

Alexsandro Rabelo

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE A
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO
AÇO MARAGING C300 OBTIDO POR FUSÃO SELETIVA A
LASER (FSL)**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Enrique Niño Bohórquez.

Coorientador: Ph. D. Edson Costa Santos.

Florianópolis
2016

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

RABELO, ALEXSANDRO

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE A MICROESTRUTURA
E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO MARAGING C300 OBTIDO POR
FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL) / ALEXSANDRO RABELO ;
orientador, Carlos Enrique Niño Bohórquez ; coorientador,
Edson Costa Santos. - Florianópolis, SC, 2016.
186 p.

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

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Manufatura
aditiva 3D através de Selective Laser Melting (SLM). 3. Aço
Maraging C300 (18Ni 300). 4. Tratamento térmico de
envelhecimento por precipitação. 5. Microestrutura (MEV-FEG
FESEM, EDS, EBSD e DRX) e Propriedades mecânicas (Impacto
Charpy, ensaio de tração e dureza) . I. Enrique Niño
Bohórquez, Carlos . II. Costa Santos, Edson. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Alexsandro Rabelo

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE A
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO
AÇO MARAGING C300 OBTIDO POR FUSÃO SELETIVA A
LASER (FSL)**

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

Florianópolis, 30 de setembro de 2016.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.
Coordenador do Curso do PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Carlos Enrique Niño, Dr. Eng.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Edson Costa Santos, Ph.D.
Coorientador
Instituto Senai de Inovação em Laser

Prof. André Marcon Zanatta, Dr. Eng.
Instituto Senai de Inovação em Sistemas de Manufatura

Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Paulo A. P. Wenhausen, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado com honra e agradecimento à Grande e Sagrada Família, aos ancestrais, ao querido Papai e a querida Mamãe, aos Irmãos e Cunhadas, Sobrinhos (as), Afilhados (as) e, em especial a Juliana Lopes. GRATIDÃO!

AGRADECIMENTOS

Ao Criador e às criaturas, à Trindade, ao universo manifestado e imanifestado, aos elementais da natureza, ao espaço, tempo, aos “macro cosmos” e “nano cosmos” em suas escalas, planos e dimensões; Ao Sol Central, à Via Láctea, ao sistema Solar, ao planeta Terra, e toda sua biodiversidade. Gratidão pelos aprendizados e experiências, junto a todos e A UM.

Ao Papai Geraldo Rabelo e a Mamãe Fatima da Silva Rabelo, pela doação e pelo sim, proporcionando estar aqui vivenciando toda esta experiência, com todo carinho, Amor, Fé, compaixão, ensinamentos, sabedorias e exemplos diversos que sempre da melhor forma proporcionaram durante estes anos. Obrigado por tudo! Gratidão! Aos Irmãos Fabiano Rabelo e Reginaldo Rabelo, por todos os ensinamentos compartilhados, todo apoio, convivência, carinho, Amor, dedicação e compreensão. Gratidão! Às cunhadas Juliane Brack Rabelo e Deise da Silva Rabelo, pelo sim e dedicação para as belas e Sagradas Famílias. À Isadora Rabelo, Victor Rabelo, e a Yasmin Rabelo, pelas companhias, pelas brincadeiras, pelos lindos sorrisos e por auxiliar a relembrar a ser criança com vocês, a ter um coração puro, transparente e cristalino, sentindo o reino dos céus dentro de nós. À Preta por receber sorridente e alegre, todos os dias independente dos horários de chegada. Gratidão! Muito bom conviver com todos vocês neste período!

À Juliana Lopes. Gratidão pelo carinho e Amor verdadeiro, pelos ensinamentos, conhecimentos e sabedorias compartilhadas, que foram essenciais para a “transmutação do chumbo em ouro”. Gratidão!

A todos os Avatares, Sábios, Mestres, Gênios, Pontífices, Cientistas e Professores que transitaram e transitam o caminho, vivenciando, compartilhando e deixando as trilhas, os ensinamentos e as indicações do caminho a ser seguido. Gratidão!

Ao Fundo de Apoio à Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação (Fundes) pela concessão de bolsa de mestrado, que possibilitou o apoio e o incentivo a realização da pós graduação, visto as necessidades encontradas neste período.

Aos orientadores prof. Carlos Enrique Niño e Edson C. Santos, pelo apoio na execução e discussão deste estudo. Ao auxílio de Bruno Zluhan para fabricação dos corpos de prova junto ao equipamento de fusão seletiva a laser. Ao auxílio de Clayton de Souza, na execução dos ensaios de tração. À Isabelle Terezinha Simão pelos auxílios nas avaliações de rugosidade. Gratidão a todos colegas que conviveram durante este período.

Aos equipamentos e a matéria prima utilizada neste estudo, ao apoio do Instituto SENAI de Inovação em Sistema de Manufatura e Instituto de SENAI de Laser. Ao Laboratório de Tecnologia e Caracterização Mecânica (LATECME) pela disponibilidade de utilização da infraestrutura além das jornadas de trabalho, que foi essencial para execução dos experimentos e enriquecimento das práticas em todas as técnicas aqui trabalhadas, possibilitando aprendizados, desde iniciar a estrutura do laboratório, retirando os equipamentos da caixa, e colocando em prática os conhecimentos, técnicas e teorias disponíveis, conseguindo também através destes levar o apoio tecnológico e científico a humanidade através de demais atividades.

A todos e a tudo que de alguma forma colaboraram para o aprendizado e o desenvolvimento, seja pessoal, profissional, intelectual, cultural, filosófico, científico, teológico ou aprendizados de qualquer tipo encontrados durante o caminho.

GRATIDÃO!

Que todo Conhecimento e Sabedoria Absoluta, continuem a ser transmitidas (os) através dos diversos veículos, sendo aceitas (os) e jamais esquecidas (os); conduzindo todos ao caminho do meio, com entendimento e compreensão das leis universais, para a elevação das consciências e “retorno à Casa do Pai”.

Alexsandro Rabelo, 2016

RESUMO

A fusão seletiva a laser (FSL) é um dos processos de manufatura aditiva que permite fabricar peças metálicas de geometria complexa, sendo algumas destas impossíveis de obter por outros processos. Entretanto, por ser uma tecnologia relativamente nova, ainda há carência de estudos sobre as características microestruturais do material no estado como-fabricado e da sua resposta aos tratamentos térmicos de algumas ligas metálicas. Face a isto, para o presente trabalho foi selecionado como material de estudo um aço maraging do tipo C300. Foram realizadas nas amostras obtidas por FSL, tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, em diversas temperaturas e tempos. Mediante o levantamento das curvas de envelhecimento (dureza *versus* tempo) foi possível determinar condições de tratamento térmico que possibilitaram aumentar a resistência mecânica em forma significativa. Um dos tratamentos indicados para aplicação em insertos e moldes de injeção, foi o envelhecimento a 510 °C por tempos entre 1 a 2 h que, mesmo sem solubilização prévia, produz um aumento do limite de escoamento de 1.046 MPa na condição como-fabricado para 1.820 MPa em 1h. Entretanto, há uma redução sensível do alongamento total (de 15,6 para 6,6 %) e da energia absorvida no ensaio Charpy (de 37,9 para 13 J). A máxima dureza e resistência a tração, foi encontrada na amostra solubilizada a 817 °C durante 1h e envelhecida a 440 °C durante 10 h, apresentando 613 HV de dureza, 2.042 MPa de limite de resistência a tração, 2.005 MPa de limite de escoamento, com 4,6 % de alongamento até ruptura, e 10,5 J de energia absorvida ao impacto. Se for necessário aumentar a tenacidade e a resistência, é indicado realizar o envelhecimento a 600 °C. Nesse caso, uma elevada tenacidade de 38,4 J foi conseguida, como resultado da formação de 35,13 % de austenita reversa, conforme medições realizadas por difração de raios-X (XRD). A análise da textura, realizada por EBSD, permitiu verificar que o material no estado como-fabricado apresenta uma elevada textura, mas ao ser submetido a solubilização a textura diminui consideravelmente, como resultado da recristalização. Na amostra envelhecida a 510 °C durante 10 h, a fase austenítica apresentou um forte textura do tipo [001], e a martensita do tipo [101], indicando existir uma relação cristalográfica com paralelismo entre estes planos, sendo correspondente a orientação indicada por Pitsch [001]y || [101]α.

Palavras-chave: Aço Maraging C300. Manufatura aditiva. Fusão seletiva a laser (FSL). Austenita reversa. Quantificação de fases por difração de raios-X (XRD). Análise de textura por EBSD.

ABSTRACT

Selective laser melting (SLM) is one of the additive manufacturing processes that allows the fabrication of metallic parts of complex geometry, to some that are impossible to obtain by other processes. However, because it is a relatively new technology, there is still a lack of studies on the microstructural characteristics of the material in the manufactured state and its response to the thermal treatments of some metal alloys. Considering this, for the present work a maraging steel type C300 was selected as study material. In the samples obtained by SLM, thermal treatments of solubilization and aging were carried out at different temperatures and times. By means of the aging curves (hardness versus time), it was possible to determine the thermal treatment conditions that allowed to increase the mechanical resistance in a significant way. One of the treatments indicated for application in inserts and injection molds was the aging at 510 °C for times between 1 and 2 h which, even without previous solubilization, produces an increase of the flow limit of 1.046 MPa in the condition as-manufactured to 1.820 MPa in 1h. However, there is a significant reduction in total elongation (from 15,6 to 6,6%) and energy absorbed in the Charpy assay (from 37.9 to 13 J). The maximum hardness and tensile strength were found in the sample solubilized at 817 °C for 1h and aged at 440 °C for 10 h with 613 HV hardness, 2.042 MPa tensile strength limit, 2.005 MPa flow limit, 4,6% from elongation to rupture, and 10.5 J of energy absorbed at impact. If it is necessary to increase the toughness and strength, aging is indicated at 600 °C. In this case, a high tenacity of 38.4 J was achieved, as a result of the formation of 35.13% of reverse austenite, as measured by X-ray diffraction (XRD). The texture analysis, carried out by EBSD, allowed to verify that the material in the manufactured state has a high texture, but when subjected to solubilization the texture decreases considerably, as a result of the recrystallization. In the sample aged at 510 °C for 10 h, the austenitic phase presented a strong texture of type [001], and martensite of type [101], indicating a crystallographic relationship with parallelism between these planes, corresponding to the orientation indicated by Pitsch [001] and \parallel [101] α .

Keywords: Maraging steel C300. Additive Manufacturing. Selective laser melting (SLM). Austenite reverse. Phase quantification by X-ray diffraction (XRD). Texture analysis by EBSD

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: a) ilustração do equipamento para FSL; b) formação do filete pela fusão com laser; c) parâmetros do laser (foco e estratégia de movimentação) e da peça obtida.....	39
Figura 02: Exemplos de produtos fabricados por FSL. a) Suporte estrutural; b) escultura metálica; c) prótese dentária; d) componentes aeroespaciais; e) prótese craniana; f-g) insertos com canais para refrigeração de moldes.....	39
Figura 03: Ilustração de algumas estratégias de fabricação em manufatura aditiva.....	41
Figura 04: Comparativo de resistência à tração e tenacidade a fratura dos aços maraging e aços de alta resistência.....	43
Figura 05: Temperatura e distribuição de soluto associado à solidificação celular.....	48
Figura 06: Ilustração da morfologia dos grãos com crescimento celular: a) em corte transversal; b) em perspectiva.....	48
Figura 07: Diagramas de fase do sistema Fe-Ni: a) Diagramas de equilíbrio; b) Diagrama Metaestável, apresentando as temperaturas de reversão da martensita em austenita.....	50
Figura 08: Diagrama de transformação no resfriamento contínuo do aço maraging 300, previamente solubilizado a 845 °C por 20 minutos.....	52
Figura 09: Influência da temperatura de solubilização sobre as propriedades mecânicas de um aço Maraging C300 que foi solubilizado por 30 min com resfriamento ao ar, seguido de envelhecimento a 480 °C durante 3 h.....	52
Figura 10: Esquemas ilustrando: (a) um precipitado não-coerente, que não possui relação com a estrutura cristalina da matriz metálica; (b) um precipitado coerente, que preserva a integridade da rede cristalina.....	56
Figura 11: Diagrama TTP (temperatura- tempo- precipitação) de um aço maraging C350, para prever a precipitação durante o envelhecimento.....	57
Figura 12: a) Ilustração esquemática do colapso de dois planos (111) α' > fase ômega (ω).....	58
Figura 13: Diferenças entre os espaçamentos interatômicos: a) martensita, b) Ni ₃ Ti....	60
Figura 14: Diagrama mostrando (a) tensões provocadas pelo desajuste atômico do precipitado de Ni ₃ Mo, e (b) distorções causadas pelo precipitado Ni ₃ Mo na matriz martensítica.....	61
Figura 15: Concentrações dos principais átomos de soluto nos precipitados formados em um aço maraging envelhecido, avaliadas através de APT em uma amostra de 10 nm de espessura.....	63
Figura 16: Geometria dos precipitados gerada a partir das informações obtidas por APT nas fatias analisadas.....	64
Figura 17: Curvas de dureza em função de diferentes temperaturas de envelhecimento (440, 480, 510, 560, 600 e 650 °C) em aço maraging 300.....	69
Figura 18: Variação de dureza em função do tempo e temperatura de envelhecimento.....	71
Figura 19: – Difratoograma de raios-X no estado como-fabricado SLM, e envelhecido a 5 h em 480°C.....	72
Figura 20: Fratura: (a) Amostra fabricada com formação de <i>dimples</i> e fratura dúctil. (b) Amostra envelhecida com fratura frágil do tipo inter e trans-granular.....	73

Figura 21: Ilustração da disposição dos corpos de prova na placa de FSL. a) Corpos de prova de tração; b) corpos de prova de impacto.....	76
Figura 22: a) Diagrama de fases multicomponentes da liga Maraging C300 obtido através do software <i>JMatPro</i> . b) Visualização da faixa de temperatura de 200 a 800 °C, com fases presentes em baixo percentual (até 12%).	78
Figura 23: Curvas de precipitação da liga Maraging C300 obtidas através do software <i>JMatPro</i> para as temperaturas de envelhecimento de (a) 440° C, (b) 480° C, (c) 510° C e (d) 600 °C.....	79
Figura 24: Dimensões do corpo de prova de tração utilizado, conforme a norma ASTM-370.....	82
Figura 25: Dimensão do corpo de prova de Impacto conforme ASTM-370. Fonte: Norma ASTM -370.....	83
Figura 26: Partículas do pó metálico -a) 200X; b) 500X; c) 5.000x; e d) 10.000x.....	88
Figura 27: Medidas: (a) tamanho de partícula (b) circularidade: relação entre área da partícula e diâmetro do círculo envolvente (c) “smoothness”: relação entre área da partícula e perímetro.....	89
Figura 28: Corpos de prova fabricados sobre placas, através de FSL. A) CPs para estudo de tração e b) CPs para impacto e dureza.....	90
Figura 29: Ilustração do método de medição do raio, ângulo e profundidade do Entalhe dos corpos de prova de impacto.....	91
Figura 30: Evolução da dureza com envelhecimento por precipitação em 440, 480, 510 e 600 °C.....	92
Figura 31: Imagens ao FESEM da amostra (a) no estado como-fabricada por FSL; (b) solubilizada a 817°C durante 1 h.....	92
Figura 32: Localização das impressões de dureza na amostra no estado como-fabricada, com seus respectivos valores.	97
Figura 33: Localização das impressões de microdureza na amostra envelhecida a 440 °C, 10h.....	97
Figura 34: Localização das impressões de dureza na amostra solubilizada a 817 °C por 1h e envelhecida a 440 °C por 10h.	98
Figura 35: Imagens da porosidade na amostra como-fabricada FSL, observada no microscópio óptico com 50X: a) sem ataque, b) quantificação de poros (vermelha) através de software.....	99
Figura 36: Imagens ao microscópio óptico da amostra como-fabricada FSL. Mosaico formado de imagens adquiridas em ampliação de aprox. 50X: a) sem ataque, b) com ataque metalográfico com Nital 7%.....	100
Figura 37: Filetes da amostra como-fabricada FSL, polida e atacada, observados com duas ampliações: a) aprox. 25X b) aprox. 50x – Nital 7%.....	100
Figura 38: Filetes da amostra como-fabricada FSL, polida e atacada com Nital 7%. Ampliação aprox. 100X.....	101
Figura 39: Orientação de crescimento da estrutura entre os filetes. Amostra fabricada FSL. Microscopia Óptica: a) 500x, b) 1.000x – Nital 7%.....	101
Figura 40: Morfologia da estrutura de solidificação entre os filetes. Amostra fabricada FSL. FESEM: a) 1.500x, b) 10.000x – Nital 7%.....	102
Figura 41: Morfologia da estrutura de solidificação da amostra como-fabricada FSL, observada ao FESEM com diversos aumentos, após ataque com Nital 7%: a) 50.000X, b) 100.000X, c) 150.000X.....	103

Figura 42: Análise da amostra como-fabricada FSL: a) Imagem da região atacada com Nital 7%, observada ao FESEM (elétrons secundários) com 77.000X, b) Hipermapa de composição química (referente aos elementos Mo, Co, Ni, Fe, Ti), c) Espectro de energia dispersiva de raios-X, d) Hipermapa de distribuição do elemento Fe.....	105
Figura 43: Análise da amostra como-fabricada FSL: a) Imagem da região atacada com Nital 7%, observada ao FESEM (elétrons secundários) com 150.000X, b) hipermapa com indicação em cores dos elementos Mo, Co, Ni, Fe e Ti; c) hipermapa de Fe e Ni; d) hipermapa de Fe, Mo e Ti; e) hipermapa de Fe, Co e Ti.....	105
Figura 44: Análise de uma região da amostra como-fabricada: a) imagem ao FESEM com elétrons secundários da amostra atacada com Nital 7%, a 100kX; b) Espectro EDS da região indicada com a seta; c) concentração de elementos (Ti, Mo, Co e Ni).....	107
Figura 45: Amostra como-fabricada: a) Inclusões não metálicas localizadas nos contornos dos filetes da amostra como-fabricada FSL, observada a 1000X com elétrons secundários; b) Espectro de energia dispersiva de raios-X.....	107
Figura 46: Microestrutura da amostra 440_10, atacada com Nital 7%, observada ao MO com diversos aumentos: a) 50X, b) 200X, c) 500X e d) 1.000x.....	108
Figura 47: Micrografias da amostra 440_10 realizadas no FESEM com dois níveis de ampliação: a) 1.500X, b) 10.000X. Ataque Nital 7%.....	109
Figura 48: Microestrutura da amostra 440_10. FESEM: a-b) 50.000X.....	109
Figura 49: Microestrutura da amostra 440_10, observada no FESEM com diversas ampliações, após ataque com Nital 7%: a) 100.000X, b-c) 250.000X, d-e-f) 500.000X, indicando os locais onde foram medidas as dimensões dos precipitados.....	110
Figura 50: Curvas de precipitação para diversas partículas de segunda fase, obtidas mediante simulação com o software JMatPro para envelhecimento a 440 °C. a) Tamanho de partículas em função do tempo, b) Percentual em volume das fases.....	111
Figura 51: Microestrutura da amostra S_440_10, observada ao MO: a) 50X, b) 200X, c) 500X, d) 1.000X.....	112
Figura 52: Microestrutura da amostra S_440_10 - FESEM: a) 1.500X, b) 10.000X.....	113
Figura 53: Microestrutura da amostra S_440_10 - FESEM: a) 50.000X, b) 100.000X.....	114
Figura 54: Microestrutura da amostra S_440_10 - FESEM: a-b) 250.000X.....	114
Figura 55: Microestrutura da amostra 510_1 - Microscopia óptica: a) 50X, b) 200X, c) 500X, d) 1.000X.....	115
Figura 56: Microestrutura da amostra 510_1 - FESEM: a) 50.000X b) 150.000X, c-d) 500.000X.....	116
Figura 57: Microestrutura da amostra 600_10 atacada com Nital 7%. Microscopia óptica: a) 50X, b) 200X, c) 500X, d) 1.000X.....	117
Figura 58: Microestrutura da amostra 600_10 atacada com Nital 7%. FESEM: a) 1.500X b) 10.000X, c-d) 50.000X, e) 100.000X, f) 250.000X.....	118
Figura 59: Microestrutura da amostra 600_10 atacada com Nital 7%. FESEM: a) 250.000X, b) 500.000X, c-d) 1.000.000X.....	119
Figura 60: Simulação realizada em JMatPro para envelhecimento a 600 °C. a) Tamanho de partículas em função do tempo, b) Percentual em volume das fases.....	120
Figura 61: Ilustração esquemática da interação do feixe de elétrons com a amostra.....	121
Figura 62: EBSD a) Padrão de Qualidade 500 x, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra Fabricada FSL (1ª Etapa).....	122
Figura 63: EBSD a) Padrão de Qualidade 500X, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra Solubilizada e Envelhecida 510 °C / 10h.....	122

Figura 64: Figura Polo IPFX da amostra Fabricada FSL (1ª Etapa).....	123
Figura 65: Figura Polo IPFX da amostra Solubilizada e envelhecida 510_10.....	123
Figura 66: EBSD a) Padrão de Qualidade 1.000X, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra Fabricada FSL (2ª Etapa).....	124
Figura 67: Figura Polo IPFX da amostra Fabricada FSL (2ª Etapa).....	125
Figura 68: EBSD a) Padrão de Qualidade 4.700X, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra 51010, c) Mapa de fase da martensita (vermelha) e austenita (verde) e d) Mapa de Orientação IPFX da austenita.....	126
Figura 69: Figura Polo IPFX da martensita – amostra 510_10.....	127
Figura 70: Figura Polo IPFX da austenita – amostra 510_10.....	127
Figura 71: Comparativo dos difratograma obtidos com a fonte de Cobre - a) pó metálico, b) material fabricado FSL, c) solubilizado à 817°C / 1h.....	128
Figura 72: Comparativo dos difratograma obtidos com a fonte de Cromo. a) pó metálico, b) material fabricado FSL, c) solubilizado à 817°C / 1h, seguido de envelhecimento a 440_10 h.....	129
Figura 73: a) Difratograma do pó metálico com quantificação de fase via <i>Rietveld</i> , b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.....	131
Figura 74: a) Difratograma da amostra fabricada FSL, com quantificação de fase via <i>Rietveld</i> , b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.....	131
Figura 75: a) Difratograma com quantificação de fase via <i>Rietveld</i> , da amostra solubilizada a 817 °C/1h, envelhecida a 440 °C durante 10h, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.....	133
Figura 76: a) Difratograma com quantificação de fase via <i>Rietveld</i> da amostra envelhecida a 440 °C durante 10h, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.....	133
Figura 77: a) Difratograma com quantificação de fase via <i>Rietveld</i> , da amostra 480_10, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.....	135
Figura 78: a) Difratograma com quantificação de fase via <i>Rietveld</i> da amostra 510_10, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.....	135
Figura 79: a) Difratograma com quantificação de fase via <i>Rietveld</i> , da amostra 600_10, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.....	136
Figura 80: Difratograma simulado em software CaRIne da fase CFC.....	136
Figura 81: Comparativo dos difratograma na faixa angular de 20 à 64° 2Theta – Fonte de raios-X de Cromo. A) pó metálico, b) material fabricado FSL, c) solubilizado à 817°C / 1h, seguido de envelhecimento a 440_10 h.....	138
Figura 82: Comparativo de propriedades mecânicas. a) Amostras deste estudo, b) Concept Laser c) EOS, d) Kempen em amostras fabricadas via FSL e amostras forjadas.....	139
Figura 83: Ilustração esquemática da formação de zonas de soluto e super-envelhecimento, relacionadas com a dureza do material.....	142
Figura 84: Gráfico com valores de Energia absorvida ao Impacto, em Joules (J).....	145
Figura 85: CP como-fabricado fraturada em Impacto: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.....	147
Figura 86: Superfície de fratura do CP observada em aprox. 500X: a) centro, b) lateral.....	147
Figura 87: Superfícies de fratura do CP FSL- FESEM. 5000X: a) centro, b) later.....	139

Figura 88: Superfícies de fratura - FESEM.- 10.000X: a) centro, b) lateral.....	148
Figura 89: Superfície de Fratura do CP FSL – FESEM - 10.000X e espectros EDS.....	149
Figura 90: a) imagem FESEM em aprox. 33.000X; b) Espectro de EDS da partícula...	150
Figura 91: Superfícies de fratura em aprox. 100.000X: a) centro, b) lateral.....	150
Figura 92: Amostra S_440_10 a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital; Amostra 440_10: c) Estereomicroscópio, d) Macrofoto digital.....	151
Figura 93: Superfícies de fratura – FESEM 1.500X: a-b) 440_10, c-d) S_440_10.....	153
Figura 94: Superfícies de fratura - FESEM 50.000X: a-b) 44010, c-d) S_440_10.....	153
Figura 95: Superfícies de fratura - FESEM a 100.000X: a) e b) 44010, c) e d) S_440_10.....	155
Figura 96: Amostra 480_5 fraturada ao impacto: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.....	156
Figura 97: Superfície de fratura do CP 4805, FESEM 500X: a) centro, b) lateral.....	157
Figura 98: Superfície de fratura do CP 480_5 - FESEM 10.000X: a) centro, b) lateral.	157
Figura 99: Superfície de fratura do CP 480_5 - FESEM 50.000X: a) centro, b) lateral.	157
Figura 100: Superfície de fratura do CP 480_5 - FESEM 100kX a) centro, b) lateral.	157
Figura 101: EDS 480_5 - a) imagem FESEM 33kX. b) Espectro de EDS da partícula.	158
Figura 102: Imagens da superfície de fratura da amostra 510_1: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.....	159
Figura 103: Superfície de fratura do CP 510_1 - FESEM 500X. a) centro, b) lateral...	159
Figura 104: Superfície de fratura do CP 510_1 - FESEM 10kX: a) centro, b) lateral...	160
Figura 105: Superfície de fratura do CP 510_1 - FESEM 50 kX: a) centro, b) lateral...	160
Figura 106: Superfície de fratura do CP 510_1 - FESEM 100kX: a) centro, b) lateral.	160
Figura 107: Superfície de fratura da amostra 600_10 ensaiada ao impacto: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.	161
Figura 108: Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM 500X: a) centro, b) lateral.	161
Figura 109: Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM 10kX: a) centro, b) lateral.	162
Figura 110: Superfície de fratura do CP 600_10: a) imagem no FESEM a 10.000X; b) Espectro de energia dispersiva da partícula.....	163
Figura 111: Superfície de fratura do CP 600_10, a) FESEM 25kX; b) Espectro EDS da partícula..	163
Figura 112: Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM 50kX: a) centro, b) lateral.	164
Figura 113: Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM 100.kX a) centro, b) lateral	164
Figura 114: Difratograma simulado em software CaRIne da fase ω	181
Figura 116: Difratograma simulado em software CaRIne da fase S_{A_3B}	182
Figura 117: Difratograma simulado em software CaRIne da fase $\mu_r_{A_7B_6}$	183
Figura 118: Difratograma simulado em software CaRIne da fase $\mu_h_{A_7B_6}$	183
Figura 119: Difratograma simulado em software CaRIne da fase $FeMo_{AB}$	183
Figura 120: Difratograma simulado em software CaRIne da fase $Fe_2Mo_{A_2B}$	184
Figura 121 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase $Fe_2Mo_{A_2B}$	184
Figura 122 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase $Laves_{A_2B}$	185
Figura 123 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase $Ni_3Mo_{A_3B}$	185
Figura 124 - Difratograma da fase $Ni_3(Ti, Mo)_{A_3B}$ simulado em software.....	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Parâmetros de fabricação estudados e as respectivas densidades encontradas.....	42
Tabela 02: Valores obtidos no ensaio de tração de diferentes parâmetros de fabricação FSL de aço maraging C300.....	42
Tabela 03: Composição Química (% em peso) dos aços Maraging comerciais e sua respectiva resistência (em MPa) após ser submetidos a tratamento de envelhecimento..	45
Tabela 04: Composição Química Maraging 300 atomizado.....	45
Tabela 05: Efeito das condições de solubilização nas propriedades mecânicas de um aço maraging C300 - envelhecimento a 480 °C durante 3 h.....	53
Tabela 06: Características das fases observadas em envelhecimento em baixa temperatura.....	58
Tabela 07: Fases oriundas de envelhecimento a temperaturas intermediárias com suas respectivas estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede.....	60
Tabela 08: Composições químicas do Aço Maraging obtido por FSL, analisadas por APT, e dos precipitados observados na amostra envelhecida.....	63
Tabela 09: Composição química (% em peso) da austenita reversa formada no aço C350 em diferentes temperaturas de envelhecimento.....	65
Tabela 10: Composição química (% em peso) da austenita reversa formada durante o envelhecimento de um aço C300 a 510 °C.....	65
Tabela 11: As diferentes relações de orientação observada na martensita e austenita..	67
Tabela 12: Propriedades mecânicas do aço maraging 300 produzido por FSL no estado como-fabricado e após envelhecimento (<i>Concept Laser</i>).....	70
Tabela 13: Propriedades mecânicas do maraging 300 produzido por FSL no estado como-fabricado e após envelhecimento (<i>EOS Manufacturing</i>).....	70
Tabela 14: Propriedades Mecânicas de Maraging 300 produzido por FSL.....	72

Tabela 15: Energia absorvida ao Impacto (Charpy em amostra reduzidas) com Maraging 300 (forjado) em diferentes condições.....	73
Tabela 17: Condições de tratamento térmico realizados na primeira etapa do estudo.....	80
Tabela 18: Condições de tratamento térmico das amostras para ensaios de tração e impacto Charpy (segunda etapa).....	81
Tabela 19: Composição química das amostras obtidas por FSL (% em peso).....	85
Tabela 20: Valores de rugosidade medidos e limites estipulados pela norma.....	91
Tabela 21: Comparativo dos valores de microdureza (HV1) de algumas condições da primeira etapa e segunda etapa.....	95
Tabela 22: Composição química das INMs obtida através de EDS.CP como-fabricada.....	107
Tabela 23: Resultado da Quantificação de fase via <i>Rietveld</i>	137
Tabela 24: Comparativo de picos de difração encontrados nas medidas com fonte de raio-x de Cromo, na faixa angular 2Theta de 20 a 64° com simulações realizadas no software CaRIne, das principais fases precipitadas nos aços maraging 300.	138
Tabela 25: Valores obtidos nos corpos de prova no ensaio de tração.....	139
Tabela 26: Valores de Energia Absorvida no ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente.....	145
Tabela 27: Composições químicas da matriz (ponto 3) e das partículas, obtidas através de EDS dos pontos indicados na figura 89.....	150
Tabela 28: Composição química da partícula indicada na Figura 86, obtida através de EDS.....	151
Tabela 29: Composição química obtida através de EDS 480_5.....	158
Tabela 30: Composição química da partícula, obtida através de EDS.....	163
Tabela 31: Composição química semi-quantitativa obtida através de EDS.....	164
Tabela 32: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase ω	181
Tabela 33: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase χ	181

Tabela 34: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase S_{A8}B	182
Tabela 35: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase μ_rA₇B₆	182
Tabela 36: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase μ_hA₇B₆	183
Tabela 37: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase FeMo_{AB}	183
Tabela 38: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase Fe₂Mo_{A2}B	184
Tabela 39: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase Fe₂Mo_{A2}B	184
Tabela 40: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase Laves_{A2}B	185
Tabela 41: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase Ni₃Mo_{A3}B	185
Tabela 42: Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase Ni₃(Ti, Mo)_{A8}B	186

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FSL - Fusão Seletiva a Laser (em inglês, SLM)
SLM - Selective Laser Melting (em português, FSL)
3D - Três Dimensões (X, Y e Z)
NASA - National Aeronautics and Space Administration
VIM - Fusão em forno de indução sob vácuo
VAR - Refusão em forno a arco sob vácuo
ESR - Refusão por escória elétrocondutora
CCC - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC - Estrutura cristalina cúbica de face centrada
CP - Corpo de prova
Inco - International Nickel Ltd
TTT - Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação de Fase
Mi - Temperatura de início da transformação martensítica
Mf - Temperatura de fim da transformação martensítica
Ai - Temperatura de início da transformação austenítica
Af - Temperatura de fim da transformação austenítica
 γ - Austenita
 α' - Martensita tetragonal
 ω - Fase com estequiometria A_2B
X - Fase com estequiometria A_3B
S - Fase com estequiometria A_8B
 μ_r - Fase com estequiometria A_7B_6
 μ_h - Fase com estequiometria A_7B_6
FeMo - Fase com estequiometria AB
Fe₂Mo - Fase com estequiometria A_2B
Laves - Fase com estequiometria A_2B
Ni₃Mo - Fase com estequiometria A_3B
N₃(Ti,Mo) - Fase com estequiometria A_3B
KS - Kurdjumov-Sachs
NW - Nishyama-Wassermann
HV - Dureza Vickers
HV1 - Dureza Vickers medida com carga de 1 kgf
CP - Corpo de prova
440_10 - CP envelhecido a 440°C por 10 h
S_440_10 - CP solubilizado a 817°C durante 1 h com resfriamento ao ar, seguido de envelhecimento a 440°C por 10 h
480_5 - CP envelhecido a 480°C por 5 h
510_1 - 510°C de temperatura de envelhecimento, durante 1 h
510_2 - CP envelhecido a 510°C por 1 h

510_5 - CP envelhecido a 510°C por 5 h
510_10 - CP envelhecido a 510°C por 10 h
600_0,3 - CP envelhecido a 600°C por 0,3 h
600_10 - CP envelhecido a 600°C por 10 h
TRIP - Transformation induced plasticity
FESEM - Microscópio Eletrônico de Varredura
FEG - Field Emission Gun
TEM - Microscópio Eletrônico de Transmissão
EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X)
EBSD - Electron Backscatter Diffraction (difração de elétrons retroespalhados)
DRX - Difração de raios-X
INMs - Inclusões não metálicas
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FSL - Fusão Seletiva a Laser (em inglês, SLM)
SLM - Selective Laser Melting (em português, FSL)
3D - Três Dimensões (X, Y e Z)
NASA - National Aeronautics and Space Administration
VIM - Fusão em forno de indução sob vácuo
VAR - Refusão em forno a arco sob vácuo
ESR - Refusão por escória eletrocondutora
CCC - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC - Estrutura cristalina cúbica de face centrada
CP - Corpo de prova
Inco - International Nickel Ltd
TTT - Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação de Fase
Mi - Temperatura de início da transformação martensítica
Mf - Temperatura de fim da transformação martensítica
Ai - Temperatura de início da transformação austenítica
Af - Temperatura de fim da transformação austenítica
 γ - Austenita
 α' - Martensita tetragonal
 ω - Fase com estequiometria A_2B
X - Fase com estequiometria A_3B
S - Fase com estequiometria A_8B
 μ_r - Fase com estequiometria A_7B_6
 μ_h - Fase com estequiometria A_7B_6
FeMo - Fase com estequiometria AB
Fe₂Mo - Fase com estequiometria A_2B
Laves - Fase com estequiometria A_2B
Ni₃Mo - Fase com estequiometria A_3B
N₃(Ti,Mo) - Fase com estequiometria A_3B
KS - Kurdjumov-Sachs
NW - Nishiyama-Wassermann
HV - Dureza Vickers
HV1 - Dureza Vickers medida com carga de 1 kgf
CP - Corpo de prova
440_10 - CP envelhecido a 440°C por 10 h
S_440_10 - CP solubilizado a 817°C durante 1 h com resfriamento ao ar, seguido de envelhecimento a 440°C por 10 h
480_5 - CP envelhecido a 480°C por 5 h
510_1 - 510°C de temperatura de envelhecimento, durante 1 h
510_2 - CP envelhecido a 510°C por 1 h
510_5 - CP envelhecido a 510°C por 5 h
510_10 - CP envelhecido a 510°C por 10 h
600_0,3 - CP envelhecido a 600°C por 0,3 h
600_10 - CP envelhecido a 600°C por 10 h
TRIP - Transformation induced plasticity
MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

FEG - Field Emission Gun

FESEM - Field Emission Electron Microscopy

TEM - Microscópio Eletrônico de Transmissão

EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X)

EBS - Electron Backscatter Diffraction (difração de elétrons retroespalhados)

DRX - Difração de raios-X

INMs - Inclusões não metálicas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	33
1.1 OBJETIVOS	35
1.1.2 Objetivos Específicos	35
2 REVISÃO DA LITERATURA	37
2.1 FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL)	37
2.1.1 Influência dos parâmetros e estratégia de Fabricação.....	40
2.2 AÇOS MARAGING	43
2.2.1 Aço Maraging 300: Composição Química.....	44
2.2.2 Elementos de Liga nos Aços Maraging.....	46
2.2.3 Segregação de elementos de liga	47
2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS AÇOS MARAGING.....	49
2.3.1 Solubilização e Têmpera dos aços Maraging	50
2.4 Mecanismos de endurecimento dos Aços Maraging.....	53
2.4.1 Transformação Martensítica dos Maraging	54
2.4.2 Endurecimento por Precipitação	55
2.4.2.1 Precipitados de baixa temperatura.....	57
2.4.2.2 Precipitados de média e alta temperatura.....	59
2.4.3 Austenita Reversa durante envelhecimento	64
2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	68
3 METODOLOGIA	74
3.1. MATÉRIA PRIMA E SUA CARACTERIZAÇÃO	74
3.3 SIMULAÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE	77
3.4 TRATAMENTO TÉRMICO	79
3.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	81
3.4.1 Ensaio de Microdureza	81
3.4.2 Ensaio de Tração	82
3.4.3 Ensaio de Impacto (Charpy)	82
3.5 DIMENSIONAL E RUGOSIDADE DOS CORPOS DE PROVA.....	83
3.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	84
3.6.1 Microscopia Óptica (MO).....	84

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	85
3.6.3 Microanálise através microscopia eletrônica FESEM	85
3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	86
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1 CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA PRIMA	87
4.2 CORPOS DE PROVA FABRICADOS EM FSL.....	90
4.3 INSPEÇÃO DIMENSIONAL E RUGOSIDADE DOS CP.....	90
4.4 Curvas de Envelhecimento	91
4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	98
4.5.1 Avaliação de porosidades via microscopia óptica e software.....	98
4.5.2 Análise Microestrutural.....	99
4.5.2.1 Microestrutura da Amostra como-fabricada FSL.....	99
4.5.2.2 Microestrutura da Amostra 440_10.....	107
4.5.2.3 Microestrutura da Amostra S_440_10	112
4.5.2.4 Microestrutura da 510_01	115
4.5.2.5 Microestrutura da 600_10	116
4.5.3 QUANTIFICAÇÃO DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA)	121
4.5.4 QUANTIFICAÇÃO DE FASES VIA RAIOS-X	127
4.5.4.1 Medições com a fonte de Cobre.....	128
4.5.4.2 Medições com a fonte de Cromo	128
4.5.4.2.1 Picos de difração na faixa angular 2theta de 62 a 163°	128
4.5.4.3 Quantificação de Fase pelo método de <i>Rietveld</i>	130
4.5.4.4 Picos de difração na faixa angular de 20 a 64° 2theta	137
4.6 Ensaio de Tração	139
4.7 Ensaio de Impacto (Charpy).....	143
4.8 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA	146
4.8.1 Topografia de Fratura da Amostra Fabricada	146
4.8.2 Topografia de Fratura das Amostras 440_10 e S_440_10.....	151
4.8.3 Topografia de Fratura das Amostras 480_5	155

4.8.4 Topografia de Fratura das Amostras 510_1	158
4.8.5 Topografia de Fratura das Amostras 60010	161
5 CONCLUSÕES	165
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	168
REFERÊNCIAS	169
ANEXO A – Simulações em software CaRIne	181

INTRODUÇÃO

Recentemente surgiu uma nova tecnologia de fabricação, denominada manufatura aditiva. Esta tecnologia apresenta potenciais vantagens em certas aplicações industriais, tais como a fabricação de peças de alta complexidade impossíveis de serem obtidas por outros processos, fabricação de protótipos e pequenas séries sem a necessidade de utilizar um molde, obtenção de componentes com gradientes funcionais (mediante a variação da composição) e até o reparo ou reconstrução de peças.

