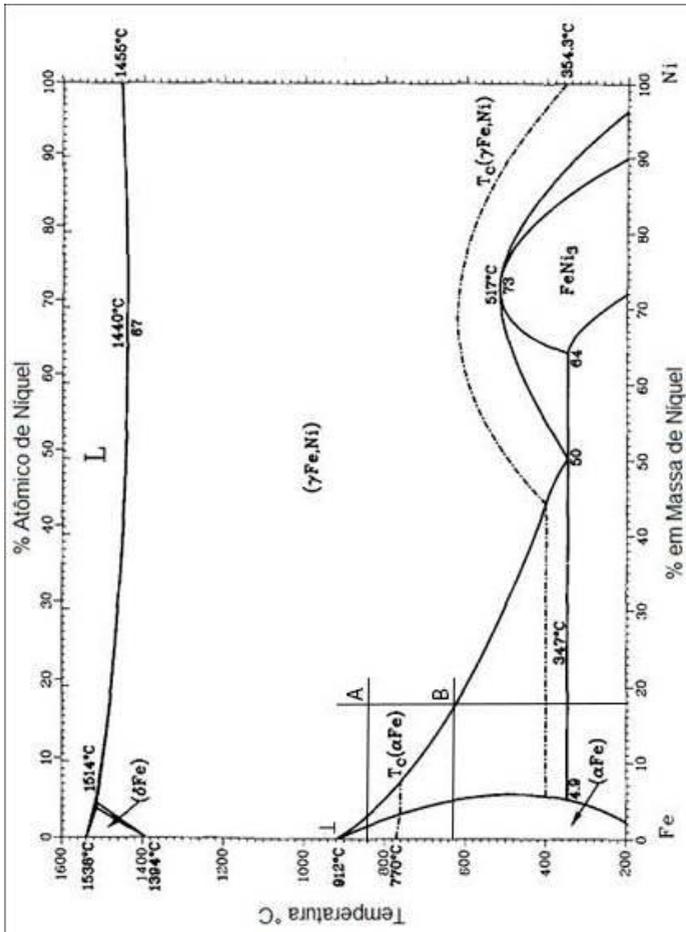


Figura 1.11: Diagrama Fe-Ni

Fonte: (Adaptado de SWARTZENDRUBER, 1991)

A Figura 1.11 mostra que com 18%Ni e temperatura de 820 °C, ponto A, a liga binária de Fe-Ni se encontra totalmente austenítica (γ). Ao se reduzir a temperatura para aproximadamente 615 °C, ponto B, observa-se a formação de uma nova fase, ferrita (α) contendo \approx 6% de Ni, enquanto a fase gama contem \approx 18%. Ao reduzir gradativamente a temperatura, o volume de α se eleva, porém a quantidade de Ni solubilizado em sua estrutura quase não sofre alteração, fazendo com que o Ni difunda para a fase γ aumentando assim sua concentração para valores de aproximadamente 45% à 400 °C.

Kapoor et al (2003) também estudaram, por dilatometria, a influência da deformação a frio nas transformações de fase dos aços maraging 350, Figura 1.12. Não foi possível observar alterações nas temperaturas P_s , P_f , A_1 e A_3 para os diferentes graus de deformação na Figura 1.12. Contudo, quando estas são comparadas com as amostras não deformadas, observou-se a redução da temperatura de início de precipitação, P_s . Esta redução ocorreu devido a uma maior densidade de discordâncias gerada pela deformação a frio. A maior densidade de discordâncias acelera a precipitação por serem sítios preferenciais de nucleação. Observou-se também que quanto maior a deformação, mais significativa se torna a presença de duas etapas para a transformação α/γ .

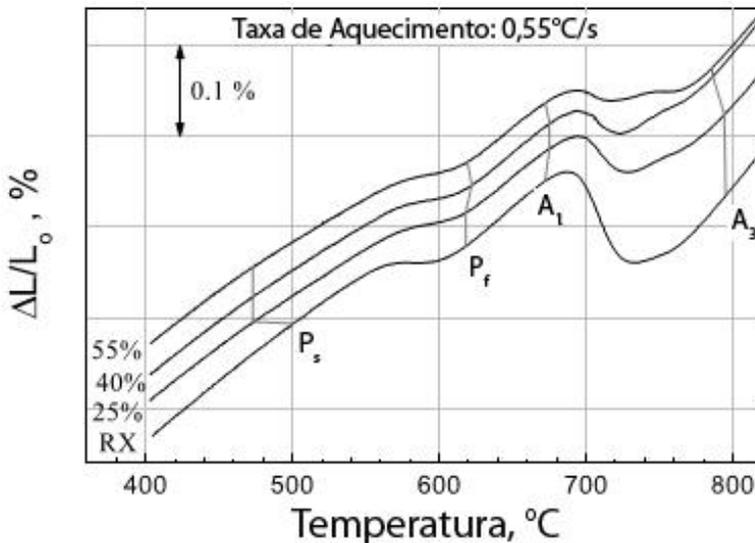


Figura 1.12: Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging 350 em função do grau de deformação para taxas de aquecimentos de $0,55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(Fonte: Adaptado de KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003)

- 1.4. Tratamento Térmicos
- 1.4.1. Têmpera

Para o controle da microestrutura nos aços maraging, inicialmente se realiza o tratamento de têmpera, que consiste em duas etapas: Solubilização e resfriamento. A etapa de solubilização, onde se aquece o material acima da temperatura A_3 , onde a matriz se torna

austenítica. Como nesta temperatura a difusão atômica é bastante elevada e a austenita solubiliza altos teores de elementos de liga, os precipitados se dissolvem e a microestrutura se homogeniza. Segundo a norma ASTM A538 para aços maraging 18%Ni utilizados em vasos de pressão, a temperatura de solubilização dos aços maraging deve ficar entre 815 e 950 °C.

Após a solubilização realiza-se o resfriamento do material para uma temperatura inferior a M_f a uma taxa suficientemente rápida para que possa ocorrer uma completa transformação martensítica. A norma ASTM 538, não determina uma taxa de resfriamento, informando apenas que este pode ser feito tanto com resfriamento ao ar quanto em água.

1.4.2. Envelhecimento e Precipitação

A dureza dos aços maraging 250, 300 ou 350 após a tempera é de aproximadamente 35 HRC (335 HV) (LANG; KENYON, 1971; PARDAL, 2004; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993), muito inferior ao exigido pela norma ASTM 538. Desta forma, para aumentar a dureza do material deve-se realizar um envelhecimento, onde ocorre a precipitação de intermetálicos na matriz martensítica. Contudo, antes de abordar a precipitação nos aços maraging propriamente, é importante apresentar os mecanismos que levam a formação destes precipitados, como mostrado a seguir.

Como o resfriamento até a temperatura ambiente é realizado de forma rápido, não se atinge a condição de equilíbrio mostrada na Figura 1.9 e ocorre a formação de martensita supersaturada, α' , com a concentração de Ni igual ao da austenita antes da transformação, ponto B da Figura 1.11. Contudo, como a fase α' dissolve apenas 2% de Ni, no equilíbrio, é esperado que ocorra a precipitação de fases ricas em Ni, devido a diferença de energia, ΔG , entre o estado supersaturado e o de equilíbrio (REED-HILL, 1973).

Como as transformações nos aços maraging, uma liga de Fe-Ni-Co-Mo-Ti, são mais complexas do que as apresentadas no diagrama binário Fe-Ni, o diagrama da Figura 1.11 não é capaz de mostrar o resultado microestrutural de um tratamento térmico. Porém trabalhos prévios mostram que após temperados, estes aços tem uma microestrutura predominantemente martensítica supersaturada em

elementos de liga, e que, quando envelhecida, tende a precipitar fases ricas em Fe, Ni, Ti e Mo, além da formação da austenita reversa quando superenvelhecido.

A Figura 1.13 mostra um diagrama TTT (tempo, temperatura e transformação) para a precipitação em aço maraging 350 (TEWARI et al., 2000). É possível observar nesse diagrama que em baixas temperaturas a fase S é a primeira a se formar, seguida por ω e posteriormente Fe_2Mo . Em temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ (773 K) a primeira fase a se formar é $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$.

Desta forma é possível observar que para ocorrer a formação de uma nova fase é necessário que o material esteja em uma temperatura adequada. Isto ocorre pois quando a temperatura se encontra muito baixa, a pouca difusão atômica impossibilita/retarda a formação da nova fase. Por outro lado, quando a temperatura é muito elevada, o núcleo mínimo para que a fase se estabilize se torna muito grande e a probabilidade que o mesmo se forme se torna muito pequena. Há então uma temperatura onde ocorre a combinação ótima entre difusão e tamanho de núcleo estável dada pelo mínimo tempo necessário para que haja a formação da nova fase.

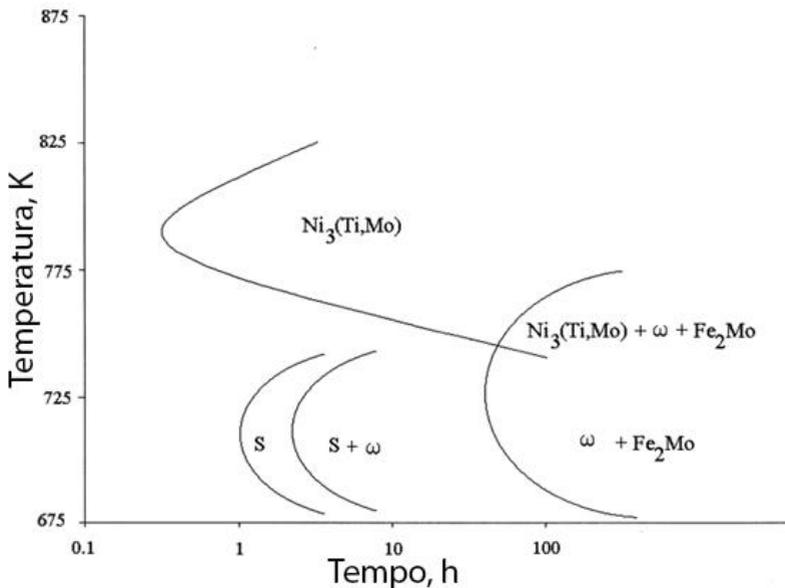


Figura 1.13: Diagrama TTT de precipitação para o aço maraging 350.

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

1.5. Propriedades Mecânicas e Microestrutura dos Aços Maraging

A Figura 1.14 mostra o efeito do envelhecimento na dureza de um aço maraging 350 (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993), 1993). A dureza nestes aços depende principalmente das fases presentes e de suas respectivas frações volumétricas, distribuições, tamanho e coerência com a matriz martensítica. Isto pode tornar o estudo dos aços maraging complexo, visto que variando a composição, temperatura e o tempo, uma grande quantidade de diferentes fases pode se formar, conforme Tabela 1.3.

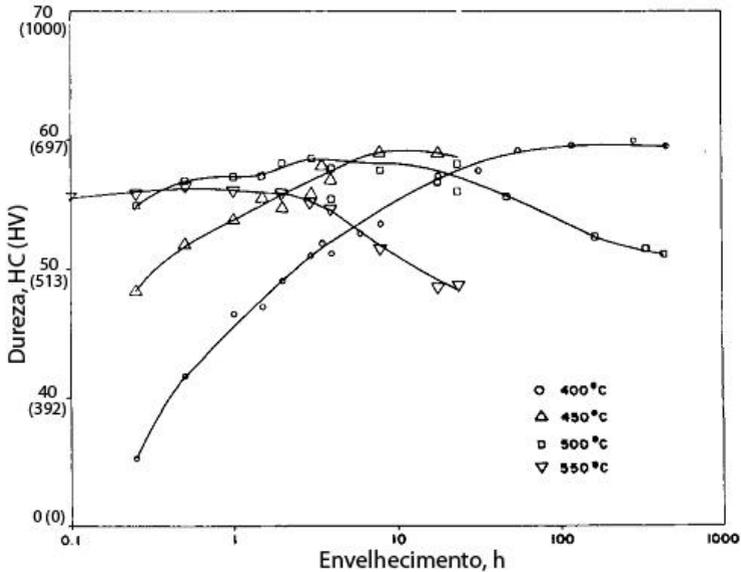


Figura 1.14: Variação da dureza de um aço maraging 350 em função do tempo de envelhecimento a diferentes temperaturas.

Fonte: (Adaptado de VISWANATHAN; KISHORE; ASUNDI, 1996)

A Tabela 1.3 mostra as fases observadas em aços maraging. A formação destas fases também é função da composição do aço. Na Tabela 1.3 A pode ser Ni, Cr e/ou Fe e B: Ti, Mo e/ou Al, na coluna da estequiometria (TEWARI et al., 2000).

Tabela 1.3: Fases observadas em aços maraging.

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede	Relação Orientação
Γ		CFC	$a = 3,5852^\circ\text{A}$	
α'		CCC	$a = 2,8812^\circ\text{A}$	$\{110\}_{\text{ccc}}//\{111\}_{\text{cfc}}$
				$\langle 111 \rangle_{\text{ccc}}//\langle 110 \rangle_{\text{cfc}}$
μ	A_7B_6	Romboédrico	$a = 4,751^\circ\text{A}$	
			$\alpha = 30,38^\circ$	
Ω	A_2B	Hexagonal	$a = 3,9-4,05^\circ\text{A}$	
			$c = 2,39-2,48^\circ\text{A}$	
S	A_8B	Hexagonal	$a = 7,04^\circ\text{A}$	
			$c = 2,48^\circ\text{A}$	
X	A_3B	Hexagonal	$a = 2,55^\circ\text{A}$	$(0001)_x//\{111\}_{\alpha'}$
			$c = 8,30^\circ\text{A}$	$\langle 2110 \rangle_x//\langle 110 \rangle_{\alpha'}$
Fe_2Mo	A_2B	Hexagonal	$a = 4,745^\circ\text{A}$	$(0001)_{\text{Fe}_2\text{Mo}}//\{110\}_{\alpha'}$
			$c = 7,754^\circ\text{A}$	$\langle 2110 \rangle_{\text{Fe}_2\text{Mo}}//\langle 110 \rangle_{\alpha'}$
$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$	A_3B	Hexagonal	$a = 5,101^\circ\text{A}$	$(0001)_{\text{Ni}_3\text{Ti}}//\{111\}_{\alpha'}$
			$c = 8,307^\circ\text{A}$	$\langle 1120 \rangle_{\text{Ni}_3\text{Ti}}//\langle 111 \rangle_{\alpha'}$
Ni_3Mo	A_3B	Ortorrômica	$a = 5,064^\circ\text{A}$	
			$b = 4,224^\circ\text{A}$	
			$c = 4,448^\circ\text{A}$	

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

Como mencionado previamente, a dureza tem uma relação direta com a precipitação nos aços maraging. Viswanathan et al (1993) verificaram que após dupla têmpera do aço maraging 350, a primeira a 950 °C por 2 h seguida de resfriamento ao ar e a segunda a 820 °C por 3,5 h, a matriz formada foi totalmente martensítica com dureza de 32 HRC (309 HV). Não se observou precipitados nestas condições, como mostrado por difusão de elétrons da Figura 1.15

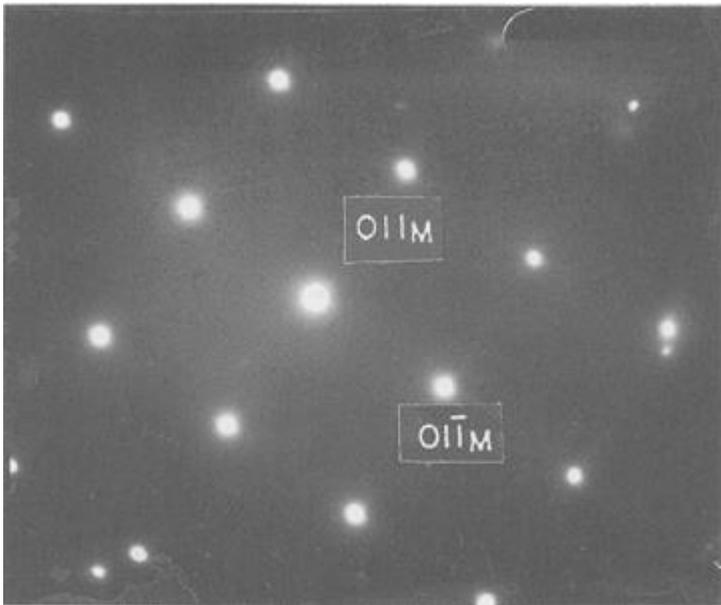


Figura 1.15: Difração de elétrons da martensita no estado temperado de um aço maraging 350.