Dentre as tecnologias de Manufatura Aditiva aplicáveis aos metais, uma que se destaca é a Fusão Seletiva a Laser (*Selective Laser Melting* – SLM), doravante referenciada pela abreviação FSL. Este processo de fabricação consiste em obter a peça, amostra ou corpo de prova mediante a fusão de várias camadas. Para a obtenção cada uma destas, uma camada de pó metálico é fundida através de um feixe laser cujo deslocamento (varredura) é controlado, de modo a reproduzir um projeto 3D confeccionado previamente em software computacional.

Com a FSL é possível produzir peças com geometria ainda mais complexa do que aquela possível por outros métodos de fabricação como conformação mecânica e usinagem, obtendo propriedades mecânicas do material, comparáveis às daquele que foi obtido por métodos convencionais de conformação mecânica.

Um exemplo de peças para as quais o processo FSL é o mais indicado, ou até o único possível, são os insertos para moldes de injeção de plásticos ou alumínio, com canais de refrigeração complexos. O processo tradicionalmente utilizado para confeccionar os canais de refrigeração em tais insertos é pelo processo de furação, sendo estes de seção circular e seu eixo retilíneo ou formado por segmentos de reta.

O processo de FSL permite fabricar canais com geometrias similares aos desenhos das cavidades do molde, assim como geometrias complexas com o objetivo de conseguir um resfriamento mais uniforme ou controlado da peça. Estes canais de refrigeração são conhecidos como *conformal cooling*, o que permite reduzir distorções na peça injetada nos moldes e otimizar o tempo de ciclo necessário para sua fabricação.

Embora existam no mercado alguns fabricantes de equipamentos para a manufatura aditiva por FSL, ainda existem poucos dados na literatura sobre a influência que as variáveis de processo têm sobre aspectos de microestrutura e propriedades mecânicas das peças fabricadas mediante esta tecnologia, tanto no estado como-fabricado como após o tratamento térmico. Um dos objetivos deste trabalho é contribuir para preencher parte dessa lacuna de conhecimento.

O material escolhido como objeto de estudo no processo de FSL foi o aço Maraging C300, por ser um aço de ultra-alta resistência utilizado em alguns segmentos como por exemplo, na fabricação de moldes de injeção, na indústria aeroespacial, naval, médica, odontológica e geração de energia.

As excelentes propriedades mecânicas dos aços maraging, como a resistência mecânica que pode ultrapassar 2.000 MPa conciliada com elevada tenacidade para a classe C300, estão relacionadas diretamente com o endurecimento secundário, gerado por diversos compostos intermetálicos que precipitam em uma matriz martensítica de baixo Carbono ($C < 0,03\%$), ao realizar tratamento térmico de envelhecimento (SHA e GUO, 2009).

Assim sendo, os aços maraging são muito utilizados na fabricação de insertos para moldes de injeção e matrizes, tanto por processos tradicionais quanto por fusão seletiva a laser. Para adquirir as resistências mecânicas citadas é necessário tratamento térmico de precipitação, a temperaturas muito menores que as exigidas para uma têmpera, de modo que as tensões térmicas e residuais no molde reduzam, assim como as distorções e os danos na camada superficial.

Ante esse contexto, no presente se pretende testar e compreender as capacidades do processo de Selective laser Melting - SLM (doravante denominado de Fusão Seletiva a Laser -FSL), para produzir componentes em aços de ultra-alta resistência, com propriedades mecânicas similares às que são obtidas por processos convencionais, isto é, fundição, seguida de conformação mecânica e tratamento térmico. Neste estudo será fabricado e caracterizado amostras fabricadas por manufatura aditiva através da FSL, onde será realizado tratamento térmico em diferentes condições, com posteriores ensaios mecânicos e caracterizações microestruturais, para conciliar os resultados com as fases presentes nas diferentes condições.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o de estudar a capacidade de fabricar por manufatura aditiva, através da Fusão Seletiva a Laser (FSL) componentes em aço maraging, cuja ultra-alta resistência é obtida por precipitação de intermetálicos na martensita, com resistência mecânica, ductilidade e tenacidade similares às aquelas possíveis de obter com o mesmo material por processos convencionais: fundição seguida de conformação mecânica e tratamento térmico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar as melhores condições de tratamento térmico, de precipitação (temperatura e tempo) e os efeitos do tratamento de solubilização, para atingir a melhor combinação de propriedades mecânicas, conforme a aplicação.
- Correlacionar os aspectos microestruturais (refino de grão, austenita reversa, partículas de segunda fase) com as propriedades mecânicas obtidas.
- Estudar a capacidade de observação de aspectos microestruturais, tais como morfologia e tamanho dos grãos, tipos de partículas de segunda fase presentes, intensidade da segregação, mediante microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e microanálise química de energia dispersiva (EDS), face o pequeno tamanho dos grãos gerados na solidificação dos filetes formados pelo laser.
- Estudar e quantificar os percentuais de fases presentes nas diferentes condições, através das técnicas de difração de raios-X (XRD), e difração de elétrons retroespalhados (EBSD);
- Estudar a textura e a relação de orientação cristalográfica de algumas condições, através de difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentado, em primeira instância, o processo de fusão seletiva a laser (FSL), no que diz respeito às características dos equipamentos utilizados, as variáveis de processo e as possibilidades de aplicação para obtenção de peças de geometria complexa.

Haja vista que neste trabalho serão feitas amostras por FSL de aço maraging, depois serão abordados aspectos sobre os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, que permitam obter elevada resistência através da precipitação de intermetálicos em uma matriz martensítica. Também serão abordados as características da segregação durante a solidificação, o tratamento térmico e a formação da austenita reversa.

Por último, serão apresentadas as propriedades mecânicas obtidas por outros autores ao utilizar a FSL para fabricar corpos de prova em aço maraging.

2.1 FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL)

A fusão seletiva a laser, FSL (em inglês SLM, *Selective Laser Melting*), é uma tecnologia promissora, devido à sua capacidade para fabricar itens com ampla liberdade de geometria, quase ilimitada (YASA et al., 2010). A fusão seletiva a laser pertence a uma classe de processos de manufatura aditiva denominados “*Powder Bed Fusion*”. A liberdade de fabricação obtida em peças fabricadas a partir de um pó metálico, tem levado o processo de manufatura aditiva através da FSL a ser um dos objetivos de pesquisa mais atuais (KRUTH et al., 2007; GU e MEINERS, 2012). Este processo de manufatura aditiva consiste na deposição de camadas sucessivas, sendo que a união das camadas é consolidada pela fusão do material, através da energia fornecida por um feixe de laser, em uma atmosfera controlada (JÄGLE et al 2014).

O equipamento de FSL tem como elementos essenciais um laser com alta densidade de potência (razão entre potência e diâmetro do feixe) que é movimentado mediante um sistema óptico goniométrico (scanner), de modo a seguir trajetórias programadas. Há um sistema de deposição de um leito (camada) de pó metálico, composto pela plataforma de trabalho, o conjunto de abastecimento e o raspador/nivelador do pó. Além disso, para evitar a contaminação do material sendo fundido, há um sistema de filtros e controle da atmosfera de trabalho.

Em um primeiro momento, sobre uma placa-base (que pode ser de material diferente à daquele que se deseja trabalhar), é espalhada uma camada de pó (material particulado) de espessura pequena (poucas dezenas de micrometro) que vai ser nivelada mediante o raspador. A seguir, o laser descreve rapidamente a

trajetória pré-programada, com velocidade que pode ser de vários m/min. Procura-se que as partículas atingidas pelo laser sejam fundidas, de modo a formar uma poça líquida devido à alta concentração de energia do laser, que rapidamente solidifica.

Desta forma, a peça é obtida pela fusão de sucessivas camadas, onde cada uma destas, por sua vez, composta de filetes formados pela fusão das partículas do pó. Isso confere ao processo a capacidade de reproduzir modelos 3D gerados em computador, com ampla liberdade na geometria, no que diz respeito à espessura de parede mínima, variações de espessura, raios de concordância mínimos, formação de cavidades altamente complexas (fechadas ou não). Pelo contrário, outros processos de fabricação tem suas próprias limitações quanto à complexidade geométrica. Por exemplo, na fundição há limitações quanto à espessura de parede e raios mínimos (por motivo da fluidez), variações de espessura (por motivo dos gradientes térmicos, que geram tensões). Na conformação mecânica há limitações quanto à espessura mínima de parede e raios de curvatura, devido à heterogeneidade da deformação gerada pelo atrito na interface material-ferramenta. Na usinagem com remoção de cavaco há limitações na espessura mínima, devido à necessária rigidez da peça para suportar os esforços de corte sem deformar excessivamente. Além disso, por nenhum desses processos é possível fabricar cavidades internas fechadas e há limitações quanto à complexidade geométrica das mesmas.

As características e qualidade das peças fabricadas por FSL estão ligadas diretamente à matéria-prima utilizada, aos parâmetros do processo de fabricação, à atmosfera protetora. YASA e KRUTH (2011) consideram que as características do pó, que têm influência no processo não se restringem apenas à composição química, à granulometria e morfologia do particulado, mas também incluem as características metalúrgicas, ópticas, mecânicas, fatores térmicos e reológicos do material.

A Figura 01(a) ilustra esquematicamente as partes principais do equipamento de FSL, (b) a obtenção de um filete sólido através da fusão com laser da camada de pó metálico, e (c) os parâmetros geométricos do processo, que são o diâmetro de feixe de laser, a direção ou estratégia de movimentação, a distância transversal entre os filetes e a distância (espessura) entre as camadas.

O processo de fusão seletiva laser é um processo de manufatura aditiva que possibilita a fabricação de componentes metálicos com liberdade de geometria e relativamente poucas restrições, apresentando possibilidades de confeccionar peças para as quais os processos convencionais apresentam maior dificuldade, custo e/ou tempo de fabricação, possibilitando e viabilizando aplicações em diversos segmentos como, por exemplo, insertos para moldes de injeção com canais de refrigeração complexos, componentes aeroespaciais, filtros com gradientes de porosidade, palhetas de turbinas a gás, jóias, implantes médicos e odontológicos customizados. A figura 02 ilustra algumas aplicações dos produtos fabricados através de FSL.

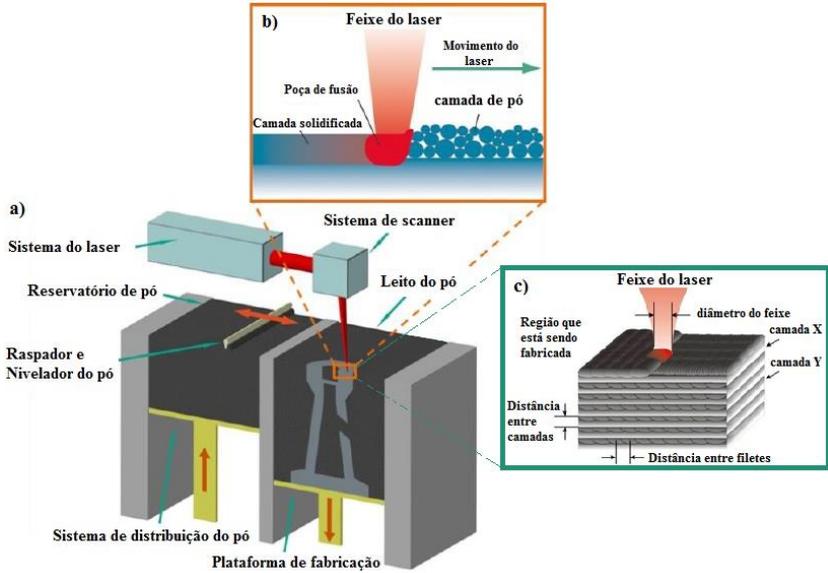


Figura 01- a) ilustração do equipamento para FSL; b) formação do filete pela fusão com laser; c) parâmetros do laser (foco e estratégia de movimentação) e da peça obtida. Adaptado de Meiners (2012) e Toppel et al (2016).

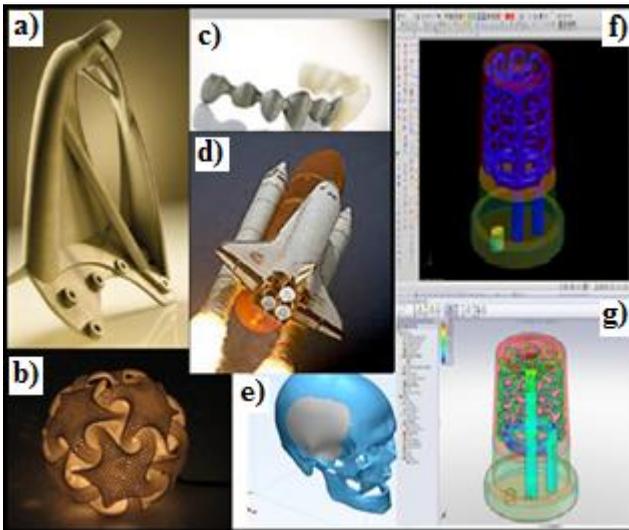


Figura 02 – Exemplos de produtos fabricados por FSL. a) Suporte estrutural; b) escultura metálica; c) prótese dentária; d) componentes aeroespaciais; e) prótese craniana; f-g) insertos com canais para refrigeração de moldes. Adaptada de Concept Laser (2011).

Recentemente a NASA (*Agência Aeroespacial Americana*) testou com sucesso os motores de foguete mais complexos já concebidos até então, sendo que todas as peças dos mesmos foram fabricadas através de manufatura aditiva. Segundo o diretor de engenharia da NASA à época, usando os métodos convencionais de fabricação seriam necessárias 163 peças individuais com montagens posteriores, enquanto que ao usar a manufatura aditiva necessitou-se apenas duas peças, o que economizou tempo e dinheiro, que foi melhor aplicado para a otimização dos projetos e melhora do desempenho e confiabilidade dos motores de foguetes (NASA, 2014).

No caso de moldes de injeção, os canais de refrigeração são fabricados tradicionalmente por operações de furação, de modo que são possíveis apenas canais retos, que na maior parte dos casos não acompanham a geometria da matriz, resultando em gradientes térmicos que causam tensões e distorções na peça, aumentam o tempo de ciclo de trabalho e podem trazer danos ao molde, devido às tensões geradas, fadiga térmica e exposição de certas regiões do molde a elevadas temperaturas (BADROSSAMAY e CHILDS, 2007). O resfriamento conseguido mediante o uso de canais de refrigeração complexos, como os ilustrados na figura 2 (f) e (g) que se adequam à geometria da peça injetada, conhecido pelo termo em inglês “*Conformal Cooling*”, pode representar um importante diferencial ao maximizar a vida útil dos moldes e matrizes devido à melhor e mais eficiente troca térmica, produzindo uma distribuição da temperatura mais adequada e homogênea. Esta melhor homogeneização pode levar a uma redução significativa no ciclo de injeção além de evitar distorções no produto final.

2.1.1 Influência dos parâmetros e estratégia de fabricação

Os principais parâmetros a serem definidos no processo de fabricação que estão de acordo com as características da matéria prima, são a potência do laser, diâmetro do feixe e sua velocidade de movimentação, a espessura da camada, a orientação dos filetes que formam as camadas (estratégia de movimentação), a sobreposição dos filetes e a atmosfera protetora. Outro parâmetro é a espessura de camada de pó, que ao ser fundido pelo laser vai formar uma camada sólida, sendo que o conjunto das várias camadas vão compor a peça total. Quando a espessura da camada de pó é excessiva, não se consegue uma boa ligação entre as camadas sólidas, e quando esta espessura é muito fina, existe uma excessiva refusão do material depositado anteriormente, assim como um aumento demasiado do tempo de fabricação (MEINERS, 2012).

A figura 03 ilustra alguns modelos de estratégias de fabricação utilizadas em manufatura aditiva.

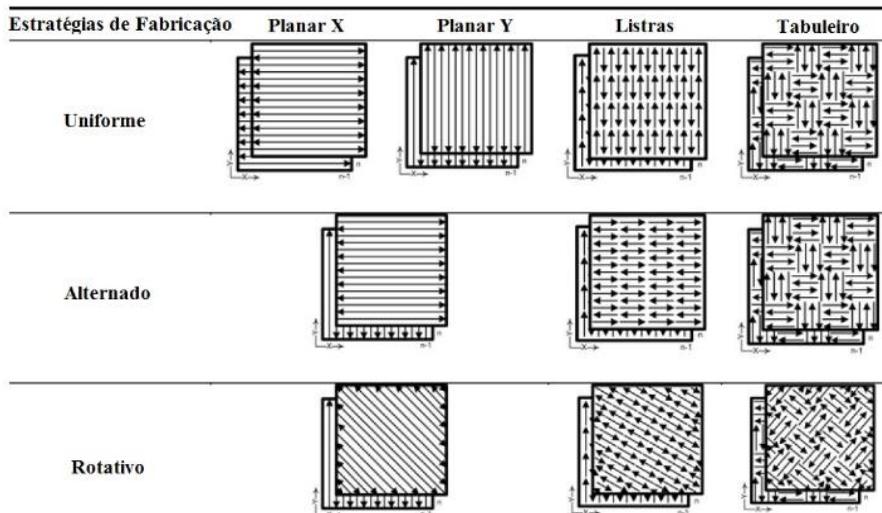


Figura 03 – Ilustração de algumas estratégias de fabricação em manufatura aditiva. Tröppel, T *et al* (2016).

Em trabalho anterior da equipe estudou-se a influência dos parâmetros do processo FSL de um aço Maraging C300, de modo a obter a maior densidade (menor porosidade), conseguindo obter amostras com densidade de 99,97 % (ZLUHAN *et al* 2015). Estas medidas de densidade foram realizadas através de uma amostragem, realizando metalografia quantitativa após a preparação metalográfica de um plano (2D), com imagens em microscopia óptica e quantificação em software. Um dos melhores métodos para avaliação do volume (3D) de poros, é através de tomografia por raios-X, entretanto neste presente estudo não se conseguiu aplicar esta técnica. A tabela 01 ilustra os efeitos da velocidade de movimentação do feixe do laser (400W) e a espessura de camada sobre as porosidades, indicando que quanto maior a velocidade e a espessura, maiores as tendências a aumento de porosidade. Observou-se nestes estudo, a influências das densidades obtidas, sob as orientações de fabricação, através de ensaios de tração e impacto dos corpos de prova como-fabricados em 0 graus (XY), 45 e 90 graus em relação ao plano XY, confeccionados na estratégia de fabricação planar XY, no modo rotativo. (ZLUHAN *et al*, 2015). Neste comparativo conclui-se que as propriedades mecânicas, ao qual se obtém melhores combinações de propriedades mecânicas são no plano XY, paralelo à placa de fabricação (0°).

A Tabela 02 apresenta os principais resultados encontrados no teste de tração e impacto para cada a posição de fabricação e densidade de peça.

Tabela 01 – Parâmetros de fabricação estudados e as respectivas densidades encontradas.
Fonte: Zluhan *et al* (2015).

Parâmetros de Fabricação	Unidade	Densidade de 99,97%	Densidade de 99,70%
Velocidade do Laser	mm/s	900	1.200
Espessura da Camada	µm	55	65
Potência do Laser	W	400	
Comprimento de Onda	µm	1,03	
Diâmetro do Feixe Laser	µm	50	
Sobreposição de Filetes	%	50	
Espessura dos Filetes	µm	115	
Atmosfera Protetora	% de N2	99,5	
Orientação de Camadas	Sobreposição perpendicular à camada anterior		

Tabela 02 – Valores obtidos no ensaio de tração de diferentes parâmetros de fabricação FSL de aço maraging C300. Fonte: Zluhan *et al* (2015).

	Escoamento Rp0,2 (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento Total (%)	Impacto Charpy (J)
90° a placa XY - Densidade de 99,97%				
Média	1082,9	1135,1	16,5	25 J
Desvio padrão	19,3	6,8	0,8	4,29
45° a placa XY - Densidade de 99,97%				
Média	1118,6	1231,5	11,7	34,2 J
Desvio padrão	17,7	8	3,8	6,58
0° a placa XY - Densidade de 99,97%				
Média	1139,3	1194,7	14,3	38,2 J
Desvio padrão	8,3	5,5	2	2,79
90° a placa XY - Densidade de 99,70%				
Média	1048,1	1115,8	3,5	8,4 J
Desvio padrão	15,6	9	0,5	0,49
45° a placa XY - Densidade de 99,70%				
Média	982,8	1089,8	2,7	8,2 J
Desvio padrão	17,4	21,7	0,4	0,4
0° a placa XY - Densidade de 99,70%				
Média	879	975	2,4	7,8 J
Desvio padrão	12,8	10,3	0,3	0,4

2.2 AÇOS MARAGING

Os aços maraging são uma classe especial de aços de ultra-alta resistência, com uma matriz martensítica de alto níquel e baixo carbono, com endurecimento secundário, pela precipitação em estado sólido de finos compostos intermetálicos dispersos na matriz, diferenciando-se dos aços comuns, que são endurecidos pelo carbono (SHA; GUO, 2009).

Encontram-se aplicações dos aços maraging nos mais diversos produtos, que exigem altos níveis de resistência e sofrem severas solicitações mecânicas, desde parafusos especiais, engrenagens, eixos de altíssima solicitação, punções para forjamento a frio, moldes-matrizes, diversos componentes de foguetes, estruturas aeroespaciais e nucleares (SHA e GUO, 2009). Além da elevada resistência mecânica aliada a uma excelente tenacidade, outra característica dos aços maraging é a ótima soldabilidade (MUNEKI *et al*, 1980; PAWLAK e DUDEK, 2010).

A combinação de composição química e tratamento térmico permite obter propriedades de ultra-alta resistência, aliadas a uma tenacidade à fratura superior à dos aços temperados e revenidos do mesmo nível de resistência à tração (SHA; GUO, 2009).

A figura 04 ilustra a resistência à tração e tenacidade à fratura dos aços maraging, em comparação com alguns outros aços de alta resistência, demonstrando as excelentes combinações de propriedades conforme as classes.

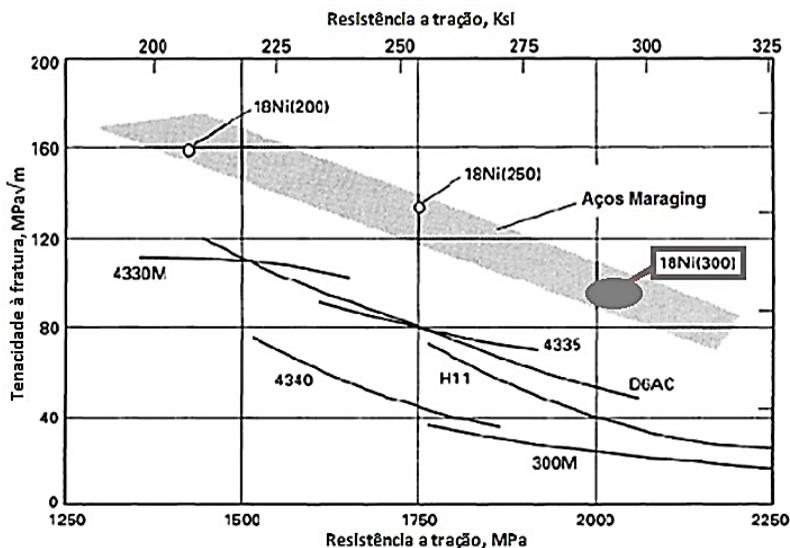


Figura 04 – Comparativo de resistência à tração e tenacidade a fratura dos aços maraging e aços de alta resistência. Fonte: ASM Handbook (1991)

A microestrutura final para a aplicação dos componentes, consiste em uma matriz martensítica com finos compostos intermetálicos precipitados dispersamente na matriz, sendo o nome maraging referente à microestrutura e ao tratamento térmico aplicado na liga, originário da combinação de duas palavras em inglês, "*martensite*" e "*aging*" (envelhecimento), o que corresponde, então, a uma martensita envelhecida (LOPES, 2007).

Os aços Maraging pertencem à família das ligas Fe-Ni-Co-Mo, sendo classificados em função do limite de resistência a tração, que se situa entre 200 e 400 ksi (aproximadamente 1.378 a 2.758 MPa) (VENKATESWARA; MADHUSUDHAN; SITARAMA, 2010).

Desde os primeiros estudos realizados por Bieber, da empresa "*Inco*" (*International Nickel Ltd*), no final da década de cinquenta, os trabalhos sobre o desenvolvimento destas ligas têm sido abundantes (SHA e GUO, 2009). Os estudos e aplicações das ligas da família de aços Maraging iniciaram-se com o foco na obtenção de elevada relação entre a resistência mecânica e peso do componente, para aplicações na indústria aeroespacial, com os primeiros desenvolvimentos nas ligas Fe-Ni com pequenas adições de alumínio e titânio. Posteriormente houve estudos sobre a adição simultânea de outros elementos, como o molibdênio e o cobalto, que propiciaram um aumento significativo de resistência mecânica.

O desenvolvimento das ligas de Maraging é significativamente influenciado pela disponibilidade e custo dos elementos de liga. Por exemplo, o desenvolvimento de uma família de aços maraging livres de cobalto no final de 1970 se referiu unicamente à forte subida dos preços do cobalto (SHA e GUO, 2009).

2.2.1 Aço Maraging 300: Composição Química

Conforme a composição química, os aços maraging são classificados em graus C e T. Os convencionais, contendo teores de Cobalto entre 8 e 13 %, são denominados grau C, e apresentam resistência à tração até 350 ksi (2.413 MPa). Os aços alternativos, com menor custo de produção por não conterem Cobalto, são nomeados de grau T. As principais classes dos aços maraging grau C desenvolvidas pela "*Inco*" são apresentadas na tabela 03. A composição química do aço Maraging 300 em pó comercializado pela empresa "*Concept Laser*" um dos fabricantes de equipamentos para manufatura por FSL, com o nome comercial CL50WS - 1.2709 é apresentada na tabela 04 (CONCEPT LASER, 2011).

Para garantir as faixas de composição química e as propriedades desejadas, normalmente estes aços são produzidos através de processos especiais de fusão em forno elétrico de indução a vácuo (VIM), com posterior refusão em forno a arco sob vácuo (VAR) ou por escória eletrocondutora (ESR). Nas siderurgias geralmente as ligas são solidificadas em blocos-lingotes, com posterior conformação mecânica

seguida de tratamento térmico de solubilização e têmpera, com envelhecimento térmico no final do processo de fabricação, obtendo o produto pronto para a aplicação (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Tabela 03 – Composição Química (% em peso) dos aços Maraging comerciais e sua respectiva resistência (em MPa) após ser submetidos a tratamento de envelhecimento (SHA e GUO, 2009).

Grau (Classe C)	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Resistência à tração (MPa)
18 Ni (200)	18	8,5	3,3	0,2	0,1	1.400
18 Ni (250)	18	8,5	5	0,4	0,1	1.700
18 Ni (300)	18	9	5	0,7	0,1	2.000
18 Ni (350)	18	12,5	4,2	1,6	0,1	2.400
18 Ni (Fundido)	17	10	4,6	0,3	0,1	1.650

Obs.: As composições são para aços fundidos e conformados mecanicamente, exceto o último, que não é submetido a conformação (apenas fundição).

Tabela 04 – Composição Química Maraging 300 atomizado (Concept Laser, 2011).

Elemento	(%)	Elemento	(%)
C	0,03 máx.	Mo	4,50 - 5,20
Si	0,10 máx.	Cr	0,25 máx.
Mn	0,15 máx.	Ti	0,80 - 1,20
P	0,01 máx.	Cu	0,50 máx.
S	0,01 máx.	Al	0,05 - 0,15
Ni	18,00 - 19,00	* Fe: Balanço	
Co	8,50 - 9,50		

A obtenção de matéria prima em forma de pó metálico para FSL se faz através de atomização do metal líquido, vazado contra um jato de gás de modo que “o líquido se espalhe”, separando-o em pequenas gotículas esféricas devido à tensão superficial, solidificando rapidamente a liga.

2.2.2 Elementos de Liga nos Aços Maraging

As contribuições e efeitos de alguns dos principais elementos de liga do aço maraging são apresentados na sequência.

O Níquel é um dos elementos chave nos aços maraging, estando presente em quase todas as fases encontradas na liga, sendo em solução sólida na martensita (de estrutura cristalina CCC ou TCC), e/ou contribuindo fortemente na formação de precipitados dentro da matriz martensítica. No estágio avançado do envelhecimento (conhecido como super-envelhecimento) o Níquel também é responsável pela reversão da martensita em austenita (CFC). A reversão da martensita ocorre em sítios com grande percentual de Níquel na matriz, pois esse elemento estabiliza a austenita durante o super-envelhecimento (SHA *et al*, 1993). Estas fases citadas serão abordadas em maiores detalhes nos tópicos seguintes.

O Titânio tem um elevado coeficiente de difusão dentro da matriz martensítica, mesmo em temperaturas baixas, sendo de grande importância para os primeiros precipitados gerados. Devido ao elevado teor de Níquel e à sua grande afinidade pelo Ti, esse elemento se associa rapidamente com o Titânio formando o composto intermetálico Ni_3Ti (SHA *et al*, 1993). A precipitação desse composto endurece o aço e remove níquel de solução sólida, com o qual retarda a formação de austenita reversa nos estágios mais avançados do envelhecimento (SHA *et al*, 1993c; VASUDEVAN *et al*, 1990).

O Cobalto não forma diretamente precipitados endurecedores da matriz. Entretanto, é um elemento muito utilizado devido à interação dele com o molibdênio, que é formador de precipitados. O Cobalto ajuda a diminuir a solubilidade do Molibdênio na matriz martensítica, com o qual auxilia na precipitação de Ni_3Mo nos primeiros estágios do envelhecimento e favorece a formação da fase Fe-Mo em estágios avançados (SHA *et al*, 1993c; ELGHOZI, 1965). Outro efeito do Cobalto nos aços maraging é o de aumentar as temperaturas M_s (ou M_i) e M_f da transformação martensítica (ELGHOZI, 1965; ASM HANDBOOK, 1991; HALL e SLUNDER, 1968; LI e YIN, 1995b; MAZUMDER *et al.*, 1999).

O Molibdênio é um dos principais agentes endurecedores da matriz, causando efeito endurecedor de aproximadamente de 14,3 kgf/mm² para cada 1 % adicionado, em função da formação de precipitados de Ni_3Mo durante o envelhecimento (ELGHOZI, 1965; LEGENDRE, 1965). O Molibdênio deve ser adicionado até no máximo 5 %, para evitar a sua segregação durante a solidificação e a formação de estruturas alinhadas, que podem acarretar na anisotropia de propriedades mecânicas (FLOREEN, 1968; MAGNÉE, 1974). Dependendo da temperatura e tempo de tratamento térmico e do teor de Níquel disponível em solução sólida, poderão precipitar durante o envelhecimento fases diferentes, como, por exemplo, em temperaturas médias precipita a fase Ni_3Mo , e em temperaturas

demasiadamente altas ou em tempos excessivos ocorrerá a formação de fase FeMo, que é do tipo Laves (SHA *et al.*, 1993).

O Alumínio é adicionado aos aços maraging como um elemento desoxidante, sendo que pode aumentar o limite de resistência em aproximadamente 5,8 kgf/mm² (aproximadamente 56 MPa) para 0,1% residual presente na liga, entretanto em concentrações acima de 0,2 % diminui a ductilidade (DECKER *et al.*, 1962; ELGHOZI, 1965; MAGNÉE, 1974; ORSINI, 1987; SILVA e MEI, 1988).

2.2.3 Segregação de elementos de liga

Vários elementos de liga presentes na composição química dos aços maraging podem sofrer intensa segregação química durante a solidificação do metal líquido. Existem basicamente dois tipos de segregação, sendo as macro-segregações observadas através da diferença de composição química entre longas distâncias, como da superfície e o centro do lingote; e outra as micro-segregações observadas a pequenas distâncias, geradas no crescimento de cada grão cristalino. O fenômeno de segregação é abordado amplamente em textos de metalurgia física, dando como exemplo o que ocorre na solidificação de ligas binárias. (PORTER e EASTERLING, 1992; REED-HILL, 2009).

Durante a solidificação da liga, que se inicia somente depois do líquido ter atingido um suficiente super-resfriamento, ocorrem os fenômenos de nucleação e crescimento da fase sólida a partir do líquido. Quando o soluto apresenta um valor do coeficiente de partição k em relação ao elemento solvente menor que a unidade, o primeiro sólido formado tem menor teor de soluto que aquele contido na liga, o que conduz a um enriquecimento em soluto do líquido localizado junto à frente de solidificação. Como resultado, vai ocorrer segregação, haja vista que o último líquido em solidificar tem teor de soluto menor que o primeiro sólido formado (REED-HILL e ROBERT. E, 2009).

Devido à pequena poça de fusão (em relação ao substrato) formada pelo feixe laser no processo FSL, com o consequente resfriamento em taxas muito elevadas (na faixa de 10^3 a 10^8 K/s), a solidificação da liga ocorre com um alto super-resfriamento do líquido, (ZHENG *et al.*, 2008). Este elevado super-resfriamento produz taxas de nucleação altas na FSL. Com os elevados gradientes térmicos no líquido (haja vista que a fonte de calor utilizada é altamente concentrada) a região em que há super-resfriamento constitucional é estreita, e nela ocorre o crescimento de uma estrutura celular em decorrência do movimento de uma interface estável, com solidificação uniforme (PORTER e EASTERLING, 1992; ZHENG *et al.*, 2008; REED-HILL, 2009).

A figura 05 ilustra esquematicamente este crescimento celular, a partir do líquido (à temperatura T_2), onde o sólido do centro das projeções situado mais à direita, está a uma temperatura T_1 , maior do que aquela dos contornos das células

(T_0) localizados mais à esquerda, sendo que essa diferença de temperatura está associada à diferença de composição química do líquido e do sólido com crescimento celular (PORTER e EASTERLING, 1992, REED-HILL, 2009).

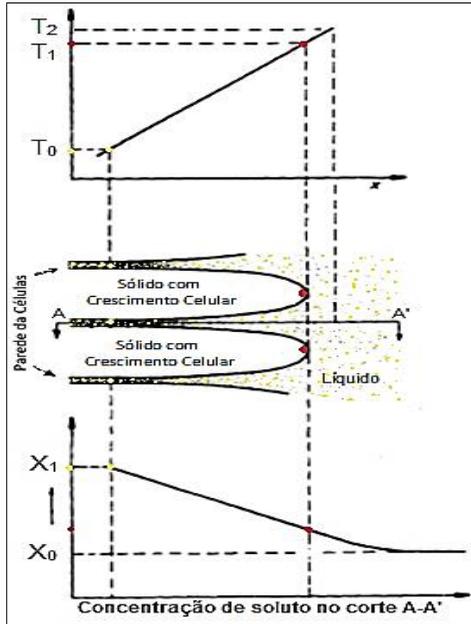


Figura 05 – Temperatura e distribuição de soluto associado à solidificação celular. Adaptado de: Reed-Hill,2009; Porter e Easterling, 1992 (Adaptado).

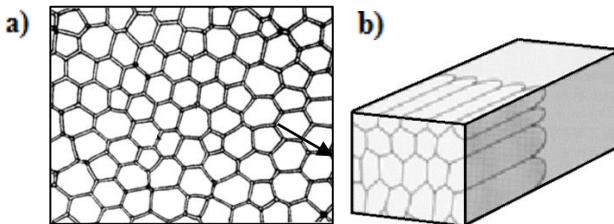


Figura 06 – Ilustração da morfologia dos grãos com crescimento celular: a) em corte transversal; b) em perspectiva. Adaptado de: Reed-Hill, 2009.

As extremidades das paredes celulares apresentam micro-segregações de elementos de liga com maiores concentrações de soluto do que o centro das projeções (PORTER e EASTERLING, 1992). O aspecto da estrutura celular pode ser observado através de microscopia, como ilustrado na figura 06.

Estas micro-segregações intercelulares podem ser minimizadas, ou até eliminadas, através de tratamentos térmicos de solubilização e ou homogeneização, seguidos de têmpera.

Com a solubilização se pretende dissolver os precipitados, seja eles formados durante a solidificação (primários) ou no estado sólido. No caso presente, a solubilização é seguida de resfriamento rápido, para temperar e obter uma solução sólida supersaturada.

O tratamento de homogeneização, tem como objetivo homogeneizar a composição química (reduzir a segregação, tenha esta ocorrido durante a solidificação, durante tratamentos térmicos ou durante o serviço em altas temperaturas). Em princípio o tratamento de homogeneização requer maiores temperaturas que o de solubilização, para aumentar a taxa de difusão dos elementos químicos ao ponto de permitir que a homogeneização não exija tempos demasiadamente longos, impossíveis na prática.

Pelas altas taxas de gradiente térmico em materiais processados por fusão seletiva a laser com conseqüente refino da microestrutura, espera-se que as temperaturas ou tempos de processamento para eliminação da micro-segregação sejam menores que em materiais fundidos.

2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS AÇOS MARAGING

As seqüências de tratamentos térmicos aplicados em peças de aços maraging oriundas de siderurgia (isto é, peças maciças, obtidas por lingotamento) consistem geralmente em solubilização da liga, têmpera e envelhecimento. Para a classe C300, os tratamentos envolvem geralmente uma solubilização a 820°C por 1 a 2 h, com posterior resfriamento rápido até temperatura ambiente (denominado de têmpera, pois se obtém como resultado estrutura martensítica), seguido de um envelhecimento entre 450-500°C por um período de 3 a 10 h (LOPES, 2007).

Na figura 07-a ilustra o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni (há que lembrar que nos aços maraging, o Níquel é o elemento de liga em maior quantidade). Nas condições de resfriamento dos processos industriais, as transformações de fase ocorrem fora do equilíbrio, com as fases em estado metaestável. No diagrama metaestável apresentado na Figura 07(b), observam-se as temperaturas de transformação de fase em função do percentual de Níquel da liga. Nas linhas mostradas, observa-se a reversão da austenita no aquecimento sendo uma linha indicativa para 10% de reversão da austenita e outra para 90% de reversão. Outras duas linhas indicam a transformação da austenita em martensita durante o resfriamento, chamadas também de M_s “*start martensite*” (para o início de transformação) para 10% de transformação e M_f para 90% de transformação.

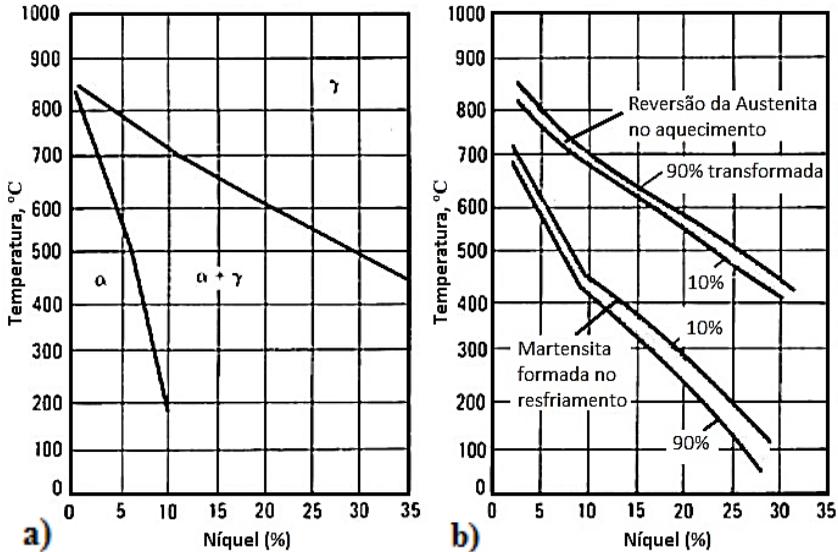


Figura 07 – Diagramas de fase do sistema Fe-Ni: a) Diagramas de equilíbrio; b) Diagrama Metaestável, apresentando as temperaturas de reversão da martensita em austenita. Adaptado de: ASM Handbook (1991); Zheng et al, (2008).

Segundo diagrama de fase, ao aquecer uma liga Fe-Ni com 18 % de Níquel a partir da temperatura ambiente, em aproximadamente 630 °C iniciará a transformação da martensita em austenita, sendo que a transformação será completa ao passar da linha de 90% de reversão da austenita. Ao resfriar essa mesma liga a partir do campo austenítico, considera-se que a transformação martensítica terá início ao cruzar a linha M_s (em aproximadamente 400 °C), e a mesma será completa ao atingir a linha M_f em aproximadamente 200 °C.

2.3.1 Solubilização e Têmpera dos aços Maraging

A solubilização é realizada em temperaturas elevadas dentro do campo austenítico, ou seja temperaturas acima da linha correspondente a 90% de transformação, por um tempo suficiente para que através da difusão, ocorra a dissolução dos precipitados e, pelo menos em parte, a homogeneização dos elementos de liga nesta fase (austenítica). O posterior resfriamento é denominado de têmpera, pois ocasiona a transformação da austenita em martensita, pelomovimento cooperativo de milhares de átomos numa velocidade próxima à do som no cristal. Este movimento cooperativo ocorre de modo que algumas células

unitárias são homoganeamente deformadas produzindo um conjunto correspondente de células da nova fase, se iniciando espontaneamente a uma dada temperatura, denominada de M_s (Rabelo. A, 2008). Como o teor de carbono nos aços maraging é muito baixo, a martensita rica em Níquel possui alta ductilidade e elevada densidade de discordâncias (NISHIYAMA, 1978; SINHA, 1993; ASM METALS HANDBOOK, 1991).

Aumentando o percentual de Níquel na liga entre 10 e 25%, ocorre uma diminuição das temperaturas de transformação da martensita conforme as curvas na Figura 6(b) tem inclinação negativa), com o conseqüentemente deslocamento para a direita da curva em C do diagrama TTT (tempo, temperatura e transformação), o que significa que ao aumentar o teor de Ni se pode obter estrutura completamente martensítica mesmo com resfriamentos muito lentos. O principal fator que altera as temperaturas de transformação nos aços maraging é a composição química, sendo o Níquel o elemento com maior efeito. O Titânio e Molibdênio, por exemplo, abaixam as temperaturas de transformação da martensita. O Cobalto é uma exceção, quando adicionado até 20 %, pois aumenta a temperatura M_s (NISHIYAMA, 1978; ROCHA, 1995). Com a diminuição das temperaturas M_s e M_f , garante-se uma estrutura martensítica isenta ou com percentuais muito baixo de austenita retida, independente da espessura da peça e das velocidades de resfriamento, diferenciando-se dos aços carbono, sendo esta característica mais um ponto positivo dos aços maraging (SHA; GUO, 2009). Os elementos de liga alteram as temperaturas M_s e M_f significativamente, mas permanece a característica de que a transformação é independente da velocidade de resfriamento. Este comportamento é ilustrado na figura 08 pelo diagrama de resfriamento contínuo do aço maraging 300, no qual se pode observar que, mesmo com resfriamento lento (tempo de resfriamento até a temperatura M_s de 10^5 min, ou seja 70 dias) não ocorrem as transformações bainítica e perlítica encontradas nos aços carbono (ASM METALS HANDBOOK, 1991).

Os resultados apresentados na figura 09, indicam o efeito da temperatura de solubilização sobre as propriedades mecânicas após envelhecimento. As amostras de aço maraging C300 foram solubilizadas por 30 minutos em diferentes temperaturas, com resfriamento ao ar, seguido de envelhecimento a 480 °C durante 3 h. Os dados mostram um pico de resistência para solubilização realizada entre 800 e 815 °C, superior em até 135 MPa aos valores obtidos para as demais temperaturas. A ductilidade aumenta ligeiramente com as temperaturas de solubilização de 760 a 815 °C e se mantém relativamente inalterada com temperaturas de até 980 °C.

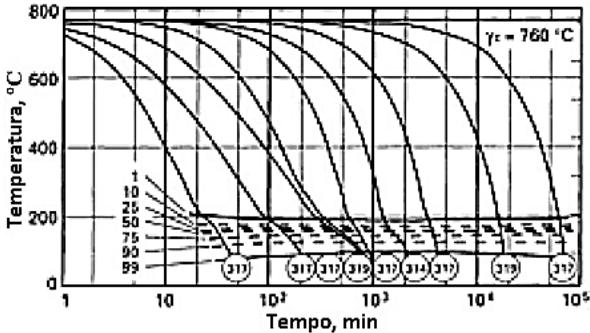


Figura 08 – Diagrama de transformação no resfriamento contínuo do aço maraging 300, previamente solubilizado a 845 °C por 20 minutos. Fonte: ASM (1991)

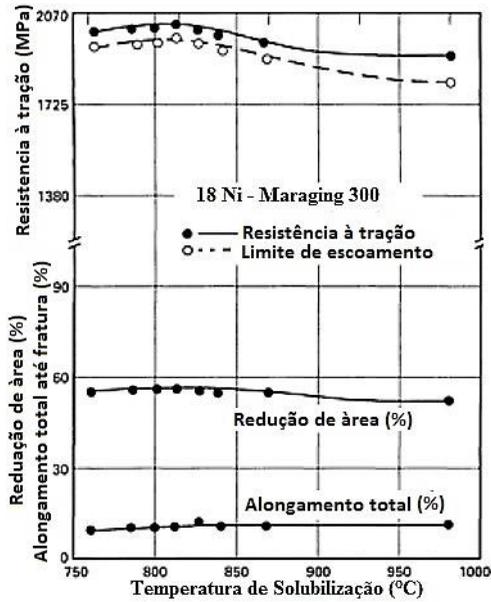


Figura 09 – Influência da temperatura de solubilização sobre as propriedades mecânicas de um aço Maraging C300. A solubilização foi por 30 min com resfriamento ao ar, seguida de envelhecimento a 480 °C durante 3 h. Fonte: Aerospace Structural Metals Handbook 1987, id, 1969 apud ASM HANDBOOK, 1991.

A menor resistência à tração e maior ductilidade encontradas em temperaturas de solubilização na faixa de 760 a 800 °C são atribuídas à solubilização incompleta dos elementos de liga responsáveis pelo endurecimento secundário durante a precipitação (ASM HANDBOOK, 1991). Os menores valores

de resistência à tração encontrados nas temperaturas de solubilização acima de 815°C, são atribuídos à diminuição da densidade de discordâncias e ao crescimento de grão.

Experimentos realizados em aço maraging C300 (conformado mecanicamente) com diferentes condições do tratamento de solubilização e o mesmo tratamento de envelhecimento (3 h a 480 °C), indicam que resistências mais elevadas podem ser obtidas ao solubilizar por tempos mais curtos em temperaturas intermediárias (Tabela 05).

Tabela 05 – Efeito das condições de solubilização nas propriedades mecânicas de um aço maraging C300 que sofreu posteriormente envelhecimento a 480 °C durante 3 h.

Tratamento Térmico		Resistência à Tração (Mpa)	Limite de Escoamento (Mpa)	Alongamento (%)	Dureza (HRC)
°C	Tempo				
815	1h	1.000 - 1.170	760 - 895	6 a 15	30 - 37
Sem envelhecimento					
815	15 min	2.095	2.080	9,1	--
480	3h				
871	15 min	2.027	2.000	9,2	--
480	3h				
927	15 min	2.005	1.965	8,8	--
480	3h				
815	1h	2.040	2.000	7 a 9,4	--
480	3h				

Fonte: ASM Handbook (1991) (Adaptado)

Observa-se que a amostra solubilizada a 815 °C durante 15 minutos com resfriamento ao ar apresentou a maior resistência mecânica, sendo 2.095 MPa de resistência à tração, 2.080 MPa de limite de escoamento e 9,1 % de alongamento total até a ruptura.

2.4 Mecanismos de endurecimento dos Aços Maraging

Os mecanismos de endurecimento (aumento de resistência mecânica) consistem em gerar obstáculos que dificultem a movimentação das discordâncias, ou seja, que exijam uma maior tensão cisalhante para movimentá-las. A deformação plástica depende diretamente do movimento das discordâncias, de modo que quanto maior a facilidade e mobilidade de movimentação destas, maior a ductilidade e menor a resistência do material.

Os principais mecanismos de endurecimento são: redução do tamanho de grão, formação de soluções sólidas substitucionais e intersticiais, deformação à frio (que produz encruamento do material), transformações de fase (através de tratamentos térmicos e termomecânicos e termoquímicos) e precipitação de partículas de segunda fase dispersa na matriz.

Nos aços maraging produzidos através de FSL vários mecanismos podem estar presentes como, por exemplo, o refino de grão, a transformação martensítica, o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação.

Devido ao elevado teor de Níquel presente nos aços maraging C300, a transformação martensítica ocorre ao resfriar a austenita a partir da temperatura de solubilização, conforme descrito no item anterior. Algumas considerações sobre a martensita serão apresentadas no item seguinte.

2.4.1 Transformação Martensítica dos Maraging

Existem mecanismos distintos de transformações de fase relacionados à composição química e às temperaturas de transformação, com seus respectivos super-resfriamentos necessários para nuclear e crescer a nova fase, com teorias fenomenológicas da cristalografia em particular para as transformações martensíticas. Podem ocorrer dois mecanismos distintos para acomodação das tensões e deformações volumétricas durante a transformação martensítica das ligas do sistema Fe-Ni. Um dos mecanismos é a formação de maclas de transformação de baixa espessura, e o segundo é uma grande densidade de discordâncias para velocidades de transformação baixas e moderadas (NISHIYAMA, 1978).

As “florestas” de discordâncias, que geram uma martensita em forma de ripas, estão relacionadas à alta temperatura M_s , enquanto uma baixa temperatura M_s resultará em uma martensita em forma de placas, devido à geração de maclas estreitas (NISHIYAMA, 1978; PARDAL, 2012). Os aços com 5 a 25 % de Níquel apresentam martensita em forma de ripas e uma temperatura M_s superior à temperatura ambiente. Os aços com percentual de Níquel acima de 25 % apresentam martensita com morfologia em forma de placas e M_s abaixo da temperatura ambiente (ASM METALS HANDBOOK, 1991a).

A martensita em forma de ripas dos maraging consiste em vários pacotes de martensita dentro de cada grão austenítico prévio e numerosos blocos dentro de cada pacote (ASM METALS HANDBOOK, 1991a; SHA; GUO, 2009). Os pacotes são as estruturas de martensita em ripas predominantes, seguidos pelas estruturas de blocos que aparecem como áreas discretas dentro de cada pacote. Geralmente nos aços maraging conformados mecanicamente, os pacotes e blocos são planares e se encontram ao longo de uma certa direção, paralelos uns aos outros (ASM METALS HANDBOOK, 1991a). Nas ripas há uma alta densidade de discordâncias (emaranhados), e com relação de orientação da ripa de martensita do maraging (18

% Ni) e a austenita identificada por alguns pesquisadores como do tipo $(111)\gamma // (011)M$, $[110]\gamma // [111]M$. (ASM METALS HANDBOOK, 1991; FLOREEN, 1968; PARKER, 1970). Outras relações de orientação cristalográfica entre a martensita e austenita, citadas nas literatura, são apresentadas junto ao tópico da austenita.

De modo geral, a estrutura martensítica em ripas é preferida, por apresentar maior resistência mecânica que uma estrutura maclada, devido à sua maior densidade de discordâncias (ASM METALS HANDBOOK, 1991).

2.4.2 Endurecimento por Precipitação

Nos aços maraging existe grande percentual de elementos de liga presente em solução sólida. Estes elementos podem segregar durante a solidificação e resfriamento da liga (ou aquecimento), gerando zonas supersaturadas em solutos coerentes com a matriz, devido à segregação facilitada pela difusão de elementos de liga. Estas formações coerentes são conhecidas como zonas de Guinier-Preston (GP).

Viswanathan *et al* (1993) evidenciaram através de difração de elétrons a formação de zonas coerentes (GP) ricas em Titânio e Molibdênio junto a discordâncias, no início dos estágios de envelhecimento em aço maraging C350.

Como resultado da alta concentração de elementos de liga e discordâncias estas zonas (GP) são sítios preferenciais para nucleação e crescimento de precipitados durante o envelhecimento, sendo estes precipitados os principais responsáveis pelos picos de endurecimento da matriz martensítica nos aços maraging.

Estes precipitados gerados durante o envelhecimento podem se apresentar em três grandes grupos como coerentes, semicoerentes / incoerentes com a estrutura cristalográfica da matriz. A presença destes precipitados provoca distorções no reticulado, devido às diferenças dos parâmetros de rede, gerando um campo de tensões que dificulta a movimentação de discordâncias, endurecendo o material. A figura 10(a) ilustra esquematicamente um precipitado não coerente, que não possui relação com a estrutura cristalina da matriz metálica, e a figura 10(b) um precipitado coerente, que se forma, de modo que a integridade da rede cristalina é preservada, existindo uma relação entre a estrutura do precipitado e a matriz metálica.

Estes ganhos de resistência mecânica para pequenos tempos de envelhecimento podem ser observados, por exemplo na figura 17, que sintetiza resultados dos tratamentos térmicos realizados por Pardal (2005) em aço maraging C300 com diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento. As diferenças dos picos de dureza em função das temperaturas de envelhecimento, estão relacionadas às faixas de temperatura em que as condições termodinâmicas são favoráveis para cada tipo de precipitado nuclear e crescer na matriz metálica.

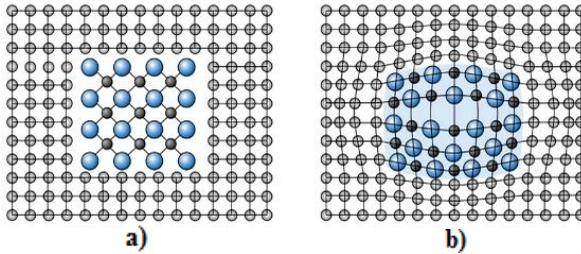


Figura 10: Esquemas ilustrando: (a) um precipitado não-coerente, que não possui relação com a estrutura cristalina da matriz metálica; (b) um precipitado coerente, que preserva a integridade da rede cristalina. Fonte: Donald R. Askeland; Pradeep P. Phulé - *The Science and Engineering of Materials*, 4th ed.

Kempen *et al* (2011) observaram um aumento da resistência à tração de aproximadamente 70 % após envelhecimento de um aço maraging C300 a 480 °C durante 5 h. Estes elevados ganhos de resistência mecânica justificam estudar, para compreender melhor, as temperaturas e tempos de envelhecimento para obtenção de precipitados finos e dispersos na matriz, resultando nas melhores combinações de propriedades mecânicas, haja vista que ao aumentar a resistência à tração ocorre perda de ductilidade e tenacidade.

O endurecimento por precipitação destes aços maraging C300 é conseguido usualmente mediante ao tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas entre 480 e 510 °C, como observado pela primeira vez por Decker (1962) e Floreen (1964). O elevado teor dos elementos de liga em solução sólida e a alta densidade de discordâncias favorecem, através de mecanismos termicamente ativados, a nucleação e crescimento de diferentes compostos intermetálicos precipitados na região das discordâncias e, como resultado um endurecimento significativo da martensita, mesmo em baixos tempos e temperaturas de envelhecimento (LOPES, 2007; JÄGLE, 2014). O tipo de precipitado formado e a possível transformação da martensita para austenita reversa dependem da composição química local e do tempo e temperatura de tratamento.

Tewari *et al* (2000) determinaram por meio de experimentos, um diagrama TTP (temperatura-tempo-precipitação) mostrado na figura 11, que permite prever a precipitação que ocorre em um aço maraging classe C350. Nesse diagrama se podem observar as curvas em formato de C, que indicam o tempo de início da formação de precipitados de baixa temperatura (<450 °C) e de precipitados de alta temperatura (450 a 600 °C).

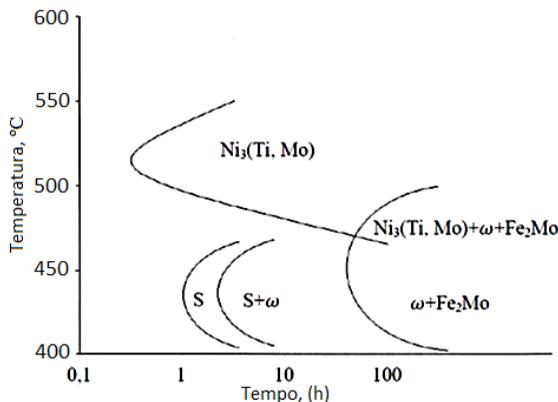


Figura 11 – Diagrama TTP (temperatura- tempo- precipitação) de um aço maraging C350, para prever a precipitação durante o envelhecimento. Fonte: Tewari et al (2000).

2.4.2.1 Precipitados de baixa temperatura

Em baixas temperaturas de envelhecimento as primeiras transformações estão relacionadas ao surgimento das fases S, X, μ e ω (MAGNÉE et al, 1974; TEWARI et al, 2000). Algumas características destas fases disponíveis na literatura são apresentadas na tabela 06.

Alguns pesquisadores descrevem os mecanismos de precipitação dos aços maraging classe C em baixas temperaturas, como em primeiro momento um ordenamento e alteração química em determinados pontos da martensita. Nestas regiões se produzirá uma transformação de fase em duas etapas, com alterações da estrutura cristalina por cisalhamento e uma organização química (ordenamento) que ocorre por difusão (MAZUMDER et al.,1999; TEWARI et al., 2000).

Segundo Mazumder *et al* (1999) e Tewari (2000), as alterações da estrutura cristalina que reduzem a simetria da rede nos primeiros instantes do envelhecimento em baixa temperatura ocorrem em duas etapas, onde na primeira ocorre uma distorção homogênea em uma das direções $\langle 111 \rangle \alpha'$, reduzindo a simetria do sistema $Pm\bar{3}m$ para $R\bar{3}m$, causando desvios da ortogonalidade e da tetragonalidade. Posteriormente, através de um cisalhamento alternado da rede no sistema de deslizamento $1/3\{112\} \alpha' \langle 111 \rangle \alpha'$, há um colapso de dois planos cristalinos (111) α' , dando lugar à simetria $P\bar{3}m1$. A figura 12 ilustra esquematicamente o cisalhamento e o colapso destes dois planos, onde, de acordo com Sikka, Vohra e Chidambaram (1982 apud GÜIZA, 2015), o grau de colapso destes planos será de acordo com o nível de ordenamento da fase ômega (ω). Nos primeiros momentos durante o envelhecimento, o ordenamento químico da fase ω foi caracterizado por

Tewari et al (2000) pela mudança gradativa da estequiometria e pelas interfaces difusas.

Tabela 06 – Características das fases observadas em envelhecimento em baixa temperatura. Fonte: *Magnée et al. (1974); ** Tewari et al. (2000). (Adaptado)

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetro de rede
ω	A_2B	Hexagonal**	$a = 3,9-4,05 \text{ \AA}$ $c = 2,39-2,48 \text{ \AA}$
X	A_3B	Hexagonal*	$a = 2,55 \text{ \AA}$ $c = 8,30 \text{ \AA}$
S	A_8B	Hexagonal**	$a = 7,04 \text{ \AA}$ $c = 2,48 \text{ \AA}$
μ_r	A_7B_6	Romboédrica**	$a = 4,751 \text{ \AA}$ $\alpha = 30,38^\circ$
μ_h	A_7B_6	Hexagonal*	$a = 4,746 \text{ \AA}$ $c = 25,78 \text{ \AA}$

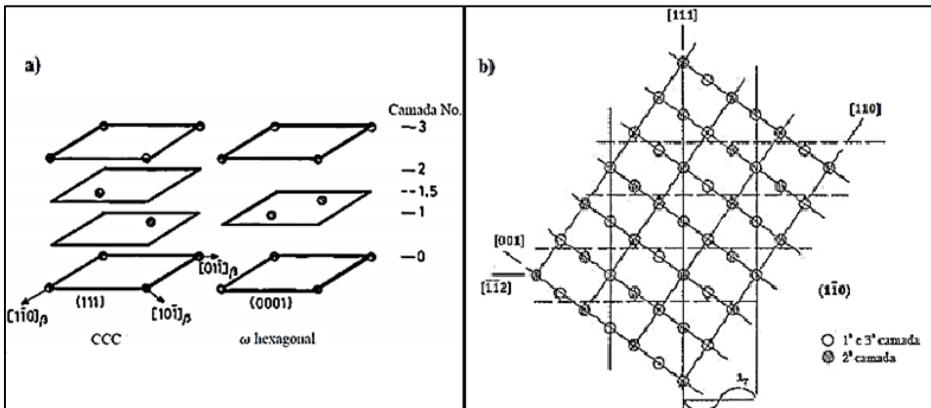


Figura 12 – a) Ilustração esquemática do colapso de dois planos (111) $\alpha' >$ fase ômega (ω). Fonte: Sikka, Vohra e Chidambaram (1982 apud GÜIZA, 2015) b) Cisalhamento alternado no sistema $\{112\}$ $\alpha' < 111 >$ α' , necessário para ter um colapso de dois planos cristalinos (111) α' da martensita. Fonte: Tewari et al. 2000 apud GÜIZA, 2015.

Conforme Tewari *et al* (2000), estes fatores diferenciam a transformação da fase ω dos mecanismos de nucleação e crescimento, devido ao núcleo formado através destes últimos apresentar interfaces quimicamente definidas a partir dos primeiros instantes da precipitação.

Estudando uma liga de Fe-Ni-Co-Mo envelhecida em 414° C por 15,8 horas, Sha *et al* (1993) observaram uma fração volumétrica da fase ω

significativamente maior à da fase μ . A composição química analisada através de medidas em sonda atômica foi descrita como sendo da fase ω $\text{Fe}_{12\pm4} \text{Ni}_{47\pm6} \text{Co}_{1\pm1} \text{Mo}_{40\pm5}$, e o núcleo da fase μ $\text{Fe}_{28\pm8} \text{Ni}_{20\pm3} \text{Co}_{4\pm1} \text{Mo}_{49\pm5}$. A estequiometria da fase ω ficou próxima ao valor ideal indicado A_2B , onde A pode ser Fe, Ni ou Co e B é Mo (SHA; CERREZO; SMITH, 1993).

2.4.2.2 Precipitados de média e alta temperatura

Na faixa de temperaturas de envelhecimento média e alta (450°C a 600°C), ocorrem as etapas de recuperação da sub-estrutura, concentração de soluto nas discordâncias, precipitação e crescimento de intermetálicos e a reversão da austenita (VASUDEVAN *et al*, 1990). Estas reações ocorrem de forma mais intensa do que nos envelhecimentos em baixa temperatura, devido ao maior coeficiente de difusão e mobilidade dos átomos em temperaturas mais altas. As regiões ricas nos solutos Níquel, Titânio e Molibdênio, são as primeiras zonas em que ocorre precipitação na martensita, através de difusão destes elementos assistida pelas discordâncias. Na sequência, pelos mecanismos de nucleação e crescimento, formam-se rapidamente os precipitados intermetálicos Ni_3Ti , devido à maior difusividade do Titânio em relação ao Molibdênio (VASUDEVAN *et al*, 1990; VISWANATHAN *et al*, 1993; TEWARI *et al.*, 2000;), sendo estes precipitados estáveis termodinamicamente segundo simulações feitas por Moshka *et al* (2015).

Os precipitados principais relacionados ao envelhecimento em temperaturas moderadas (média e alta) nos aços maraging classe C, são as fases Ni_3Ti e Ni_3Mo com estequiometria (A_3B) de estrutura cristalina hexagonal ou ortorrômbica, a fase FeMo (AB), a fase Laves Fe_2Mo (A_2B), a fase μ Fe_7Mo (A_7B) e Fe_7Mo_6 (MAGNÉE *et al.*, 1974; VISWANATHAN *et al*, 1993; TEWARI *et al.*, 2000). Na tabela 5 apresenta os parâmetros de rede destes precipitados citados anteriormente.

Os intermetálicos Ni_3Ti apresentam uma geometria de agulhas com bom ajuste no reticulado da martensita, conforme ilustrado na figura 13 (VASUDEVAN *et al*, 1990).

Partículas de Ni_3Ti com formas elipsoidais e interfaces quimicamente definidas foram observadas por Tewari *et al* (2000) em amostras envelhecidas a 510 °C por 1 h (TEWARI *et al.*, 2000). A relação de orientação com a matriz martensítica observada por Viswanathan, Dey e Asundi (1993) em aço C350 também foi do tipo (0001) Ni_3Ti || {011} α' e $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Ni_3Ti || $\langle 111 \rangle \alpha'$, com partículas de Ni_3Ti em forma de agulhas de 2,5 nm de diâmetro e 40 nm de comprimento, após envelhecimento em 510 °C por 3 h. Os pesquisadores encontraram também nesta amostra precipitados esferoidais que foram indexados como a fase de Laves Fe_2Mo com relação de orientação com a matriz (0001) Fe_2Mo || {011} α' e $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Fe_2Mo || $\langle 111 \rangle \alpha'$. Tavares *et al.* (2003), ao estudar um aço

maraging C350, observaram uma relação de orientação do precipitado Fe_2Mo com a matriz como sendo $(0001) \text{Fe}_2\text{Mo} \parallel (100) \alpha'$ e $[\bar{2}110] \text{Fe}_2\text{Mo} \parallel [100] \alpha'$ (TAVARES *et al.*, 2003).

Tabela 07 – Fases oriundas de envelhecimento a temperaturas intermediárias com suas respectivas estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede. Fonte: *Viswanathan *et al* (1993); **Tewari *et al.* (2000).

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetro de rede
FeMo	AB	Tetragonal*	a = 9,218 Å c = 4,813 Å
Fe₂Mo	A ₂ B	Hexagonal*	a = 4,74 - 4,75 Å c = 7,73 - 7,754 Å
Laves	A ₂ B	Hexagonal**	a = 4,745 Å c = 7,754 Å
Ni₃Mo	A ₃ B	Ortorrômbico*	a = 5,064 Å, b = 4,224 Å c = 4,448 Å
N₃(Ti, Mo)	A ₃ B	Hexagonal**	a = 5,101 Å c = 8,307 Å
μ_r	A ₇ B ₆	Romboédrica**	a = 4,751 Å α = 30,38°

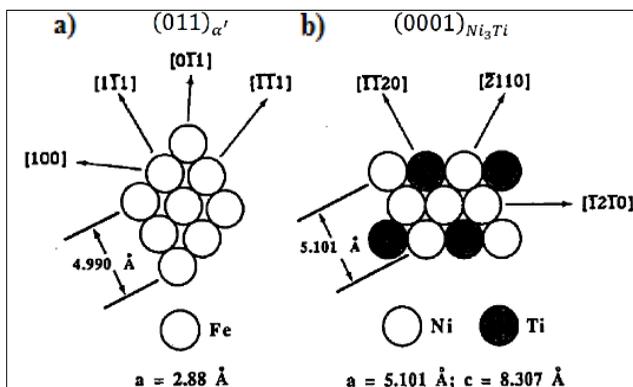


Figura 13 – Diferenças entre os espaçamentos interatômicos: a) martensita, b) Ni₃Ti. Fonte: Vasudevan *et al* (1990 apud GÜIZA, 2015).

Nos estudos de Magnné *et al* (1974) foram observados precipitados de Ni_3Mo em forma de lâminas com 25 Å de largura e 500 Å de comprimento na máxima condição de dureza, com relação de orientação do precipitado ortorrômico Ni_3Mo e a matriz martensítica descrita como $(010) \text{Ni}_3\text{Mo} \parallel \{011\} \alpha'$ e $\langle 100 \rangle \text{Ni}_3\text{Mo} \parallel \langle 111 \rangle \alpha'$. Na figura 14 são apresentadas esquematicamente (a) os desajustes atômicos causados ao longo do eixo do precipitado Ni_3Mo na matriz martensítica, variando de expansão de 1,86% a compressão 5,35% dependendo do plano atômico observado, e (b) distorção no plano (001) da matriz martensita.

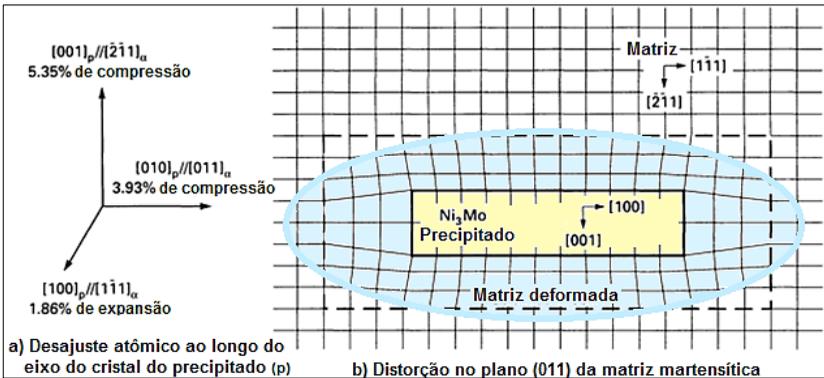


Figura 14 – Diagrama mostrando (a) tensões provocadas pelo desajuste atômico do precipitado de Ni_3Mo , e (b) distorções causadas pelo precipitado Ni_3Mo na matriz martensítica. Fonte: Shimizu e Okamoto, 1971 apud ASM HANDBOOK, 1991 (Adaptado)

Estes precipitados demonstraram ser metaestáveis em envelhecimento realizado a 480° C durante várias horas, sendo que em altas temperaturas e/ou tempos excessivos este precipitado foi substituído por outros como Fe_2Mo , de estrutura hexagonal, ou FeMo , de estrutura tetragonal. Ao se formar o precipitado Ni_3Ti ocorre uma redistribuição dos elementos de liga na matriz, o que resulta na formação do novo intermetálico μ e das fases de Laves, relacionadas com os sistemas binários Fe-Mo e Ni-Mo (SHA *et al*, 1993). Como os precipitados da fase μ tem alta estabilidade termodinâmica, o Molibdênio fica ligado neles, enquanto que o Níquel é liberado de alguns tipos de intermetálicos para a matriz, dando como resultado o aumento da concentração deste elemento em determinadas regiões, o que torna essas regiões (de acordo com o percentual de Níquel) sítios potenciais para a reversão da martensita em austenita (SHA *et al*, 1993).