Fonte: (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993)

Como a taxa de precipitação é dependente da temperatura, a Figura 1.14 mostra que quanto mais baixa a temperatura, maior o tempo necessário para que ocorra um aumento de dureza devido à baixa difusão atômica. Desta forma, ao envelhecer à 400 °C foi observado que o pico de dureza ocorreu após 56 h, enquanto que ao aumentar a temperatura para 450, 500 e 550 °C, o pico de dureza (Viswanathan et al, 1993) ocorreu em 10 h, 3 h e 1 h, respectivamente.

Observa-se também na Figura 1.13 que, após atingido o pico de dureza, não se observou redução da mesma nas amostras envelhecidas à 400 e 450 °C. Isto está de acordo com o diagrama TTT da Figura 1.13 que mostra que para envelhecimentos nessas temperaturas, não ocorre a formação de austenita reversa mesmo para envelhecimentos com tempos acima de 100h. Com isso os precipitados S e ω se mantêm estáveis por um grande intervalo de tempo, permitindo alcançar uma condição próxima ao equilíbrio, justificando também a mesma dureza máxima nestas duas temperaturas.

Tewari et al (2000) também verificaram que ao envelhecer um aço maraging 350 à 430 °C ocorre a formação de linhas difusas alinhadas nas direções $\langle 112 \rangle \alpha'$ e $\langle 110 \rangle \alpha'$, correspondentes a fase S, as quais após um tempo de 25 h, se aglomeraram nas discordâncias formando a fase ω com tamanho de aproximadamente 2,5 nm. A Figura 1.15 mostra a difração de elétrons dessas fases em função do tempo de envelhecimento.

No envelhecimento desse aço a 500 °C observou-se que após o pico de dureza, Figura 1.13, ocorre a uma leve redução de dureza que é acelerada com o aumento do tempo de envelhecimento. Isto é devido a formação da austenita reversa. A sua formação é a principal causa da redução de dureza nos aços maraging. Entretanto, para que esta ocorra é necessário um alto teor local de Ni, como mostrado a seguir.

A Figura 1.13 mostra que em temperaturas acima de 450 °C o precipitado S perde estabilidade formando o precipitado metaestável $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$. Este se forma com uma distribuição homogênea pela matriz e sua precipitação, por necessitar de grandes teores de Ni, empobrece a matriz martensítica desse elemento.

Devido ao empobrecimento da matriz em Ni, a formação de Ni_3Ti impede a formação da austenita reversa em tempos iniciais de envelhecimento. Contudo em tempos mais longos, este precipitado se dissolve e forma o precipitado mais estável Fe_2Mo (LI; YIN, 1995). Com isso, o Ni que se encontrava na forma de Ni_3Ti , enriquece localmente a matriz em Ni, e este enriquecimento possibilita a formação da austenita reversa.

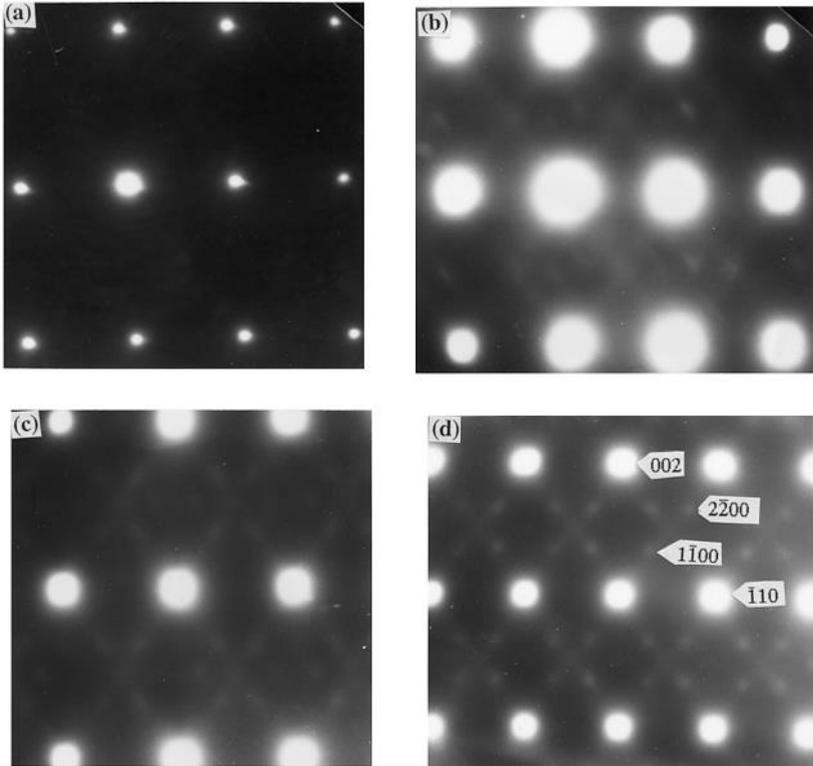


Figura 1.16: Difração de elétrons de um aço maraging 350 solubilizado e envelhecido a: (a) 673K por 1h, (b) 673K por 3h, (c) 703K por 6,5h; (d) 703K por 25h. A presença dos spots posicionados a $1/3$ e $2/3$, planos $(2\bar{2}00)$ e $(1\bar{1}00)$ da fase ω , da direção (112) mostra a formação da fase ω . Os planos (002) e (110) correspondem a matriz martensítica.

Fonte: (TEWARI et al., 2000)

Habiby et al (1992) quantificaram a porcentagem de austenita formada em aços maraging 250, 300 e 350 realizando um tratamento de envelhecimento, o qual chamou de *ausaged*, durante uma hora a cada temperatura indicada na Figura 1.17. Após realizar este envelhecimento Habiby et al (1992) realizaram um segundo envelhecimento de 3h a 480 °C, o qual foi chamado de *double-aged*.

Habiby et al (1992) perceberam então que a formação da austenita reversa é dependente da temperatura de envelhecimento, da

composição química do aço e que o volume máximo de austenita diminui com o aumento da classe do aço, o qual retarda o início da formação da austenita.

O retardo da formação da austenita reversa ocorre devido ao maior teor de Ti dessas classes, resultando na formação de um maior volume de $Ni_3(Ti Mo)$. Este aumento no volume de Ni_3Ti reduz o teor de Ni da matriz e causa um retardo da formação da austenita reversa (HABIBY; UL HAQ; KHAN, 1992). De forma oposta, em temperaturas mais elevadas ocorre a estabilização da austenita em tempos menores possibilitando a formação de um volume menor de precipitados (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

A Figura 1.17 também mostra que quando as amostras são aquecidas a temperaturas mais elevadas e então resfriadas, há uma redução da quantidade de austenita reversa remanescente na matriz, chegando a zero quando envelhecida à 800 °C.

Esta redução ocorre, pois, o teor de Ni presente na austenita reversa formada é maior nas amostras envelhecidas a temperaturas mais baixas, fazendo com que o valor de M_s seja muito baixo, impossibilitando a formação da martensita. Contudo a austenita formada em temperaturas mais elevadas possui um teor de Ni menor, o que eleva a temperatura M_s , possibilitando a formação da martensita da mesma forma que ocorre durante a têmpera do material. (HABIBY; UL HAQ; KHAN, 1992).

Habiby et al (1992) também mostraram a forte tendência da austenita em reduzir a dureza e aumentar a força coercitiva dos aços maraging 250, 300 e 350, Figura 1.18. Contudo, a formação da austenita reversa e a composição química do aço possuem pouca influência sobre o tempo para o pico de dureza, o qual acontece após envelhecimento de 3 horas à 510 °C tanto para aços maraging 300 e 350 (SHA; CERESO; SMITH, 1993; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

A Figura 1.18 mostra que em temperaturas superiores da porcentagem volumétrica máxima de austenita reversa, a aplicação do double-aged torna a aumentar a dureza das amostras, indicando que a austenita reversa solubilizou parte dos precipitados presentes, e que, quando resfriada, formou uma martensita supersaturada.

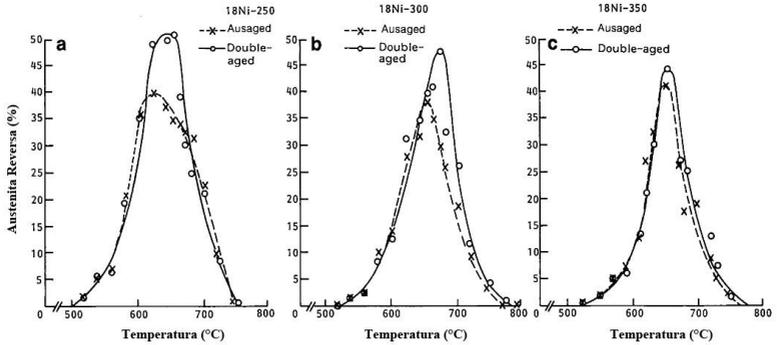


Figura 1.17: Variação da percentagem de austenita reversa em função da temperatura de ausaged e double-aged para aços maraging (a) 250, (b) 300, (c) 350.

Fonte:(HABIBY; UL HAQ; KHAN, 1992).

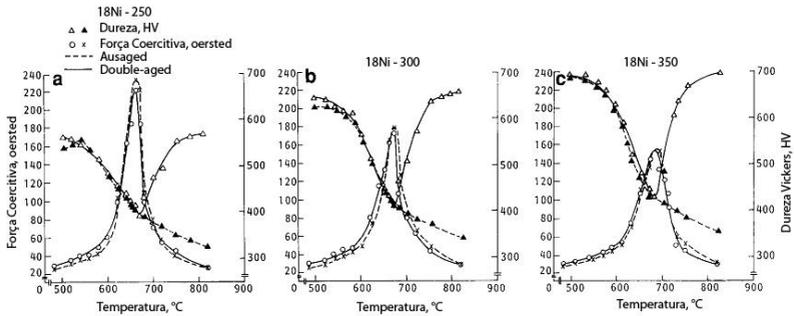


Figura 1.18: Variação da dureza e da força de coerção em função das temperaturas de ausaged e double-aged nos aços maraging (a) 250, (b) 300 e (c) 350.

Fonte:(HABIBY; UL HAQ; KHAN, 1992).

Viswanathan et al (1993), ao envelhecer um aço maraging 350 a 510 °C por 30 minutos, observaram que a matriz manteve-se com a morfologia de ripas martensíticas e que a presença do contorno da austenita prévia era possível de ser observada em algumas regiões da amostra, Figura 1.19a.

A 510 °C verificou-se também a presença de Ni_3Ti de estrutura hexagonal com morfologia de agulhas e alinhados paralelamente ou perpendicularmente às ripas martensíticas, Figura 1.19c (SHA; CERZEZO; SMITH, 1993; TEWARI et al., 2000; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

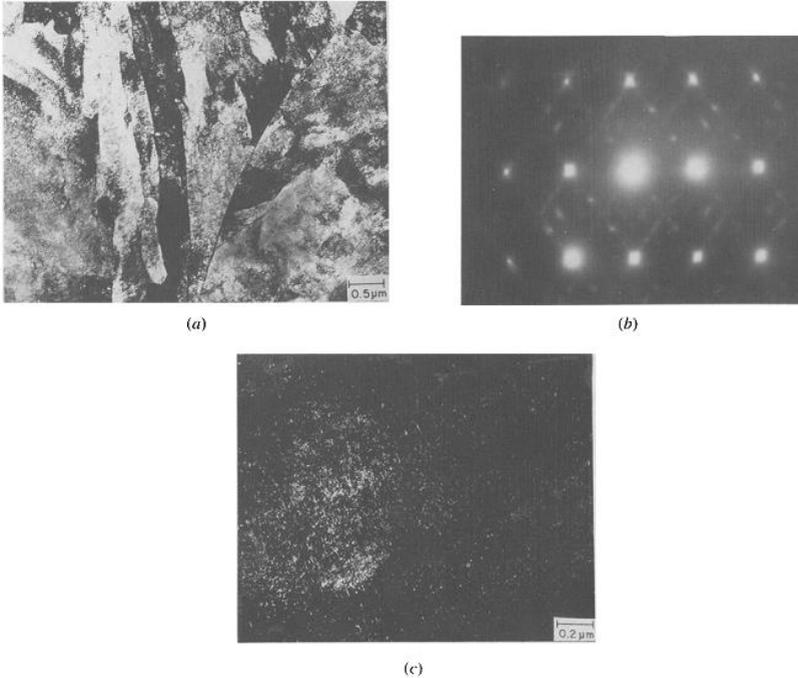


Figura 1.19: (a) Microestrutura do material envelhecido a 510 °C por 30min, (b) Difração de elétrons do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$. (c) Campo escuro referente ao spot (2020) de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$.

Fonte: (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993)

A presença de austenita reversa no pico de dureza a 510 °C não foi verificada por Sha et al (1993), que observaram apenas os precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e Fe_7Mo_6 (fase μ). A composição química do $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ nesta fase de envelhecimento mostra o alto teor de Mo nas fases ricas em Ni, Tabela 1.4. O alto teor de Mo presente no $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ faz com que a sua formação retarde tanto a formação da austenita reversa como das fases Fe_2Mo e Fe_7Mo_6 .

A Tabela 1.4 também mostra as variações da composição química da matriz durante envelhecimentos a 510 °C, onde é possível observar uma perda progressiva de Mo enquanto que o Ti está na forma de precipitado. Após 0,5 h de envelhecimento e quase não foi verificado após 8h de envelhecimento.

Esta redução do Ti na matriz indica que a maior parte do Ni₃(Ti, Mo) precipitou na primeira meia hora de envelhecimento, justificando o rápido aumento da dureza dos aços maraging no envelhecimento a 510 °C. A concentração de Co se encontra acima da composição média do aço, indicando um particionamento deste durante a formação de Ni₃Ti e Fe₇Mo₆ (SHA; CERESO; SMITH, 1993).

Quando o aço maraging 350 é envelhecido por 128 h a 510 °C o teor de Ni na matriz martensítica reduz 9% em relação a matriz temperada, Tabela 1.5. Esta redução ocorre principalmente pela formação da austenita reversa que possui um teor de 39% de Ni em peso. A presença de Ni₃Ti, mesmo depois de 128 h de envelhecimento a 510 °C, e o baixo teor de Ti na matriz indica que a microestrutura não alcançou o equilíbrio, o que indica uma elevada estabilidade deste precipitado. Para fins comparativos, a Tabela 1.5 também mostra o estado de equilíbrio do aço maraging 350 a 510 °C, calculado pelo software Thermo-Calc (SHA; CERESO; SMITH, 1993).

Estudos em um aço maraging de 2,8 GPa (400 ksi), verificaram que nas temperaturas de 480, 500 e 520 °C, 90% da dureza é atingida antes dos primeiros 45 min de envelhecimento e que a dureza máxima foi atingida a 500 °C seguida de uma redução pouco (WANG et al., 2010). Esta redução da dureza é devido a dissolução e coalescimento dos precipitados Ni₃(Ti, Mo), os quais passaram de 40 x 2,5 nm quando envelhecidos por 3 h a 510 °C, para 130 x 6 nm quando envelhecidos por 8 h a 640 °C (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

O coalescimento do Ni₃(Ti, Mo) porém, é limitado pela segregação de C, Si e Cr para a interface precipitado/matriz martensítica, a qual funciona como uma barreira para o deslocamento desta interface (HE et al., 2004). O mesmo não ocorre nas interfaces da fase μ com a matriz (SHA; CERESO; SMITH, 1993).

Tabela 1.4: Composição química obtida por microscopia de força atômica (FIM) da matriz, Fe_7Mo_6 e Ni_3Ti para diferentes tempos de envelhecimento a 510°C de um aço maraging 300.