Vasudevan *et al* (1990), em experimentos realizados em aço maraging C250 envelhecido por 3 h a 482 °C, encontraram precipitados Ni_3Ti com geometria de agulha, com diâmetro de 5 nm e comprimento de 22 nm, com as mesmas relações de orientação observadas por Viswanathan, Dey e Asundi (1993) em aço C350.

Neste estudo, a fase Laves (Fe_2Mo) com morfologia esferoidal foi observada no aço C250 para tratamentos térmicos com tempos maiores que 3 h.

Partículas da fase Fe-Mo com forma esferoidal foram encontradas em estudos realizados por Moshka *et al* (2015) em envelhecimentos por até 1200 h, assim como partículas de Ni_3Ti por tempos superiores a 20 min a 510 °C.

Sha *et al* (1993) descreveram a formação de precipitados intermetálicos no aço C300 durante o envelhecimento a temperatura de 510 °C. Segundo esses autores, primeiramente ocorre a nucleação de Ni_3Ti , com morfologia esferoidal e alta coerência com a matriz, depois crescendo com morfologia de barras, de modo que o Titânio migra rapidamente para os precipitados devido à sua alta difusividade, enquanto que os átomos de Molibdênio difundem mais lentamente. A difusão e enriquecimento de Molibdênio vai favorecer a formação de fase μ com morfologia esferoidal, nas vizinhanças dos precipitados Ni_3Ti . Devido a esta migração e redistribuição de elementos químicos para manter a estequiometria, o Níquel estará disponível em quantidade suficiente para promover a formação de austenita reversa em estágios avançados de envelhecimento (SHA *et al*, 1993).

Jägge, Raabe e Humbeeck, (2014) estudaram amostras de aço maraging (C300) produzidas por FSL e submetidas a tratamento térmico a 480 °C por 5 h. Eles observaram três tipos diferentes de precipitados, sendo estes de $(\text{Fe,Ni,Co})_3(\text{Ti,Mo})$, $(\text{Fe,Ni,Co})_3(\text{Mo,Ti})$, e $(\text{Fe,Ni,Co})_7\text{Mo}_6$. As respectivas composições químicas são apresentadas na tabela 08 obtidas através da caracterização com tomografia com sonda atômica (APT - *atom probe tomography*) que é uma técnica bem adaptada para os estudos de precipitados em materiais metálicos (MARQUIS e HYDE, 2010; GAULT *et al*, 2012). Três tipos diferentes de precipitados foram observados (JÄGGE *et al*, 2014):

- (i) Ni-Ti (com ligeiro enriquecimento em Mo) em maior densidade, com formas quase equiaxiais com 2 a 7 nm de diâmetro;
- (ii) Ni-Mo (com ligeiro enriquecimento em Ti) em menor número, com forma alongada de placas que formam uma rede interligada, alongados e orientados ao longo de orientações favoráveis;
- (iii) Mo (com ligeiro empobrecimento de Ni) equiaxiais, em menor número, tipicamente de 5 a 11 nm.

As imagens da figura 15 ilustram as concentrações dos solutos nos precipitados, avaliadas em uma amostra de 10 nm de espessura, através de um mapa de APT, (JÄGGE *et al*, 2014). Na figura 16 é apresentado um mapa de distribuição dos elementos Ti e Mo, gerado a partir dos dados do APT, tal como os apresentados na figura 15 para cada elemento individual.

Tabela 08 – Composições químicas do Aço Maraging obtido por FSL, analisadas por APT, e dos precipitados observados na amostra envelhecida. Fonte: Jägge *et al* (2014).

	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Precipitate phase
Nominal	67.9-71.6	16.7-18.7	8.3-9.3	2.7-3.1	0.7-1.0	
APT – total	68.3	18.1	9.0	3.4	1.2	
Precipitate type (i)	12	60	4	6	18	(Fe,Ni,Co) ₃ (Ti,Mo)
Precipitate type (ii)	22	52	5	16	5	(Fe,Ni,Co) ₃ (Mo,Ti)
Precipitate type (iii)	37	17	4	38	0	(Fe,Ni,Co) ₇ Mo ₆
Precipitate type (iii) Thermocalc	35	15	5	45	0	(Fe,Ni,Co) ₇ Mo ₆

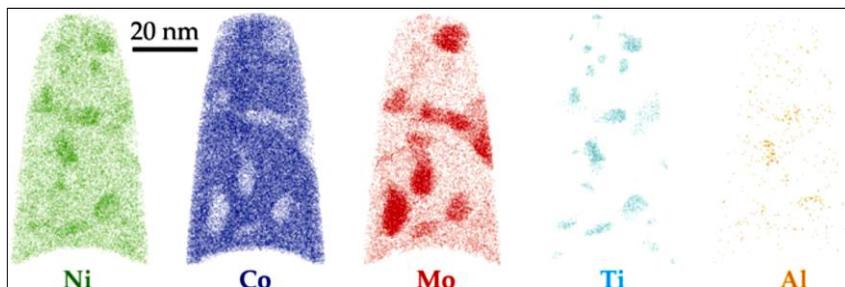


Figura 15 – Concentrações dos principais átomos de soluto nos precipitados formados em um aço maraging envelhecido, avaliadas através de APT em uma amostra de 10 nm de espessura. Fonte: Jägge *et al* (2014).

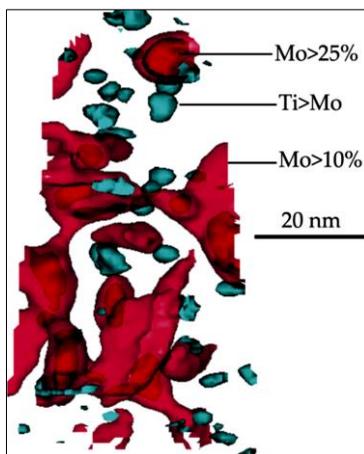


Figura 16 – Geometria dos precipitados gerada a partir das informações obtidas por APT nas fatias analisadas (conforme mostrado na figura 15). Fonte: Jägge *et al* (2014)

Existe uma elevada densidade de precipitados ricos em Ti do tipo (i) na matriz. Eles apresentam formas quase equiaxiais, com 2 a 7 nm de diâmetro. Os precipitados ricos em Mo do tipo (ii) estão em menor quantidade, e apresentam o formato de placas alongadas. Através deste volume analisado em fatias, os pesquisadores Jäggle *et al* (2014) observaram que os precipitados formam uma rede interligada e que eles estão orientados ao longo de certas direções preferenciais. Os precipitados do tipo (iii) se apresentaram em menor quantidade e tem a forma equiaxial, tipicamente com 5-11 nm de diâmetro, e estão localizados nas fronteiras dos precipitados em rede tipo (ii), indicando que o primeiro pode ter servido como sítio para o último.

Nestas fases tipo i e ii, os átomos de Níquel podem ser parcialmente substituídos por átomos de Ferro e Cobalto, enquanto átomos de Titânio podem ser substituídos por Alumínio e Molibdênio (JÄGLE *et al*, 2014). Precipitados de uma fase rica em Mo, têm sido identificados como sendo Fe_2Mo em alguns trabalhos que empregaram a microscopia eletrônica de transmissão (VASUDEVAN *et al*, 1990; LECOMTE *et al*, 1985; VISWANATHAN *et al*, 1993). No entanto, em estudos aprofundados que empregaram tomografia de sonda atômica (APT) foi determinado que esta fase é do tipo Fe_7Mo_6 (SHA *et al*, 1992; RAO, 2006). Também para esta fase, a substituição parcial de átomos nas duas sub-redes é possível.

2.4.3 Austenita Reversa durante envelhecimento

Caso o tratamento térmico de envelhecimento seja realizado por temperatura e/ou tempo excessivo, ocorre o fenômeno conhecido como “sobre-envelhecimento” (em inglês, *overaging*) que consiste no coalescimento e/ou dissolução dos precipitados que traz, como consequência, alterações nos teores dos elementos de liga formadores de precipitados na matriz. Se, como resultado, houver um aumento local suficiente do teor de Níquel em solução sólida na matriz, haverá condições favoráveis para transformação da martensita em austenita, e a estabilização desta última fase, mesmo em temperatura ambiente. Esta austenita, chamada por alguns pesquisadores de “austenita revertida ou reversa”, gerando uma redução da resistência mecânica e aumento da ductilidade, em comparação com a liga envelhecida sem a presença da austenita (AYUB *et al.*, 1985).

Durante o processo de envelhecimento ocorre segregação através da difusão de átomos de Níquel pelos contornos de grão da austenita prévia e pelos contornos da martensita, o que favorece a formação de precipitados (*aging*) nos primeiros “estágios”, e posteriormente a reação de reversão da austenita (*overaging*).

Li e Yin (1995) observaram a formação simultânea de austenita reversa e precipitados Fe_2Mo , sugerindo que a dissolução dos precipitados $Ni_3(Ti, Mo)$

contribui diretamente para a formação da austenita reversa através do enriquecimento em Níquel de certas regiões e auxilia a formação de precipitados Fe_2Mo . Li e Yin (1995) apresentaram esta reação de forma simplificada como: $Ni_3(Ti, Mo) \rightarrow Fe_2Mo + \gamma$ (rica em Ni). Li e Yin (1995) analisaram (através de microanálise por espectroscopia por dispersão de energia, EDS) a composição química da austenita reversa presente em um aço maraging C350 submetido a envelhecimento em três temperaturas diferentes. Encontraram maiores teores de Níquel na austenita formada em menores temperaturas de tratamento (tabela 09).

Sha *et al* (1993) analisaram, através de microscópio de campo iônico, a composição química da austenita reversa formada a 510 °C em função do tempo de envelhecimento para um aço maraging C300. Encontraram maiores teores de Níquel, Titânio e Cobalto para tempos menores de envelhecimento (tabela 10).

Tabela 09 – Composição química (% em peso) da austenita reversa formada no aço C350 em diferentes temperaturas de envelhecimento. Fonte: Li e Yin (1995 apud PARDAL, 2012).

Temperatura de Envelhecimento	Fe	Ni	Co	Mo	Ti
500 °C	51,18	39,24	3,32	3,66	2,6
570 °C	57,74	32,16	5,12	3,02	1,82
640 °C	62,7	24,21	9,23	2,42	1,44

Tabela 10 – Composição química (% em peso) da austenita reversa formada durante o envelhecimento de um aço C300 a 510 °C. Fonte: Sha *et al* (1993).

Tempo de Envelhecimento	Fe	Ni	Co	Mo	Ti
4 h	38,3	49	6,3	3,2	2,7
8 h	54	37,3	5,1	2,9	0,4
12 h	53,5	39,2	3,5	2,7	0,3

Pesquisadores encontraram através de experimentos de envelhecimento em temperaturas e tempos variados, diferentes morfologias da austenita reversa, como em placas, ripas, globular, Widmanstätten e em fitas, sendo algumas destas apresentadas a seguir. A identificação e compreensão de como ocorre a nucleação, crescimento e coalescimento dos precipitados, assim como a reversão da austenita, tem recebido grande atenção de pesquisas e desenvolvimentos devido à sua importância para a otimização das propriedades mecânicas nos aços maraging (TEWARI *et al.*, 2000).

Como resultado da migração do Níquel para certas zonas durante o envelhecimento, a austenita nucleia em forma de ripas, nos contornos das ripas da martensita e nos contornos de grão da austenita prévia (isto é, aquela austenita existente a altas temperaturas antes do resfriamento e transformação martensítica). As ripas da martensita possuem uma alta densidade de discordâncias, o que auxilia no aumento da concentração de Níquel e, conseqüentemente, diminui as temperaturas de transformação da austenita, favorecendo a reversão da martensita em austenita. Esta austenita em forma de ripas apresenta uma alta densidade de discordâncias, devido à deformação e acomodação da fase durante a transformação (HE *et al.*, 2005).

Devido à grande quantidade de defeitos de empilhamento na austenita em ripas, através de cisalhamento facilitado pela temperatura, acontecerá uma recristalização desta austenita, produzindo uma fase em forma de placas, chamada também de austenita recristalizada por alguns pesquisadores (VISWANATHAN *et al.*, 1993). Segundo Shiang e Wayman (1988), esta morfologia de placas só foi observada em temperaturas maiores do que 500 °C, devido à necessidade de haver energia suficiente para acontecer o processo de recristalização.

Com o coalescimento dos precipitados de Ni₃Ti, regiões ricas em níquel são geradas nas suas vizinhanças, de modo que a redução da temperatura de início de transformação da austenita, pode fazer com que esta seja atingida em estágios de *overaging*, formando núcleos de austenita globular, que podem crescer e adquirir a forma de fitas (HE *et al.*, 2005).

A dissolução dos precipitados de Ni₃Ti e Ni₃Mo, em estágios de *overaging*, produz o enriquecimento da matriz em Níquel e Molibdênio, o que induz a formação da austenita por cisalhamento nestes locais que atingiram a temperatura de reversão da austenita para esta data composição química. Em maclas presentes, nestas austenitas podem nuclear e crescer em um dos planos da austenita de Widmanstätten, que é composta de dois cristais de austenita (FAROOQUE, *et al.*, 1998).

Através de experimentos realizados por Li e Yin (1995) em um aço maraging C350 (conformado mecanicamente) envelhecido a 430 °C por 64 h, foram observados a presença de austenita reversa. Entretanto, ao realizar o envelhecimento a 500 °C por 8 h, foram observados nos contornos da martensita traços de austenita reversa com morfologia de ripas (*lath-like*) com 5.3 nm (53 Å) de largura e relação cristalográfica entre a austenita e a martensita com paralelismo entre os planos e direções compactas, conforme as relações de Kurdjumov-Sachs (KS). A partir deste estágio, em tempos de envelhecimentos maiores, observaram que a austenita em forma de ripas cresce com maior rapidez que os precipitados que a rodeiam, e também evidenciaram emaranhados de discordâncias no interior da austenita, sugerindo ser produto da deformação invariante imposta pela transformação de fase (LI; YIN, 1995).

O aumento da temperatura de envelhecimento para 570 °C produziu um aumento na velocidade de formação da austenita reversa nos contornos das ripas e nos contornos de grão da austenita prévia. Após quatro horas de envelhecimento a 570 °C, Li e Yin (1995) encontraram austenita reversa com morfologia de placas no interior da martensita, com relação cristalográfica semelhante à encontrada nos contornos da martensita.

O aço maraging C350 envelhecido a 640 °C apresenta fração volumétrica da austenita maior e com morfologias diferenciadas, em comparação com a austenita formada em temperaturas menores. Estudos realizados por Li e Yin (1995) nesta faixa de temperaturas apresentaram austenita com morfologias globular e Widmanstätten (VISWANATHAN *et al.*, 1993; VISWANATHAN *et al.*, 2005). A austenita de Widmanstätten apresentou relação de orientação com matriz martensítica do tipo KS (LI e YIN, 1995).

Alguns pesquisadores em aços maraging sugerem que a austenita e a martensita apresentam, além da relação do tipo Kurdjumov-Sachs (KS) $(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha$ e $[110]_\gamma \parallel [111]_\alpha$ (LI e YIN, 1995), a relação de orientação de Nishiyama-Wassermann (NW) $(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha$ e $[110]_\gamma \parallel [100]_\alpha$ (VISWANATHAN *et al.*, 2005; ATSMON e ROSEN, 1981; LI e YIN, 1995).

A tabela 11 ilustra estas principais relações de orientações entre a austenita e a martensita.

Tabela 11 - Relações de orientação entre a martensita e a austenita observadas por: Bain (1924), KS=Kurdjumov-Sachs (1930), GT=Greninger-Troiano (1949), NW=Nishiyama-Wassermann (1934, 1935) e Pitsch (1959).

Bain :	$(001)_\gamma \parallel (001)_\alpha$ and $[110]_\gamma \parallel [100]_\alpha$
KS:	$(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha$ and $[\bar{1}10]_\gamma \parallel [\bar{1}11]_\alpha$
GT:	$(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha$ (at 1°) and $[\bar{1}\bar{2}, 17, \bar{5}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{7}, 17, 7]_\alpha$
NW:	$(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha$, $[\bar{1}10]_\gamma \parallel [001]_\alpha$, $[11\bar{2}]_\gamma \parallel [\bar{1}10]_\alpha$
Pitsch:	$(110)_\gamma \parallel (111)_\alpha$, $[001]_\gamma \parallel [\bar{1}10]_\alpha$, $[\bar{1}10]_\gamma \parallel [11\bar{2}]_\alpha$

Desde o descobrimento da martensita pelo metalúrgico Adolf Martens (1850-1914), que lhe deu seu nome, extensos estudos vem sendo dedicados a entender as transformações martensíticas e as relações de orientação desta fase com a austenita nos aços. O primeiro trabalho publicado sobre o assunto foi o artigo “*The nature of martensite*” por Edgar Bain em 1924. Inúmeras correlações das relações de orientações entre a austenita e a martensita foram propostas por pesquisadores, sendo as principais aquelas a partir dos estudos e experimentos de Kurdjumov-Sachs (1930) e Nishiyama-Wasserman (1934-1935) utilizando difração de raios-X, Greninger-Troiano (GT) e Pitsch através de microscopia

eletrônica de transmissão na década de 50 e, mais recentemente, a partir de medições de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) por Miyamoto *et al* (2010).

Os principais efeitos do envelhecimento e super-envelhecimento (com a reversão da austenita), sobre as propriedades mecânicas são descritos no item a seguir.

2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Experimentos e análises realizados por Sha *et al* (1993) em um aço maraging C300 conformado mecanicamente envelhecido a 510 °C, indicaram um rápido aumento na dureza em pequenos tempos de tratamento térmico, com pico de dureza após 1 h de envelhecimento, sugerindo que nos primeiros estágios observa-se um aumento significativo de dureza nos aços, que está relacionado a nucleação e crescimento dos precipitados. Este aumento de dureza seguiu na temperatura estudada até aproximadamente 8 h de envelhecimento, onde um pico de dureza é atingido devido ao balanço entre crescimento e o coalescimento destes precipitados. A partir do pico de dureza, o coalescimento dos precipitados e formação da austenita reversa produz uma queda na dureza e diminuição na resistência mecânica, acompanhado de um aumento na ductilidade e tenacidade.

Pardal (2005) analisou o envelhecimento de um aço maraging C300 (conformado mecanicamente) em diversas temperaturas, apresentando evolução da dureza nas primeiras horas de envelhecimento, devido a rápida formação de precipitados, conforme mostrado na figura 17. Neste estudo pode-se observar a diminuição da resistência mecânica através da queda dos valores de dureza, com a diminuição do percentual de martensita e consequentemente aumento do percentual da austenita reversa, nos tratamentos com super-envelhecimento em temperaturas altas de 560 °C a 650 °C, ou tempos demasiados de tratamento térmico, conforme ilustrado na figura 17(b). Pardal (2005) através de medições em difração de raios-X, indicou um percentual de 40 % de austenita reversa na amostra envelhecida a 600 °C durante 5 h, justificando as diminuições de resistência mecânica em função da transformação da martensita para austenita no super-envelhecimento.

Sha *et al* (1993) também observaram a perda de resistência nestes aços, após longos períodos de envelhecimento, associada principalmente com a reversão da austenita.

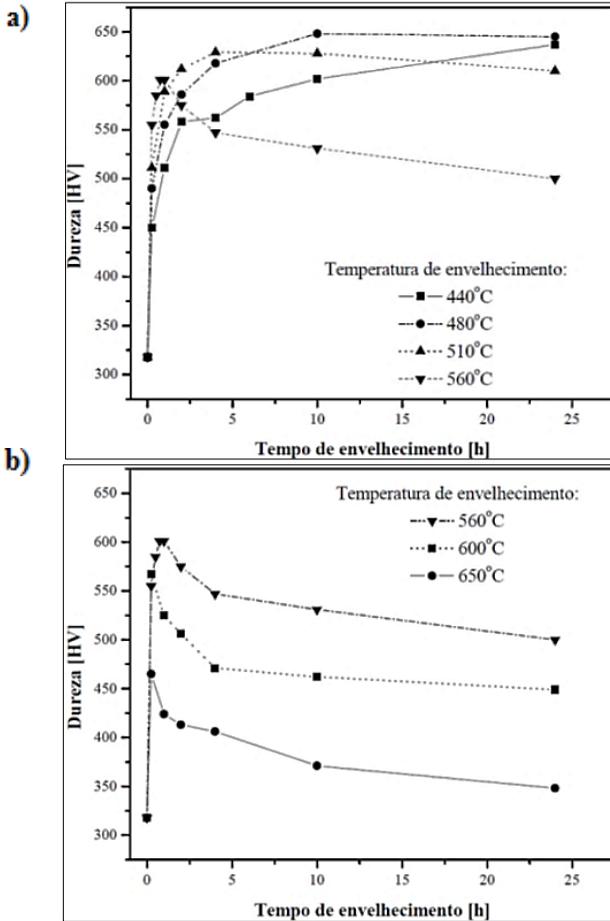


Figura 17 – Variação da dureza do aço maraging 300 conformado mecanicamente em função do tempo de envelhecimento, para várias temperaturas de tratamento (440, 480, 510, 560, 600 e 650 °C). Fonte: Pardal (2005)

A empresa *Concept Laser* (2011), fabricante de equipamentos para manufatura através de FSL, indica as propriedades do aço maraging C300 obtido por FSL no estado como-fabricado e em duas condições de envelhecimento sugeridas (envelhecimento a 490 e 540 °C entre 6 a 10 h), conforme indicado na tabela 12. Por exemplo, o material apresenta na condição como-fabricado uma resistência à tração de 1.100 MPa e alongamento total até a ruptura de 4 %, e após o envelhecimento a 490 °C a resistência a tração aumenta para 1.900 MPa e o alongamento diminui para 2 %.

A empresa *EOS Manufacturing Solutions* apresenta as propriedades do aço maraging C300 fabricado por fusão seletiva a laser com 400 W de potência, no estado como-fabricado e após o envelhecimento (na temperatura sugerida de 490 °C), conforme mostra a tabela 13. Os valores encontrados pela *EOS* no material como fabricado, são muito semelhantes aos encontrados em estudo por *Zluhan et al* (2015) no plano XY, indicados na tabela 02. Observa-se nesta tabela 13, que ao envelhecer o material a 490 °C entre 6 h, a resistência à tração aumenta de 1200 para 2050 MPa, mas a energia absorvida no impacto Charpy diminui de 45 para 11 J, ilustrando o ganho de resistência mecânica e consequentemente a perda de tenacidade e ductilidade do material.

Tabela 12 - Propriedades mecânicas do aço maraging 300 produzido por FSL no estado como-fabricado e após envelhecimento. Fonte: Concept Laser (2011)

Condição Concept		Resistência à Tração (Mpa)	Limite de Escoamento (Mpa)	Alongamento (%)	Dureza (HRC)
°C	Tempo				
Como- fabricado FSL		1.100	950	4	35 - 40
Envelhecido		1.900	1.800	2 ± 3	52 - 54
490	6 a 10 h				
Envelhecido		1.650	1.550	2 ± 3	48
540	6 a 10 h				

Tabela 13 - Propriedades mecânicas do maraging 300 produzido por FSL no estado como-fabricado e após envelhecimento. Fonte: EOS Manufacturing and solutions (2016)

Condição EOS		Resistência à Tração (Mpa)	Limite de Escoamento (Mpa)	Módulo de Elasticidade (Gpa)	Alongamento (%)	Dureza (HRC)	Impacto Charpy (J)
°C	Tempo						
Como- fabricado FSL (Plano XY)		1.200 ±100	1.100 ±100	150 ± 25	12 ± 4	33 - 37	45 ± 10
Envelhecido		2.050 ±100	1.990 ± 100	160 ± 20	4 ± 2	50 - 56	11 ± 4
490	6 h						

Análises realizadas por *Campanelli et al* (2010) em aço maraging 300 fabricado em FSL em 100 W de potência e 180 mm/s de velocidade de varredura, apontaram uma dureza de 34 HRC para a liga no estado como fabricado, sugerindo uma dureza máxima de 50 HRC para peças envelhecidas a 490 °C durante 6 h. Estes corpos de prova foram avaliados através de ensaio de tração, apresentando 2.097

MPa na liga envelhecida e 1.085 MPa nas amostras no estado como-fabricadas por FSL.

Estudos realizados por Kempen *et al* (2011) em amostras de aço maraging C300, produzidas através de FSL (com laser de Nd:YAG com comprimento de 1,064 nm, 100 W de potencia, velocidade de varredura de 150 mm/s e camadas de fabricação de 30 μm de espessura), também ilustram os ganhos de dureza do material fabricado por FSL ao ser submetido a tratamentos térmicos em temperaturas e tempos de envelhecimento diferentes. A figura 18 apresenta os resultados encontrados pelos pesquisadores ao envelhecer a temperaturas de 460, 480, 490 e 500 $^{\circ}\text{C}$ por diferentes tempos. Um comparativo dos ganhos de 45 % dureza é ilustrado: o aço no estado como-fabricado apresenta dureza de 40 HRC, chegando até 58 HRC com tratamento de envelhecimento a 460 $^{\circ}\text{C}$ por 8 h (KEMPEN *et al.*, 2011).

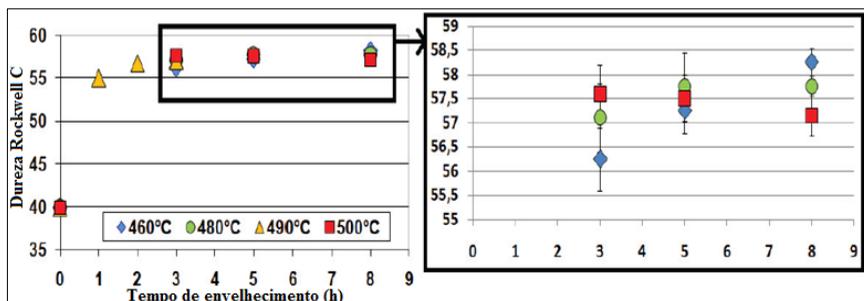


Figura 18 – Variação de dureza em função do tempo e temperatura de envelhecimento. Fonte: Kempen *et al* (2011).

Kempen *et al* (2011) encontraram aumentos na resistência à tração de até 72 %, partindo de 1.290 MPa no estado como-fabricado por FSL para 2.216 MPa no estado envelhecido a 480 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 h. Por outro lado, a ductilidade diminuiu: o alongamento reduziu de 13 % no estado como-fabricado para 1,6 % após o tratamento térmico. Com o envelhecimento da liga observaram um aumento de aproximadamente 87 % no módulo de Young, similar aos estudos apresentados por Gerlich *et al* (1990) em material forjado. Os pesquisadores compararam esses valores encontrados no material processado por FSL com o de aços maraging C300 forjados (no estado solubilizado e envelhecido), conforme ilustrado na tabela 14 (KEMPEN *et al*, 2011). Nestas amostras produzidas por FSL e envelhecidas indicadas na tabela 14, Kempen *et al* (2011) quantificaram as frações volumétricas das fases mediante difração de raios-X e refinamento pelo método de *Rietveld*, apresentado 5,8 % de austenita no material no estado como-fabricado e 9,4 % na

amostra envelhecida a 480 °C durante 5 h. Os difratogramas dos picos medidos nestas amostras são ilustrados na figura 19.

Ensaaios de impacto realizados por Kempen *et al* (2011) em amostras de aços maraging 300 fabricadas por FSL com densidade de 99,3 %, apresentaram valores de aproximadamente 40 J para o material no estado como-fabricado e 5 J para o material envelhecido a 490 °C durante 5 h (KEMPEN *et al*, 2011). Analisando as superfícies de fratura dos corpos de provas ensaiados, Kempel *et al* (2011) visualizaram uma fratura dúctil com formação de *dimples* na amostra como-fabricada, conforme figura 20(a) e na amostra envelhecida uma fratura frágil do tipo transgranular, como na figura 20(b) e intergranular com praticamente nenhuma deformação plástica antes da ruptura (KEMPEN *et al.*, 2011).

Tabela 14 - Propriedades Mecânicas de Maraging 300 produzido por FSL. Fonte: Kempen *et al* (2011)

Amostra Condição	Resistência a Tração (MPa)	Escoamento Rp0,2(MPa)	Alongamento (%)	HRC
Fabricada FSL	1.290 ± 114	1.214 ± 99	13,3 ± 1,9	39,9 ± 0,1
FSL+ Envelhecimento (5h, 480 °C)	2.217 ± 73	1.998 ± 32	1,6 ± 0,26	58 ± 0,1
Forjado	1.000 - 1170	760 ± 895	6 a 15	35
Forjado + Envelhecido	1.951 - 2041	1.910 - 2020	11	54

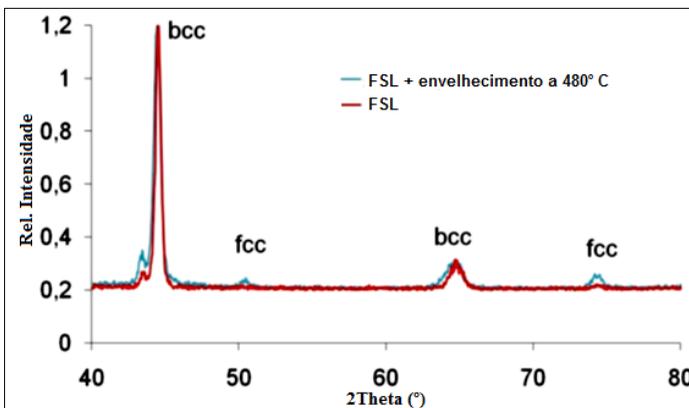


Figure 19 – Difratograma de raios-X no estado como-fabricado SLM (vermelho), e envelhecido a 5 h em 480°C (azul). Fonte: Kempen *et al* (2011).

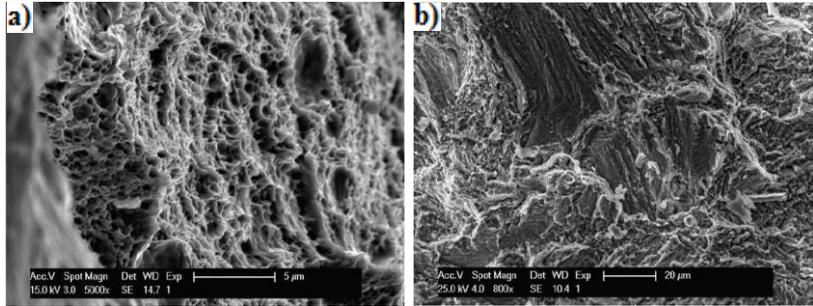


Figura 20 – (a) Amostra fabricada com formação de *dimples* e fratura dúctil. (b) Amostra envelhecida com fratura frágil do tipo inter e transgranular. Fonte: Kempen *et al* (2011)

De forma geral os principais fatores que podem afetar a tenacidade de um material são o ambiente de operação (temperatura e/ou agentes corrosivos), a velocidade e tipo de carregamento (estado de tensões), geométrico relacionado à espessura e entalhes, e do material, envolvendo composição química e microestrutura. O ensaio de impacto Charpy tende a avaliar os materiais em condições extremas de alta velocidade de carregamento, com efeito de um entalhe na amostra.

A tabela 15 ilustra os resultados de tenacidade ao impacto Charpy (em corpos de prova de tamanho reduzido), para o aço maraging 350 conformado mecanicamente, obtidas por Tavares *et al* (2004). Neste estudo realizado em diferentes condições de tratamento térmico, os maiores valores de tenacidade observados foram aqueles para amostra envelhecidas em temperaturas maiores, devido ao maior percentual de austenita reversa na amostra.

Tabela 15 – Energia absorvida ao Impacto (Charpy em amostra reduzidas) com Maraging 300 (forjado) em diferentes condições. Fonte: Tavares *et al* (2004)

Condição	Energia Absorvida (J)
Solubilizada	29
Envelhecida a 440 °C / 1 h	6
Envelhecida a 500 °C / 1 h	5
Envelhecida a 560 °C / 1 h	7
Envelhecida a 650 °C / 1 h	40

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados, em primeira instância, as características e propriedades da matéria prima utilizada nos ensaios e o equipamento em que foi realizada a confecção das amostras por FSL.

Na sequência serão apresentados os parâmetros de fabricação de amostras por FSL, que já foram otimizados em trabalho anterior (ZLUHAN *et al* 2015), com a finalidade de conseguir um material com mínima porosidade. Depois será mostrada a forma de confecção das amostras para ensaios e análises (medição de dureza, ensaios mecânicos de tração e Charpy, análises da microestrutura).

Posteriormente serão descritas as etapas dos ensaios, que começaram pelo levantamento das curvas de envelhecimento (dureza versus tempo) para várias temperaturas de tratamento térmico. Ensaios de tração, para determinar resistência e ductilidade. Ensaios Charpy, para estimar a tenacidade.

Por último, serão descritas as análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e difração de raios-X, no que diz respeito aos aspectos microestruturais a serem analisados e em quais amostras foram realizadas as análises.

3.1. MATÉRIA PRIMA E SUA CARACTERIZAÇÃO

A matéria prima utilizada para fabricação das amostras em FSL foi o pó metálico atomizado da liga Maraging 300 (DIN 1.2709), adquirida da empresa Concept Laser, a qual é o fabricante do equipamento de FSL utilizado neste trabalho.

O processo de fabricação utilizado para transformar em pó a liga metálica no estado líquido em particulado esférico é a atomização gasosa, sendo neste caso utilizado o gás Nitrogênio (N). Esta matéria prima tem a denominação de CL50WS pelo fabricante e deve apresentar especificação de tamanho médio de partícula de aproximadamente 20 μm , devendo atender uma curva Gaussiana entre 10 a 45 μm (-325 mesh), com boa ótima circularidade próxima do esférico e com baixa rugosidade. “Estas características das partículas são de extrema importância para obtenção de camadas uniformes e compactas com consequente amostras com baixos percentuais de porosidade, conforme descrito na revisão de literatura no tópico de FSL.

As medidas do pó foram obtidos através de um analisador de imagens dinâmico (“*Particle Insight*”), que permite medir em tempo real o tamanho, forma

e circularidade das partículas na faixa de tamanhos entre 3 μm a 300 μm com alta resolução.

A composição química da liga encontrada no catálogo do fornecedor é apresentada na tabela 04. Neste estudo a composição química foi avaliada diretamente na amostra fabricada via FSL através da técnica de espectroscopia de emissão óptica, em equipamento modelo Foundry Master *Pro* – do fabricante *Oxford*.

3.2 EQUIPAMENTO DE FUSÃO SELETIVA A LASER

As amostras foram fabricadas em equipamento de FSL modelo *M2 Laser Cusing* da marca *Concept Laser* pertencente ao grupo alemão *HOFMANN Innovation Group GmbH*, com laser de potência máxima de 400 W, diâmetro de foco do feixe de 50 a 200 μm . A tabela 16 apresenta algumas características do equipamento.

Tabela 16 - Características da Máquina de FSL modelo M2 Cusing – Concept Laser. Fonte: Concept Laser (2011).

Especificações	Unidade	M2 Cusing
Dimensões máx. De fabricação (x,y,z)	mm	250 x 250 x 280
Espessura da camada	μm	20-80
Volume de produção	cm^3/h	2-20
Laser	--	Fibra, 400W
Velocidade máx. de escaneamento	m/s	7
Diâmetro do foco	μm	50 - 200
Dimensões da máquina (LxCxA)	nm^3	2.440 x 1.630 x 2.354
Peso da máquina	Kg	2.000

3.2.1 Parâmetros e estratégia de fabricação

Devido às pequenas dimensões dos corpos de prova, utilizou-se a estratégia de fabricação linear X / planar Y contínua, com orientação dos filetes de modo “rotativo”, isto é, com orientação perpendicular à camada inferior. Para peças com espessuras e dimensões maiores, geralmente utiliza-se a estratégia de dividir a área de fabricação em tabuleiros, conseguindo uma maior homogeneidade da

temperatura, com melhor distribuição de calor durante a fabricação e resfriamento, objetivando menores gradientes térmicos, que produzam menores tensões residuais e distorções na peça final.

O plano paralelo a placa corresponde ao plano XY (horizontal), sendo o eixo X a direção longitudinal do equipamento (equipamento é mais comprido do que largo) e Y a direção transversal. Assim sendo, objetivou-se fabricar os corpos de prova no sentido longitudinal X, e o entalhe dos corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy realizados na direção Y. O eixo Z, corresponde ao eixo vertical, sendo a 90° do plano XY, onde a cada camada de fabricação é sobreposta para formar a espessura das amostras.

De modo a conseguir produzir um número maior de corpos de prova em uma placa de fabricação, realizou-se uma pequena rotação no eixo X, desviando também dos espaços para fixação da mesma mediante parafusos (indicado em vermelho na figura 21) respeitando uma distância suficiente para evitar que ao fabricar as amostras, fossem reaquecidos estes por aqueles sendo fabricados. Neste presente estudo foram fabricadas amostras a 0° (zero graus) em relação à placa de fabricação, para confecção de corpos de prova de tração e impacto Charpy.

As amostras foram fabricadas com sobre metal de 2 mm da medida final desejada em todas as regiões, exceto o sobre metal de 5 mm na base, para evitar que a composição química do aço maraging seja alterada pela difusão de elementos químicos provindos da placa de fabricação (Aço P20). A placa de fabricação, que é o substrato para fabricação das amostras é mostrada na imagens da figura 21 na cor amarela. A disposição das amostras na placa de fabricação em 0° , é ilustrado (a) na cor cinza os corpos de prova destinados ao ensaio de tração, e (b) os corpos de prova para ensaio de impacto.

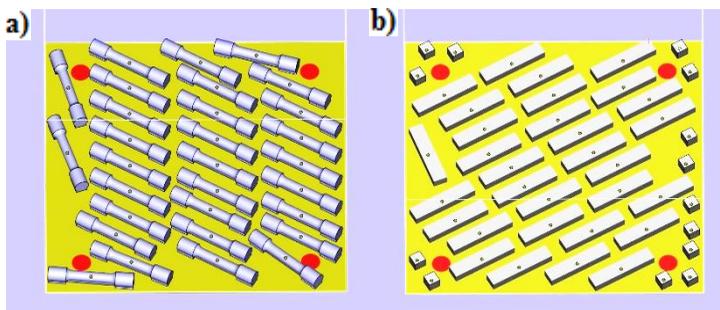


Figura 21 – Ilustração da disposição dos corpos de prova na placa de FSL. a) Corpos de prova de tração; b) Corpos de prova de impacto.

3.3 SIMULAÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE

As condições em que os tratamentos térmicos (envelhecimento e solubilização), foram definidas com base em dados da literatura disponíveis para aços maraging e em simulações feitas utilizando o software de simulação *JMatPro*.

Tendo como informação a composição química do aço a ser processado, foi construído o diagrama de fases multicomponente mostrado na figura 22, a qual se pode observar as temperaturas de transformação de fase desta liga.

Uma vantagem do uso do software, é que consegue prever o efeito austenitizante de outros elementos, como por exemplo, o efeito do cobalto, diferentemente do diagrama de equilíbrio Fe-Ni (figura 7). Outra vantagem é que o *JMatPro* considera o efeito dos elementos de liga sobre o campo de estabilidade das fases.

A figura 22 mostra um diagrama de fases multicomponentes da liga estudada, que foi obtido utilizando o software *JMatPro*, indicando que segundo o diagrama, no aquecimento a partir de 200 °C, a austenitização das várias fases presentes, se inicia em torno de 450 °C e se completa em 780 °C aproximadamente. Diferente ao que ocorre em uma liga binária Fe-18Ni em que a austenitização se completa a aproximadamente 615 °C como mostra a figura 6. Em função disso, se justifica usar uma temperatura de solubilização de mais de 800 °C.

No capítulo de revisão de literatura, no item 2.3.1 sobre solubilização e tempera, observou-se a influência da temperatura de solubilização nas propriedades mecânicas. Devido a estabilidade dos precipitados que se deseja dissolver, assim como uma boa homogeneização da composição química, sem o crescimento de grãos, obtendo melhores resultados de resistência mecânica posteriores envelhecimento, a temperatura de solubilizações em aproximadamente 817 °C, é adequada, como ilustrado na figura 9.

Cálculos do *JMatPro* indicaram que as principais fases formadas são fases do tipo “Laves” e carbonetos do tipo M_3C , $M_2(C, N)$, M_7C_3 (intermetálicos que foram mencionados na revisão sobre precipitado de baixa e alta temperatura).

Os tamanhos dos intermetálicos variam de 10 nm a 200 nm para um tempo de 4 horas e temperaturas variando entre 440 °C a 600 °C. Notou-se que a ordem de grandeza dos tamanhos de precipitados está de acordo com a literatura.

A imagens da figura 23 ilustram as simulações obtidas para as temperaturas de envelhecimento de (a) 440 °C, (b) 480 °C, (c) 510 °C e (d) 600 °C. Vale ressaltar que os cálculos levam em consideração condições muito próximas do equilíbrio, o que usualmente na prática, as transformações de fase não aconteçam conforme os tempos iguais estipulados pelo software, podendo ter uma pequena variação.

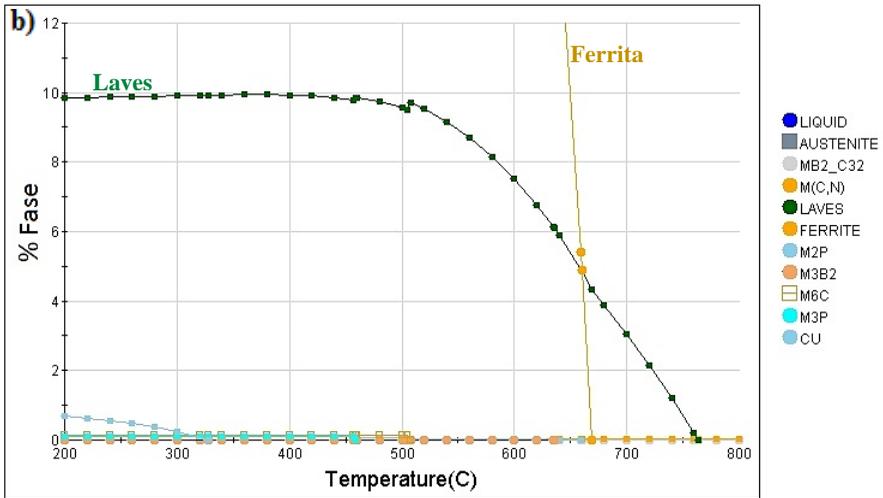
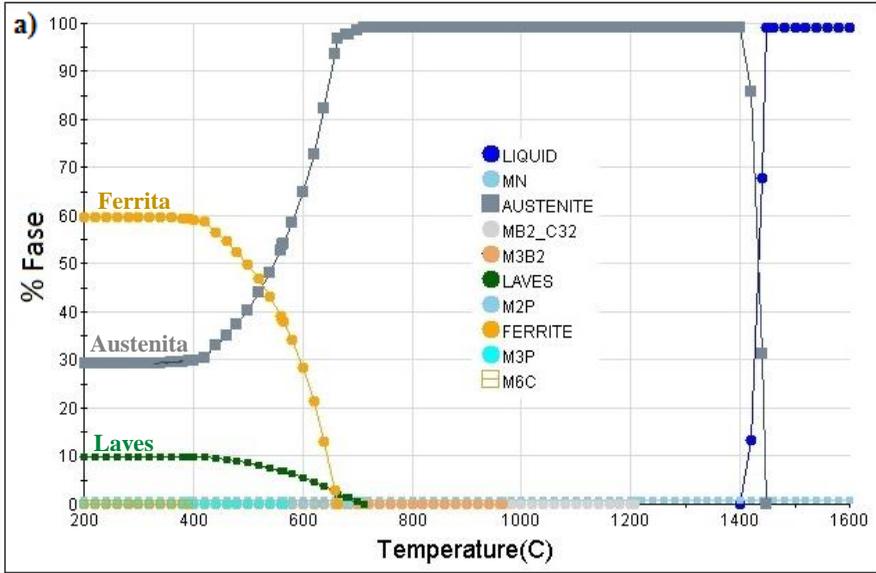


Figura 22 – a) Diagrama de fases multicomponentes da liga Maraging C300 obtido através do software *JMatPro*. b) Visualização da faixa de temperatura de 200 a 800 °C, com fases presentes em baixo percentual (até 12%). Fonte: Autor.

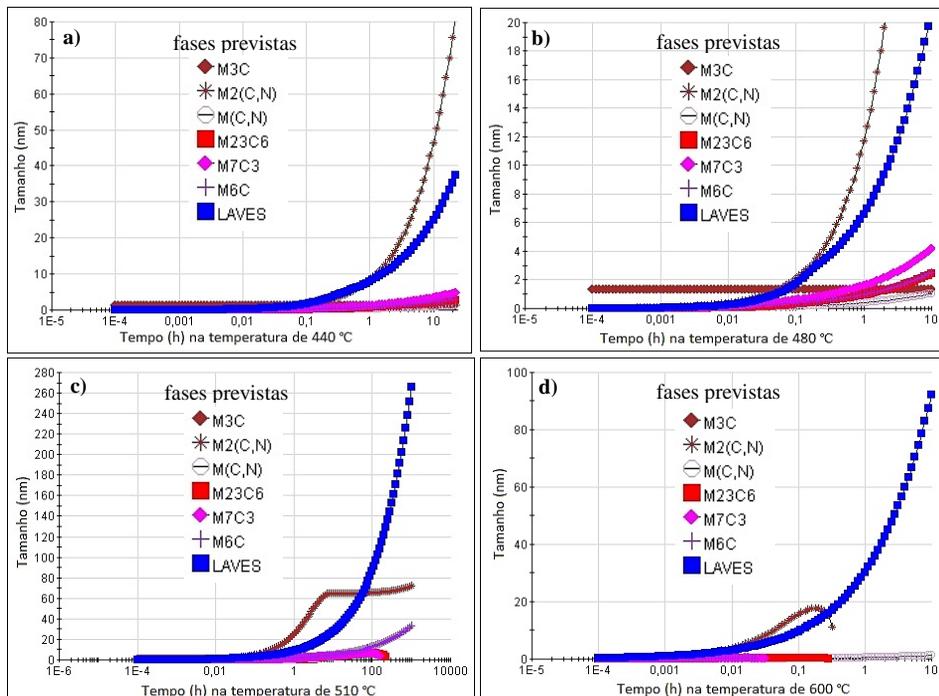


Figura 23 – Curvas de precipitação da liga Maraging C300 obtidas através do software JMatPro para as temperaturas de envelhecimento de (a) 440° C, (b) 480° C, (c) 510° C e (d) 600 °C. Fonte: Autor.

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras foram tratadas termicamente em forno tipo Mufla, do fabricante JUNG® Modelo LF00612, com certificado de calibração J006269/2016 (cód. QUI004 com validade até fevereiro de 2018), indicando uma incerteza de medição de 1,8° C, e variação de temperatura de $\pm 3^\circ$ C da temperatura programada.

As amostras foram tratadas termicamente sem atmosfera protetora, pois em decorrência de testes anteriores foi observado que a camada de oxidação produzida durante o tratamento foi pequena neste material. Para a temperatura mais alta utilizada sendo a solubilização em 817 °C durante 1 h, a amostra apresentou camada média de oxidação com aproximadamente 10 μ m de espessura. Logo, ao remover o sobre-metal de 2 mm de espessura pelo processo de usinagem, para a dimensão final desejada dos corpos de prova, conseqüentemente a camada alterada pela reação com a atmosfera será completamente removida.

Os tratamentos térmicos foram realizados em duas etapas, sendo a primeira etapa para levantar as curvas de envelhecimento (dureza versus tempo) para várias temperaturas de tratamento de envelhecimento, foram realizados em CPs de dimensões pequenas, 10 x 10 x 3 mm, com as temperaturas de patamar e tempos de tratamento mostrados na tabela 17. Além disso, um CP foi submetido a solubilização a uma temperatura de 817 °C por 1 h, com resfriamento ao ar.

Tabela 17 – Condições de tratamento térmico realizados na primeira etapa do estudo.

Temperatura (°C)	Tempo (h)
440	1 - 2 - 5 - 8 - 10
480	0,5 - 1 - 2 - 5 - 10
510	0,5 - 1 - 2 - 5 - 10
600	0,25 - 0,3 - 0,5 - 1 - 10
817	1 (solubilização)

Com base nas curvas de envelhecimento do material, levantadas com a primeira etapa de tratamento, foram escolhidas para a segunda etapa de estudo dez condições de tratamento térmico mostradas na tabela 18, sendo o objetivo destas condições obter 3 corpos de prova para realização dos ensaios de tração e 3 CPs de impacto Charpy. Logo, foram produzidos 30 CPs para tração e 30 CPs para impacto.

Na tabela 18 é apresentada as condições da segunda etapa, mostrando na coluna da esquerda, a codificação dada aos CPs, na qual o primeiro número corresponde à temperatura de tratamento de envelhecimento e o segundo ao tempo de tratamento, em h. Quando o código é precedido da letra “S”, significa que foi realizada solubilização antes do envelhecimento.

Objetivando conhecer as melhores combinações de propriedades mecânicas de resistência a tração, limite de escoamento e ductilidade assim como ter futuramente os menores custos com tratamentos térmicos utilizou-se tempos máximos de 10 horas para estes estudos, tomando como base os estudos em maraging C300 conformado mecanicamente apresentados por Pardal (2005), assim como experimentos de Campaneli (2010) e Kempen *et al* (2011) em materiais fabricados via FSL e envelhecidos (apresentados na revisão de literatura, no capítulo de propriedades mecânicas) concluindo que para temperaturas intermediárias os picos de dureza estão abaixo de 10 h.

Tabela 18 - Condições de tratamento térmico das amostras para ensaios de tração e impacto Charpy (segunda etapa).

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Quantidade de amostras
440_10	440	10	6
S440_10 ⁽¹⁾	440	10	6
480_05	480	5	6
480_10	480	10	6
510_1	510	1	6
510_2	510	2	6
510_5	510	5	6
510_10	510	10	6
600_03	600	0,3	6
600_10	600	10	6

(1) Estas amostras foram submetidas a solubilização antes do envelhecimento

3.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para avaliar as propriedades mecânicas do material em cada condição de tratamento térmico foram utilizados nove (9) corpos de prova, sendo três para ensaio de tração, três para ensaio de impacto e duas amostras para medição de microdureza.

As condições em que foram realizados os ensaios são apresentadas a seguir.

3.4.1 Ensaio de Microdureza

As curvas de dureza *versus* tempo de envelhecimento foram obtidas para as amostras na condição como-fabricada e tratadas termicamente, utilizando um Microdurômetro da marca Wilson® Instruments, modelo 402MVD – cód. MEC 012, certificado de calibração do equipamento 19.146/15, com validade até outubro de 2016, e as posteriores Medidas foram realizadas de acordo com a ABNT NBR NM © 6507-1:2008 –

Em cada amostra foram realizadas cinco (5) medidas de dureza com carga de 1 kgf, de modo que as diagonais da impressão com aproximadamente 55 à 75

μm , obtida em material com dureza entre 610 e 350 HV, fossem de magnitude similar às dimensões dos filetes de fabricação (que são de 55 mm).

Para medições com carga de 1 kgf, o equipamento apresenta uma incerteza de medição máxima de 2,94 %.

As medições em regiões específicas dos filetes e das zonas termicamente afetadas, foram realizadas com carga de 0,1 kgf. Com essa carga o equipamento apresenta uma incerteza de medição de 4,73 % ao medir material com dureza de 220 HV e de 7.07 % ao medir durezas de 700 HV.

3.4.2 Ensaio de Tração

Os corpos de prova para ensaio de tração foram confeccionados de acordo com os requisitos da Norma ASTM -370 -15. A figura 24 ilustra as dimensões do corpo de prova de tração, o qual foi dotado de roscas nas cabeças, para evitar durante o ensaio o escorregamento nas garras que poderia haver ao ensaiar este aço de elevada resistência.

As amostras foram ensaiadas em temperatura ambiente na máquina universal de ensaios marca INSTRON® modelo 5988, com capacidade máxima de carga de 400 kN, com certificado de calibração 15101901DM/15102003DM, com validade até outubro de 2016.

Através do ensaio de tração obtiveram-se os valores de limite de escoamento, resistência à tração, alongamento total no momento da fratura, redução de área e módulo de elasticidade. Assim, puderam ser comparadas a resistência e ductilidade do material nas diversas condições de tratamento térmico.

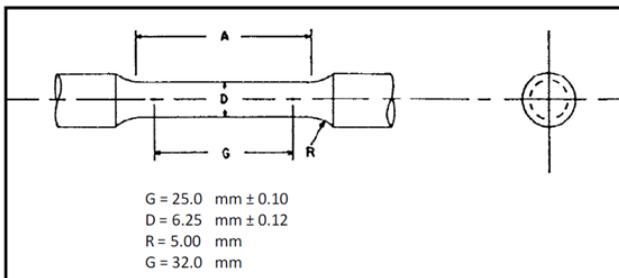


Figura 24 – Dimensões do corpo de prova de tração utilizado, conforme a norma ASTM-370. Fonte: Norma ASTM -370 (2015).

3.4.3 Ensaio de Impacto (Charpy)

Os corpos de prova foram confeccionados por FSL com uma sobre-metal de 2 mm em relação às dimensões finais mostradas na figura 25. Depois do tratamento

térmico, estes foram usinados de modo a atender os requisitos das Normas ASTM -370 -15 e ASTM E23 -12c.

Os entalhes dos corpos de prova foram realizados na direção perpendicular ao plano da placa de fabricação, no sentido do eixo de fabricação Z. Os corpos de prova foram usinados posteriormente à etapa de tratamento térmico, sendo primeiramente fresados e retificados, com acabamento final de modo a atender às tolerâncias e especificações estipuladas pela norma ASTM E23. Em relação à rugosidade na região do entalhe, conforme dita norma deve ser $\leq 2 \mu\text{m}$ na região do entalhe, e $\leq 4 \mu\text{m}$ nas superfícies. A figura 25 mostra as principais medidas do corpo de prova.

Os ensaios de impacto pelo método Charpy foram realizados em pêndulo universal tendo capacidade máxima de medir uma energia absorvida de 406 J. A máquina utilizada para o ensaio de impacto é do fabricante INSTRON®, modelo SI-1D3 – cód. MEC 012 com certificado de calibração 19.146/15 com validade até maio de 2017.

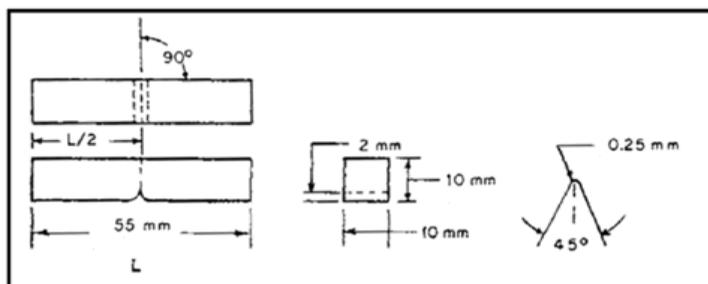


Figura 25 – Dimensão do corpo de prova de Impacto conforme ASTM-370. Fonte: Norma ASTM -370 (2015).

3.5 DIMENSIONAL E RUGOSIDADE DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram submetidos a inspeção dimensional após a usinagem, para verificar se atendiam às normas referenciadas anteriormente. As medidas foram realizadas utilizando estereomicroscópio modelo Discovery, do fabricante Carl Zeiss, paquímetro digital Starrett® - cód. MEC 015 com certificado de calibração J005385/2016 (validade: fevereiro de 2017), projetor de perfil Taylor Robson, e Microscópio Confocal a Laser, modelo LSM 700 do fabricante Carl Zeiss.

Os entalhes dos corpos de prova foram avaliados em estereomicroscópio modelo Discovery D8 do fabricante Carl Zeiss e comparados em projetor de perfil modelo PJ A3000, Mitutoyo com resolução de 0,001 mm (Certificado de calibração 33311_1).

Avaliou-se a rugosidade superficial das faces e laterais do corpo de prova através de rugosímetro modelo Form Talysurf Serie i60, do fabricante Taylor Hobson, com resolução de 0,25 μm , com incerteza de medição máxima de 0,54 μm . A rugosidade dos entalhes dos corpos de prova de impacto foram avaliados também em microscopia confocal a laser com equipamento modelo LSM 700, do fabricante Carl Zeiss com laser de comprimento de onda de 405 nm. As dimensões da área útil do corpo de prova de tração, e dimensões gerais dos corpos de prova de impacto foram avaliadas com paquímetro.

3.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Dos corpos de prova que foram ensaiados ao impacto foram removidos das extremidades, após o ensaio, amostras para análise metalográfica, com dimensões de 10 x 10 x 7 mm. Com objetivo de poder comparar as microestruturas das amostras, a região analisada sempre foi o centro da seção transversal do corpo de prova de impacto.

As amostras foram cortadas em “cut-off” com disco abrasivo, embutidas a quente em temperatura de 150° C (durante 5 min) com baquelite condutor à base de carbono, com posterior preparação metalográfica. O baquelite condutor foi utilizado para poder garantir a conexão elétrica entre a amostra e o suporte do microscópio eletrônico, no momento de aplicar este método de análise.

A preparação metalográfica foi realizada com lixas (grana 320 a 4000) fixadas em discos rotativos com refrigeração à base de água, seguido de polimento em politrizes giratórias com panos especiais para cada solução. Como abrasivo para polimento foi utilizado soluções de diamante (de granulometria de 3 e 1 μm) para as amostras a ser observadas ao microscópio óptico. As amostras para medições de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em microscopia eletrônica de varredura – FESEM, o polimento com soluções de diamante foi seguido de polimento com soluções de sílica coloidal (0,2 μm e Mastermet 2).

3.6.1 Microscopia Óptica (MO)

As microestruturas dos corpos de prova foram analisadas no microscópio óptico, com ampliações entre 50X e 1000X. O equipamento utilizado foi da marca Zeiss®, modelo Axio Imager.M2m com aquisição de imagens através do software Axio Vision SE64 V4.9.

A avaliação do percentual de poros presentes nas amostras realizada através de processamento digital de imagens no próprio software, reproduzindo método semelhante aos utilizados nas literaturas (ZHANG; DEMBINSKI; CODDET, 2013; YASA; KRUTH, 2011; KEMPEN *et al.*, 2011; YADROITSEV,

2008). Esta quantificação é realizada através de uma binarização da imagem adquirida via microscópio com ampliação de 50X, onde a matriz metálica polida reflete a luz apresentando a cor branca, e os poros não refletem a luz ficando na cor preta. A ferramenta do software considera a cor branca como uma fase e a cor preta como a segunda fase, onde consegue-se avaliar o percentual de poros presente como o percentual de área escura em relação à área total observada. Os parâmetros utilizados para a fabricação de todos os corpos de prova por FSL foram os mesmos. Assim sendo, para determinar a porosidade que em princípio apresentariam todos os corpos de prova ensaiados, foi medida a porosidade em 3 corpos de prova e em cada um destes, em 20 locais diferentes

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)

Foi utilizado para caracterizar e para analisar a topografia das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto, assim como para analisar as características microestruturais em maiores ampliações que aquelas possíveis no Microscópio óptico, um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy - FESEM*) modelo *SUPRA 55VP* do fabricante *Carl Zeiss*®. Este equipamento, é também conhecido de MEV-FEG, doravante será chamado de FESEM, sendo que tais análises serão descritas em mais detalhe a seguir.

3.6.3 Microanálise através microscopia eletrônica FESEM

Em regiões de interesse, como inclusões não metálicas, precipitados, regiões com microsegregações, foram analisadas através microanálise química com detectores de Energia Dispersiva de Raios-X (*EDS – Energy Dispersive Spectroscopy*) modelo *Xflash 6/60* do fabricante *Bruker*® com software *QUANTAX* acoplado ao sistema do FESEM. Para fins comparativos, adotou-se a indicação na imagens, com as escalas e algumas magnitudes utilizadas para aquisição das imagens, sendo estas ampliações uma função com o tamanho da tela utilizada, ao qual nesta dimensão de imagens apresentadas neste trabalho, correspondem a uma ampliação menor devido à dimensão das figuras, porém será referenciado nos textos as ampliações para facilitar a indicação de imagem e comparação entre elas.

Com objetivo de determinar a textura cristalográfica e conhecer as relações de orientação da martensita com a austenita, foram realizadas análises por difração de elétrons retroespalhados (*EBSA – Electron Backscatter Diffraction*) utilizando detector modelo *High Resolution 1000*, do fabricante *Bruker*® com software *Crystalin – QUANTAX*.

3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

As medições de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro *Panalytical* modelo *Empyrean*, utilizando uma fonte de radiação de Cobre ($\text{CuK}\alpha$) com comprimento (médio) de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, e fonte de Cromo ($\text{CrK}\alpha$) com comprimento (médio) de onda $\lambda = 2,28 \text{ \AA}$.

O intervalo angular em 2θ (θ) utilizado para as medidas de 10° a 164° . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente em modo de varredura “*step*”, com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 a 21 s por step, de acordo com o objetivo de análise. Os tempos maiores foram utilizados para tentativa de intensidade de contagens, nos picos abaixo de $64^\circ 2\theta$ (θ). As tensões e correntes utilizados nos ensaios foram de 45 kV e 45 mA para a fonte de Cobre e 40 kV e 40 mA para a fonte de Cromo.

Através dos difratogramas foi possível analisar e quantificar os percentuais de fases (austenita e martensita) nas amostras estudadas através do método de quantificação e refinamento de *Rietveld*, no software *HighScore Plus* da *Panalytical*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nas diversas etapas dos experimentos, a saber as principais sendo:

- A caracterização da matéria prima (material particulado), no referente à composição química, geometria das partículas e sua distribuição de tamanho.
- As curvas de envelhecimento obtidas com base nos valores de dureza medidos nas amostras submetidas aos diversos tratamentos térmicos.
- A caracterização do material no estado como-fabricado por FSL, nos aspectos de porosidade, macroestrutura das camadas, microestrutura e nível de segregação.
- Os resultados dos ensaios de tração, que permitiram medir a resistência e ductilidade do material em algumas condições de tratamento.
- Os resultados dos ensaios de impacto Charpy, no que diz respeito à energia absorvida em Joules (J). Algumas superfícies de fratura foram objeto de análise fractográfica no FESEM.

4.1 CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA PRIMA

A morfologia e a distribuição de tamanho das partículas do pó atomizado da liga Maraging 300, são mostradas na figura 26 em imagens feitas ao FESEM do pó metálico, feitas em diversas ampliações. Na figura 26(b) é possível observar que a distribuição de tamanho de partícula é bastante ampla (conforme vai ser mostrado mais adiante, através dos valores medidos). Na figura 26(c) é possível ver na partícula ao centro da imagem, alguns “satélites” e pequenas crateras na superfície, sendo esta característica avaliada como rugosidade da partícula. Nas figuras 26(c) e 26(d) é possível verificar que o particulado apresenta crescimento celular, tendo as células um diâmetro entre 0,5 e 3 μm .

As imagens da figura 27 ilustram os histogramas obtidos através de um analisador de imagens dinâmico (“*Particle Insight*”), que confirmam que o pó metálico apresenta tamanho médio de partícula com 20 μm - figura 27(a), com formato esférico na medição de circularidade - figura 27(b) e com pouca rugosidade (smoothness), mostrado na figura 27(c). A rugosidade neste caso é principalmente caracterizada por “satélites” que são pequenas partículas fundidas em uma partícula maior. Tanto para a circularidade e a rugosidade, quanto mais próximos estiverem os valores de 1, mais circulares e menos rugosas são as partículas. Por exemplo uma partícula esférica e sem satélites, teria um índice de circularidade e rugosidade igual a 1. Valores acima de 0.65 significam alta circularidade e baixa rugosidade. O tamanho médio de partículas é apresentado no gráfico com escala logarítmica,

sendo visualizado com uma distribuição Gaussiana, porém, há mais partículas pequenas do que grande, sendo esta uma boa característica para melhor adensamento do pó e preenchimento dos interstícios durante a acomodação do mesmo, durante a colocação de uma nova camada de pó para fusão.

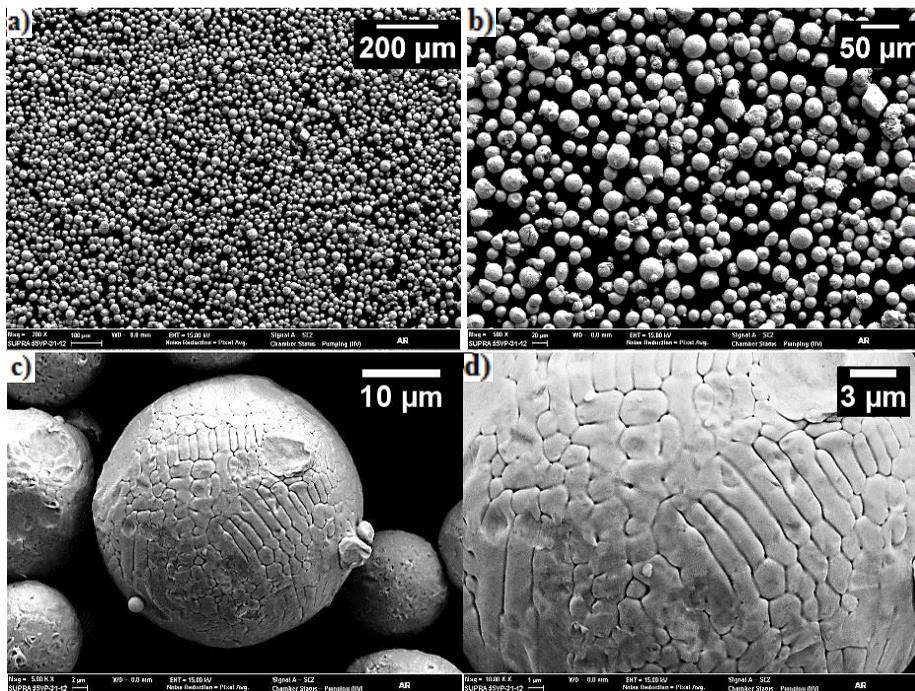


Figura 26 – Partículas do pó metálico – a) 200X; b) 500X; c) 5.000x; e d) 10.000x, FESEM_EHT: 15kV – Detector: Elétrons secundários SE2.

Estas características das partículas são de extrema importância para obtenção de camadas uniformes e compactas com conseqüente amostras com baixos percentuais de porosidade, conforme descrito na revisão de literatura.

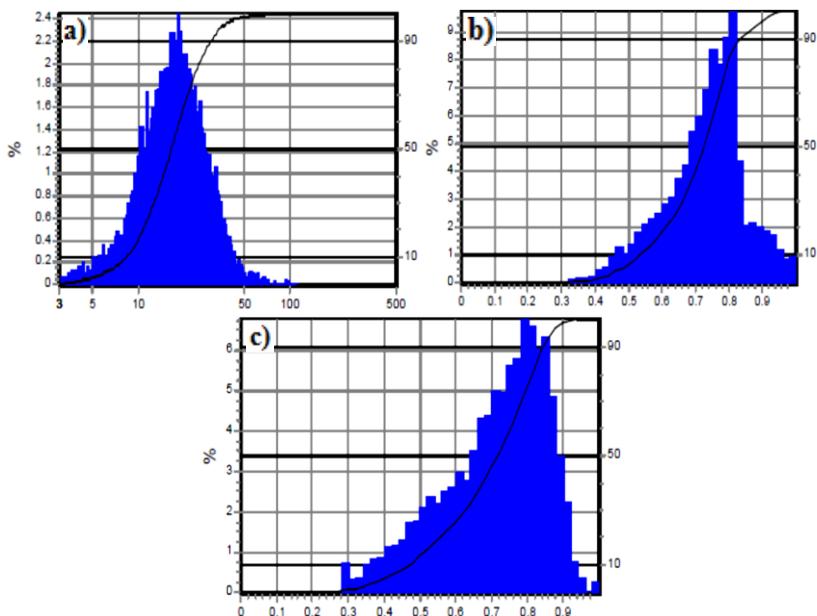


Figura 27 – Medidas: (a) tamanho de partícula (b) circularidade: relação entre área da partícula e diâmetro do círculo envolvente (c) “smoothness”: relação entre área da partícula e perímetro.

Avaliou-se a composição química nas amostras fabricadas em FSL, através da técnica de espectroscopia de emissão óptica. A média dos resultados encontrados a partir de três análises é apresentada na tabela 19.

Tabela 19 – Composição química das amostras obtidas por FSL (% em peso).

C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
0,004	0,041	0,215	0,002	0,0341	4,720	18,200	0,046	9,660
Cu	Ti	V	W	Pb	Sn	B	N	Fe
0,086	0,961	0,03	0,051	0,006	< 0,001	0,001	0,196	*

*Fe: Balanço

4.2 CORPOS DE PROVA FABRICADOS EM FSL

Na figura 28 são mostradas as placas com os corpos de prova obtidos por FSL. Sobre uma placa (a) foram produzidos corpos de prova de tração e na outra placa (b) os corpos de prova para ensaios Charpy e medição de dureza.

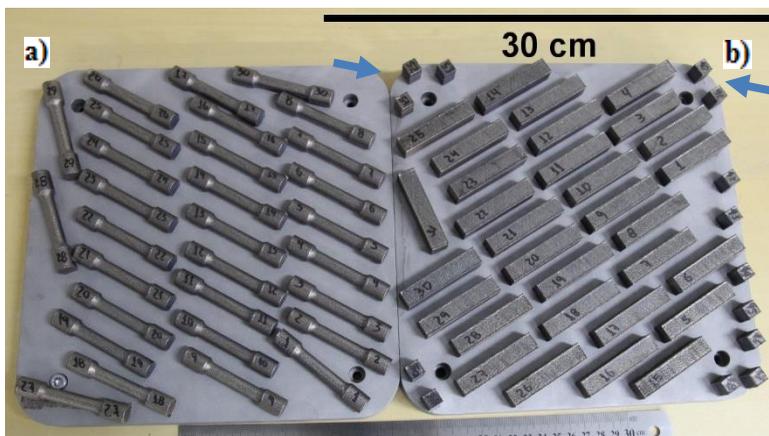


Figura 28 – Corpos de prova fabricados sobre placas, através de FSL. A) CPs para ensaio de tração; b) CPs para impacto Charpy CPs cúbicos, para análise microestrutural, quantificação da porosidade e medição da dureza.

Objetivando reduzir o número de corpos de prova a produzir via FSL, foram em uma primeira etapa fabricadas amostras que receberam diversos tratamentos térmicos de envelhecimento (no que diz respeito à temperatura e tempos de tratamento), cujos efeitos foram avaliados através da medição de dureza. Na segunda etapa, após determinar as possíveis melhores condições de tratamento, foram realizados os tratamentos térmicos nos corpos de provas de prova destinados aos ensaios de tração e impacto. Após a retirada dos corpos de prova da placa de fabricação estes foram tratados termicamente em forno tipo mufla, em tempos e temperaturas conforme é mostrado na tabela 17.

4.3 INSPEÇÃO DIMENSIONAL E RUGOSIDADE DOS CORPOS DE PROVA

Após realizar os tratamentos térmicos nos CPs, os mesmos foram usados para deixá-los com as dimensões e acabamento superficial requeridos pelas normas ASTM 370-14 e ASTM E23.

A inspeção dimensional, realizada em projetor de perfis e estereoscópico, demonstrou que os CPs estavam de acordo com as normas mencionadas.

A tabela 20 indica alguns dos resultados encontrados referentes aos acabamentos superficiais dos CPs. Como pode ser observado, os valores atendem às normas correspondentes.

Tabela 20 – Valores de rugosidade medidos e limites estipulados pela norma.

Local de análise	Ra (Média)	Desv. P. (Ra)	Norma
Entalhe CP Impacto	1,63 μm	0,13 μm	$Ra \leq 2 \mu\text{m}$ ⁽¹⁾
Superfície CP Impacto	0,20 μm	0,06 μm	$Ra \leq 4 \mu\text{m}$ ⁽¹⁾
Área útil CP Tração	0,22 μm	0,06 μm	-

(1) Limites máximos definidos pela norma ASTM E23

A figura 29 ilustra como foram medidos no corpo de prova Charpy em estereomicroscópio as dimensões do entalhe, a saber: raio no fundo, o ângulo de abertura e a profundidade em relação à superfície.

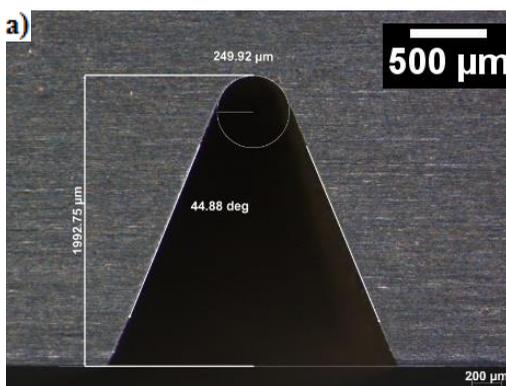


Figura 29 – Ilustração do método de medição do raio, ângulo e profundidade do entalhe dos corpos de prova de impacto.

4.4 Curvas de Envelhecimento

O gráfico da figura 30 apresenta as curvas de envelhecimento, que mostram a variação da dureza em função do tempo de tratamento envelhecimento. Esta curva foi adquirida nas amostras da 1ª etapa dos ensaios, que foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 440 °C, 480 °C, 510 °C e 600 °C em tempos de envelhecimentos variando de 15 minutos a 10 horas.