Fase	Tempo de Envelhecimento, h	Elemento Químico				
		Fe	Ni	Co	Mo	Ti
Matriz	0,5	75,5±6,3	12,0±3,3	9,2±3,6	1,4±0,5	0,1±0,1
	1	75,2±2,4	13,0±1,9	10,3±1,4	1,2±0,5	0,1±0,1
	2	77,5±4,9	12,6±3,4	8,6±2,3	1,1±0,6	<0,1
	4	74,3±0,4	14,3±0,3	10,2±0,3	1,0±0,1	0,04±0,02
	8	73,6±1,2	16,3±1,0	9,1±0,8	0,6±0,2	0,08±0,08
Fe_7Mo_6	0,5	30,7±3,2	12,1±3,0	3,0±1,4	45,6±8,1	-
	1	39,5±3,5	14,5±2,5	2,0±1,0	41,5±2,8	-
	2	34,1±3,7	15,9±5,2	3,0±1,0	43,7±5,5	-
	4	36,9±5,3	15,8±2,6	4,0±0,5	39,2±5,8	-
	8	37,8±3,5	11,3±1,9	4,3±0,8	43,5±4,7	-
$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$	0,5	18,4±2,9	43,9±3,7	3,6±1,3	13,0±3,4	19,9±2,8
	1	12,4±4,6	55,8±3,3	3,0±1,2	14,1±1,6	13,5±3,4
	2	23,5±8,9	40,5±9,0	4,1±3,3	10,5±7,5	20,0±8,9
	4	13,6±1,2	54,7±2,4	3,5±1,9	14,9±1,5	12,6±1,1
	8	7,8±3,0	65,4±1,8	1,1±0,5	4,2±2,0	19,9±3,3

Fonte: (Adaptado de SHA; CEREZO; SMITH, 1993).

Para Li e Yin (1995) os precipitados de Fe_2Mo são incoerentes, de formato esférico e sua formação é dependente do coalescimento e/ou a dissolução de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, o qual fornecerá Mo para sua formação. Sha et al (1993) também mostram, Tabela 1.4, que o teor de Mo dissolvido no $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ é reduzido com 8 h de envelhecimento a 510°C , passando de 14,9 para 4,2% em massa. Esta redução é associada a formação das fases ricas em Mo.

Wang et al (2010) entretanto, não verificaram a presença de Fe_7Mo_6 e/ou Fe_2Mo no pico de dureza a 500°C , Figura 1.20, sendo observado apenas os precipitados de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ na matriz martensítica. A Figura 1.20d mostra o padrão de difração de elétrons do $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e da matriz.

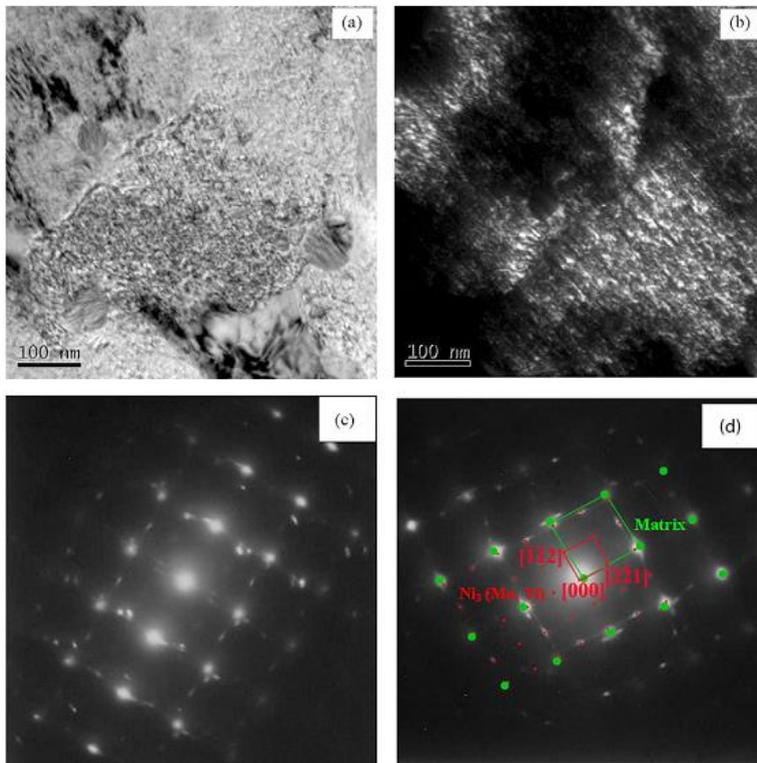


Figura 1.20: Análises por MET de um aço maraging 400 no pico de dureza a 500 °C: (a) Campo claro mostrando as ripas martensíticas; (b) campo escuro mostrando a distribuição de $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$; (c) Difração de elétrons da matriz e precipitado; (d) Difração de elétrons com o padrão de difração da martensita (verde) e do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ (vermelho).

Fonte: (WANG et al., 2010)

Com um superenvelhecimento a 510 °C ocorre a formação de 4 fases distintas: α' , γ , $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ e uma fase rica em Mo, a qual pode tanto Fe_2Mo como Fe_7Mo_6 (SHA; CERZEZO; SMITH, 1993; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Todas as fases formadas possuem seu plano basal paralelo aos planos $\{111\}$ ou $\{110\}$ da matriz CCC (TEWARI et al., 2000) e a formação da austenita reversa

apresentou a relação de Nishiyama Wassermann (N-W), $(110)_{ccc} // (111)_{cfc}$ e $[100]_{ccc} // [110]_{cfc}$.

O aumento da cinética de formação da austenita reversa devido ao aumento da temperatura pode fazer com que esta se forme antes ou durante a precipitação (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Isto ocasiona a formação de um patamar de dureza onde o aumento devido a formação de $Ni_3(Ti, Mo)$ é compensado pela formação da austenita reversa, resultando em uma dureza menor do que a atingida em envelhecimentos em temperaturas mais baixas.

A Tabela 1.6 mostra a variação de diversas propriedades mecânicas com o envelhecimento. Como anteriormente já foi observada a relação entre envelhecimento e a dureza do material, a seguir será analisado o efeito do envelhecimento sobre a relação entre energia absorvida no impacto e a quantidade de austenita no material (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

Observa-se na Tabela 1.6 que a maior energia absorvida no impacto, 190 J, foi obtida nas amostras como temperadas onde não houve a formação de precipitados nem de austenita reversa. Ao envelhecer o material até o pico de dureza a 510 °C, ocorre a precipitação de intermetálicos que ancoram as discordâncias e a energia de impacto apresenta uma forte redução. O menor valor obtido foi de 12 J com o envelhecimento a 640 °C por 8h (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

No envelhecimento de um aço maraging 350 a 640 °C por 1 h, ocorre a formação da austenita reversa. Por ser uma fase com baixa precipitação e de menor dureza, causa um aumento na energia absorvida no impacto. O valor máximo da energia absorvida no impacto no envelhecimento a 640 °C é de 49 J após 2 h de envelhecimento. Com o aumento do tempo de envelhecimento e o aumento da porcentagem de austenita reversa não ocorre um aumento da energia absorvida no impacto e esta decai para 12 J com 8 h de envelhecimento. Com este tempo de envelhecimento o volume de austenita é de 24%. Segundo Viswanathan et al (1993), esta mudança no efeito da austenita reversa esta relacionada com as mudanças sofridas na morfologia da austenita reversa descritas a seguir.

Tabela 1.5: Composição e percentuais volumétricos das fases formadas após 128 h de envelhecimento a 510 °C e seus valores teóricos calculados pelo software Thermo-Calc para um aço maraging 300.

Fase	Tempo de Envelhecimento, h	Elemento Químico										% Volumétrica
		Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Si				
Matriz	128	77,9±0,6	9,3±0,4	12,4±0,5	0,4±0,1	<0,1	<0,1	<0,1				67
	Termo-Calc	79,8	4,1	13,6	0,7	1,3	0,1	0,4				53,7
Austenita	128	53,5±1,9	39,2±2,4	3,5±0,7	2,7±0,9	0,3±0,1	0,3±0,1	<0,1				26
	Termo-Calc	56,6	38,3	3,6	1,1	*	0,4	0,0				41,6
Fe ₇ Mo ₆	128	39,3±4,1	13,1±2,4	3,8±2,0	41,2±2,5	<0,1	<0,1	1,5±1,0				4
	Termo-Calc	55	0,6	0,0	44,4	*	*	*				4,7
Ni ₃ Ti	128	3,5±1,1	70,4±1,3	2,0±0,2	3,9±0,2	17,9±0,8	2,2±0,5	<0,1				3
	Termo-Calc	-	-	-	-	-	-	-				0

Fonte: (Adaptado de SHA; CERZO; SMITH, 1993).

Viswanathan et al (1993), ao envelhecerem um aço maraging 350 por 8 h a 640 °C, verificaram a presença de austenita com 3 morfologias diferentes: Globular, com pequena fração volumétrica, Figura 1.21a; Widmanstätten, Figura 1.21c e recristalizada, Figura 1.21d. Mesmo tendo sido observada a formação de austenita entre as ripas de martensita nas amostras envelhecidas por 2 h, todas as três morfologias da austenita foram observadas no interior das ripas ou nos contornos da austenita prévia. A Figura 1.21b mostra que a formação da austenita globular obedece a relação de Kurdjumov-Sachs (K-S) com a martensita, a qual também foi observada nas demais morfologias. (Viswanathan, 1993)

Bilmes et al (2001) estudaram o efeito da austenita retida do revenido em aços martensíticos 13Cr-NiMo e verificaram que a formação da austenita refina a microestrutura conforme esquematizado na Figura 1.22. Nesta figura é possível observar (a) a matriz martensítica de têmpera, posteriormente com o revenido observa-se a formação de uma martensita revenida e de austenita (b), ao resfriar parte da austenita se transforma em martensita (c). Com um segundo revenido a “nova” martensita é revenida e ocorre um aumento do volume da austenita (d). A Figura 1.23 mostra a austenita retida observada por MEV.

Tabela 1.6: Propriedades mecânicas do aço maraging 350 no estado solubilizado, no pico de dureza e superenvelhecida.

Tratamento Térmico	Limite de Resistência (MPa)	Limite Elástica (Mpa)	Alongamento		Energia de Impacto (J)
			Total	Uniforme	
Solubilizado	1084	935	13,1	1,5	190
510 °C, 3 h	2227	2195	5,3	0,8	12
640 °C, 1 h	1715	1504	10,7	4,1	20
640 °C, 2 h	1615	1414	11,3	5,3	49
640 °C, 4 h	1534	1308	12,2	6,4	21
640 °C, 6 h	1474	1211	12,2	7,3	20
640 °C, 8 h	1458	1203	13,1	6,5	12

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

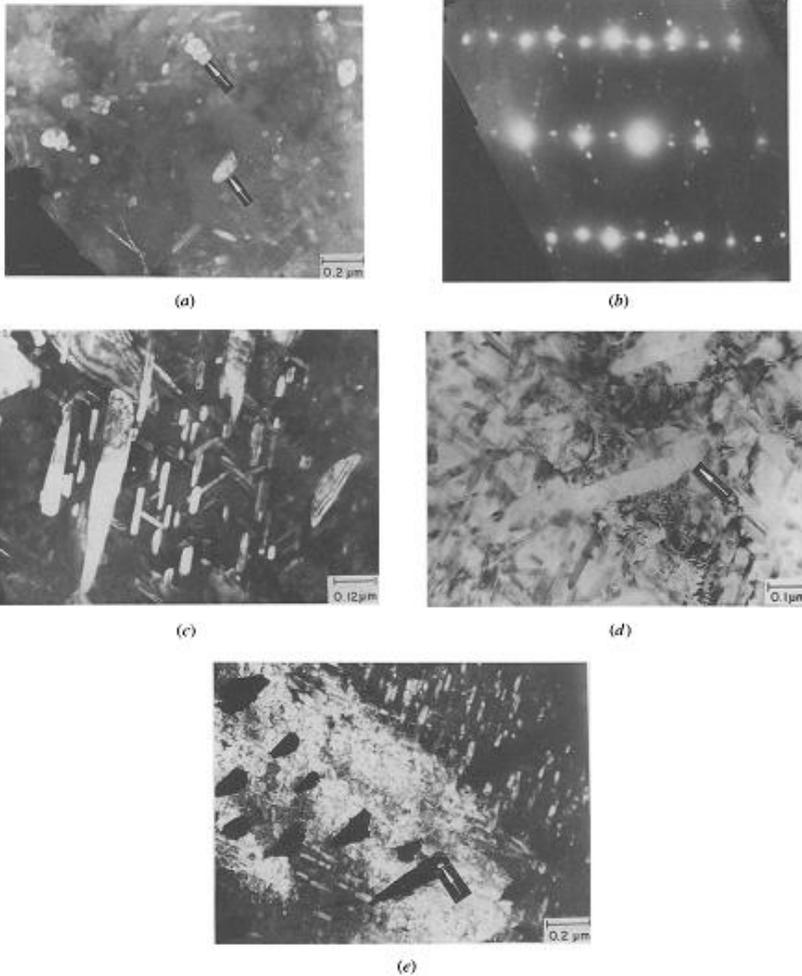


Figura 1.21: Análise por MET de um aço maraging 350: (a) campo escuro do plano (220) mostrando a austenita globular. (b) Difração de elétrons mostrando a relação K-S entre a austenita globular e a martensita. (c) Campo escuro da austenita de Widmastaten no interior das ripas de martensita. (d) Campo claro mostrando a austenita recristalizada, indicada pela seta. (e) Campo escuro mostrando a presença de partículas de segunda fase no interior da austenita, indicada pela seta.

Fonte: (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993)

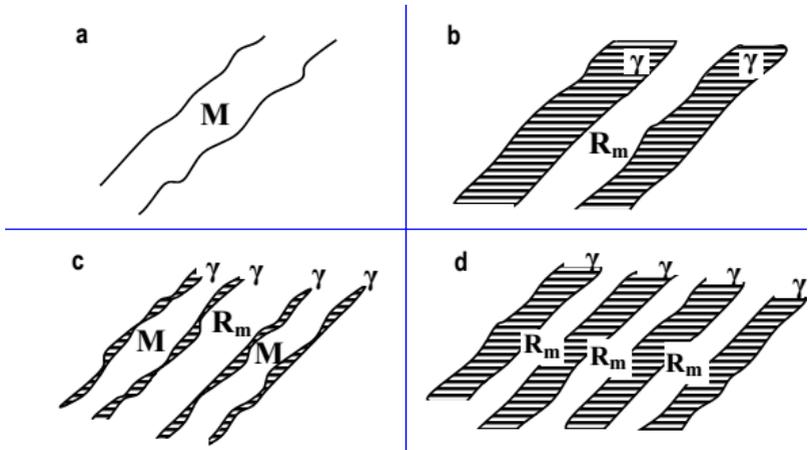


Figura 1.22: Esquema mostrando o refino da microestrutura com a formação da austenita retida. (a) Material como temperado com matriz de martensita. (b) Material após um primeiro revenido mostrando a formação de austenita e o revenido da martensita. (c) Após o resfriamento, parte da austenita se transforma em martensita temperada. (d) Com um segundo revenido a martensita formada é revenida e ocorre um aumento do volume da austenita. M é a martensita temperada, R_m a martensita revenida e γ a austenita retida.
Fonte: (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001)

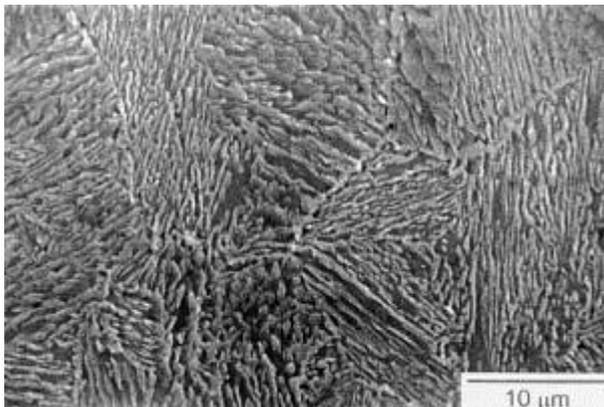


Figura 1.23: Análise por MEV do aço 13Cr-NiMo mostrando a presença da austenita formada após o segundo revenido (fase mais clara).
Fonte: (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001)

1.6. Efeitos da Deformação a Frio

Além da composição química, temperatura e tempo de envelhecimento, a deformação também afeta as propriedades mecânicas dos aços e a cinética de precipitação. A Figura 1.24 mostra a influência da deformação na dureza, limite de resistência e alongamento de um aço maraging contendo 1,1% de Ti temperado, deformado e envelhecido. Foi verificado que nas amostras temperadas e envelhecidas a baixas temperaturas, 375 °C, a deformação aumenta a dureza e o limite de resistência e reduz o alongamento. Contudo quando o material é deformado e envelhecido a temperaturas mais elevadas, 475 °C, ocorre um aumento da dureza e do limite de resistência até uma deformação de 60%. Acima de 60% de deformação ocorre uma redução nessas propriedades. O oposto ocorre com o alongamento que diminui até 60% de deformação e torna a subir. O motivo deste comportamento não foi explicado (BLANTER; TISKOVICH, 1969).