A dureza foi medida em 5 pontos, na direção do eixo Z, com cargas de 1 kg (HV1).

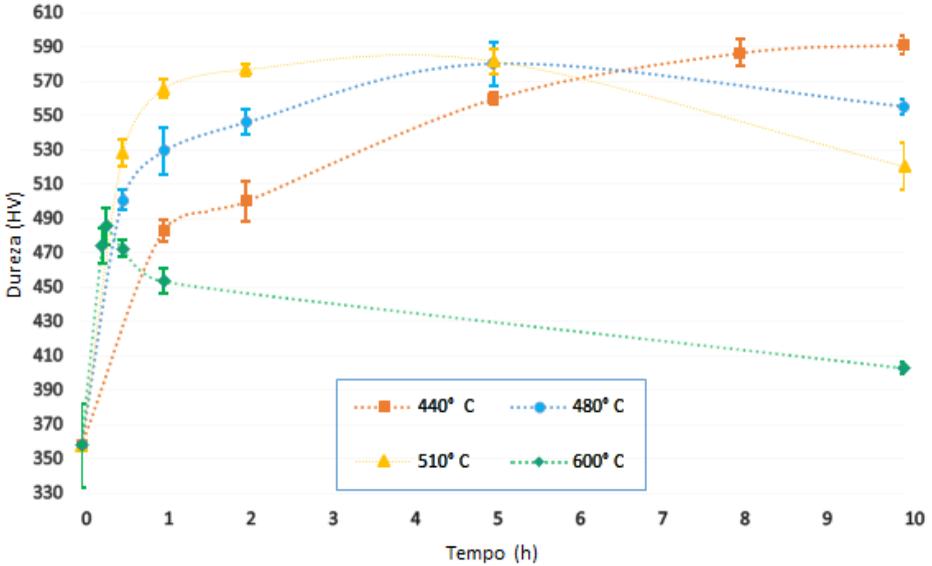


Figura 30 – Evolução da dureza com envelhecimento em 440, 480, 510 e 600 °C.

O material como-fabricado apresentou uma dureza média de $357,9 \pm 24,3$ HV1, sendo a condição de partida para todas as amostras desta primeira etapa. Em uma das amostras fabricadas por FSL realizou-se somente a solubilização (817 °C) durante 1 h com resfriamento ao ar, para determinar como mudou a microestrutura e dureza em relação ao estado inicial, como-fabricado.

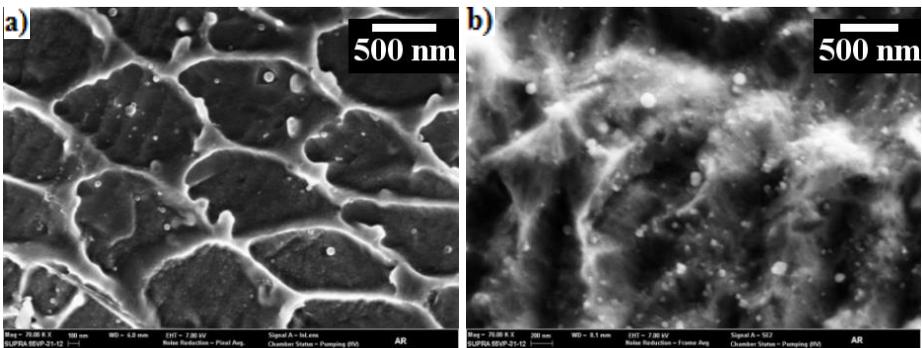


Figura 31 – Imagens ao FESEM da amostra (a) no estado como-fabricada por FSL; (b) solubilizada a 817°C durante 1 h. Ataque Nital 7 %.

Verificou-se que ao solubilizar o material a partir do estado como-fabricado, a dureza caiu de $357 \pm 24,3$ HV1 para $327 \pm 2,3$ HV1 indicando a

dissolução e homogeneização das microsegregações, zonas coerentes (GP) e parte de possíveis precipitados, assim como alívio de tensões. Na figura 31, a caracterização microestrutural desta condição, observa-se estas diferenças ao comparar as amostras nas imagem obtida através de FESEM, sendo a figura 31(a) o material como-fabricado, e 31(b) solubilizado.

As amostras envelhecidas a 440 °C chegaram a um patamar de dureza ao completar 8 h de tratamento, se mantendo após 9 h, e obtendo $591,6 \pm 5$ HV1 em 10 h, demonstrando ser a máxima dureza encontrada nesta primeira etapa, sem sinais de super-envelhecimento. Esse resultado corrobora com estudos de Tavares *et al* (2004) e Pardal (2012) em aço maraging 300, onde também não observaram super-envelhecimento e/ou sinais de queda de dureza em amostra tratadas termicamente a 440 °C por tempos longos, até de 24 h, atingindo 637 HV neste tempo.

Quando o tratamento foi realizado a 480 °C, a máxima dureza de $580,3 \pm 12$ HV1 foi atingida em tempos bastante menores, sendo em 5 h. Com 10 h de tratamento, já é notado super-envelhecimento com a dureza de $555,4 \pm 4,2$ HV1.

JÄGLE *et al* (2015) encontraram três tipos diferentes de precipitados, em amostras de aço maraging (C300) produzidos em FSL submetidas a tratamento térmico de envelhecimento a 480 °C por 5 h, identificados pelos autores como sendo de $(\text{Fe,Ni,Co})_3(\text{Ti,Mo})$, $(\text{Fe,Ni,Co})_3(\text{Mo,Ti})$, e $(\text{Fe,Ni,Co})_7\text{Mo}_6$, apresentando uma dureza de 53 HRC (560 HV). Esse valor é bastante próximo do encontrado no presente trabalho para as amostras tratadas no mesmo tempo a 480 °C, de 580 HV ± 12 HV1.

Os principais precipitados endurecedores da matriz martensítica em temperaturas intermediárias (entre 450 e 600°C) segundo revisão de literatura (tabela 5), são das fases FeMo, Fe₂Mo, Laves, Ni₃Mo, Ni₃(Ti,Mo) e fase μ romboédrica.

As amostras envelhecidas a 510 °C apresentaram um ganho significativo de dureza nos primeiros minutos de tratamento térmico, conforme descrito anteriormente e ilustrado na figura 30, destacando-se, a amostra envelhecida em 30 minutos com dureza de $528,4 \pm 8$ HV1, $565,9 \pm 5,6$ HV1 em 1 h, $576,9 \pm 3,4$ HV1 em 2 h e pico máximo na amostra tratada durante 5 h com $581,7 \pm 7,1$ HV1. Em 10 h de tratamento também é notado o super-envelhecimento significativo da liga, diminuindo a dureza para $520 \pm 13,7$ HV1. Nesta temperatura observa-se quão rápido é o aumento de dureza, que está relacionado diretamente à alta taxa de nucleação e crescimento dos precipitados na matriz martensítica.

Os resultados destes experimentos são semelhantes aos encontrados por Sha *et al* (1993) em amostras de aço maraging C300 envelhecido a 510 °C. Entretanto, os picos de dureza nas amostras forjadas ocorreram após 1 h de

envelhecimento, se mantendo até 8 h de envelhecimento, e depois houve um super-envelhecimento para tempos maiores. Estas diferenças entre o presente estudo e os experimentos de Sha *et al* (1993) podem estar relacionadas com a solubilização dos elementos de liga e com subsequente recristalização pós solubilização; em comparado com a amostra obtida por FSL, que não foi submetida a solubilização após fabricação (neste caso), obtendo alta densidade de discordâncias, preservando também a microsegregação de elementos de liga. Estes aspectos serão analisados nos próximos tópicos da caracterização microestrutural.

No envelhecimento a 600 °C são bem evidentes os efeitos da nucleação e crescimento dos precipitados intermetálicos, com o pico de dureza ocorrendo ao ser atingido um balanço entre os efeitos do crescimento e o coalescimento dos precipitados, além da formação da austenita reversa e consequente queda de dureza. Nesta, se observa-se uma dureza de $474 \pm 10,1$ HV1 em 15 minutos de envelhecimento, um pico de dureza de $485 \pm 10,7$ HV1 em 20 minutos, e o início do super-envelhecimento em 30 minutos de tratamento, que resultou em uma dureza de $472 \pm 4,6$ HV1. Ao completar 10 h de tratamento a 600 °C a dureza diminuiu para $403,5 \pm 3,1$ HV1, o que indica que a formação da austenita reversa foi a transformação de fase predominante para tempos acima de 20 minutos, com 35 % desta fase, conforme será apresentado posteriormente nas quantificações de fase via raios-X. Nos experimentos realizados por Pardal (2012) o pico de dureza de 567 HV no tratamento a 600 °C foi atingido em um tempo curto (15 minutos de envelhecimento) e, a partir daí, uma queda rápida de dureza, que foi atribuída ao super-envelhecimento e à precipitação (reversão) da austenita.

A partir destas curvas de envelhecimento mostradas no gráfico da figura 30, foram escolhidos os tempos e temperaturas para os tratamentos térmicos dos corpos de prova para ensaio de tração e impacto (segunda etapa), com objetivo de conhecer as respectivas propriedades mecânicas destes. Escolheu-se algumas condições que poderiam conferir maior resistência mecânica ao material, com baixo tempo de tratamento térmico, assim como comparar algumas condições objetivando boas combinações de resistência mecânica e boa tenacidade. A tabela 21 ilustra alguns dos valores médios de microdureza encontrados nesta primeira etapa, sendo comparados com as amostras da segunda etapa (nos corpos de prova de impacto). Estes indicam uma coerência entre os valores obtidos com diferentes amostras, fabricadas e tratadas termicamente em momentos diferentes.

As amostras no estado como-fabricado apresentaram uma dureza média de $357,9 \pm 24,3$ HV para o grupo de estudo de dureza (primeira etapa), e $381,1 \pm 3,7$ HV para o grupo de estudo da segunda etapa (amostras do ensaio de impacto). Esta diferença e maior desvio para as amostras do grupo primeira etapa, está relacionada

à altura no eixo Z destas amostras, que foram maiores (chegando a aprox. 50 mm), enquanto as amostras do ensaio de impacto foram fabricadas com aproximadamente 15 mm de altura (sendo 10 mm do CP, mais o sobre-metal de aprox. 5mm).

O processo de fusão seletiva à laser introduz anisotropia na microestrutura ao fundir cada camada, gerando um reaquecimento das camadas anteriores e, portanto, pode promover transformações microestruturais nestas. Essa anisotropia aumenta com a altura das amostras, mas poderia ser eliminada através de tratamento térmico posterior. Com o aumento da altura no eixo Z, ocorre um reaquecimento das camadas adjacentes, pela fusão das camadas posteriores. Este reaquecimento gera uma zona afetada pelo calor nestas camadas, dentro da qual pode ocorrer a formação de zonas coerentes (GP), precipitações de fases intermetálicas, efeito de alívio de tensões residuais e, em alguns casos, a reversão da austenita. Estas diferenças podem ser minimizadas, ou até eliminadas com os tratamentos térmicos.

Tabela 21 – Comparativo dos valores de microdureza (HV1) de algumas condições da primeira etapa e segunda etapa.

Amostras	1ª etapa		2ª etapa	
	HV1	Desvio P	HV1	Desvio P
Solubilizada	327	2,3	-	-
Fabricado	357,9	24,3	381,1	3,7
S_440_10	-	-	613,3	4,1
440_10	591,6	5,4	599,1	4,5
480_5	580,4	12,6	575,9	4,0
510_1	565,9	5,6	567,3	1,6
510_5	581,8	7,1	561,5	4,8
600_10	403,1	3,1	375,9	11,3

Em uma das condições estudadas na segunda etapa de tratamento térmico nos corpos de prova para ensaios, realizou-se o tratamento de solubilização a 817 °C durante 1 h, com têmpera ao ar, seguido do envelhecidos a 440 °C durante 10 h (assim sendo, a denominação dada S_440_10). O envelhecimento dos corpos de prova com e sem solubilização foram realizados juntos, com objetivo de avaliar a influência da solubilização prévia da liga sobre as propriedades mecânicas após envelhecimento, visto que esta temperatura e tempo de envelhecimento, apresentou o maior pico de dureza na primeira etapa do ensaio. Esta amostra com solubilização seguida de envelhecimento atingiu $613,3 \pm 4,1$ HV, superando os valores de $599,1 \pm 4,5$ HV1 da amostra que foi somente envelhecida na mesma temperatura (sem

solubilização). Este fato demonstra a importância da solubilização para maximização dos valores de resistência mecânica (quando requeridos de acordo com a aplicação), embora haja, em contrapartida, um aumento do tempo e custo de processamento. Os demais resultados de propriedades mecânicas obtidos no ensaio de tração e impacto serão abordados nos tópicos seguintes.

Nas medições de dureza com cargas de 1 kgf observou-se que o desvio padrão das medidas foi relativamente pequeno (similar ao erro experimental aceitável para o ensaio), da ordem de 4 HV, exceto para a amostra envelhecida a 600 °C, para a qual o desvio padrão foi de 11 HV. Ao medir com carga de 1 kg a amostra no estado como-fabricado, com dureza de 381 HV, a diagonal tem uma magnitude de 69,8 µm, conforme pode ser previsto mediante a equação que define a dureza Vickers:

$$HV = 1,8544 * P / d^2$$

Onde,

P é a carga, em kgf

d é a magnitude da diagonal, em mm.

Essa magnitude da diagonal é da mesma ordem de grandeza da espessura dos filetes que formam a amostra obtida pelo processo de FSL, conforme pode ser observado na Figura 32. Assim sendo, está se medindo a dureza média das zonas fundidas (filetes) e suas respectivas ZACs. O pequeno desvio nas medidas de dureza significa que o material é homogêneo a nível macroscópico, o que é de se esperar por ter sido processado a partir de material particulado. Se fosse uma peça fundida, pelo contrário, via de regra seria esperada macrosegregação e, em decorrência desta, heterogeneidade na microestrutura e dureza.

Procurando avaliar a variação de dureza, que pode ser esperada nas várias regiões que compõem a amostra fabricada por FSL, especificamente as zonas fundidas e ZACs, foram feitas medições de dureza com cargas 100 vezes menores, de 10 gramas (HV 0,01), com o qual espera-se ter diagonais dez vezes menores, conforme a equação descrita acima.

Na figura 32 é mostrada a região onde foram realizadas as medições na amostra como-fabricada e na tabela ao lado são informados os respectivos valores encontrados em cada ponto.

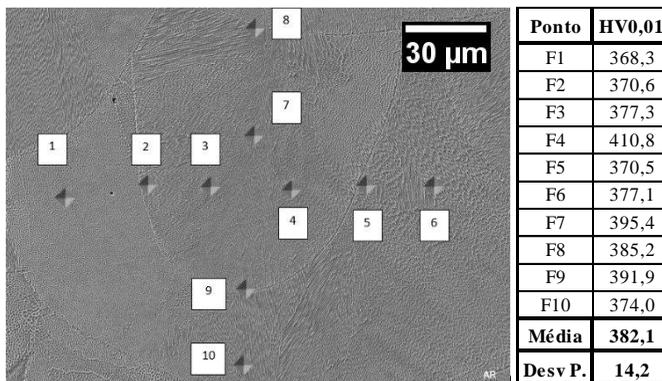


Figura 32 – Localização das impressões de microdureza na amostra no estado como-fabricada, com seus respectivos valores.

A figura 33 mostra as impressões de dureza realizadas na amostra envelhecida a 440 °C durante dez horas, e os respectivos valores encontrados em cada ponto.

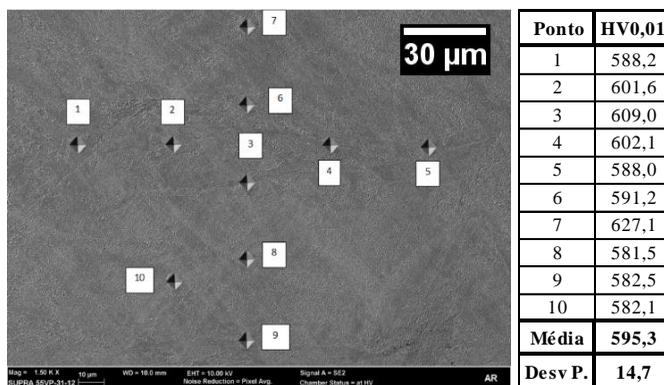


Figura 33 – Localização das impressões de microdureza na amostra envelhecida a 440 °C, 10h.

A imagem da figura 34, ilustra e indica as endentações realizadas na amostra que sofreu solubilização a 817 °C durante uma hora, seguido de envelhecida a 440 °C durante dez h, e os respectivos valores encontrados em cada ponto.

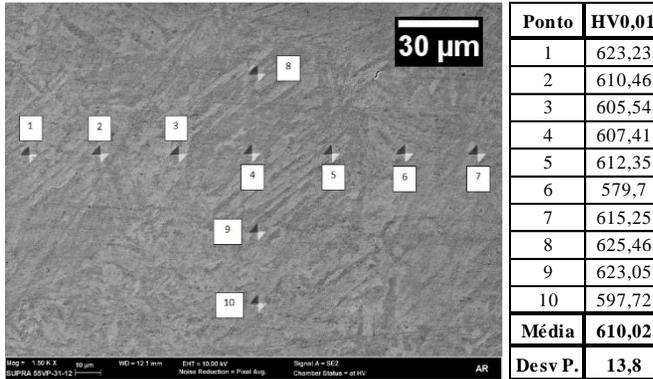


Figura 34 – Localização das impressões de microdureza na amostra solubilizada a 817 °C por 1h e envelhecida a 440 °C por 10h.

Observou-se que os desvios padrões entre as amostras se mantiveram na mesma ordem de grandeza, indicando que as diferenças de dureza não estão relacionadas somente à precipitação de fases secundárias nas regiões termicamente afetadas e/ou a microsegregação de elementos de liga, mas podendo estar relacionado ao próprio refino, orientação e crescimento da estrutura, produzidas durante solidificação, haja vista que o desvios na mesma ordem foram encontrados na amostra fabricada e na amostra solubilizada.

Nas análises metalográficas (feitas em maiores ampliações) da amostra fabricada, apresentadas no tópico de caracterização microestrutural, estas características podem ser melhor visualizadas melhor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.5.1 Avaliação de porosidades via microscopia óptica e software

Realizou-se estudo de porosidades nas amostras da segunda etapa com corte no eixo Z (no mesmo sentido do entalhe para ensaio de impacto), lixamento e polimento metalográfico, sem realizar ataque químico. Nas imagens obtidas em microscópio óptico com uma ampliação de aproximadamente 50 vezes, foi determinado o percentual em área de poros, utilizando o software de análise de imagens *Axio Vision*, conforme descrito no capítulo de metodologia. A figura 35 apresenta um exemplo desta metodologia, através da imagem (a) da amostra observada ao microscópio óptico, e (b) da imagem binarizada pelo software, indicando os poros na cor vermelha.

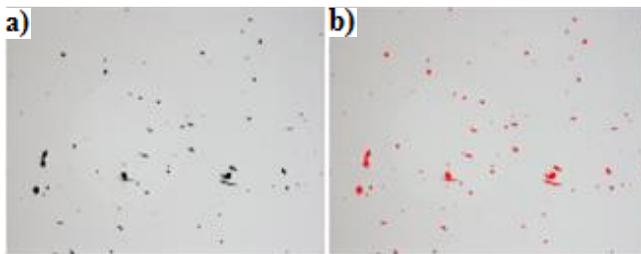


Figura 35 – Imagens da porosidade na amostra como-fabricada FSL, observada no microscópio óptico com 50X: a) sem ataque, b) quantificação de poros (vermelha) através de software.

As amostras utilizadas neste estudo apresentaram uma percentual de área de poros dos planos analisados de 99,61 %, com um valor médio de 0,39 % de poros, caracterizada por amostragem de 15 imagens em um plano do eixo Z dos CPs de impacto. Em trabalhos recentes conseguiu-se chegar a uma densidade de 99,97 %, mediante a otimização das estratégias de fabricação (ZLUHAN *et al*, 2015). Um dos métodos ideais para avaliação das imagens no volume dos corpos de prova é a tomografia através de raios-X, porém neste estudo não se teve acesso.

4.5.2 Análise Microestrutural

Com objetivo de comparar as microestruturas das amostras foram analisadas regiões semelhantes nos vários corpos de prova, e utilizados os mesmos parâmetros de análise. Conforme apresentado na metodologia, foram realizados diversos ataques metalográficos para revelar a microestrutura das amostras e estudá-las. Para o ataque das amostras que foram objeto das análises comparativas apresentadas a seguir, será sempre ilustrado o mesmo reagente, Nital 7 %.

4.5.2.1 Microestrutura da Amostra como-fabricada FSL

Na figura 36 são mostradas imagens obtidas por composição de fotografias (mosaico) do corpo de prova utilizado para ensaio de impacto, que foi seccionado no eixo Z (a direção transversal do CP, sendo o sentido do entalhe), polido e atacado com Nital 7%. Na imagem da amostra somente polida podem ser observados os poros dispersos no material (a). Na imagem (b) da figura 36 da amostra polida e atacada podem-se observar filetes e camadas de fabricação do corpo de prova, com sentido de adição de camadas conforme seta indicada na imagem.

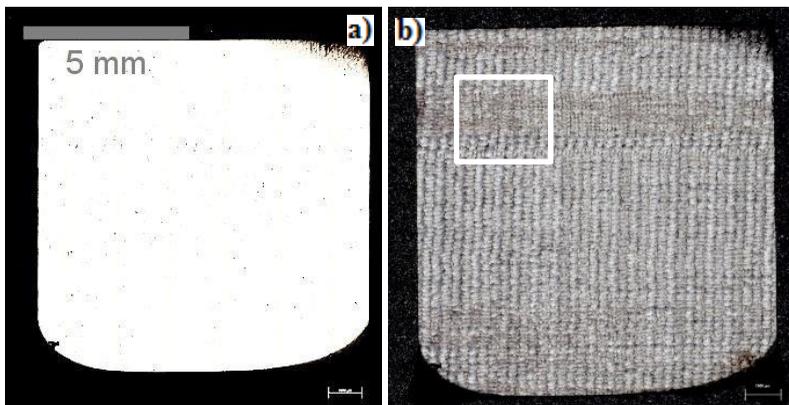


Figura 36 – Imagens ao microscópio óptico da amostra como-fabricada FSL. Mosaico formado de imagens adquiridas em ampliação de aprox. 50X: a) sem ataque, b) com ataque metalográfico com Nital 7%.

Durante a fabricação das amostras, houve necessidade de trocar o cilindro do gás de proteção da câmara do equipamento de FSL. Após retornar à fabricação, houve uma alteração nas espessuras de camadas e filetes, conforme destacado no mosaico da figura 36(b), e em ampliação nas imagens da figura 37 (a) e (b).

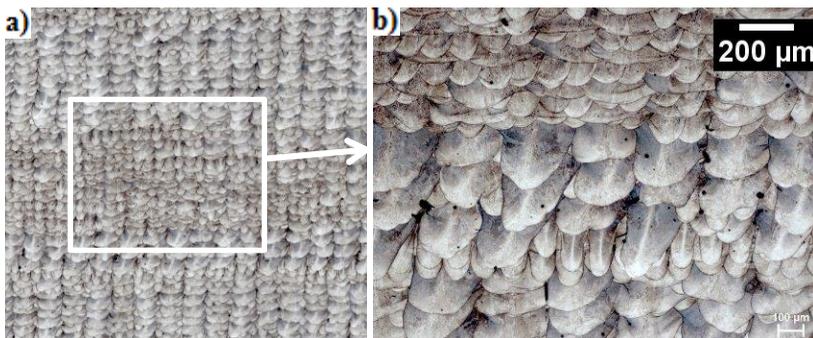


Figura 37 – Filetes da amostra como-fabricada FSL, polida e atacada, observados com duas ampliações: a) aprox. 25X b) aprox. 50x – Nital 7%.

A espessura de camada programada no equipamento foi de 55 μm . Na amostra a espessura das camadas foi de até 140 μm , conforme ilustrado na figura 38. Estas alterações podem ser um dos principais fatores responsáveis pela porosidade encontrada nas amostras fabricadas. Em paralelo está sendo realizado

um estudo, visando entender se outros efeitos podem causar estas variações de parâmetros.



Figura 38 – Filetes da amostra como-fabricada FSL, polida e atacada com Nital 7%. Ampliação aprox. 100X.

Ao aumentar a magnificação para 500X - figura 39(a) e 1000X - figura 39(b) no microscópio óptico, é possível observar o crescimento epitaxial durante a solidificação, em relação à camada anterior. Essa situação ocorre porque o filetes tem composição química similar e o material apresenta reticulado cristalino cúbico.

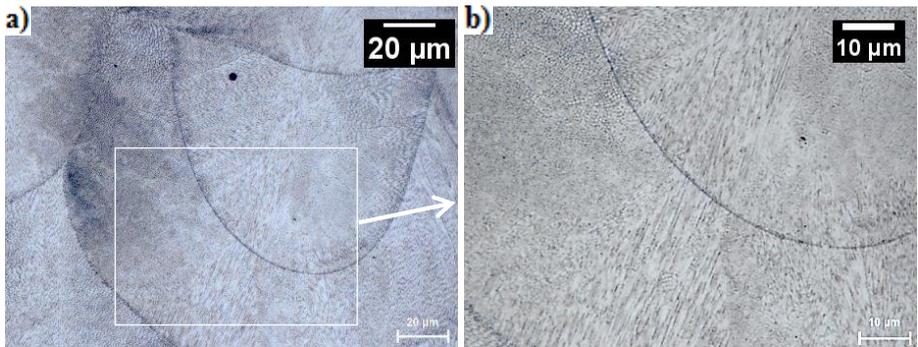


Figura 39 – Orientação de crescimento da estrutura entre os filetes. Amostra fabricada FSL. Microscopia Óptica: a) 500x, b) 1.000x – Nital 7%.

Na figura 40 são mostradas imagens obtidas através de FESEM da amostra como-fabricada. Através destas, pode ser observado o efeito do super-resfriamento constituicional na morfologia de solidificação, com um crescimento celular. Nesta condição de super-resfriamento observou-se uma estrutura celular de

aproximadamente 300 nm a 1 μm de diâmetro, conforme medições realizadas e indicadas na imagem.

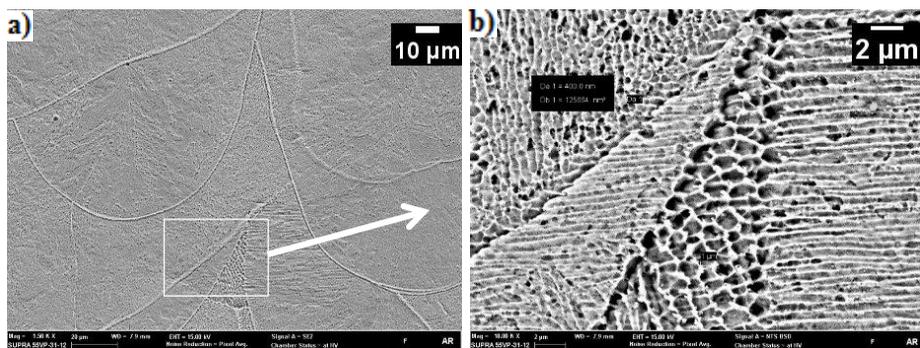


Figura 40 – Morfologia da estrutura de solidificação entre os filetes. Amostra fabricada FSL. FESEM: a) 1.500x, b) 10.000x – Nital 7%.

Em imagens realizadas em maiores magnitudes (figura 41), podem-se observar alguns precipitados esféricos de 30 nm a 500 nm de diâmetro, encontrados no material, mesmo na condição como-fabricado. Esses precipitados são semelhantes em forma, às partículas de segunda fase encontradas como nucleadores dos *dimples* ilustrados nas caracterizações da topografias de fratura dos corpos de prova ensaiados ao impacto, que será apresentado posteriormente nas caracterizações das topografias de fraturas.

Estas partículas podem ter se originado durante a solidificação do filete devido a ter sido ultrapassado o limite de solubilidade de elementos de liga em solução mesmo em alta temperatura, ou podem ter surgido como resultado do reaquecimento da zona termicamente afetada pelos demais passes (camadas) de fabricação do material pelo feixe de laser, durante as etapas subsequentes de fabricação de cada filete.

Durante a solidificação desta liga ocorre a microsegregação de elementos de liga, conforme foi ilustrado esquematicamente na figura 5 e 6 da revisão de literatura.

Em princípio, ao fundir, solidificar e resfriar rapidamente (temperar) os filetes, vamos ter uma martensita supersaturada em elementos químicos, mesmo aqueles que apresentem baixíssima solubilidade (como seria os elementos austenitizantes como o Níquel e Cobalto, pouco solúveis no Fe com estrutura CCC). Ao reaquecer a martensita (seja pela fusão de passes posteriores ou por um tratamento térmico), estes elementos em estado supersaturado tendem a sair da martensita ou, então, precipitam na forma de compostos intermetálicos, carbonetos, etc. O grau de segregação produzido vai depender da taxa de difusão dos elementos

na matriz e do caminho de difusão. Esse caminho é pequeno entre o centro e o contorno das células, mas muitíssimo maior entre o centro do filete e seu contorno.

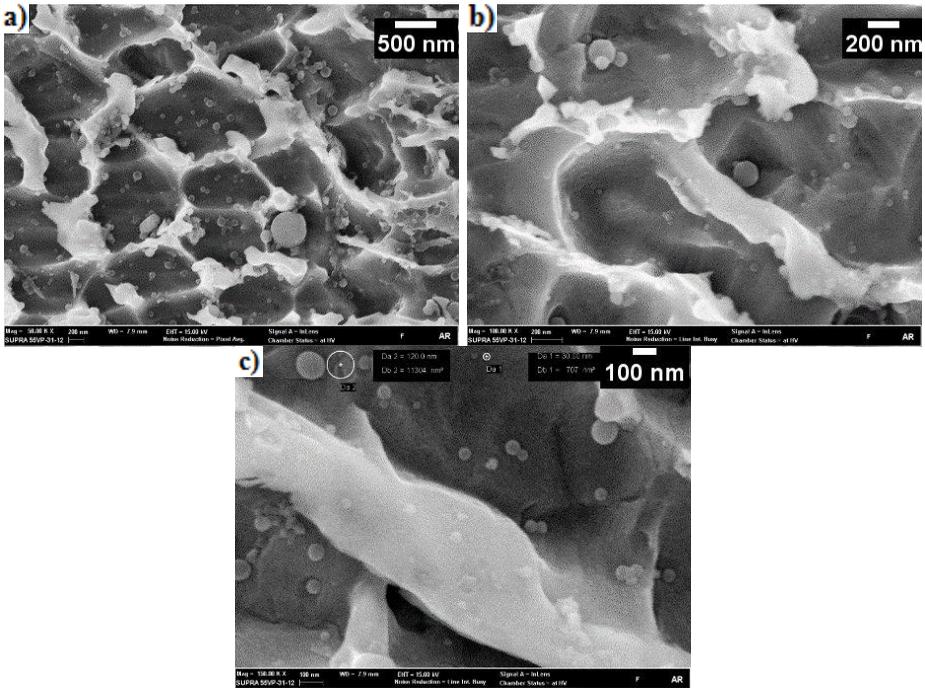


Figura 41 – Morfologia da estrutura de solidificação da amostra como-fabricada FSL, observada ao FESEM com diversos aumentos, após ataque com Nital 7%: a) 50.000X, b) 100.000X, c) 150.000X

A caracterização da microsegregação de elementos foi realizada através de microanálise química por energia dispersiva (EDS) de duas formas: mediante hipermapa e por espectro de composição química em linha. Nestas aquisições para uma maior faixa de leitura dos elementos presentes e indicação no hipermapa, utilizou-se energia de trabalho de 15 kV, visando obter um elevado volume de interação com a amostra, e taxas de contagem significativas para aquisição de dados e formação de imagem mapa de composição química.

Na figura 42(a) é apresentada a imagem de uma região da amostra (com aprox. 77.000X) observada ao FESEM com elétrons secundários, na figura 42(b) o hipermapa de composição da mesma região, com indicação em cores dos elementos, sendo Molibidênio (Mo) na cor marrom, Cobalto (Co) magenta, Níquel (Ni) amarelo, Ferro (Fe) turquesa e Titânio (Ti) em azul. Na figura 42(c) o

espectrograma de composição química da região analisada e na figura 42(d) o mapa de distribuição do elemento Ferro.

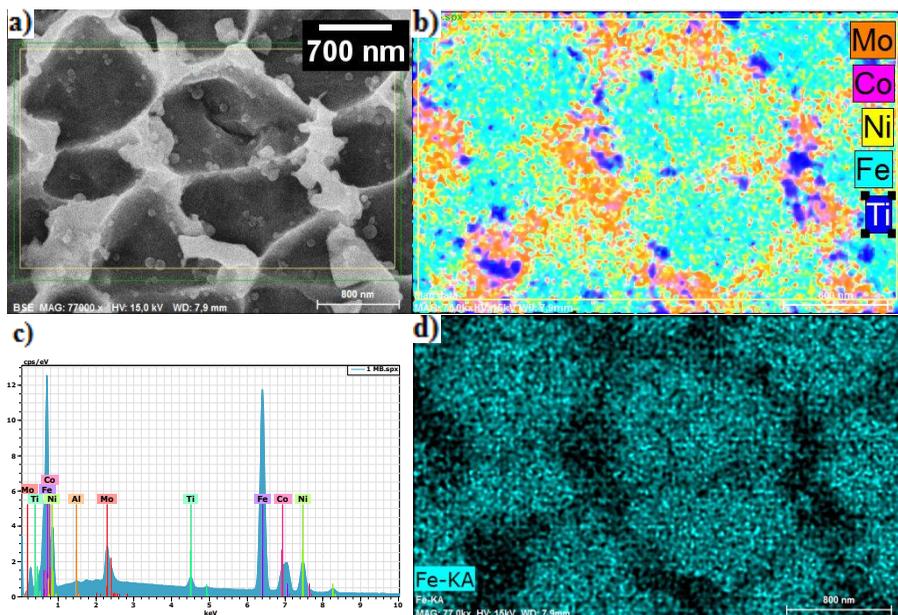


Figura 42 – Análise da amostra como-fabricada FSL: a) Imagem da região atacada com Nital 7%, observada ao FESEM (elétrons secundários) com 77.000X, b) Hipermapa de composição química (referente aos elementos Mo, Co, Ni, Fe, Ti), c) Espectro de energia dispersiva de raios-X, d) Hipermapa de distribuição do elemento Fe.

Na figura 43(a) é apresentada a imagem de uma região da amostra com maior ampliação (com aprox. 150.000X) observada ao FESEM com elétrons secundários. Nas figuras 43(b) a 43(e) são mostrados hipermapas da mesma região, assim: na 43(b), o hipermapa com indicação em cores dos elementos Mo, Co, Ni, Fe e Ti; na figura 43(c), o hipermapa de Fe e Ni; na figura 43(d), o hipermapa de Fe, Mo e Ti; figura 43(e), hipermapa de Fe, Co e Ti. Através destes hipermapas de composição química fica evidente as microsegregações celulares, facilitando a visualização destes elementos através das cores indicativas.

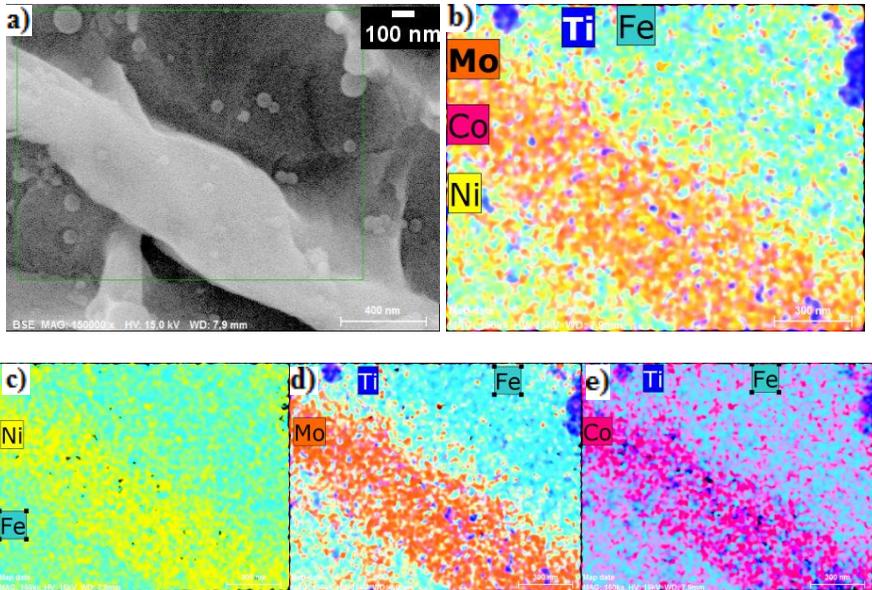


Figura 43 – Análise da amostra como-fabricada FSL: a) Imagem da região atacada com Nital 7%, observada ao FESEM (elétrons secundários) com 150.000X, b) hipermapa com indicação em cores dos elementos Mo, Co, Ni, Fe e Ti; c) hipermapa de Fe e Ni; d) hipermapa de Fe, Mo e Ti; e) hipermapa de Fe, Co e Ti.

Outro método de avaliar a distribuição dos elementos químicos é através da obtenção dos espectros de EDS ao longo de uma linha, o que é denominado de “linescan”. Na figura 44(a) é apresentada a imagem de uma região da amostra observada ao FESEM com elétrons secundários, com ampliação de 100.000X. Ao lado, na figura 44(b), é mostrado o espectro EDS linear da região indicada com a seta. Na figura 44(c) é mostrada a concentração de vários elementos (Ti, Mo, Co e Ni) ao longo da linha (Linescan) mostrada na figura 44(d).

Através destas microanálises comprova-se também a microsegregação celular de alguns elementos químicos, como o Níquel, Molibidênio e Titânio. O Níquel e Molibidênio estão em maior concentração no contorno/interface da célula, enquanto que o Titânio, está em alta concentração nas partículas de segunda fase, formadas durante a solidificação da liga pelo processo de FSL. Esta partícula de segunda fase é semelhante as partículas analisadas nas topografias de fraturas através do ensaio de impacto, apresentadas posteriormente.

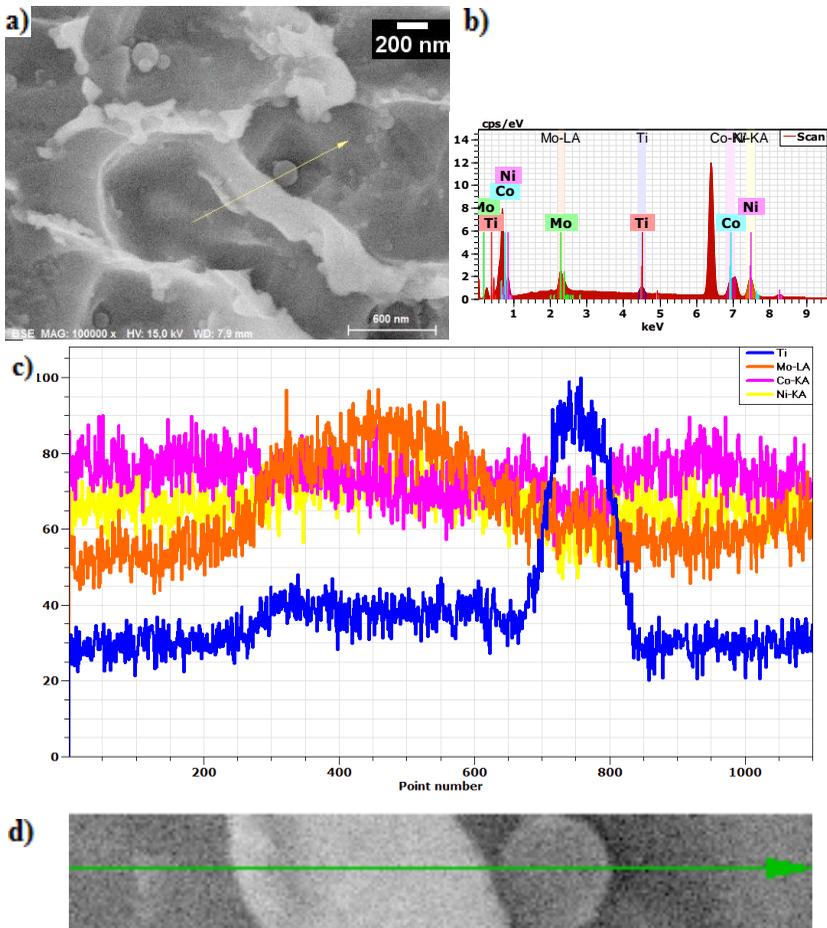


Figura 44 – Análise de uma região da amostra como-fabricada: a) imagem ao FESEM com elétrons secundários da amostra atacada com Nital 7%, a 100.000X; b) Espectro EDS da região indicada com a seta; c) concentração de vários elementos (Ti, Mo, Co e Ni) ao longo da linha mostrada na figura 44-d.

Algumas inclusões não metálicas (INMs) foram encontradas nas amostras. Para ilustrar, na figura 45 é mostrada uma região da amostra em que aparecem inclusões nos contornos dos filetes. As análises das mesmas via EDS nas áreas triangulares indicadas mostrou se tratar de partículas de óxido de titânio TiO_2 ,

apresentando aproximadamente 59 % Titânio, 35 % Óxigenio, 2 % Ferro e 1,7 % Alumínio conforme ilustrado na tabela 22.

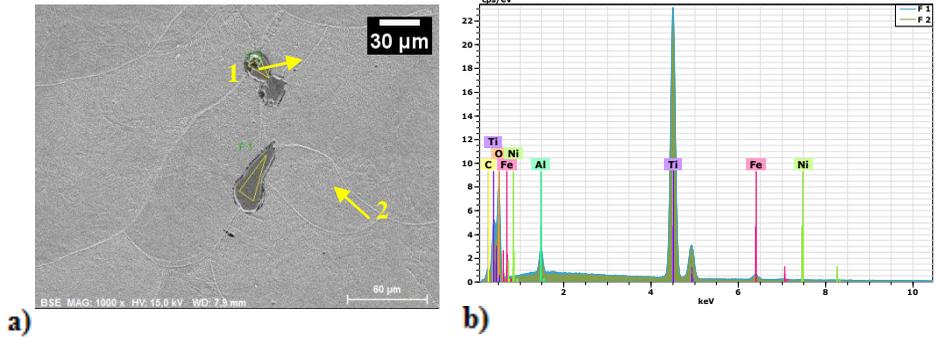


Figura 45 – Amostra como-fabricada: a) Inclusões não metálicas localizadas nos contornos dos filetes da amostra como-fabricada FSL, observada a 1000X com elétrons secundários; b) Espectro de energia dispersiva de raios-X.

Tabela 22 - Composição química das INMs obtida através de EDS.CP como-fabricada.

Spectrum	C	O	Al	Ti	Fe	Ni
F 1	1,96	37,33	1,61	56,96	2,14	-
F 2	1,85	32,22	1,78	61,94	1,89	0,32

4.5.2.2 Microestrutura da Amostra 440_10

A difusão ocorrida devido ao tratamento térmico de envelhecimento a 440 °C por 10 h, diminuiu a microsegregação nos contornos celulares, dificultando a observação dos filetes, diferente da observação no estado como-fabricado, em que os contornos de cada camada eram bem evidentes. Ainda assim é possível distinguir e evidenciar os filetes da fabricação através de microscopia óptica, entretanto a estrutura se apresenta mais uniforme, conforme mostrado na figura 46.

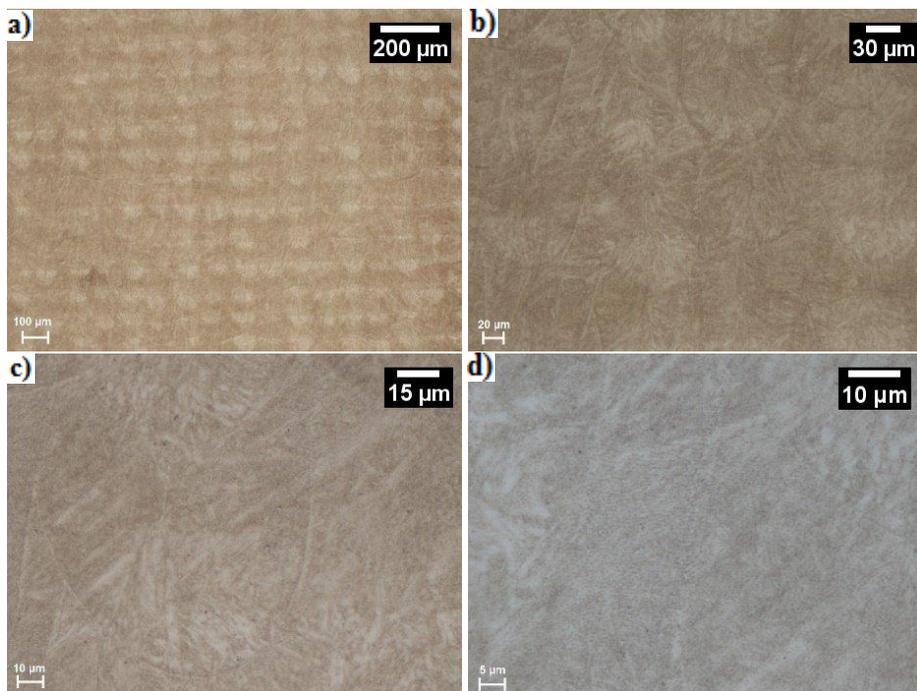


Figura 46 – Microestrutura da amostra 440_10, atacada com Nital 7%, observada ao MO com diversos aumentos: a) 50X, b) 200X, c) 500X e d) 1.000x.

Na figura 47 e 48 são mostradas imagens realizadas através de FESEM, com maiores ampliação e resolução, que permitem observar que a microsegregação oriunda da solidificação celular ainda está presente como mostrado na figura 48(a), porém em menor intensidade, onde em algumas regiões não se consegue observar as formações celulares, visto na figura 48(b). Estes comparativos da figura 48 foram realizados nas mesmas ampliações, em regiões em torno de um filete, sendo muito próximas uma imagem da outra.

A temperatura e tempo de tratamento foram suficientes para promover difusão, de modo que houve dissolução de alguns elementos segregados na estrutura celular, assim como a formação de precipitados com observado na figura 48b, sendo a mesma região da figura 48(a). Por outra parte, observa-se que alguns locais apresentam estrutura com a microsegregação semelhante ao material no estado como-fabricado, indicando que somente a solubilização é capaz de eliminar estes, conforme ilustrado nos comparativos da figura 31(a) do material fabricado e (b) para o material solubilizado.

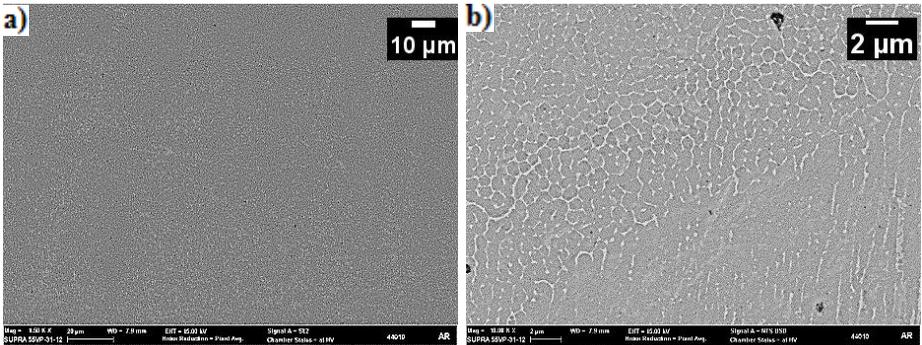


Figura 47 – Micrografias da amostra 440_10 realizadas no FESEM com dois níveis de ampliação: a) 1.500X, b) 10.000X. Ataque Nital 7%.

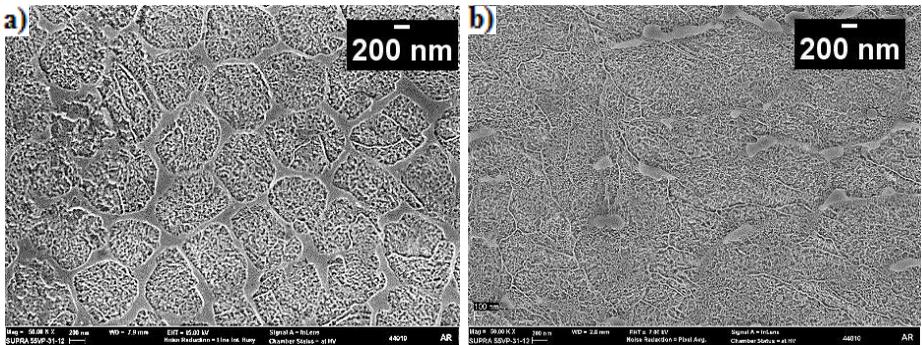


Figura 48 – Microestrutura da amostra 440_10. FESEM: a-b) 50.000X - Ataque Nital 7%.

Em ampliações acima de 100.000X consegue-se observar a morfologia, tamanho e distribuição dos precipitados formados nesta condição. Nas imagens (a) e (b) da figura 49 (feitas com duas ampliações diferentes) pode-se observar precipitados finos e dispersos na matriz. Nas figuras 49 (c) até 49 (f), pode-se observar sua forma e tamanho.

Alguns destes precipitados apresentam uma forma de “corais interconectados em rede” do tipo malha 3D, como os mostrados na figura 49(f) com ampliação de 500.000X, com espessuras entre 9 e 10 nm.

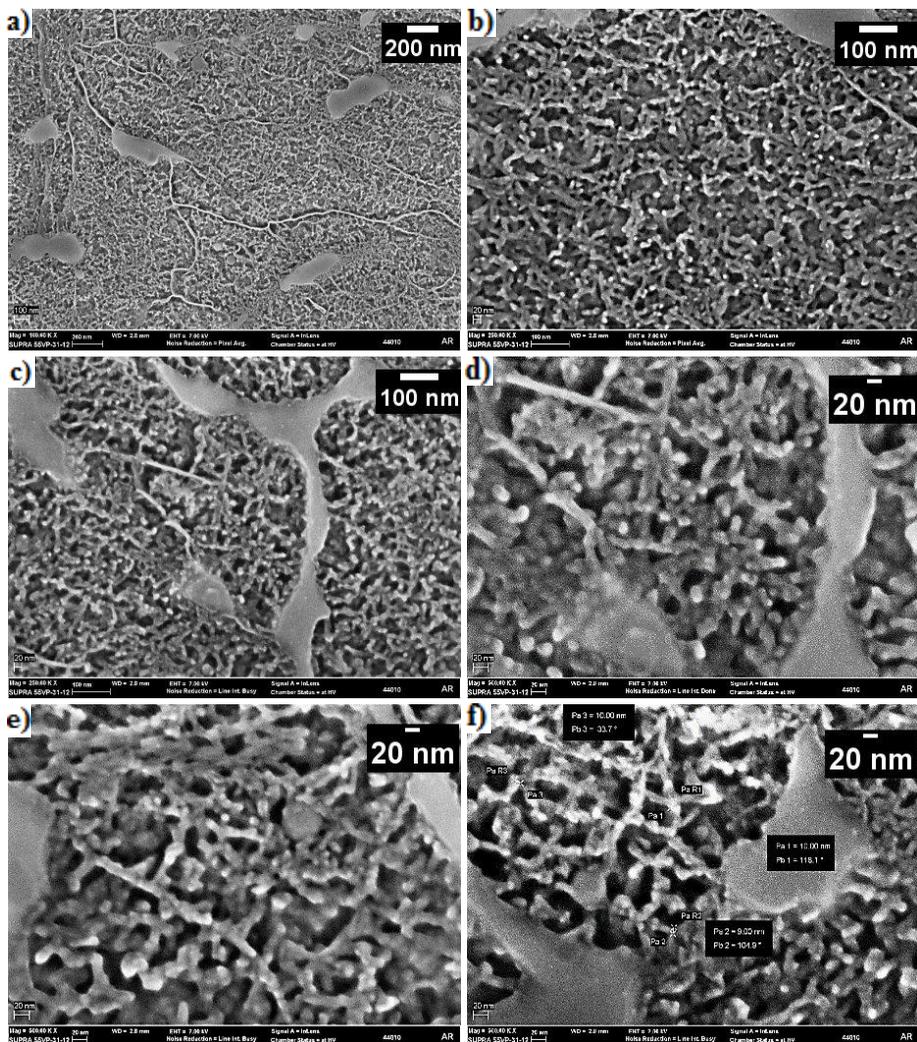


Figura 49 – Microestrutura da amostra 440_10, observada no FESEM com diversas ampliações, após ataque com Nital 7%: a) 100.000X, b-c) 250.000X, d-e-f) 500.000X, indicando os locais onde foram medidas as dimensões dos precipitados.

As simulações realizadas no software JMatPro (figura 50) indicam que ao realizar o tratamento de envelhecimento desta liga a uma temperatura de 440 °C, precipitam partículas da fase Laves com tamanho de 10 nm após 1 h e que estas partículas podem chegar a até 30 nm após 10 h de tratamento. Assim sendo, há

coerência entre os valores medidos e os valores previstos mediante a simulação, sendo que para 10 h apresentaram nas simulações um tamanho duas vezes maior do que os tamanhos observados devido ao software considerar condições próximas do equilíbrio.

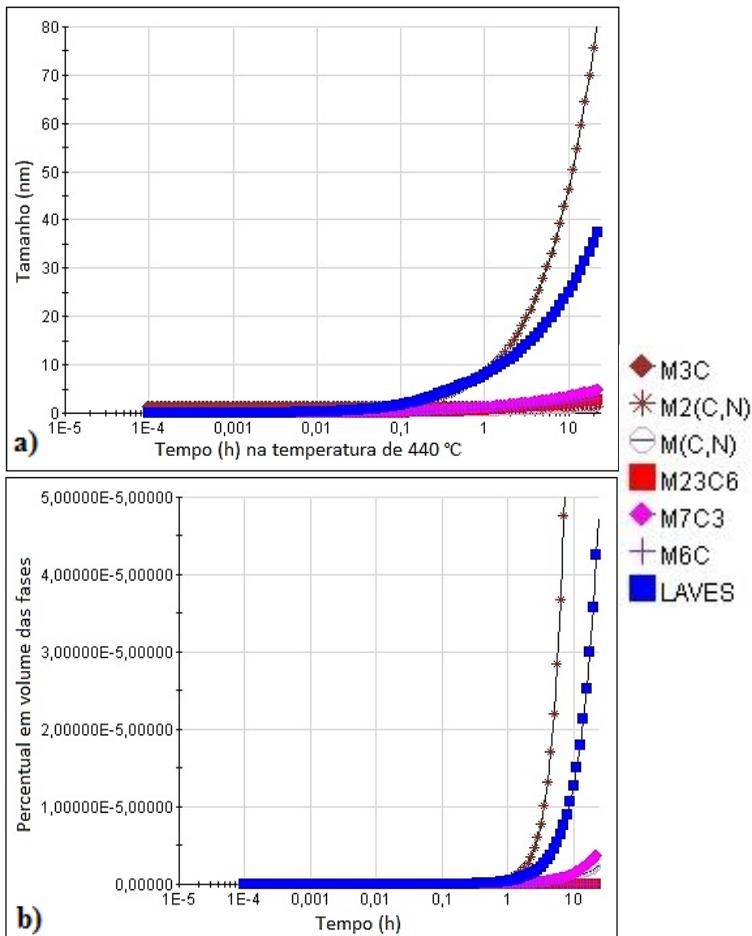


Figura 50: Curvas de precipitação para diversas partículas de segunda fase, obtidas mediante simulação com o software JMatPro para envelhecimento a 440 °C. a) Tamanho de partículas em função do tempo, b) Percentual em volume das fases.

4.5.2.3 Microestrutura da Amostra S_440_10

As figuras 51 à 54 mostram a microestrutura da amostra com tratamento térmico de solubilização a 817 °C por 1 h, e posterior envelhecimento a 440 °C por 10 h.

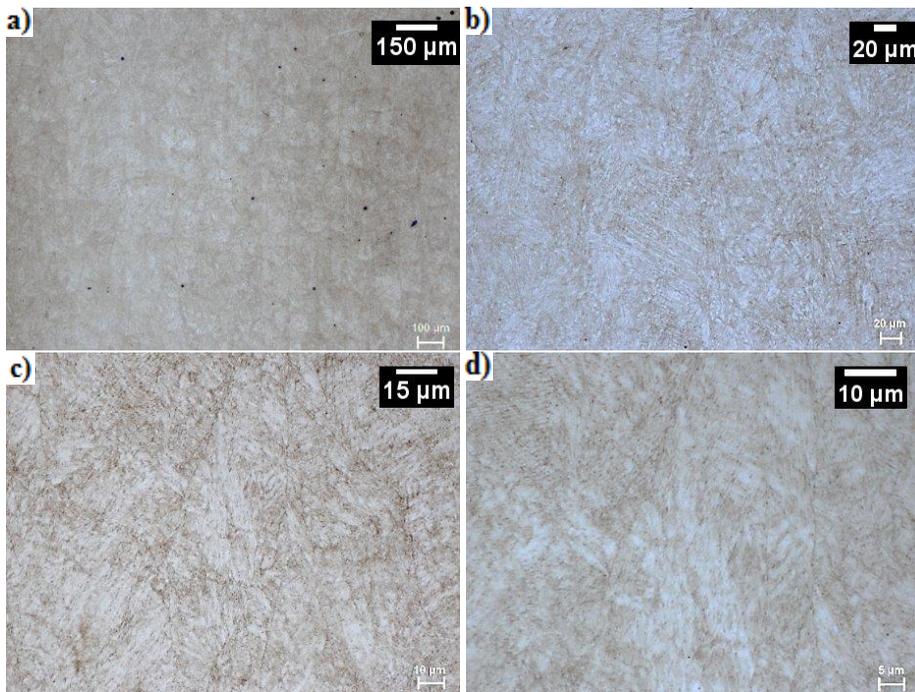


Figura 51 – Microestrutura da amostra S_440_10, atacada com Nital 7%, observada ao MO: a) 50X, b) 200X, c) 500X, d) 1.000X.

Através deste conjunto de imagens observa-se que a solubilização nesta condição foi eficiente, colocando a grande maioria dos elementos em solução sólida, eliminando as microsegregações visualizadas nas uniões entre filetes e microsegregações celulares, visualizadas na amostra como-fabricada e somente envelhecida (não solubilizada previamente). Nestas imagens não conseguiu-se evidenciar e diferenciar os filetes e camadas da fabricação por FSL, apresentando uma estrutura homogênea devido ao tratamento de solubilização. Este fato foi confirmado também pela caracterização e comparação da amostra como-fabricada mostrados na figura 31(a), e a amostra que passou pela solubilização (sem envelhecimento) mostrada na figura 31(b), onde observou-se a eliminação das microsegregações celulares posterior a solubilização.

Na figura 52 através das imagens de FESEM visualiza-se com definição a estrutura martensítica, sendo que nesta condição não houve indícios de austenita reversa, conforme será apresentado na sequência das quantificações de fase via XRD.

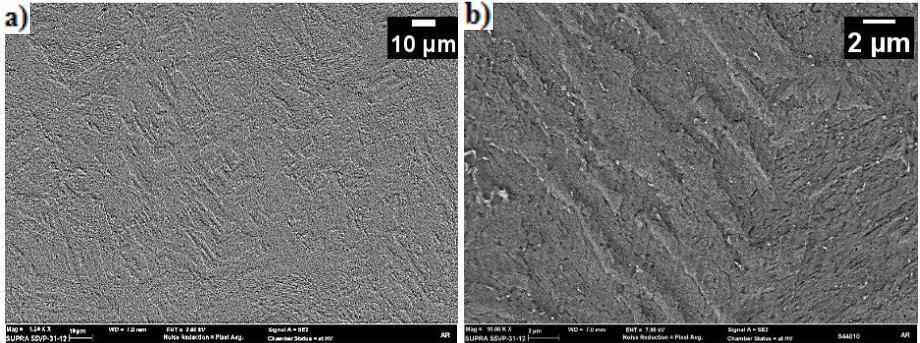


Figura 52 – Microestrutura da amostra S_440_10 atacada com Nital 7%. FESEM: a) 1.500X, b) 10.000X.

Em ampliações acima de 50.000X conseguiu-se observar a morfologia, tamanho e distribuição dos precipitados formados nesta condição, sendo semelhantes, porém mais refinados que os precipitados observados na amostra somente envelhecida (na mesma temperatura sem solubilização). Em função da composição química ser mais uniforme na amostra solubilizada, e da recristalização ocorrida por estes processo térmico, os precipitados nuclearam em todo volume da célula (e possivelmente com certa preferência nos contornos de célula), apresentado-se mais refinados que as amostras que não passaram pela solubilização.

Através destas imagens da figura 53 e 54, conclui-se que a microsegregação intercelular foi eliminada com a solubilização a 817 °C durante 1 h, não encontrando as microsegregações presentes na amostra como-fabricada, assim como um refino de estrutura devido a recristalização. Entretanto este tempo e temperatura de solubilização, não é suficiente para dissolução de algumas partículas de segunda fase termodinamicamente mais estáveis, sendo ainda estas evidentes após tratamento térmico realizado, conforme visualizado nas figuras 94 e 95 (imagens c e d) da topografia de fratura através do ensaio de impacto desta condição. Estes precipitados ricos em Titânio são estáveis termodinamicamente conforme indicado nas simulações realizadas mostradas na figura 22, onde estes se encontram estáveis até a temperatura de liquefação da liga.

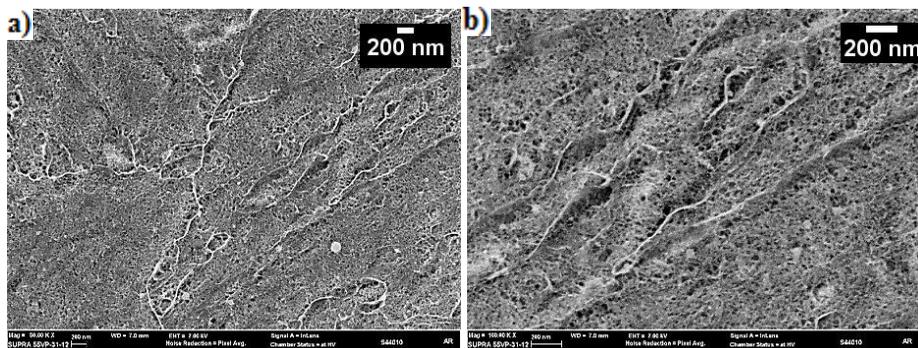


Figura 53 – Microestrutura da amostra S_440_10 atacada com Nital 7%. FESEM: a) 50.000X, b) 100.000X.

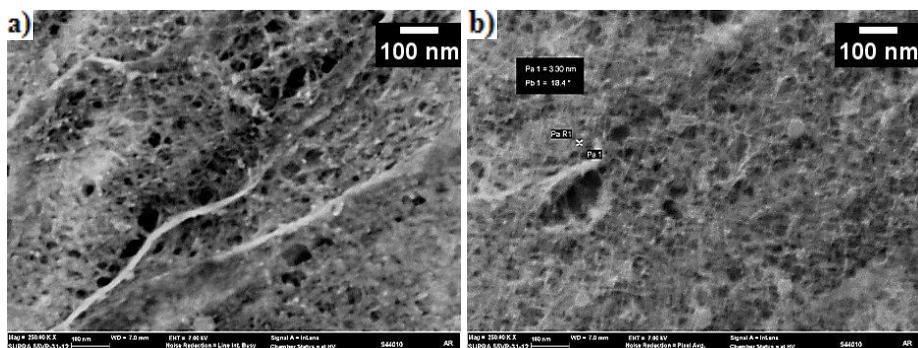


Figura 54 – Microestrutura da amostra S_440_10 atacada com Nital 7%. FESEM: a-b) 250.000X.

A figura 53 mostra a dispersão destes finos precipitados na matriz e na figura 54 observa-se seu formato e tamanho. Alguns precipitados apresentam uma forma de “corais interconectadas” em rede, semelhantes aos da amostra sem solubilização, entretanto esta formação é muito refinada, com precipitados 3,30 nm de espessura, conforme medidas realizadas na figura 54(b), feita com maiores aumentos (250.000X). Estas dimensões de precipitados encontrados, ficaram abaixo dos valores estimados nas simulações de fase no software JMatPro (figura 50).

Um fato que pode colaborar para as diferenças dos resultados do software JMatPro, assim como da medida da amostra sem solubilização, é de uma recristalização durante este tratamento (devido a alta densidade de discordância), gerando novos subgrãos de austenita menores, e conseqüentemente um refino da martensita no resfriamento posterior, assim colaborando para um refino geral de estrutura, e otimizar as propriedades mecânicas, devido ao refino geral encontrado

na microestrutura. Estes valores de propriedades mecânicas podem ser observados no tópico de ensaios mecânicos.

4.5.2.4 Microestrutura da 510_01

As imagens da figura 55 mostram a microestrutura da amostra com tratamento térmico de envelhecimento a 510 °C por 1 h, sendo apresentado na figura 55(a) em 50X de ampliação, figura 55(b), (c) e (d) 200X, 500X e 1000X respectivamente.

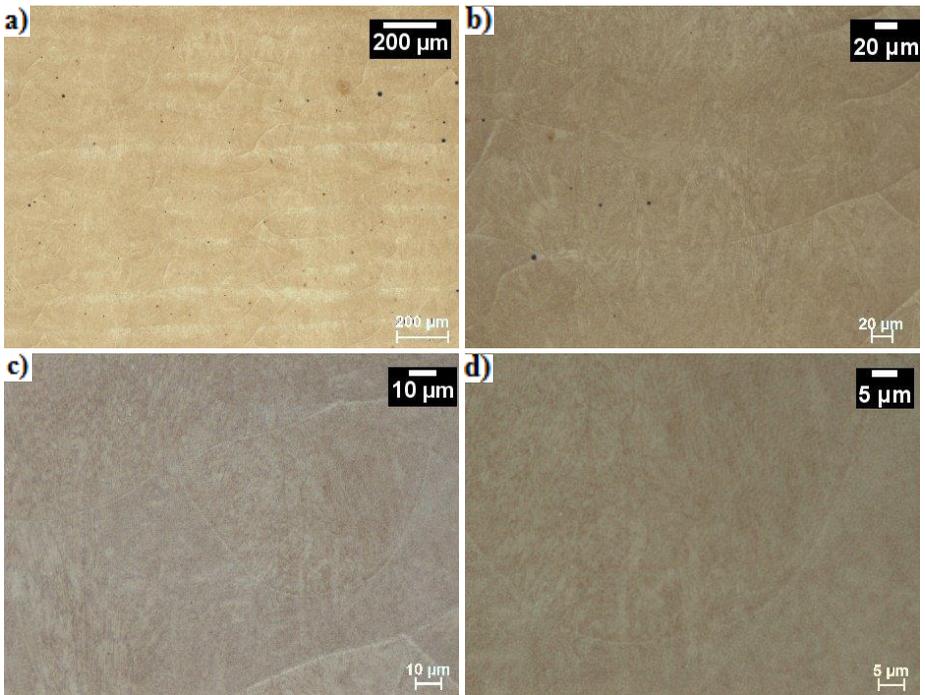


Figura 55 - Microestrutura da amostra 510_1 atacada com Nital 7%. Microscopia óptica: a) 50X, b) 200X, c) 500X, d) 1.000X.

Na figura 56 mostra a microestrutura em ampliações de 50.000X (a), 150.000X (b) e 500.000X (c) e (d), ao qual observa-se morfologia de formação de precipitados semelhantes ao encontrados na amostra com envelhecimento a 440 °C durante 10 h.

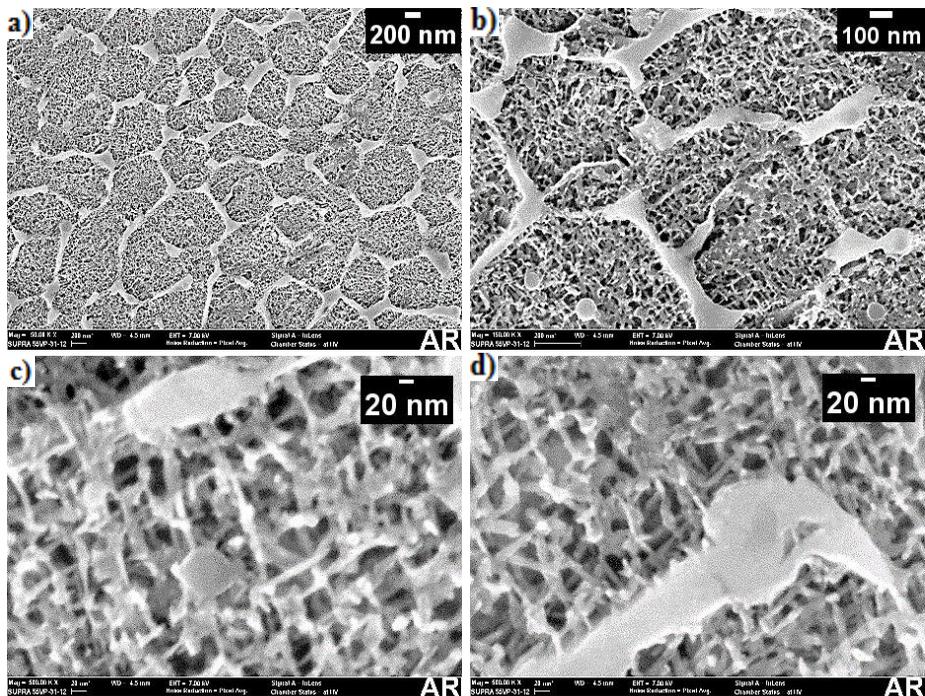


Figura 56 – Microestrutura da amostra 500_1 atacada com Nital 7%. FESEM: a) 50.000X b) 150.000X, c-d) 500.000X.

Nestas imagens da figura 56 observam-se formações lineares de precipitados, que sugerem estar relacionados à nucleação e crescimento através dos planos preferenciais da estrutura cúbica.

4.5.2.5 Microestrutura da 600_10

As figuras 57 a 59 mostram a microestrutura da amostra com tratamento térmico de envelhecimento a 600 °C por 10 h. Nesta condição de tratamento térmico e ataque químico, ainda é possível evidenciar nas imagens de microscopia óptica (figura 57) os filetes e camadas da FSL.

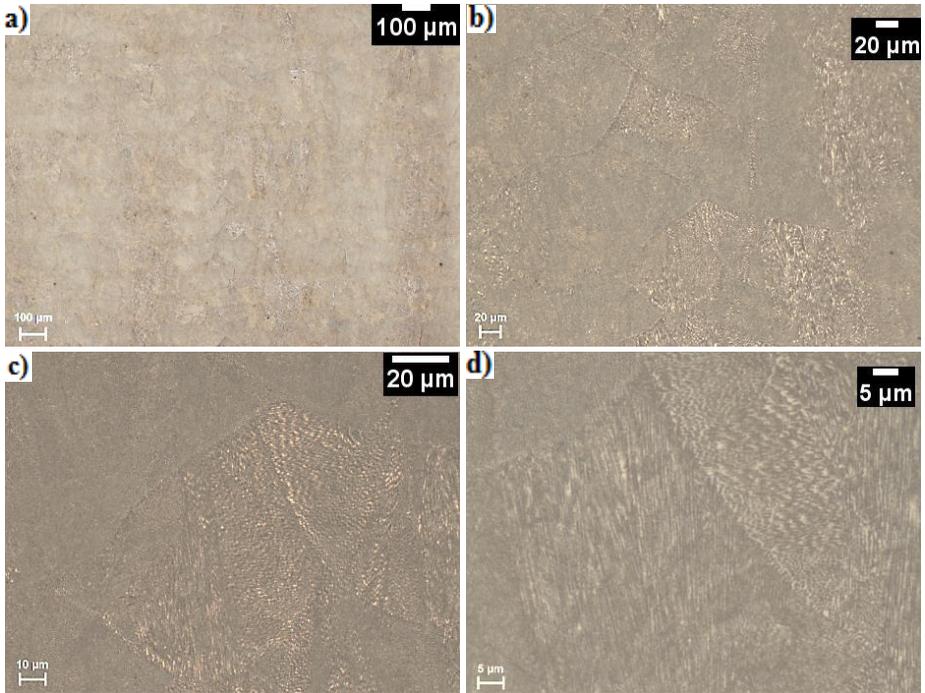


Figura 57 - Microestrutura da amostra 600_10 atacada com Nital 7%. Microscopia óptica: a) 50X, b) 200X, c) 500X, d) 1.000X.

Nas figuras 58 (a) e (b) em 1.500X e 10.000X de ampliação respectivamente, conclui-se que mesmo em temperaturas de envelhecimento com 600 °C por 10 h, não obteve difusão suficiente para eliminar a microsegregação oriunda da solidificação celular, sendo estes sítios preferenciais para a reversão da austenita no contornos das células, devido à alta concentração de elementos austenitizantes. Através das quantificações de fase via XRD que serão apresentadas na sequência observou-se aproximadamente 35 % de austenita reversa nesta condição.

Estas microsegregações celulares só foram eliminadas com o tratamento térmico de solubilização, como evidenciado na amostra S_440_10.

Em ampliações de 100.000X e/ou maiores como mostrado na figura 58 e 59, observa-se a morfologia, tamanho e distribuição dos precipitados formados nesta condição de envelhecimento.