Poucos trabalhos analisaram a deformação a frio nos aços maraging. Contudo é sabido que a deformação gera defeitos cristalinos no material, os quais tem sua densidade e distribuição dependentes da energia de defeitos de empilhamento, tamanho de grão, temperatura, quantidade e velocidade da deformação. A heterogeneidade da distribuição dos defeitos cristalinos diminui com o aumento do grau de deformação (PADILHA; SICILIANO JR, 2005).

Ao envelhecer uma estrutura com alta densidade de discordâncias em temperaturas maiores que 0,2 de sua temperatura de fusão absoluta, T_f , pode ocorrer a recuperação, recristalização e coalescimento dos grãos. Durante a recuperação ocorre inicialmente o aniquilamento dos defeitos cristalinos puntiformes, como defeitos intersticiais, lacunas, e a migração destes para os contornos de grão. Elevando-se ainda mais a temperatura, ocorre um rearranjo das discordâncias formando novos contornos de grão, processo este chamado de recristalização (PADILHA; SICILIANO JR, 2005).

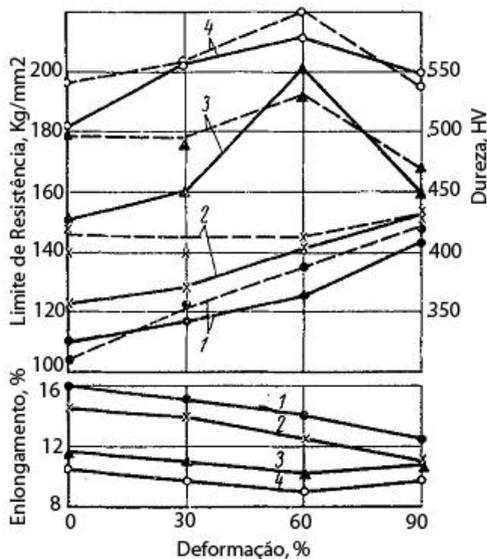


Figura 1.24: Variação das propriedades mecânicas com a deformação. (1) Temperado; (2) envelhecido à 375 °C por 1 h; (3) Envelhecido a 475 °C por 0,5 h; (4) envelhecido à 475 °C por 3 h; —: Limite de resistência; ----: dureza.
Fonte: (Adaptado de BLANTER; TISKOVICH, 1969)

Como visto anteriormente, a densidade de discordância pode afetar a cinética de precipitação pelo aumento de sítios para sua nucleação, o que faz com que a deformação a frio da martensita também possa afetar a precipitação nos aços maraging. Shekhter et al (2006) verificaram que a deformação a frio acelera a formação de Ni_3Ti .

Kapoor (2003) também estudou, por dilatometria, a influência da deformação a frio nas transformações de fase dos aços maraging 350, Figura 1.12. Não foi possível observar alterações nas temperaturas P_s , P_f , A_1 e A_3 para os diferentes graus de deformação. Entretanto, quando estas são comparadas com as amostras não deformadas, observou-se a redução da temperatura de início de precipitação, P_s , devido uma maior densidade de discordâncias gerada pela deformação a frio, que aceleram a precipitação por serem sítios preferenciais de nucleação. Observou-se também que quanto maior a deformação, mais significativa se torna a presença de duas etapas para a transformação α/γ .

2. Materiais e Métodos

2.1. Material

O material estudado foi um aço maraging 300 fornecido pelo Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo (CTMSP) no formato cilíndrico com 170 mm de diâmetro e 10 mm de altura. Sua composição química está dentro do especificado na norma ASTM 538, como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição química em peso do aço maraging 300 utilizado e a

Elemento Químico	Aço Utilizado	ASTM 538
Ni	18,46	18-19
Co	9,36	8,0-9,50
Mo	5,03	4,6-5,2
Ti	0,80	0,5-0,8
Al	0,103	0,05-0,15
C	0,005	0,03 máximo
Mn	0,01	0,12 máximo
Si	0,04	0,12 máximo
P	< 0,005	0,010 máximo
S	< 0,001	0,010 máximo
Cr	0,10	0,50 máximo
V	0,02	-----
W	0,01	-----
Cu	0,02	-----
Mg	< 0,005	-----
Fe	Balanço	Balanço

2.2. Amostras

Do disco foram usinadas com a ajuda de uma cut-off 78 amostras cúbicas com 10 mm de aresta. Todas as amostras foram temperadas à 820 °C por 0,5 h seguidas por resfriamento em água e forjamento livre a frio em um único passe. Dessas amostras 26 tiveram sua espessura

reduzida em 50 % e o mesmo número de amostras em 85 %. As amostras restantes não sofreram deformação.

2.3. Dilatometria

Para a realização do ensaio dilatométrico utilizou-se uma amostra cilíndrica de 10 mm de altura 3 mm de raio e o equipamento Netzsch DIL 402-C com atmosfera controlada contendo 95% de argônio e 5% de hidrogênio. Iniciou-se o teste a temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de 0,17 K/s (10 °C/min) até atingir 1173 K (900 °C), onde foi mantida a temperatura por 30 minutos. Em seguida a amostra foi resfriada ao ar até a temperatura de 323 K (50 °C). A taxa média de resfriamento foi de 0,28 K/s (17 °C/min) no intervalo de temperatura de 1173 K (900 °C) até 523 K (250 °C) e de 0,056 K/s (3,4 °C/min) no intervalo de 523 K (250 °C) até 323 K (50 °C).

2.4. Têmpera

A têmpera foi realizada na temperatura de 1093 K (820 °C) por 0,5 h com resfriamento em água. Para o tratamento térmico de têmpera foi utilizado um forno mufla com variação térmica de ± 1 K. O forno foi inicialmente estabilizado a temperatura de 820 °C para então colocar as amostras. Todas as 78 amostras foram temperadas em água juntas com a ajuda de um suporte metálico. Com a abertura do forno observou-se uma redução da temperatura no mesmo e o início da contagem do tempo foi feita apenas quando o forno atingiu novamente a temperatura de 1093 K (820 °C).

2.5. Deformação

A deformação foi realizada a frio na temperatura ambiente nas amostras temperadas. Foram realizadas duas reduções de área em uma prensa de fricção utilizando forjamento livre em um único passe sem a utilização de lubrificante. A prensa utilizada possui capacidade de 150 ton onde o controle da redução foi feito pelo controle da altura de queda da matriz. Das 78 amostras temperadas, 26 foram reduzidas em $49 \pm 1\%$ e 26 em $83 \pm 2\%$ e as restantes não sofreram deformação, no presente trabalho estas deformações serão referenciadas como 50%, 85% e 0% (ou sem deformação), respectivamente.

2.6. Envelhecimento

As amostras foram envelhecidas em forno mufla com variação térmica de 1 K, o mesmo utilizado na têmpera, nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C por tempos variados, conforme Tabela 2.2. As amostras foram colocadas no forno de 3 em 3, uma amostra sem deformação, uma com deformação de 50% e uma com deformação de 85%, para cada parâmetro de envelhecimento e posteriormente resfriadas em água.

Tabela 2.2: Tempos de envelhecimentos utilizados para as temperaturas de 450, 500, 550, e 600 °C.

Temperatura °C	450	500	550	600
	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	0
	1	1	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$
	5	5	1	$8,33 \cdot 10^{-3}$
Tempo, h	10	10	5	$1,67 \cdot 10^{-2}$
	50	50	10	$1,67 \cdot 10^{-1}$
	100	100		1
				5
				10

Para garantir que o interior das amostras ficaria o tempo indicado na Tabela 2.2 na temperatura de envelhecimento correspondente foi realizado uma medição prévia para calcular o tempo de estabilização da temperatura na amostra. Com esta finalidade, foi realizado um ensaio onde se introduziu um termopar até a meio de uma amostra cúbica com 10 mm de aresta a partir de um furo previamente usinado. Esta amostra foi então introduzida no forno e os tempos necessário para se atingir a estabilização nas temperaturas de 450, 500, 550, e 600 °C foram de 484, 443, 445 e 385 segundos, respectivamente. Este tempo então foi somado ao tempo de envelhecimento mostrado na Tabela 2.2.

2.7. Ensaio de dureza

A medição da dureza foi realizada em todas as 78 amostras após o envelhecimento. As amostras foram então cortadas pela metade com a ajuda de uma cut-off. Após cortadas as amostras foram embutidas com resina de poliéster supersaturado e posteriormente lixadas utilizando as lixas de granulometria 80, 120, 220, 320, 400, 500 e 600.

As medidas foram então realizadas em um microdurômetro Shimadzu HVM-2 com carga de 2 N por 10 s e obedeceram a norma ISO 14577-1. Devido a heterogeneidade da microestrutura após o forjamento, a região central foi definida como a região padrão de análise e nela foram feitas um mínimo de 8 medidas por amostra.

Os resultados dos ensaios de dureza podem ser verificados no anexo 8.1.

2.8. Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada utilizando um microscópio Olympus BX60M com câmera Laica EC3 acoplada. Para a preparação das amostras foi realizado o processo de lixamento com lixas de granulometria de 320, 400, 500, 800, 1000, 1200, seguido por polimento com alumina de 1 μm e ataque químico. Para o ataque químico foi utilizado o reagente Marble (10 g de CuSO_4 + 50 ml HCl + 50 ml de água destilada) para revelar a microestrutura das amostras e Nital 2% (2 ml HNO_3 + 98 ml de álcool etílico) para revelar o contorno de grão da austenita prévia. As regiões analisadas correspondem a região central das amostras.

2.9. Microscopia eletrônica de varredura, MEV

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV do laboratório central de microscopia eletrônica da UFSC. A preparação das amostras foi a mesma utilizada na microscopia óptica. Foram analisadas 27 amostras referentes ao estado temperado, pico de dureza e superenvelhecido nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C. As imagens foram obtidas na região central das amostras. Os pontos analisados foram selecionados conforme aparentava ocorrer a presença de diferentes fases e o aterramento das amostras foi feito utilizando fita de cobre.

2.10. Microscopia eletrônica de transmissão, MET

Para análise por MET foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1011 com tensão de 100KV. A análise se concentrou nos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e Fe_2Mo dos aços maraging. Foram analisadas 3 amostras referentes ao estado temperado, pico de dureza e superenvelhecido a 500 °C, todas com deformação de 50%. Para o preparo das amostras foi realizado um corte de aproximadamente 1mm com posterior lixamento até a espessura de 150 μm quando foi feito um corte circular de 3 mm de diâmetro utilizando-se uma punção manual. As amostras foram então lixadas em lixa de granulometria 2000 até atingir uma espessura entre 80 e 100 μm . Em seguida realizou-se um ataque eletrolítico em solução composta de 950 ml de ácido acético e 50 ml de ácido perclórico em uma máquina de “jet polishing”, Tenupol, utilizando como parâmetros uma voltagem de 15,0 V, temperatura entre 5 e 20 °C.

Para a identificação das fases presentes nas amostras analisadas utilizou-se as imagens de campo claro, campo escuro e difração de elétrons. No campo claro foi selecionado a região com um maior acúmulo de discordâncias para fazer a difração de elétrons, pois nessas regiões a probabilidade da existência de precipitados é maior.

Da difração de elétrons selecionou-se os spots que, por comparação com a literatura, pertenceriam aos planos dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ ou Fe_2Mo para a verificação do campo escuro, onde foi verificado, pela morfologia e localização das fases, a coerência entre os resultados. Uma vez condizentes os resultados, mediu-se as distâncias entre os spots, as quais foram comparadas com o banco de dados para confirmar o resultado.

2.11. Ensaio magnético utilizando um magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

A determinação da austenita reversa foi realizada nas amostras sem deformação e deformadas em 85% nas condições temperada e envelhecida por 30 s e 10 h a 600 °C através de ensaios magnéticos em um magnetômetro de amostras vibrante (VSM) Microsense EV9. Para a preparação das amostras foi realizado um corte de aproximadamente 1 mm de espessura com posterior lixamento até a espessura de 200 μm .

Foi realizado então um corte circular utilizando um pistão manual com diâmetro de 3 mm.

Foi utilizada a equação 1 para quantificar a porcentagem da austenita reversa, onde M_s é referente ao valor para a amostra envelhecida e M_{s0} a amostra temperada, totalmente martensítica. A relação M_s/M_{s0} fornece a porcentagem de martensita remanescente. (CULLITY; GRAHAM, 2009)

$$\%Austenita = \left(1 - \frac{M_s}{M_{s0}}\right) \times 100$$

Equação 1

(Fonte: Cullity; Graham, 2009)

Devido a recuperação da matriz com o envelhecimento e, conseqüentemente a perda do efeito da deformação sobre as propriedades magnéticas em maiores tempos de envelhecimento, utilizou-se como M_{s0} o valor da amostra temperada sem deformação. As curvas de histerese magnética foram obtidas utilizando-se um campo magnético externo que variou de 15000 Oe até -15000 Oe e as amostras foram analisadas em 3 direções diferentes para verificar a presença de textura magnética: 0°, 45° e 90°, em relação a um eixo arbitrariamente selecionado.

2.12. Análise de textura por Difração de Raio-X

A difração de raio-x foi realizada em um difratômetro PHILLIPS modelo X'PERT PRO com fonte de radiação $\text{CoK}\alpha$ de comprimento de onda $\lambda=1,7890 \text{ \AA}$, da Universidade Federal do Ceará (UFC). As figuras de pólo (111), (200) e (211) da martensita foram medidas variando o ângulo α de 0° à 80° com passo de 5° e o ângulo β de 0 à 360° com passo de 5°, cada passo medido por 3 s. A partir das 3 figuras de pólo, utilizou-se o software LABOTEX para os cálculos das respectivas FDOC (função de distribuição de orientações cristalinas). As análises foram realizadas nas amostras temperadas e envelhecidas no pico de dureza e superenvelhecida nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C.

3. Resultados e Discussão

3.1. Dilatometria

A Figura 3.1 mostra a curva dilatométrica do aço maraging 300 estudado. As temperaturas A_1 e A_3 foram de 635 e 760 °C, respectivamente e as temperaturas M_s e M_f foram de 160 e 101 °C. Com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min foi possível observar a formação de P_i (temperatura de início de precipitação) a 500 °C.

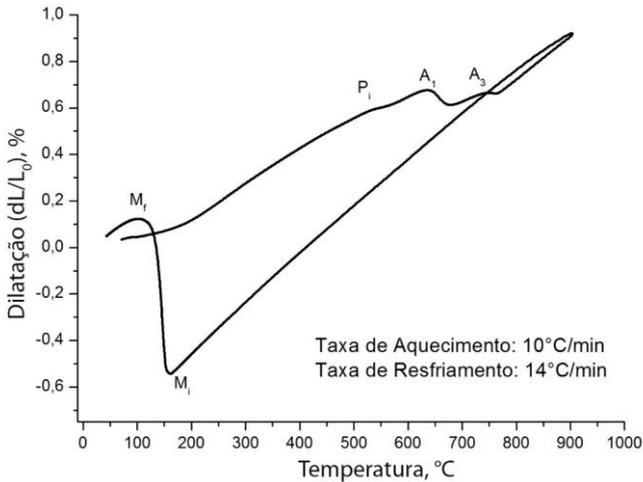


Figura 3.1: Resultado do ensaio de dilatometria para o aço maraging 300 estudado.

As temperaturas de transformações e precipitação citadas divergiram dos valores encontrados em outros trabalhos, como pode ser visto na Tabela 3.1 (KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003; PARK; KIM, 1990; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Contudo esta variação é esperada devido a diferença de composição química que altera diretamente as temperaturas de transformação e devido as taxas de aquecimento e resfriamento diferentes, que como mostrado por Kapoor et al (2003), que também alteram as temperaturas de transformação.

A variação causada pela composição química ocorre, pois ao se ter uma maior concentração de um elemento de liga **em solução na matriz**, a força motriz para que ocorra a **sua difusão** aumenta, possibilitando que precipitados ricos neste elemento se precipitem em

temperaturas menores e/ou em menores tempos. Da mesma forma a taxa de aquecimento/resfriamento alteram as temperaturas de transformações e precipitação, visto que, de forma geral, há a necessidade de difusão para que as transformações possam ocorrer, e estas são dependentes do tempo.

Tabela 3.1. Temperatura de precipitação, transformação austenítica e transformação martensítica para diferentes classes de aços maraging e taxas de aquecimento/resfriamento.

Bibliografia	Taxa de aquecimento, $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$	Taxa de resfriamento $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$	P_s	P_f	A_s	A_f	M_s	M_f
Kapoor et al, 2003	0,055 55,00	- -	450 560	580 690	640 720	770 800	- -	- -
Park e Kim, 1990	0,333 1,667	0,333 1,667	- -	- -	656 676	721 734	216 209	81 86
Viswanathan	0,067	800-400 $^{\circ}\text{C}$: 0,333 400-25 $^{\circ}\text{C}$: 0,133	500	-	650	750	225	100

3.2. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

A Figura 3.2 mostra a microestrutura das amostras temperadas sem deformação (a), com deformação de 50% no interior (b) e na periferia da amostra (c) e com uma deformação de 85% (d). Observou-se que a deformação gerou um forte alinhamento na microestrutura com orientação perpendicular à redução realizada e que a menor deformação, 50%, apresentou uma forte heterogeneidade, sendo maior no interior da amostra e menor na região da periferia devido ao atrito com a matriz.

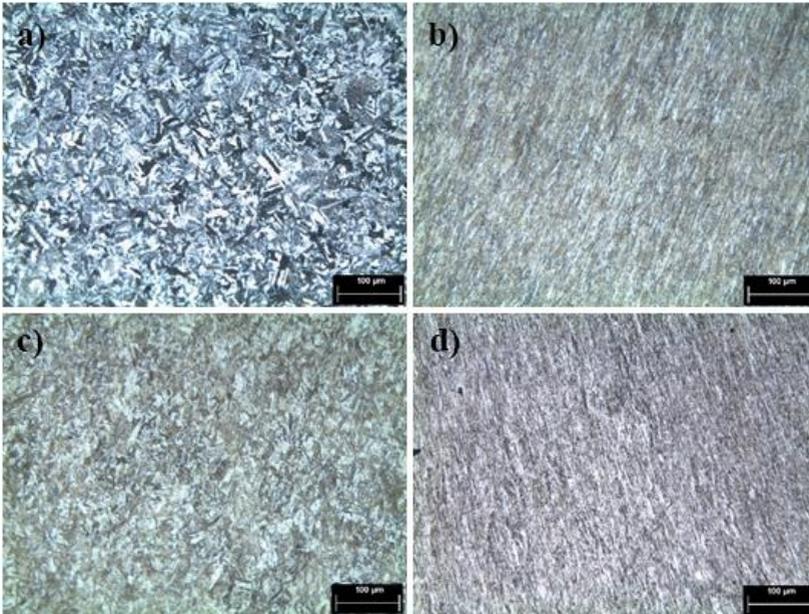


Figura 3.2. Microestrutura da amostra temperada: a) sem deformação; b) com redução de 50% no centro; c) Com redução de 50% na periferia; d) Com redução de 85%.

Não observou-se alteração nas microestruturas por microscopia óptica ou MEV quando a amostra foi envelhecida a 450°C mesmo após 50 h. Isto ocorre devido a não formação da austenita reversa, a qual se inicia em temperaturas próximas a 500°C (HABIBY; UL HAQ; KHAN,

1992). A precipitação de tamanho nanométrico (WANG et al., 2010) não pôde ser verificada por MEV ou MO.

As figuras 3.3 a 3.5 mostram a presença da austenita reversa, por MEV, nas temperaturas de envelhecimento de 500, 550 e 600 °C, respectivamente. A formação da austenita reversa apresentou uma forte aceleração com o aumento da temperatura, tendo sido observada após 50 h com envelhecimentos a 500 °C, 10 h a 550 °C e 10h a 600 °C por MEV. Por análises magnéticas foi possível observar a formação de austenita reversa com envelhecimento de 30 s a 600 °C, como será apresentado na sessão 4.5.

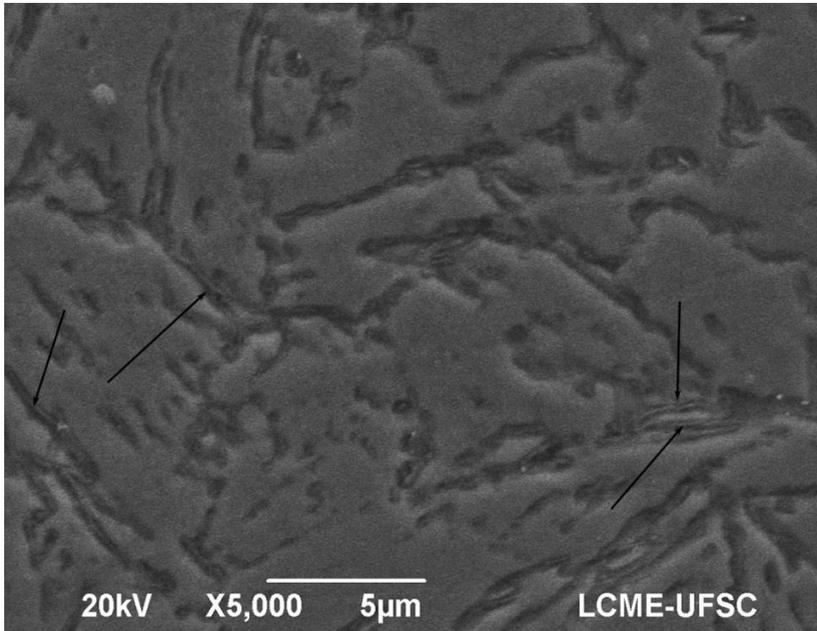


Figura 3.3: Análise por MEV da amostra sem deformação envelhecida a 500°C por 50h. As setas indicam a presença de austenita reversa.

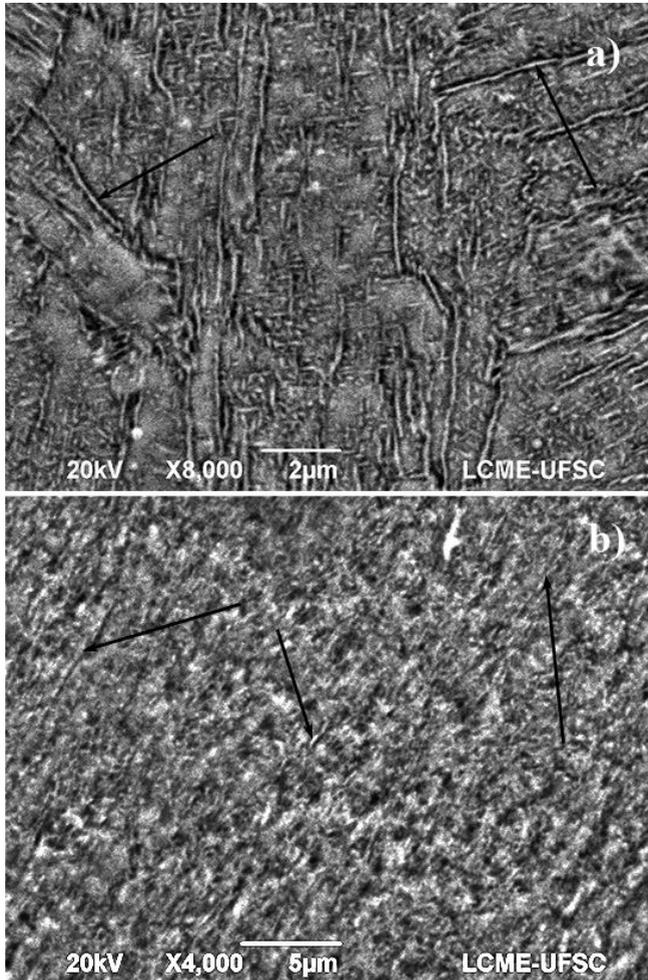


Figura 3.4: Análise por MEV das amostras envelhecidas a 550°C por 10h: a) sem deformação; b) com deformação de 85%. As setas indicam a presença de austenita reversa.

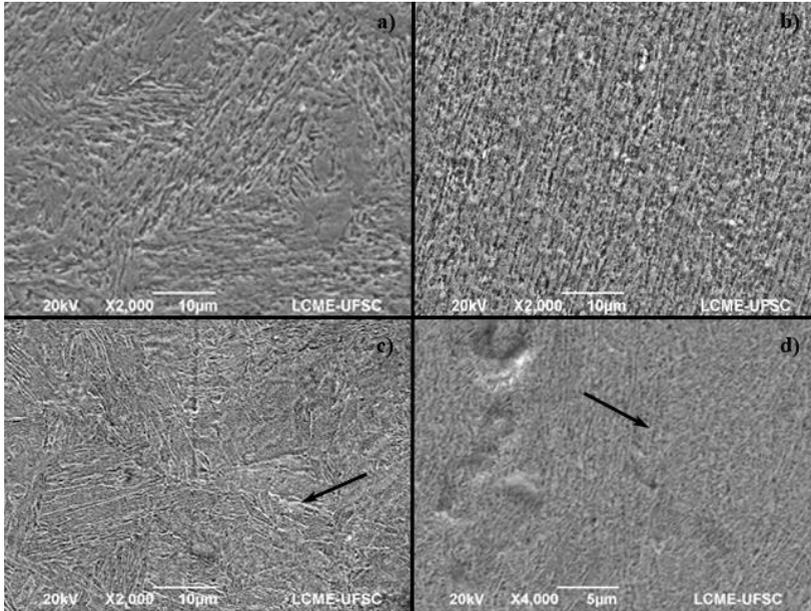


Figura 3.5: Análise por MEV das amostras envelhecidas a 600 °C por: a) 30 s sem deformação, b) 30s com 85% de deformação, c) 10 h sem deformação, d) 10 h com 85% de deformação. Observou-se austenita reversa, indicada pela seta, nas amostras envelhecidas por 10 h.

A austenita reversa se formou inicialmente entre as ripas martensíticas e nos contornos de grãos da austenita prévia, devido as maiores energias livres de defeito e a segregação de Ni para essas regiões (LI; YIN, 1995). Contudo quanto mais baixa a temperatura de envelhecimento, maior é a concentração de Ni necessária para que a austenita possa se estabilizar. Além disso, a menor difusão faz com que se necessite de maior tempo para atingir a concentração local de Ni necessária para a reversão da austenita (SWARTZENRUBER, 1991).

Habiby et al (1992) observaram em um aço maraging 350 que, com uma hora de envelhecimento, a formação da austenita reversa teve início a 510 °C, resultado condizente com o encontrado neste trabalho.

A formação de austenita nos contornos das ripas de martensita pode gerar um refino da microestrutura por diminuir o tamanho destas ripas, conforme mostrado na Figura 1.22 (BILMES; SOLARI;

LLORENTE, 2001). Este refino foi observado em algumas regiões por MO apenas nas amostras sem deformação e envelhecidas nas temperaturas em que se verificou a formação da austenita reversa; 500, 550 e 600 °C. Estas regiões mais refinadas estão indicadas por setas na Figura 3.6a e 3.6b para a amostra envelhecida sem deformação por 10 h a 550 °C e com deformação de 50% envelhecida por 30 s a 600 °C, respectivamente.

Com um aumento do tempo de envelhecimento o refino da microestrutura apresentou-se mais homogêneo e a austenita reversa coalescida pode ser observada por MO conforme indicado pela seta na Figura 3.6c. A mudança do refino localizado para um refino mais homogêneo é atribuída a ação conjunta do refino gerado pela formação da austenita reversa, a qual se intensifica com o aumento do tempo de envelhecimento, e a recuperação da martensita, a qual foi verificada por MET, conforme mostrado na sessão 4.3.

A formação de austenita reversa não foi observada nas amostras deformadas e envelhecidas a 500 °C, indicando que a deformação tende a retardar a formação da austenita reversa, o que será ressaltado na sessão 4.4.

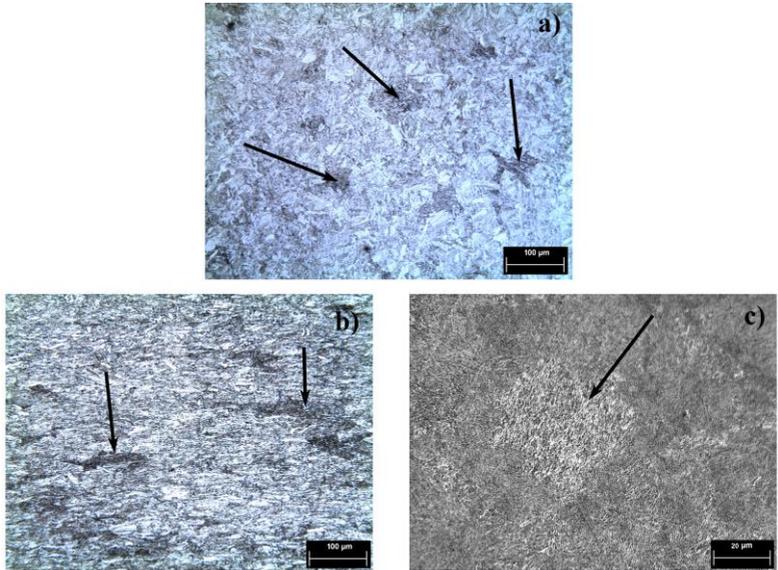


Figura 3.6. Microestrutura das amostras: a) sem deformação envelhecida por 10h a 550 °C; b) deformada em 50% e envelhecida por 30s a 600 °C; c) sem deformação e envelhecida por 10h à 600 °C.

3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 3.7 mostra a análise por MET da amostra temperada e deformada em 50%. Observou-se a presença dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e Fe_2Mo e de uma forte densidade de discordâncias em torno dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$.

Esta maior densidade de discordância em torno dos precipitados é possivelmente devido a sua interação com as discordâncias que se movimentam durante a deformação (GLADMAN, 1999). Este fato indica que a precipitação ocorreu antes da deformação devido ao pequeno tempo ou baixa temperatura de solubilização.

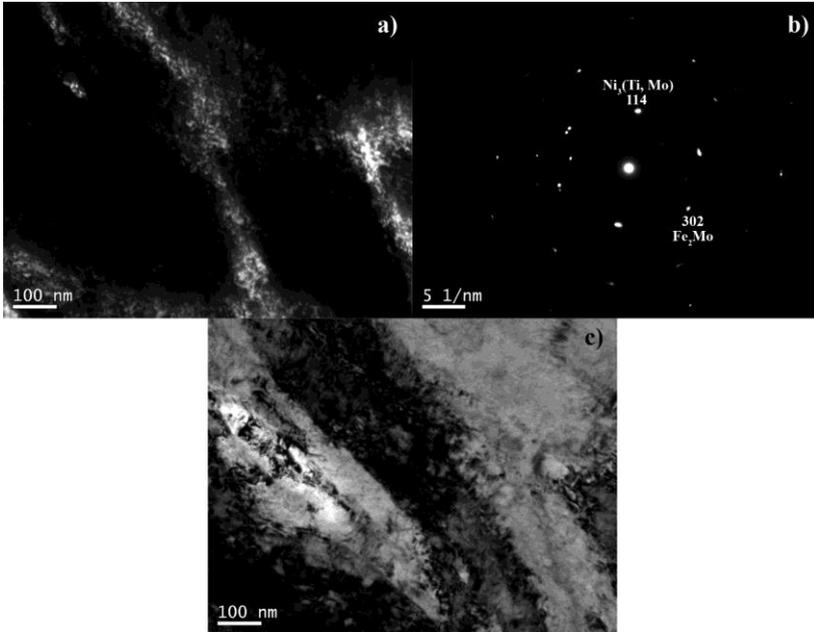


Figura 3.7: Microestruturas observadas por TEM da amostra temperada e deformada em 50%. (a) Campo escuro corresponde ao plano (144) Ni₃Ti; (b) Difração de elétrons; (c) Campo claro

As figuras 3.8 e 3.9 mostram a presença de Fe₂Mo e Ni₃(Ti, Mo) no envelhecimento a 500 °C por 10 h (pico de dureza), respectivamente. Pode-se ainda observar nas figuras as ripas de martensita bem definidas. A formação de Fe₂Mo é devido ao enriquecimento da matriz de Mo causado pelo empobrecimento no precipitado Ni₃(Ti, Mo) (SHA; CERESO; SMITH, 1993)

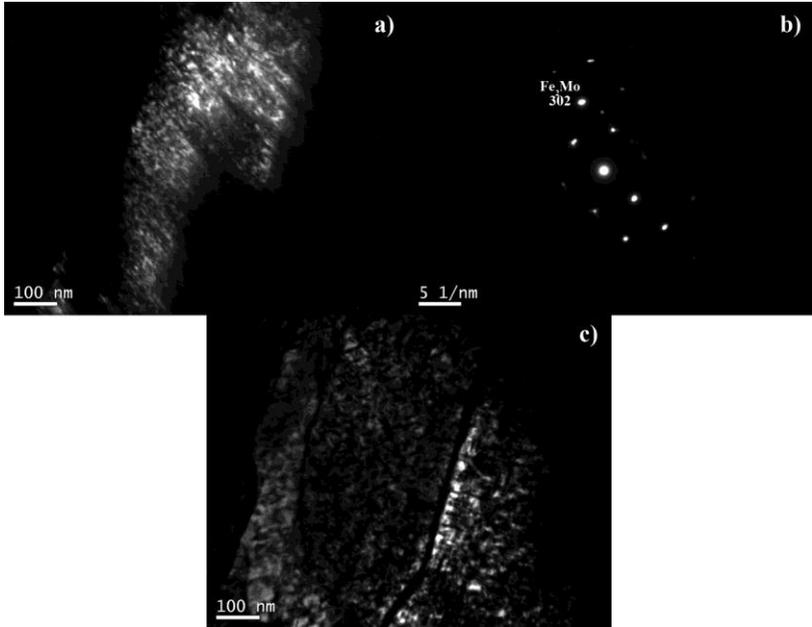


Figura 3.8: Análise por MET da amostra temperada, deformada em 50% e envelhecida a 500°C por 10h. a) Campo escuro referente a difração do plano (302) do Fe_2Mo ; b) Difração de elétrons; c) Campo claro

Foi observada uma distribuição homogênea do $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ na matriz, a qual é atribuída ao baixo tempo de incubação destes precipitados, ou seja, houve pouco tempo para a difusão dos elementos de liga para regiões de maior energia como contornos de ripas e de grãos da austenita prévia. Com isso a precipitação ocorreu nas discordâncias no interior da matriz. Isto é reforçado pelo trabalho de Sha et al (1993) que mostra que a formação destes precipitados ocorre fora do equilíbrio estequiométrico. Neste caso, parte do Ni é substituído por Fe e somente com a posterior difusão dos átomos de Ni é que o equilíbrio estequiométrico é alcançado.

As figuras 4.10 e 4.11 mostram o efeito na microestrutura do envelhecimento de 100 h a 500 °C nas amostras deformadas em 50%. Na Figura 3.10 é possível observar que o $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ apresentou-se coalescido e com uma distribuição mais heterogênea em relação ao envelhecimento por 10 h nessa temperatura. Este resultado indica que

houve uma dissolução dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ como observado por Habiby (1993), Viswanathan (1993), Pardal (2004) e Wang et al (2010).

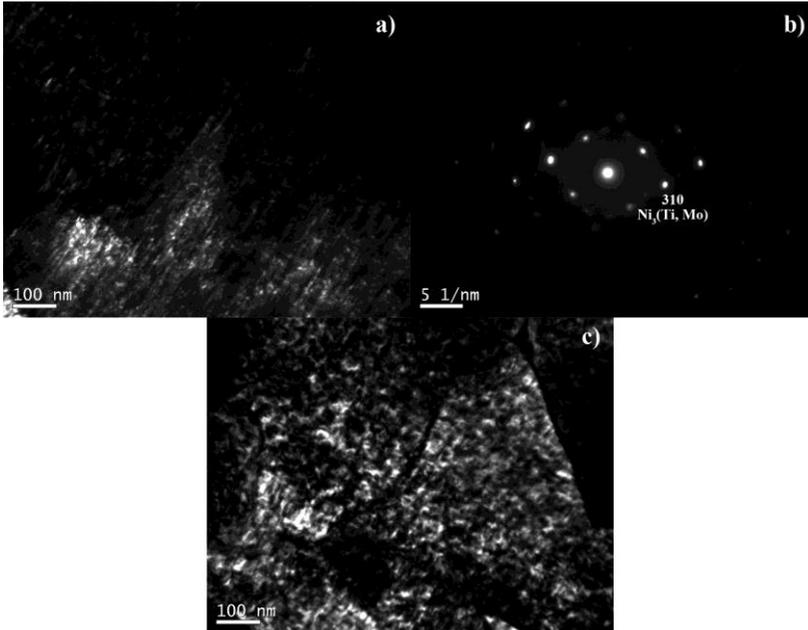


Figura 3.9: Análise por MET da amostra temperada, deformada em 50% e envelhecida a 500°C por 10h. a) Campo escuro referente a difração do plano (200) do Ni_3Ti ; b) Difração de elétrons; c) Campo claro

Os precipitados Fe_2Mo , mais estáveis, não apresentaram aparentemente dissolução, mantendo-se no interior das ripas de martensita remanescentes. A austenita reversa não foi observada por MEV ou MET nos envelhecimentos de 50 h e 100 h a 500 °C quando deformada em 50%.

Observou-se também nas figuras 4.10 e 4.11 que a morfologia da amostra quando envelhecida por 100 h a 500 °C é muito heterogênea, onde na primeira observa-se ripas martensíticas e precipitados finos na matriz, enquanto a segunda mostra a ausência de ripas martensíticas e precipitados muito mais coalescidos.

Esta heterogeneidade pode ser devido a:

- Formação de regiões na matriz com teores distintos de Ni (KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003), o qual influencia diretamente na precipitação do $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ e da formação da austenita reversa e indiretamente na precipitação do Fe_2Mo .

- Tempos distintos de precipitação, fazendo com que os primeiros precipitados a se formarem, ou os que não se dissolveram com a tempera, tenham coalescido.

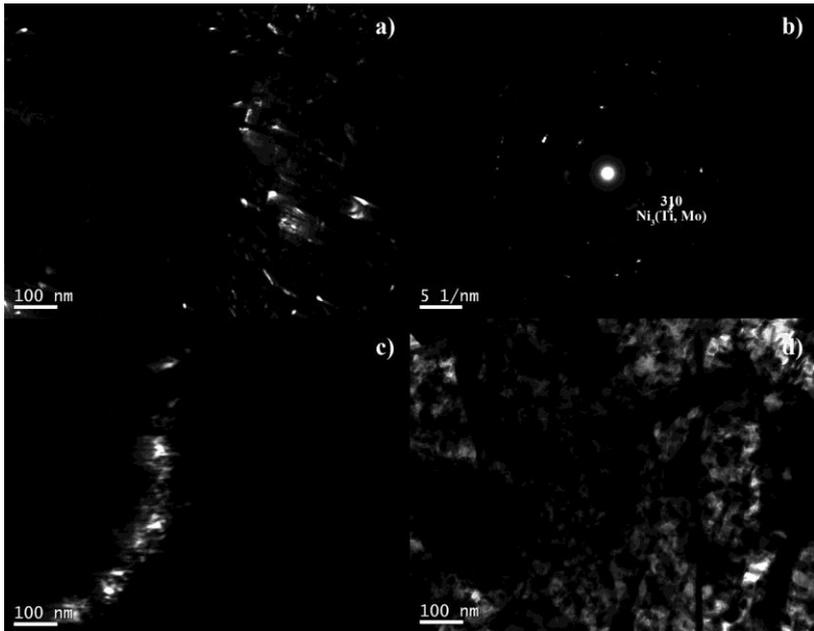


Figura 3.10: Análise por MET da amostra temperada, deformada em 50% e envelhecida a 500 °C por 100 h. a) Campo escuro referente ao plano (004) do $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$; b) Difração de elétrons; c) Campo escuro referente ao plano (302) do Fe_2Mo ; d) Campo Claro

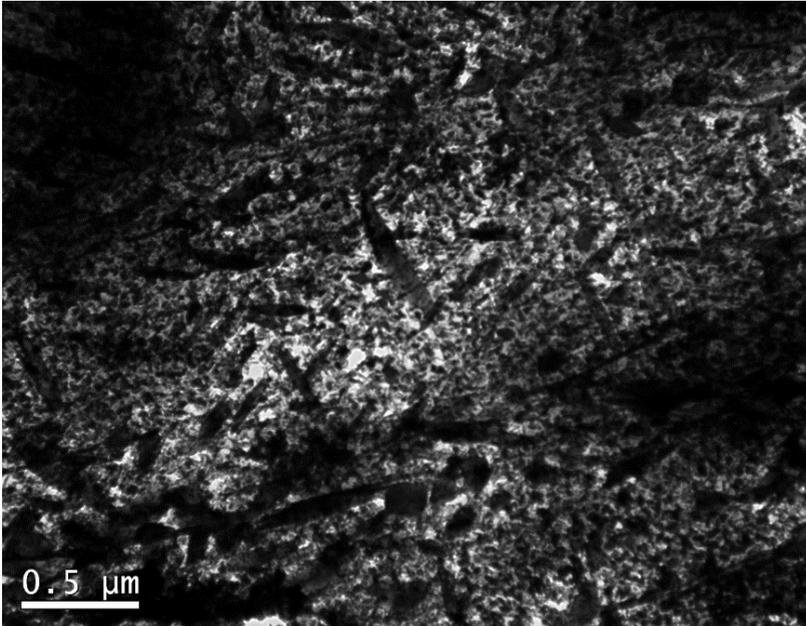


Figura 3.11: Campo claro da amostra envelhecida a 500 °C por 100 h.

3.4. Magnetômetro de Amostra Vibrante

A Figura 3.12 mostra a relação entre saturação magnética, m_s , e tempo de envelhecimento para as amostras com deformações de 0 e 85%. Pode-se observar que com o aumento do tempo de envelhecimento, ocorre uma redução de m_s . Esta redução é devido a transformação da martensita, ferromagnética, em austenita, paramagnética. Não foi verificado a formação de textura magnética, onde a variação máxima de m_s com a mudança da direção do campo magnético foi de 1%.

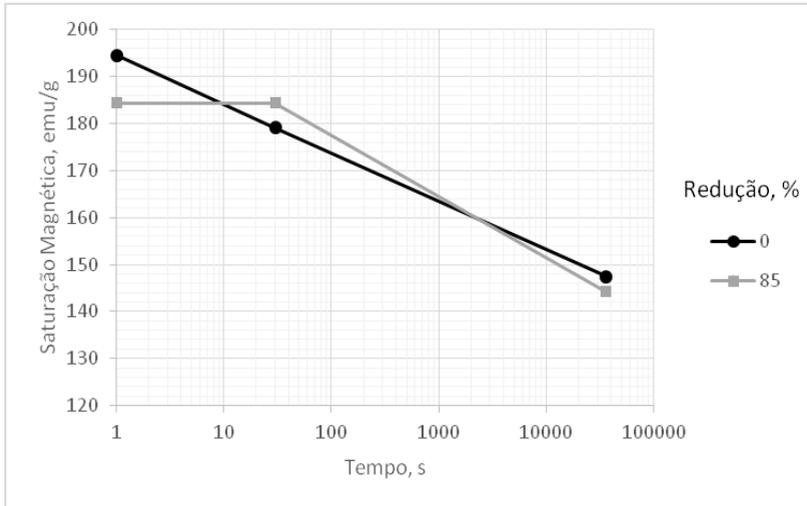


Figura 3.12: Relação entre saturação magnética e tempo de envelhecimento à 600°C.

A variação da porcentagem de austenita reversa com o tempo de envelhecimento a 600 °C, calculada pela equação 1, é mostrada na Figura 3.13. A formação da austenita reversa é retardada no início de sua formação devido a deformação, contudo com o aumento do tempo de envelhecimento a matriz martensítica se recupera e a variação da porcentagem da austenita entre as amostras com 85% de deformação e a sem deformação deixa de ser significativa.

Observa-se que a porcentagem de austenita reversa inicialmente é maior nas amostras sem deformação, contudo para maiores tempos de envelhecimentos, esta se torna ligeiramente maior nas amostras deformadas. O menor volume de austenita formada no pico de dureza das amostras deformadas indica que a deformação retarda a formação de austenita reversa. A presença de austenita reversa no pico de dureza reduz a dureza máxima obtida com envelhecimentos em maiores temperaturas, conforme será mostrado na sessão 4.5.

O retardo da formação de austenita reversa com a deformação ocorre, pois com uma maior densidade de discordância, ocorre uma aceleração da precipitação do $Ni_3(Ti, Mo)$, o qual retira Ni da matriz supersaturada. Com menos Ni disponível na matriz, a força motriz para

a formação da austenita reversa é menor e este necessita de mais tempo/temperatura para se formar.

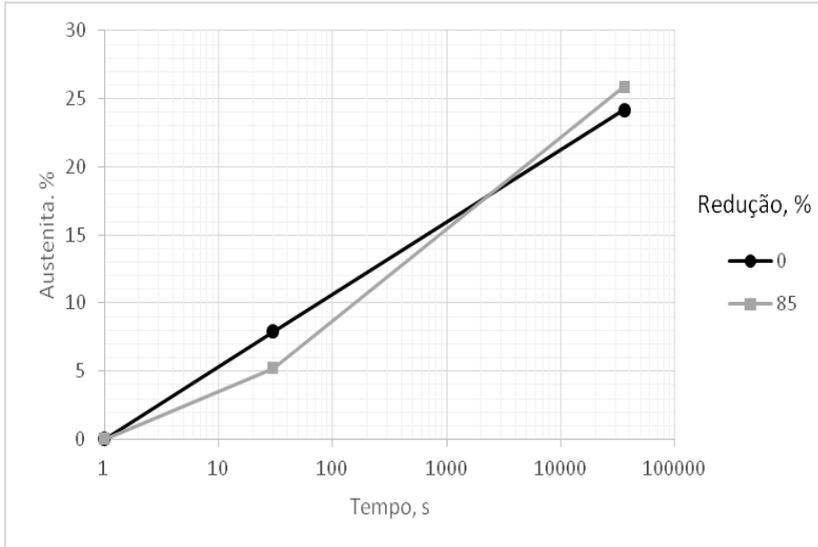


Figura 3.13: Resultado da equação 1 correlacionando a porcentagem de austenita reversa com o tempo de envelhecimento a 600 °C.

Entretanto, este resultado contradiz Kapoor et al (2003), que por ensaio dilatométrico com taxa de aquecimento de 0,55 °C/s (33,5 °C/min), observaram que a deformação não altera a temperatura ou o tempo de formação de austenita reversa. Entende-se que esta divergência ocorre devido a taxa de aquecimento utilizada por Kapoor ser muito alta, o que não possibilitou a observação da influência da deformação na difusão atômica.

Habiby et al (1992) mostraram que o campo coercitivo também é diretamente proporcional a quantidade de austenita reversa presente no material. A correlação entre campo coercitivo e austenita reversa é mostrada na Figura 3.14, para as amostras com e sem deformação. Observa-se que a linearidade entre austenita reversa e o campo coercitivo é observada para as amostras sem deformação, porém quando deformada, ocorre um acentuado aumento no campo coercitivo nos primeiros 30s sem que haja a formação da austenita reversa.

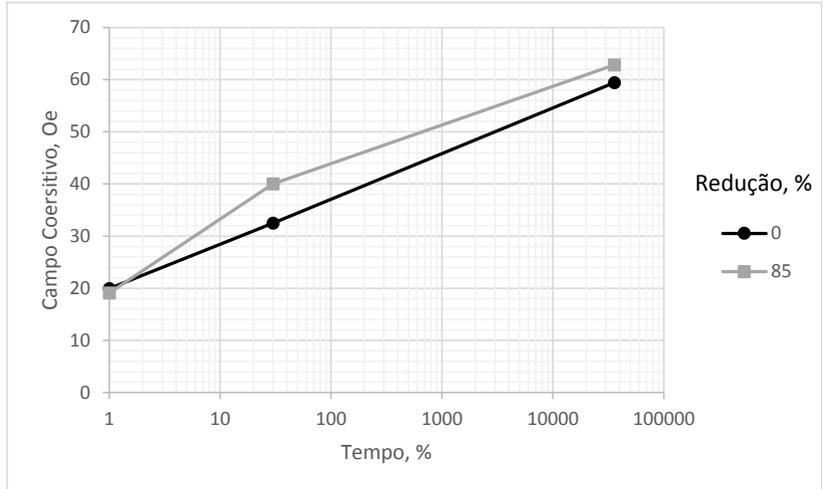


Figura 3.14: Relação entre campo coercitivo e o tempo de envelhecimento a 600 °C.

As figuras 3.11 a 3.14 mostraram que a deformação mecânica alterou as propriedades magnéticas do material. Entretanto apesar de pequeno o número de amostras pode-se afirmar que a porcentagem de austenita reversa aumenta com o tempo de envelhecimento a 600 °C e que a deformação a frio da martensita só afeta a análise para pequenos tempos de envelhecimento.

A maior densidade de austenita reversa formada a 600 °C ocorre pois em temperaturas mais elevadas estabilização da austenita ocorre com menores teores e Ni, exigindo assim uma menor difusão Ni. Porém em temperaturas mais elevadas a microestrutura do material se recupera e os efeitos da deformação deixam de ser verificados.

3.5. Dureza

A variação da dureza com o tempo de envelhecimento nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C são mostradas nas figuras 3.15 a 3.17 para as deformações de 0%, 50% e 85%, respectivamente. Os valores das durezas no estado temperado e no pico de dureza para as

deformações de 0%, 50% e 85% nas quatro temperaturas de envelhecimento também são mostradas na Tabela 3.2.

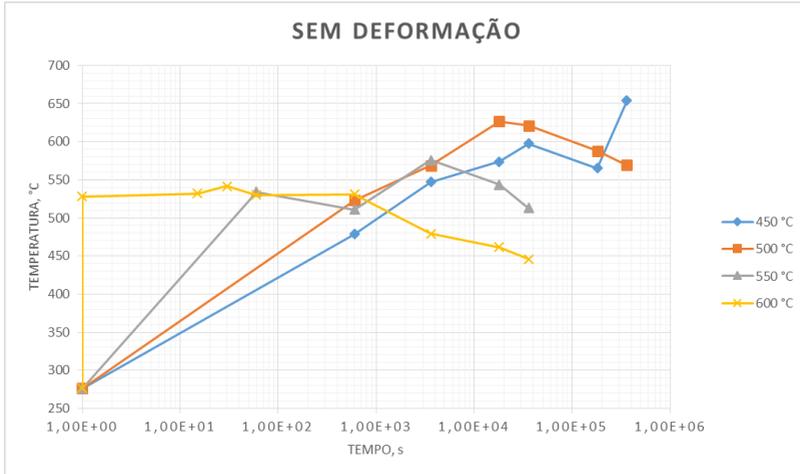


Figura 3.15: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C nas amostras sem deformação.

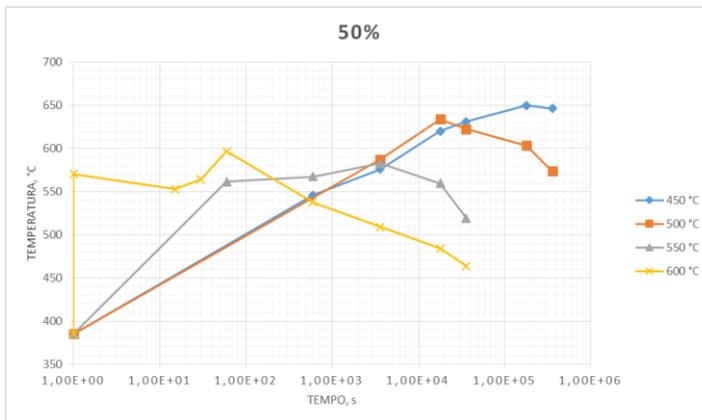


Figura 3.16: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C nas amostras com 50% de deformação.

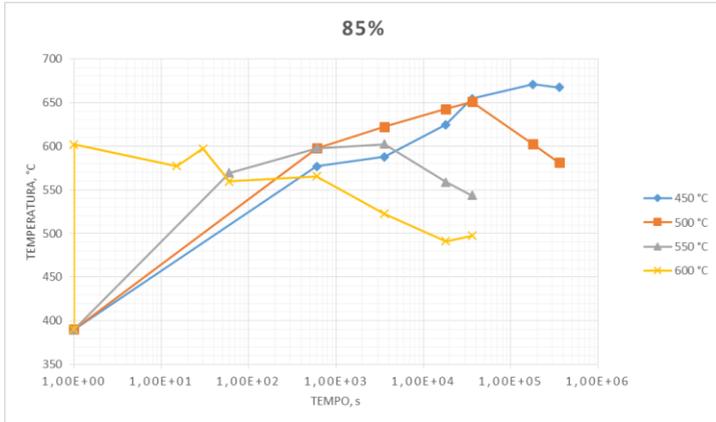


Figura 3.17: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C nas amostras com 85% de deformação.

Tabela 3.2: 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.

DUREZA, HV (TEMPO)			
DEFORMAÇÃO	0%	50%	85%
TEMPERADO	276±4 (0s)	385±6 (0s)	390±5 (0s)
450 °C	653±6 (100h)	650±4 (50h)	671±4 (50h)
500 °C	627±7 (5h)	634±8 (5h)	651±10 (10h)
550 °C	576±5 (1h)	582±4 (1h)	602±5 (1h)
600 °C	542±6 (30s)	597±9 (30s)	602±8 (0s*)

*Corresponde ao tempo requerido para aquecer a amostra até 600°C (386s).

As amostras temperadas sem deformação apresentaram uma dureza de 275 HV, Tabela 3.2. Este valor é semelhante ao encontrado por Vasudevan et al (1990) ao estudar um aço maraging 250. Contudo este valor é inferior quando comparado com outro aço maraging 250 com baixo teor de Co e alto teor de Ti ou outros aços maraging da classe 300 e 350 como mostrado na Tabela 3.3 (PARDAL, 2004; VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Esta diferença pode ser devido ao teor de carbono no

aço, elementos de liga em solução sólida e tamanho de grão da austenita prévia.

Tabela 3.3: Tabela de dureza para diferentes classes de aços maraging.

Bibliografia	Classe	%C em peso	Dureza (HV)
Vasudevan et al, 1990	250 baixo Co alto Ti	0,013	290
	250 alto Co baixo Ti	0,015	275
PARDAL, 2004	300	0,01	320
VISWANATHAN et al, 1993	350	0,005	309
Presente Trabalho	300	0,005	276

O aço maraging 300 estudado por Pardal (2004) continha um teor de 0,01% de C em massa, o dobro do aço estudado neste trabalho, o que segundo estudos de Krauss (1999) é suficiente para a variação de 40 HV encontrada entre os dois estudos. Viswanathan (1993) por sua vez estudou um aço maraging 350, que possui uma maior quantidade de elementos de liga, elevando a dureza por solução sólida.

Wagner (1991) mostrou que o refino de grão da austenita prévia em aços maraging 200 aumenta o limite de resistência e tenacidade do material, podendo este ser outro motivo da menor dureza do material. Neste trabalho o tamanho do grão da austenita prévia foi de $28 \pm 2 \mu\text{m}$ nas amostras temperadas sem deformação, um valor superior aos $13 \mu\text{m}$ obtidos por Pardal (2004). A Figura 3.18 mostra o tamanho de grão da austenita prévia, obtido nesse trabalho.

As amostras temperadas tiveram um aumento máximo de 114 HV na dureza, chegando a 390 HV quando deformadas em 85%. Este aumento ocorre devido ao aumento da densidade de discordâncias proveniente da deformação plástica aplicada sobre o material (REED-HILL, 1973).

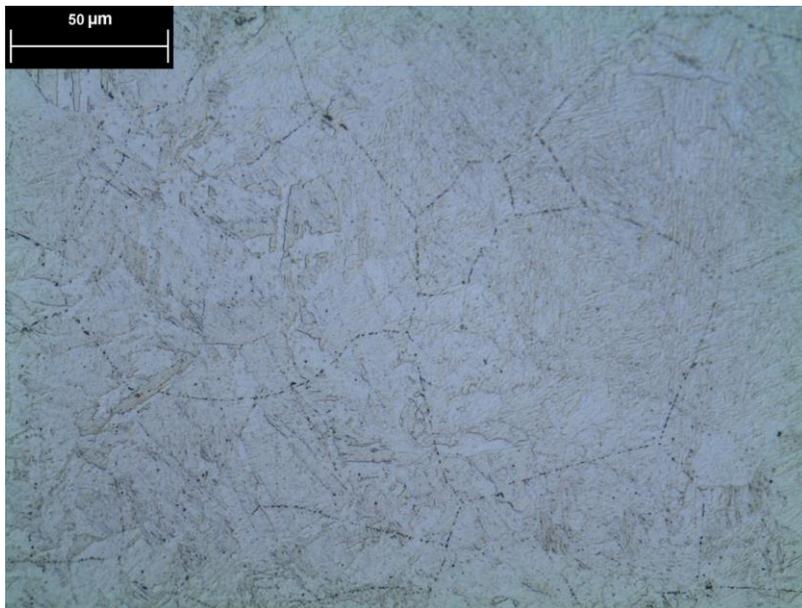


Figura 3.18: Microscopia óptica mostrando o tamanho de grão da austenita prévia.

Como mostrado no item 4.3, as amostras temperadas e deformadas em 50% revelaram a presença de precipitados de Ni_3Ti e Fe_2Mo não dissolvidos na matriz. Contudo a presença destes precipitados não ocasionou grandes alterações na dureza, a qual, como já mencionado, ficou abaixo do valor dos demais trabalhos estudados.

Analisando as figuras 3.15 a 3.17 e a Tabela 3.2 observou-se que as amostras deformadas em 85% mantiveram uma dureza significativamente superior as não deformadas para todas as temperaturas e tempos de envelhecimento. Contudo as amostras deformadas em 50% tiveram sua dureza variando entre os valores sem deformação e com deformação de 85% em decorrência da heterogeneidade observada na microestrutura proveniente do forjamento.

A maior de dureza ocorreu no envelhecimento a 450 °C. A amostra sem deformação envelhecida por 100 h não atingiu o valor máximo de dureza, enquanto que as amostras deformadas em 50 e 85% atingiram a dureza máxima com 50 h de envelhecimento. Estas não

apresentaram uma significativa perda de dureza quando envelhecida por 100 h.

Esta variação no tempo para se atingir o pico de dureza entre as amostras com e sem deformação é devido a variação da densidade de discordância. Esta aumenta a cinética de precipitação, fazendo com que ocorra a saturação dos precipitados em tempos menores de envelhecimento.

Ao elevar a temperatura de 450 para 500 °C, a primeira fase a se formar no envelhecimento passa da fase S para a fase $Ni_3(Ti, Mo)$ (TEWARI et al., 2000). Ao observar o diagrama TTT para a precipitação em aços maraging 350, Figura 1.13, observa-se que o tempo de incubação do precipitado $Ni_3(Ti, Mo)$ é menor, o que leva a uma maior taxa de endurecimento nos momentos iniciais de precipitação.

Na amostra com dureza máxima envelhecida a 500 °C (10 h), observou-se por MET a presença de Fe_2Mo . Segundo o diagrama TTT da Figura 1.13, este precipitado deveria iniciar sua formação após 50 h de envelhecimento. Esta divergência pode ser devido a presença de Fe_2Mo remanescente da têmpera, ou devido a diferença de composição química entre os aços maraging 300 e 350.

Como a principal diferença entre aços 300 e 350 é o teor de Ti, é esperado que nos aços 350 se tenha uma maior densidade de $Ni_3(Ti, Mo)$. Desta forma, a matriz se torna mais pobre em Mo diminuindo a força motriz para a formação de Fe_2Mo fazendo com que este leve mais tempo para se formar. A formação deste precipitado no pico de dureza foi descrito também por Sha et al (1993).

Nos envelhecimentos em temperaturas superiores a 500 °C observou-se um decréscimo da dureza após atingir seu valor máximo. Este decréscimo ocorreu devido a formação da austenita reversa, do precipitado Fe_2Mo , da dissolução de $Ni_3(Ti, Mo)$ e do coalescimento dos precipitados. Este decréscimo necessitou de um maior tempo para ocorrer nas amostras deformadas, indicando que a deformação retarda a formação da austenita reversa.

O pico de dureza apresentou menores valores com o aumento da temperatura de envelhecimento, o que foi atribuído à estabilização da austenita reversa em menores tempos de envelhecimento. Este efeito é

devido à maior difusão e menor teor de Ni necessário para a formação da austenita reversa.

Em temperaturas acima de 600 °C não há resultados no diagrama TTT da Figura 1.13 e este não pode mais ser utilizado. Contudo observa-se nas figuras 3.15 a 3.17 que a taxa de endurecimento causado pela precipitação continua acelerando com o aumento da temperatura.

Pardal (2004), ao avaliar o superenvelhecimento a 560 °C, verificou que a alta dureza remanescente ocorreu devido a estabilidade do precipitado Fe₂Mo. Este verificou também que em envelhecimentos superiores a 600 °C ocorreu uma estabilização na taxa de endurecimento do material. A quantidade de austenita reversa presente nas amostras envelhecidas em temperaturas superiores a 600 °C foram maiores do que as verificadas nas temperaturas de 510 e 560 °C.

A estabilização do Fe₂Mo em altas temperaturas após longos tempos de envelhecimento e a formação da austenita reversa (Pardal, 2004) indica que em temperaturas mais elevadas pode ocorrer tanto a estabilização do Fe₂Mo antes do Ni₃(Ti, Mo), ou a formação e dissolução de Ni₃(Ti, Mo) nos primeiros segundos de envelhecimento.

3.6. Textura

As figuras 3.19 e 3.20 mostram as funções de distribuição de orientação cristalina (FDOC) das amostras temperadas sem e com deformação de 50% respectivamente. Esta função possibilita a avaliação quantitativa da textura do material e foi calculada a partir de três figuras de polo. A densidade de orientação $f(g)$ foi calculada utilizando-se o método ADC.

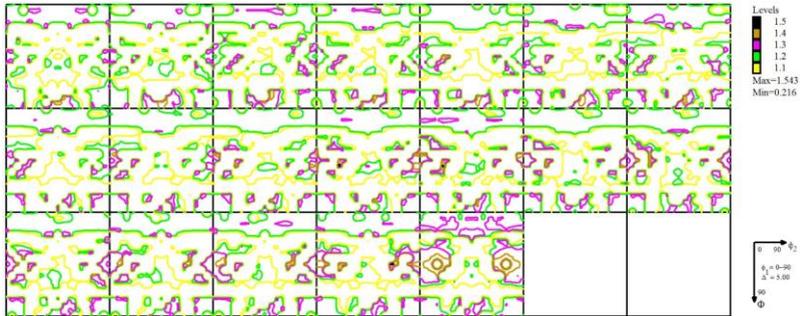


Figura 3.19: Distribuição de orientação cristalina das amostras temperadas sem deformação.

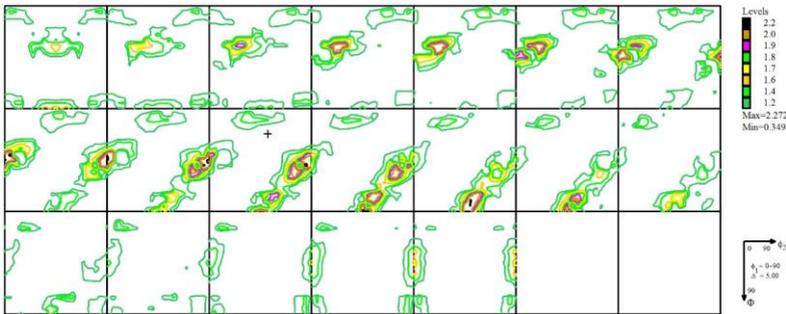


Figura 3.20: Distribuição de orientação cristalina das amostras temperadas com deformação de 50%.

Nas amostras temperadas os valores máximos de $f(g)$ foram de 1,54 para as amostras sem deformação e de 2,27 para as amostras com deformação de 50%. Estes ensaios foram feitos também nas amostras envelhecidas e superenvelhecidas a 500 °C, 550 °C e 600 °C e o resultado está sintetizado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valor máximo de $f(g)$ para as amostras sem e com deformação de 50% para envelhecimentos a 500, 550 e 600 °C no estado temperado, de pico de dureza e superenvelhecimento.

Temperatura		500 °C		550 °C		600 °C		
	Estado	Temperado	Pico	Sup	Pico	Sup	Pico	Sup
Deformação	Sem	1,54	1,61	1,50	1,74	1,52	1,61	1,51
	50%	2,27	1,74	1,58	1,93	1,71	2,35	1,61

Pode-se observar na Tabela 3.4 que a deformação gerou um aumento da textura na amostra solubilizada. Contudo com o envelhecimento a textura se tornou pouco significativa.

O aumento de $f(g)$ observado na Tabela 3.4 entre as amostras temperadas com e sem deformação mostra uma influência significativa da deformação na textura cristalográfica do material. Contudo o valor de $f(g)$ encontrados neste trabalho se mantiveram muito inferiores aos valores encontrados por Silva (2005) em aços maraging 300 reduzidos em 50% por laminação. Silva (2005) verificou valores de $f(g)$ de 5,3, valor este próximo ao dobro dos resultados encontrados neste trabalho. Esta grande variação é devido aos processos de deformação utilizados, onde Silva (2005) realizou a redução por meio da laminação e neste trabalho por forjamento, o qual, como já foi mostrado neste trabalho, gera uma deformação mais heterogênea, o que levou a uma redução da textura.

A perda da textura observada nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C ocorreu devido a recristalização da microestrutura. Segundo Silva (2005), a recristalização pode influenciar de 3 modos a textura de um material: gerando uma textura semelhante a textura de deformação, uma textura que é influenciada pela textura da deformação, ou a recristalização gerará grãos de orientação aleatória. Possivelmente a recristalização em aços maraging então se dá de forma que o alinhamento dos novos grãos não depende da textura prévia no material.

Isto pode ser verificado ao observar que não ocorreu o refino das amostras deformadas e envelhecidas por 30 s a 600 °C e que os valores

de $f(g)$ de todas as amostras superenvelhecidas tenderam para o valor da amostra temperada sem deformação.

4. Conclusão

- Em função da dureza:
 - Após ensaios de dureza, verificou-se que a deformação a frio de 85% resulta em um ganho de dureza quando comparada com as amostras não deformadas. Este ganho é máximo no estado temperado, 114 HV.
 - Tanto o aumento do tempo para se formar o pico de dureza quando as análises de VSM mostram que a deformação a frio retarda a formação da austenita reversa.
 - Ensaios de dureza mostraram que a taxa de endurecimento das amostras devido a precipitação nos primeiros estágios do envelhecimento aumenta com o aumento da temperatura. Contudo a formação de austenita reversa, o coalescimento da microestrutura e a formação de Fe_2Mo em tempos menores faz com que o pico de dureza diminua com o aumento da temperatura.

- Em função da microestrutura:
 - Análise por MET das amostras deformadas em 50% e envelhecidas a 500 °C mostraram que a precipitação de $Ni_3(Ti, Mo)$ ocorre de forma homoganeamente distribuída no pico de dureza quando envelhecida a 500 °C.
 - A verificação de Fe_2Mo e $Ni_3(Ti, Mo)$ nas amostras temperadas e deformadas em 50%, juntamente com a alta densidade de discordâncias junto a estes precipitados mostrou que a austenitização a 820 °C por 0,5 h não foi suficiente para solubilizar todos os precipitados.
 - Análise comparativa entre as amostras temperadas, deformadas em 50% e envelhecidas a 500 °C analisadas por MET mostraram que a densidade de precipitados $Ni_3(Ti, Mo)$ é menor nas amostras envelhecidas por 100h quando comparadas com as envelhecidas no pico de dureza (10h). Isto revela a dissolução destes precipitados com o aumento do tempo de envelhecimento.

○ A deformação gerou uma textura cristalográfica fraca nas amostras temperadas que se dissolveu com a recristalização causada pelo envelhecimento.

○ Tanto em microscopia ótica e eletrônica quanto em VSM foi observada a presença de austenita reversa nas temperaturas acima de 500 °C. Estas análises mostraram que a formação da austenita reversa é acelerada com o aumento da temperatura.

5. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar um estudo mais aprofundado por MET em amostras envelhecidas a temperaturas superiores a 600 °C para compreender melhor o aumento da taxa de dureza nesta temperatura.

- Refazer as amostras em MET utilizando o método de réplica em filme de carbono para a verificação dos precipitados Fe₂Mo e Ni₃(Ti, Mo) analisando a composição química destes por EDS e verificar a influência da deformação mecânica na evolução destes precipitados durante o envelhecimento.

- Realizar por Raio-X a quantificação de fases e comparar os resultados com os ensaios de dureza para se quantificar a influência da deformação na precipitação de intermetálicos e na formação da austenita reversa.

6. Referências Bibliográficas

ASTM A538 / A538M - Withdrawn 1987: Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Precipitation Hardening (Maraging), 18 Percent Nickel.

BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LLORENTE, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr – NiMo martensitic steel weld metals. *Materials Characterization*, v. 46, p. 285–296, 2001.

BLANTER, E.; TISKOVICH, N. L. Combined treatment of maraging steel. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, n. 4, p. 16–18, 1969.

CAPDEVILA, C.; CABALLERO, F. G.; ANDRÉS, C. G. D. E. Determination of Ms Temperature in Steels : A Bayesian Neural Network Model. *ISIJ Internation*, v. 42, n. 8, p. 894–902, 2002.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. 2. ed. Hoboken: A John Wiley & Sons, INC, 2009. p. 544

FLOREEN, S. The physical metallurgy maraging steels. *The Metals and Metallurgy Trust*, v. 126, p. 115 – 128, 1969.

GLADMAN, T. Precipitation hardening in metals. *Materials Science and Technology*, v. 15, n. 1, p. 30–36, 1999.

HABIBY, F.; UL HAQ, A.; KHAN, A. Q. Influence of austenite on the coercive force, electrical resistivity and hardness of 18% Ni maraging steels. *Materials & Design*, v. 13, n. 5, p. 259–264, 1992.

HALL, A. M.; SLUNDER, C. J. *The Metallurgy, Behavior, and Application of the 18-Percent Bickel Maraging Steels*. Washington, D.C.: 1968. p. 137

HE, Y. et al. Microstructure and Mechanical Properties of a 2000 MPa Co-Free Maraging Steel after Aging at 753 K. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35A, p. 2747–2755, 2004.

HUALLPA, E. A. *Caracterização da transformação martensítica em temperaturas criogênicas*. 94 f. Dissertação - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

INSTITUTE, N. D. 18 per cent nickel maraging steels, n. 4419, p. 29, 1976.

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.

KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. *Materials Science and Engineering: A*, v. 273-275, p. 40–57, 1999.

LANG, F. H.; KENYON, N. Welding of Maraging Steels. *Welding research concil*, p. 41, 1971.

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

LOPES, J. C. O. Os Aços Maraging. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, v. 19, 2007.

MORRIS, J. W. et al. Microstructure and cleavage in lath martensitic steels. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 14, n. 1, p. 9, 2013.

NISHIYAMA, Z. *Martensitic Transformation*. Academic Pre ed. New York: Academic Press, Inc, 1978. p. 467

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. *Propriedades mecânicas e magnéticas do aço maraging classe 300 em diversas condições de tratamento térmico*. 231 f. Dissertação - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.

PARK, C. N.; KIM, Y. G. Effects of Repeated Thermal Cyclings on the Transformation Behaviour , Microstructure and Mechanical Properties in a Cobalt-free Tungsten-containing Maraging Steel 0N-250. *Materials Science and Engineering*, v. 123, p. 255–260, 1990.

REED-HILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. 2. ed. New York: D. Van Nostrand Company, 1973. p. 920

SHA, W.; CEREZO, A.; SMITH, G. D. W. Phase Chemistry and Precipitation Reactions in Maraging Steels: Part II. Co-Free T-300 Steel. *Metallurgical Transaction A*. 24, p. 1233–1239, 1993.

SHA, W.; CEREZO, A.; SMITH, G. D. W. Phase Chemistry and Precipitation Reactions in Maraging Steels " Part III . Model Alloys. *Metallurgical Transaction A*, v. 24, p. 1241–1249, 1993.

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*, v. 35A, p. 973–983, 2006.

SILVA, J. J. M. *Análise de textura e propriedades magnéticas em aços maraging 300 e 350 em várias condições de tratamento*. 86 f. Dissertação - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

SWARTZENDRUBER, L. J. The Fe-Ni (Iron-Nickel) System. *Journal of phase equilibria*, v. 12, n. 3, p. 288–312, 1991.

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

VASUDEVAN, V. K.; KIM, S. J.; WAYMAN, C. M. Precipitation Reactions and Strengthening Behavior in 18 Wt Pct Nickel Maraging Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 21, p. 2655–2668, 1990.

VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; ASUNDI, M. K. Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel. *Metallurgical Transaction A*, v. 24A, p. 2429–2442, 1993.

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 A*, v. 27, p. 757–761, 1996.

WANG, W. et al. Study on fatigue property of a new 2.8GPa grade maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, n. 13-14, p. 3057–3063, 2010.

7. Anexo

7.1. Resultados dos ensaios de dureza

Tabela 7.1: Dados de dureza das amostras envelhecidas a 450 °C.

Amostra	Dureza								Média
0%, 0°C, 0S	273	272	282	276	279	275	277		276±3
50%, 0°C, 0S	377	382	392	391	381	384	388		385±5
85%, 0°C, 0S	394	394	396	388	390	385	384		390±4
0%, 450°C, 10m	472	480	472	485	485	476	481		479±5
50%, 450°C, 10m	548	545	540	551	552	545	542		546±4
85%, 450°C, 10m	579	578	578	578	580	572	574		577±3
0%, 450°C, 1h	541	552	547	553	547	540	551		547±5
50%, 450°C, 1h	574	585	580	578	579	571	578	564	576±5
85%, 450°C, 1h	580	586	600	584	579	587	600		588±8
0%, 450°C, 5h	563	570	570	583	568	573	581	581	574±6
50%, 450°C, 5h	625	615	612	616	618	627	628		620±6
85%, 450°C, 5h	619	624	637	615	630	632	623	617	625±6
0%, 450°C, 10h	604	593	601	599	595	601	590		598±5
50%, 450°C, 10h	626	639	636	626	628	640	623		631±6
85%, 450°C, 10h	671	645	648	655	650	659	653		654±8
0%, 450°C, 50h	562	566	571	568	560	571	559		565±5
50%, 450°C, 50h	647	653	657	650	645	648	649		650±4
85%, 450°C, 50h	669	679	670	667	670	673	668		671±4
0%, 450°C, 100h	656	650	650	658	647	652	663		654±5
50%, 450°C, 100h	645	651	649	649	639	646	646		646±4
85%, 450°C, 100h	663	662	672	670	660	670	674		667±5

Tabela 7.2: Dados de dureza das amostras envelhecidas a 500 °C.

Amostra	Dureza										Média
0%, 0°C, 0S	273	272	282	276	279	275	277				276±3
50%, 0°C, 0S	377	382	392	391	381	384	388				385±5
85%, 0°C, 0S	394	394	396	388	390	385	384				390±4
0%, 500°C, 10m	528	510	536	533	521	511	512	528	527	523	523±7
85%, 500°C, 10m	596	593	598	597	603	596	600				598±3
0%, 500°C, 1h	567	565	574	563	571	567	570	563	577		569±4
50%, 500°C, 1h	584	582	599	581	595	591	582	585			587±6
85%, 500°C, 1h	623	629	623	626	619	617	619				622±4
0%, 500°C, 5h	631	629	625	614	614	638	628	635	626		627±6
50%, 500°C, 5h	624	640	641	617	620	659	639	636	635	632	634±8
85%, 500°C, 5h	628	643	639	643	661	638	647	632	648	648	643±7
0%, 500°C, 10h	614	623	627	621	626	615	627	616			621±5
50%, 500°C, 10h	610	636	621	625	624	625	618				623±7
85%, 500°C, 10h	656	669	622	636	643	664	641	653	666	660	651±11
0%, 500°C, 50h	602	598	587	575	575	601	583	585	585	581	588±8
50%, 500°C, 50h	608	615	585	609	601	599	607				603±9
85%, 500°C, 50h	593	603	598	608	608	607	599				602±5
0%, 500°C, 100h	547	573	572	582	569	559	568	571	579	571	569±7
50%, 500°C, 100h	584	575	567	575	575	570	569				574±5
85%, 500°C, 100h	572	573	581	587	575	589	590				581±7

Tabela 7.3: Dados da dureza das amostras envelhecidas a 550°C.

Amostra	Dureza, HV								Média	
0%, 0°C, 0S	273	272	282	276	279	275	277			276±3
50%, 0°C, 0S	377	382	392	391	381	384	388			385±5
85%, 0°C, 0S	394	394	396	388	390	385	384			390±4
0%, 550°C, 1m	539	532	547	534	536	529	521			534±8
50%, 550°C, 1m	564	560	566	559	559	561	562			562±2
85%, 550°C, 1m	564	571	574	568	570	567	571			569±3
0%, 550°C, 10m	517	511	507	510	503	512	516			511±5
50%, 550°C, 10m	561	570	566	574	559	565	578			568±6
85%, 550°C, 10m	591	588	608	607	602	591	597			598±8
0%, 550°C, 1h	581	569	580	580	571	572	578			576±5
50%, 550°C, 1h	585	576	578	584	587	586	582			583±4
85%, 550°C, 1h	593	605	603	606	605	590	614			602±8
0%, 550°C, 5h	546	540	546	542	534	546	551			544±5
50%, 550°C, 5h	559	558	561	564	569	555	551			560±5
85%, 550°C, 5h	560	556	558	559	568	562	550			559±5
0%, 550°C, 10h	522	506	511	516	507	511	517			513±5
50%, 550°C, 10h	521	515	514	525	522	520	519			519±4

85%, 550°C, 10h	542	544	543	544	554	546	532				544±6
0%, 500°C, 100h	547	573	572	582	569	559	568	571	579	571	569±7
50%, 500°C, 100h	584	575	567	575	575	570	571				574±5
85%, 500°C, 100h	572	573	581	587	575	589	576				579±6

Tabela 7.4: Dados da dureza das amostras envelhecidas a 600 °C.

Amostra	Dureza, HV										Média
0%, 0°C, 0s	273	272	282	276	279	275	277				276±3
50%, 0°C, 0S	377	382	392	391	381	384	388				385±5
85%, 0°C, 0S	394	394	396	388	390	385	384				390±4
0%, 600°C, 0C	521	531	531	533	529	519	531				528±5
50%, 600°C, 0C	585	577	573	565	572	572	542	577	578	567	571±8
85%, 600°C, 0C	609	616	592	603	609	604	589	586	600	612	602±7
0%, 600°C, 0,25m	543	517	514	546	521	523	554	542	530	532	532±10
50%, 600°C, 0,25m	550	547	543	535	542	568	566	560	572	547	553±9
85%, 600°C, 0,25m	565	574	584	582	575	581	580				577±6
0%, 600°C, 0,5m	532	548	547	549	538	539	533	543	533	553	542±5
50%, 600°C, 0,5m	576	563	552	548	576	562	555	576	575	561	564±8
85%, 600°C, 0,5m	598	587	580	604	601	612	588	596	617	588	597±8
0%, 600°C, 1m	529	513	530	536	515	524	526	537	543	545	530±8
50%, 600°C, 1m	602	574	592	582	605	608	615	606	608	575	597±11
85%,	558	539	569	529	576	566	558	569	566	565	560±10

600°C, 1m											
0%, 600°C, 10m	532	531	539	524	532	531	529				531±4
50%, 600°C, 10m	511	530	545	539	536	553	535	534	570	525	538±11
85%, 600°C, 10m	591	576	539	561	579	563	595	555	551	546	566±14
0%, 600°C, 1h	499	480	479	480	471	483	464	477	477	483	479±6
50%, 600°C, 1h	505	529	504	489	509	493	509	502	521	530	509±10
85%, 600°C, 1h	528	523	517	523	528	519	519				522±4
0%, 600°C, 5h	476	450	478	465	451	466	457	460	455	455	461±7
50%, 600°C, 5h	470	495	504	474	472	482	479	498	485	481	484±8
85%, 600°C, 5h	488	500	500	484	481	495	491				491±7
0%, 600°C, 10h	439	448	456	441	453	449	438	442	442	450	446±4
50%, 600°C, 10h	474	455	472	464	461	467	454	452	465	475	464±6
85%, 600°C, 10h	492	502	504	491	494	498	501				497±5