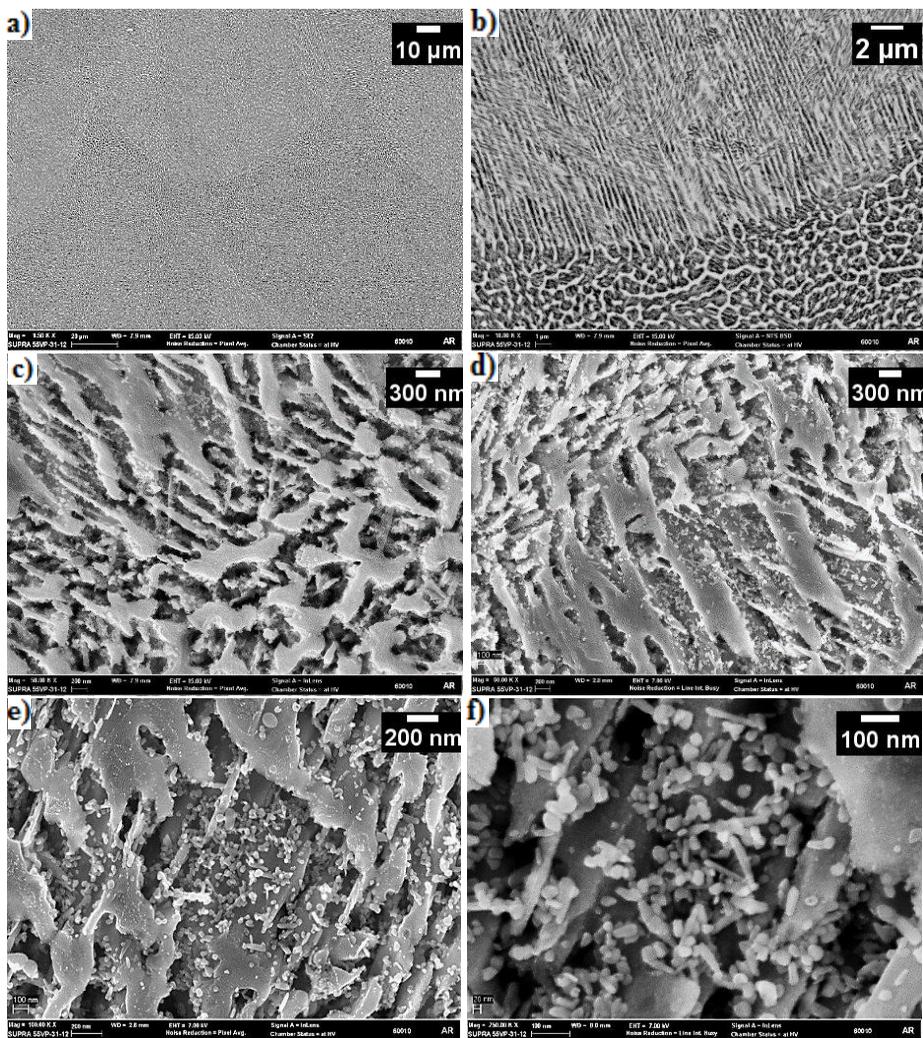


Figura 58 – Microestrutura da amostra 600_10 atacada com Nital 7%. FESEM: a) 1.500X b) 10.000X, c-d) 50.000X, e) 100.000X, f) 250.000X

Na imagem b da figura 59 observa-se alguns dos precipitados encontrados nesta temperatura e tempo de envelhecimento, variando em forma esférica, oval, e cilíndrica em forma semelhante a bastonetes, estando todos dispersos na matriz, mas aglomerados preferencialmente dentro das formações celulares. Estes aglomerados de precipitados podem também estar relacionados ao fato do ataque químico remover preferencialmente a matriz metálica que os circunda, deixando-os

todos unidos no final desta etapa, ao observar ao microscópio. Alguns dos precipitados mostrados na figura 59 apresentam diâmetros de 10 nm no caso dos esféricos e até aproximadamente 150 nm de comprimento para os cilíndricos (bastonetes).

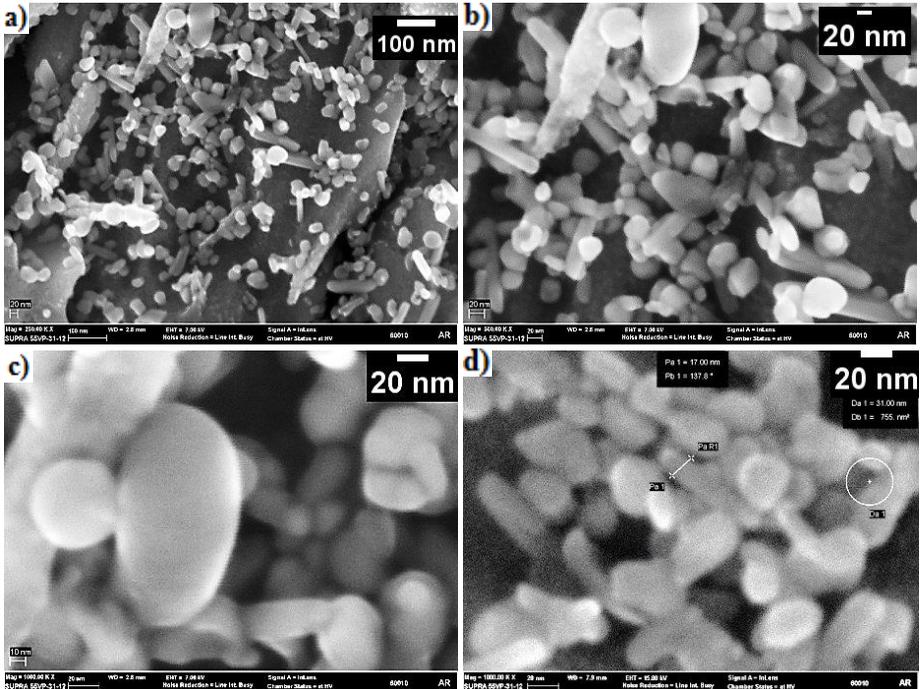


Figura 59 – Microestrutura da amostra 600_10 atacada com Nital 7%. FESEM: a) 250.000X, b) 500.000X, c-d) 1.000.000X.

As simulações realizadas no software JMatPro apresentadas na figura 60, indicam partículas de precipitados das fases Laves com tamanho de aproximadamente 90 nm para 10 h de envelhecimento a 600 °C, demonstrando coerência entre os valores medidos (entre 10 a 150 nm) através de microscopia eletrônica (FESEM) e as simulações realizadas.

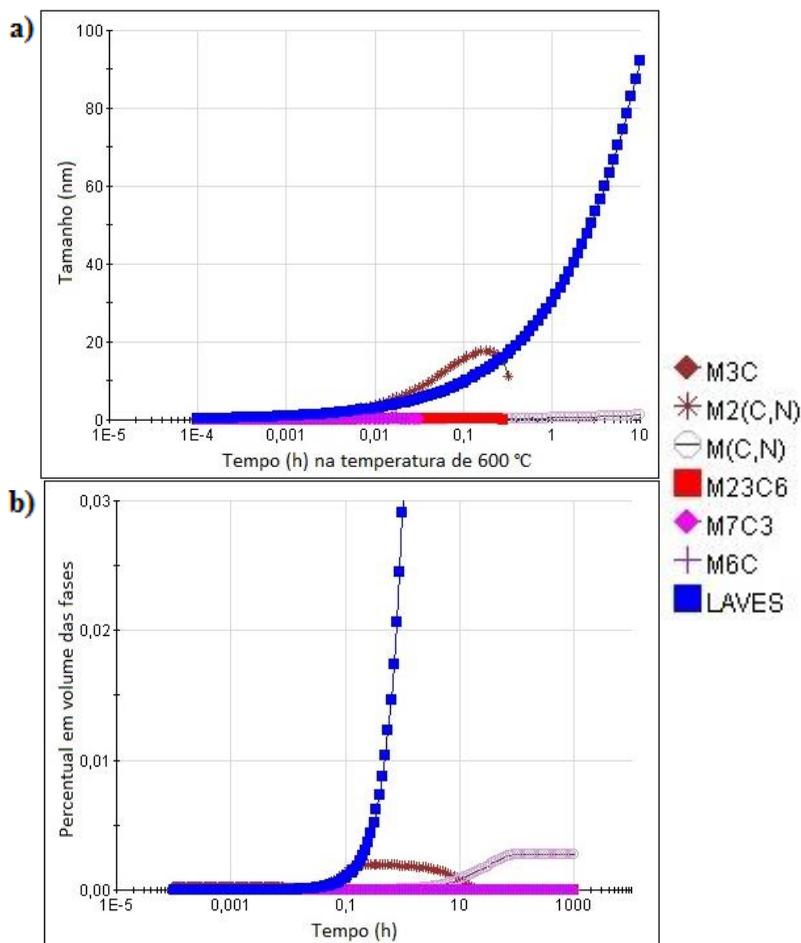


Figura 60 – Simulação realizada em JMatPro para envelhecimento a 600 °C. a) Tamanho de partículas em função do tempo, b) Percentual em volume das fases.

Neste presente momento, existe uma limitação nas ferramentas, softwares e técnicas disponíveis e acessíveis para conhecer as composições químicas de precipitados nanométricos através de análises via EDS, devido ao volume de interação do feixe de elétrons com a matéria e o deslocamento (*drift*) deste feixe em grandes ampliações, em função do tempo. A figura 61 mostra esquematicamente este volume de interação, com a região característica de sinal de raios-X, sendo este adquirido da parte de baixo deste volume. O volume de interação depende da

energia utilizada e material analisado, podendo chegar a uma profundidade na ordem de até micrometros.

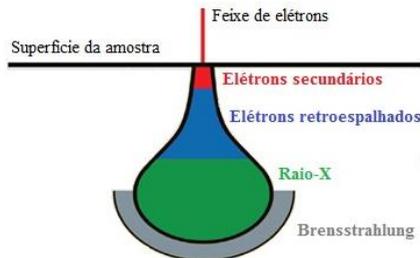


Figura 61 – Ilustração esquemática da interação do feixe de elétrons com a amostra. Fonte: Bruker, (2011).

Este volume de interação é variável de acordo com o tipo de elemento químico analisado, assim como a energia de trabalho utilizada no microscópio eletrônico. No intuito de diminuir este volume de interação em partículas menores, pode-se utilizar energias menores, sendo que os tempo de aquisição precisam ser maiores significativamente para atingir contagens na ordem de 1.000.000. Energias de trabalhos menores não possibilitaram sinais, assim como demais parâmetros ideais necessários para realizar análises quantitativas, sendo que nestes tempos demasiados existe o efeito de *drift* que ocorre devido às grandes magnitudes utilizadas no microscópio eletrônico, onde o sinal adquirido ao final da análise pode ser ao lado do precipitado e não mais no precipitado propriamente dito.

4.5.3 QUANTIFICAÇÃO DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA)

Medidas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foram realizadas, com objetivo de conhecer as texturas cristalográfica e as respectivas orientações preferenciais, das amostras em três estados: como fabricado, envelhecida a 510 °C por 10 h, solubilizada a 817 °C por 1 h, e solubilizada (817 °C/1h) seguida de envelhecimento (510 °C/10h).

Mediante EBSD em 500 vezes de ampliação, realizou-se análise no plano XY, isto é o plano paralelo a placa base, onde foi possível perceber uma leve / fraca textura do tipo [001] para os materiais no estado como-fabricado e apenas envelhecido utilizados na 1ª etapa de ensaios (estudo de dureza). Essa textura desaparece com o tratamento de solubilização.

O modo de solidificação dos filetes foi celular, sendo que este tipo de crescimento, apresenta geralmente uma elevada textura. A orientação do cristal nas

células, tende a ser aquela de maior velocidade de crescimento. Em um cristal, a maior velocidade de crescimento é aquela perpendicular ao plano de menor densidade atômica. Ao ser realizado o tratamento térmico de solubilização, ocorreu uma recristalização do material, formando grãos com orientação aleatória, não havendo textura.

Nas figuras 62 e 63, vê-se os mapas de orientação dos materiais nos estados como-fabricado e solubilizado respectivamente, seguido de envelhecimento a 510 °C, por 10 h e nas figuras 64 e 65 as figuras de polo (100), (110) e (111) para ambos os materiais. Não foi possível observar quase nenhuma diferença na estrutura martensítica a partir de EBSD, das amostras estudadas.

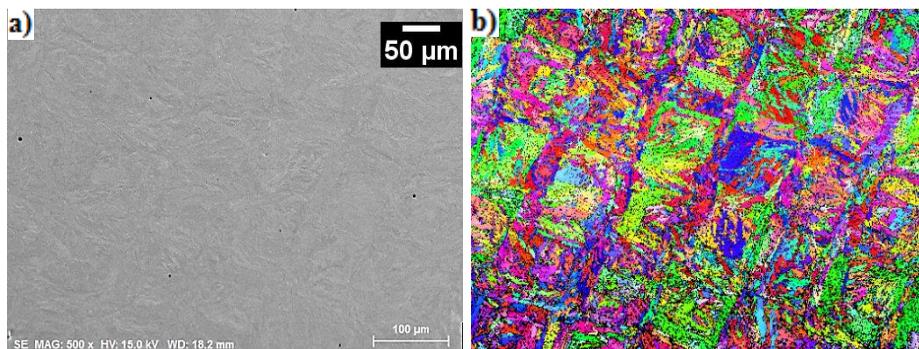


Figura 62 - EBSD a) Padrão de Qualidade 500 x, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra Fabricada FSL (1ª Etapa).

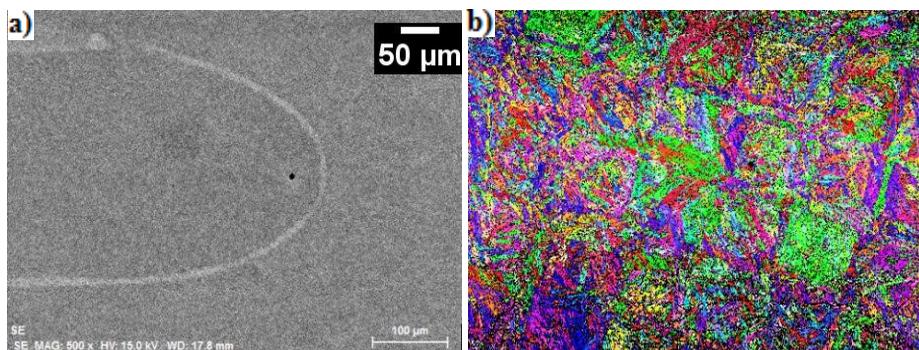


Figura 63 - EBSD a) Padrão de Qualidade 500X, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra Solubilizada e Envelhecida 510 °C / 10h.

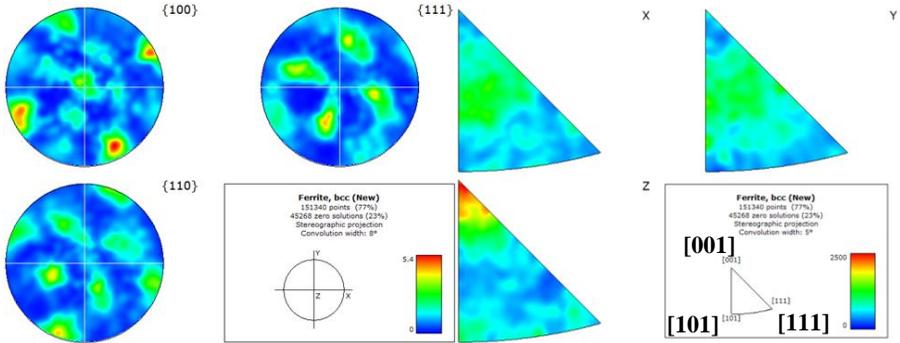


Figura 64: Figura Polo IPFX da amostra Fabricada FSL (1ª Etapa).

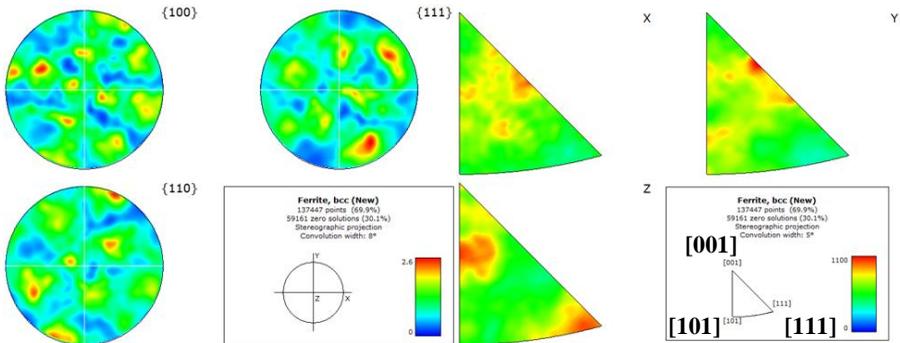


Figura 65 - Figura Polo IPFX da amostra Solubilizada e envelhecida 510_10.

Os mapas de orientação revelaram similaridade entre todas as estruturas das camadas, que apresentaram formatos “quadriculados de colônias” devido à forma como foi realizada a deposição de material pelo processo FSL (as camadas eram depositadas variando a orientação dos filetes em 90 graus).

Normalmente, considera-se que materiais altamente/fortemente texturizados apresentem intensidades acima de 10 nas figuras de polo. A textura encontrada na amostra fabricada apresentou intensidade de 5,4 e 2,6 no material solubilizado, seguido de envelhecimento. A presença de uma maior textura no material como-fabricado está de acordo com o esperado, devido ao material fabricado apresentar uma solidificação celular, e obter um resfriamento rápido (principalmente nas primeiras camadas de fabricação, devido a placa de deposição

para a FSL - o substrato, ainda não estar aquecido), gerando um alto superesfriamento.

Esta textura pode diminuir na amostra como-fabricado conforme o aumento das dimensões no eixo Z, devido aos sucessivos reaquecimentos das camadas de fusão, podendo apresentar maiores microsegregações onde algumas fases podem nuclear e crescer com dada coerência em regiões da matriz martensítica. Neste estudo utilizou-se amostras com altura máxima de até 14 mm, não apresentando fortemente esta característica.

Na solubilização esta condição de textura anterior é alterada, devido à recristalização gerada pelo tratamento térmico. Com o envelhecimento posterior, novas fases são formadas com dada coerência com a matriz, apresentando um nova textura ao material.

Uma amostra no estado fabricado, confeccionada em FSL na 2ª etapa do estudo (e utilizada para estudos microestruturais apresentados anteriormente), foi preparada e medida via EBSD para comparação dos resultados apresentados anteriormente (na amostra da 1ª etapa). As imagens da figura 66-a ilustram o padrão de qualidade da amostra fabricada em 1.000 vezes de ampliação, e na imagem 66-b o mapa de orientação IPFX desta região.

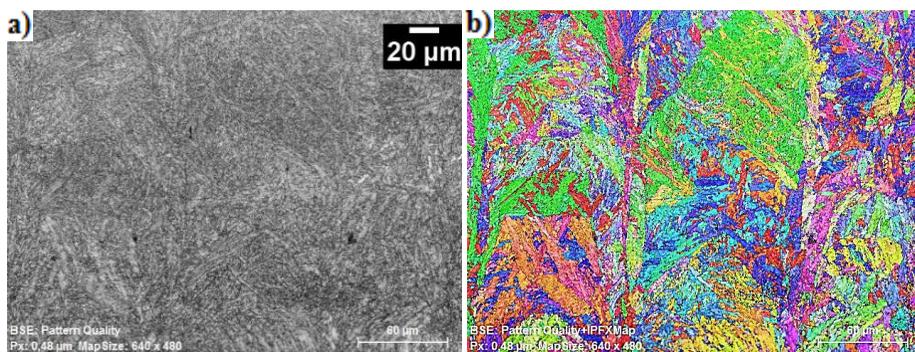


Figura 66 - EBSD a) Padrão de Qualidade 1.000X, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra Fabricada FSL (2ª Etapa).

Na figura 67 observa-se a figura de polo da amostra como-fabricado (2ª etapa), sendo que estas medidas apresentaram resultados semelhantes mostrados na figura 64, com textura preferencial do tipo [001] com intensidade de 8,7 na estrutura martensítica.

A textura preferencial do tipo [001] encontrada nas amostras com estado fabricado FSL, é comumente encontrada em materiais com reticulado cristalino

cúbico, devido à tendência ao crescimento preferencial destes planos [001] nestas estruturas. As estruturas martensítica em geral são tetragonais, sendo consideradas por alguns pesquisadores dos aços maraging como martensita cúbica devido à sua baixa tetragonalidade, estando relacionada ao baixo percentual de elementos intersticiais (como o carbono por exemplo, comumente encontrado nos aços). Estes fatos colaboram para indicar à baixa tetragonalidade do material, se aproximando muito ou ainda sendo uma martensita cúbica, visto os crescimentos preferenciais.

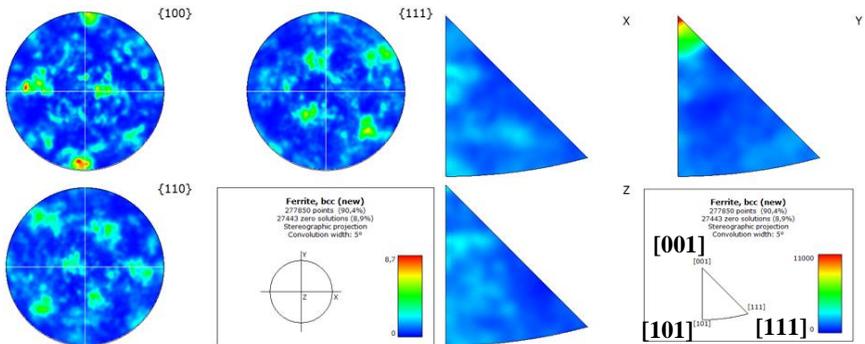


Figura 67 - Figura Polo IPFX da amostra Fabricada FSL (2ª Etapa).

A amostra envelhecida a 510 °C durante 10 h, foi medida em EBSD na magnitude de 4.700X de ampliação. Encontrou-se 6,61% de austenita nesta região medida através de EBSD, estando coerente as medidas de 6,88% obtidas nas quantificações de fase das medidas de difração de raios-X, que serão apresentadas a seguir. Vale ressaltar que as medidas de difração de elétrons foram obtidas em uma área de aproximadamente 70 x 60 μm^2 com profundidade de aproximadamente 100 nm, enquanto que nas medidas de difração de raios-X, foram irradiadas uma área de aproximadamente 9 x 9 mm, com profundidades de 9 a 20 μm . Apesar das medidas de EBSD serem representadas por um volume muito menor da amostra em comparado com o volume medido por difração de raios-X. Neste local os valores de EBSD ficaram muito próximo aos valores encontrados pela quantificação de fase via *Rietveld*, nas medidas de XRD, mostrando uma certa uniformidade da estrutura do material depois de 10h de envelhecimento.

A imagem (a) da figura 68 mostra o padrão de qualidade da região medida, e a imagem (b) o mapa de orientação IPFX da fase martensítica e austenita. A imagem 68(c) mostra a fase martensítica em vermelho e a fase austenítica em verde, assim como a imagem 68(d) mostra o mapa de orientação IPFX da fase austenítica.

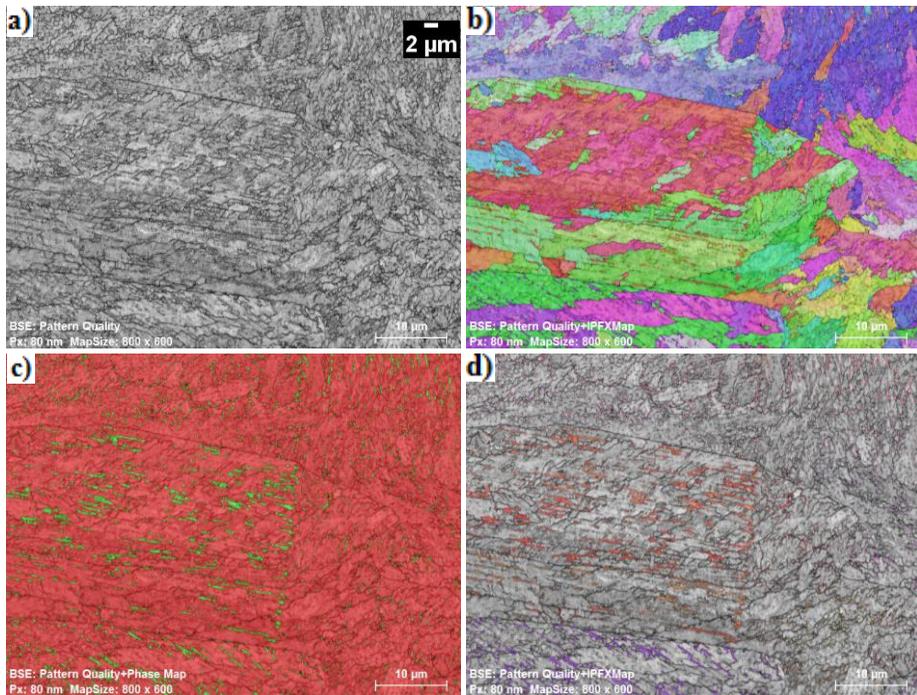


Figura 68 - EBSD a) Padrão de Qualidade 4.700X, b) Mapa de Orientação IPFX da amostra 510_10, c) Mapa de fase da martensita (vermelha) e austenita (verde) e d) Mapa de Orientação IPFX da austenita.

Nas imagens da figura 69, vê-se as figuras de polo (100), (110) e (111) da fase martensítica (α -CCC) da amostra envelhecida a 510 °C por 10 h, e na figura 70 as figuras de polo (100), (110) e (111) da fase austenítica.

A partir destas medidas “pontuais” em algumas ripas de martensita (devido a área medida em maiores ampliações), observou-se uma forte textura na martensita do tipo [101] com intensidade de 42 (figura 69). A fase austenítica apresentou uma forte textura do tipo [001] com intensidade de 120 (figura 70) indicando uma tendência a crescimento preferencial a partir da martensita. Na figura 68(c) observa-se os sítios preferenciais para nucleação e crescimento da austenita reversa, sendo estes os contornos dos pacotes/feixes de ripas da martensita.

Esta relação de orientação apresentada anteriormente, colaboram para indicar que nesta região (específica medida), existe uma relação cristalográfica com paralelismos entre os planos com orientação do tipo [001]y || [101] α , semelhante a relação de orientação indicada por Pitsch citada na tabela 11.

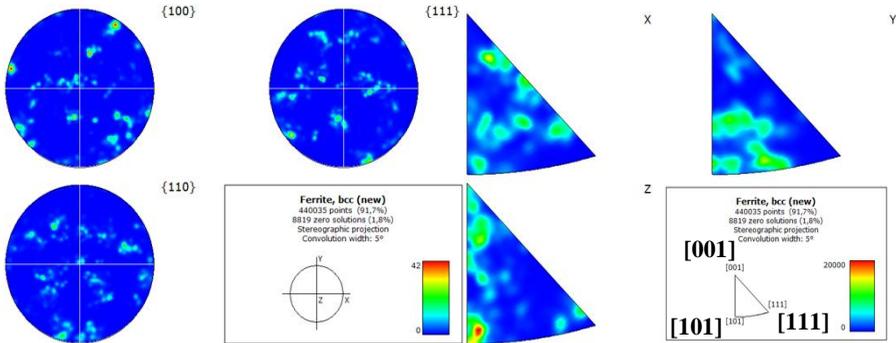


Figura 69 - Figura Polo IPFX da martensita – amostra 510_10.

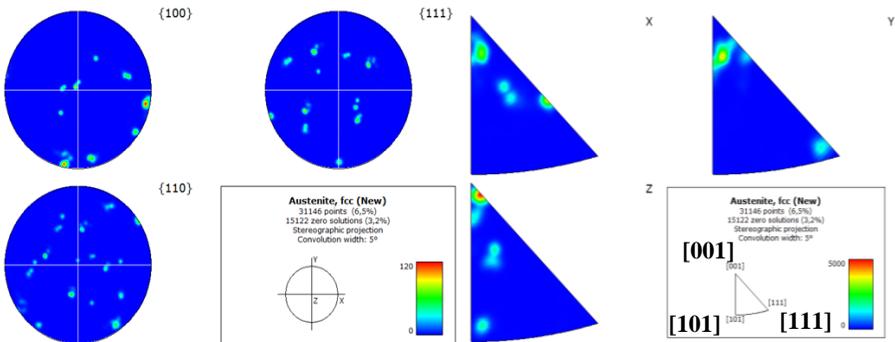


Figura 70 - Figura Polo IPFX da austenita – amostra 510_10.

4.5.4 QUANTIFICAÇÃO DE FASES VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A seguir são apresentadas as medidas de difração de raios-X, realizadas com fonte de Cobre e Cromo, com objetivo de identificar, avaliar e quantificar o percentual de fases da matéria prima da amostra fabricada e das amostras tratadas termicamente.

4.5.4.1 Medições com a fonte de Cobre

A figura 71 ilustra o padrão de difração de medições com a fonte de Cobre, do pó metálico (a) e das amostras fabricadas por FSL (b) e depois do tratamentos térmicos de solubilização (c).

A partir das medidas com a fonte de Cobre, é possível concluir que tanto o pó metálico quanto o material fabricado, e solubilizado são formados predominantemente de martensita. O padrão de difração da medida do pó e do material fabricado apresenta um pequeno pico da austenita nos planos de difração 200 e 220 conforme indicado na imagem, entretanto nestas condições de medidas não é possível quantificá-los.

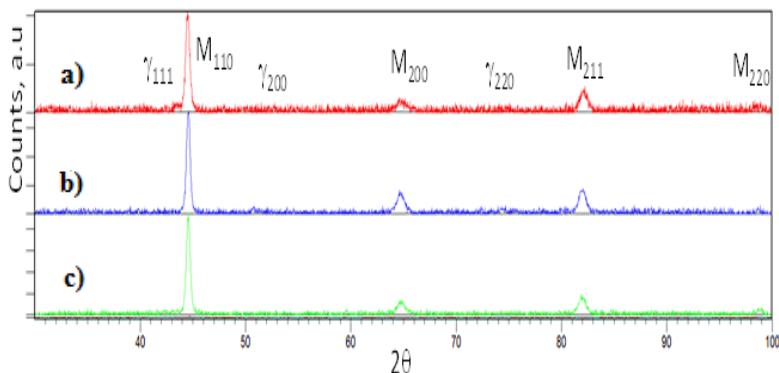


Figura 71 - Comparativo dos difratograma obtidos com a fonte de Cobre - a) pó metálico, b) material fabricado FSL, c) solubilizado à 817°C / 1h.

A fonte de raios-X de cobre causa fluorescência no ferro presente na amostra, gerando um ruído na medição e dificultando medições de baixo percentual de algumas fases presentes em ligas ferrosas, sendo neste caso aconselhável a utilização de monocromadores ou de uma fonte de Cromo ou Cobalto.

4.5.4.2 Medições com a fonte de Cromo

4.5.4.2.1 Picos de difração na faixa angular 2theta de 62 a 163°

Com a fonte de Cromo (Cr) foi possível obter melhores condições de sinal *versus* ruído de medição, o que permitiu conseguir as condições para quantificação das fases através do método de *Rietveld*. A imagem da figura 72 mostra a medição do pó metálico (a), da amostra e no estado como-fabricadas por FSL (b) e depois

do tratamentos térmicos de solubilização seguido do envelhecimento a 440 °C durante 10 h com a indicação dos planos medidos da austenita (γ) e da martensita (M).

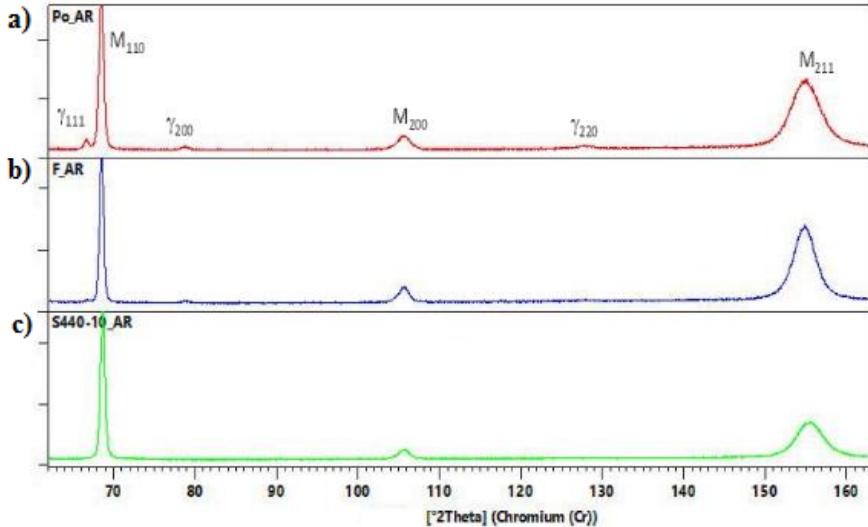


Figura 72 - Comparativo dos difratogramas obtidos com a fonte de Cromo. a) pó metálico, b) material fabricado FSL, c) solubilizado à 817°C / 1h, seguido de envelhecimento a 440_10 h.

Através deste comparativo podemos observar que o pó metálico atomizado a gás, apresenta intensidade de sinal nos picos da austenita (111) em aproximadamente 66°, (200) em aprox. 79° e (220) em 128° (2 Theta), sendo que o material fabricado via FSL demonstrou menor intensidade nestes picos, ilustrando que o resfriamento e distribuição de elementos de liga durante a solidificação do processo de fusão seletiva a laser foram tão bons ou melhores que as condições obtidas na atomização a gás.

Em hipótese, na atomização tem-se uma solidificação direcional ao centro da partícula e possivelmente maior concentração de soluto nesta região, com condições favoráveis a presença da austenita. A segunda hipótese para a amostra fabricada apresentar menores picos de difração da austenita em comparado com o pó atomizado, é devido a todas as amostras fabricadas por FSL serem preparadas metalograficamente até sílica coloidal, com posterior ataque químico para remoção da camada encruada pela preparação. Durante a preparação metalográfica, parte da austenita presente nas amostras pode ter sido transformada em martensita pelos esforços mecânicos da preparação metalográfica (SIT). Visando minimizar estes

efeitos as amostras foram atacadas quimicamente (com Nital 7%) a fim de realizar uma decapagem nesta região de preparação, enquanto que a amostra do pó metálico foi medida diretamente sobre disco de Silício (sem picos nesta faixa angular de medida). Este procedimento de preparação e ataque químico foi semelhante para todas as amostras estudadas, exceto para o pó metálico.

A terceira hipótese, é de serem percentuais observados na ordem de aproximadamente 0,7%, que estão no limite de detecção da técnica de difração de raios-X, podendo indicar que as duas medidas tem valores muito semelhantes.

A amostra solubilizada a 817 °C durante uma hora eliminou praticamente toda a microsegregação de elementos de liga intercelular assim como toda presença de austenita oriunda do processo de fabricação, sem indícios destes picos da fase austenítica mesmo em tratamento térmico de envelhecimento durante dez horas a 440 °C.

4.5.4.3 Quantificação de Fase pelo método de *Rietveld*

A determinação e conhecimento da porcentagem volumétrica das fases presentes em aços maraging é de grande importância, devido a estas estarem diretamente ligadas às propriedades mecânicas, magnéticas e tribológicas (Pardal, 2012). A formação de precipitados e a reversão da austenita são as fases estudadas com maior objetivo de identificação e quantificação.

Na sequência será apresentado algumas medições com fonte de radiação de Cromo e quantificações de fase através do software HighScore Plus pelo método de *Rietveld* para as fases martensítica e austenítica.

As principais cartas cristalográficas utilizada para quantificação, foram do banco de dados da “*Crystallography Open Database (COD)*”, com a carta COD9013473 (96-901-3474) para a estrutura cristalina CCC (martensita – cor azul indicativa junto a cada pico dos difractogramas, e também nas linhas abaixo destes picos), do grupo espacial Im – 3 m (229) e a carta COD9008469 (96-900-8470) para a estrutura cristalina CFC (austenita – cor verde), do grupo espacial Fm – 3m (225).

A figura 73(a) mostra o difratograma do pó metálico atomizado a gás, que foi utilizado de matéria prima para a fabricação das amostras através de FSL, e a figura 73(b) a diferença entre medição e as curvas de quantificação. A quantificação de fase no pó metálico, apresentou um volume de 97,35 % de martensita e 2,65 % de austenita, indicando que um pequeno percentual de austenita é encontrado mesmo que em condições de resfriamento acentuadas como na atomização a gás, podendo ser estas fases geradas pela microsegregação conforme hipóteses comentada no tópico anterior.

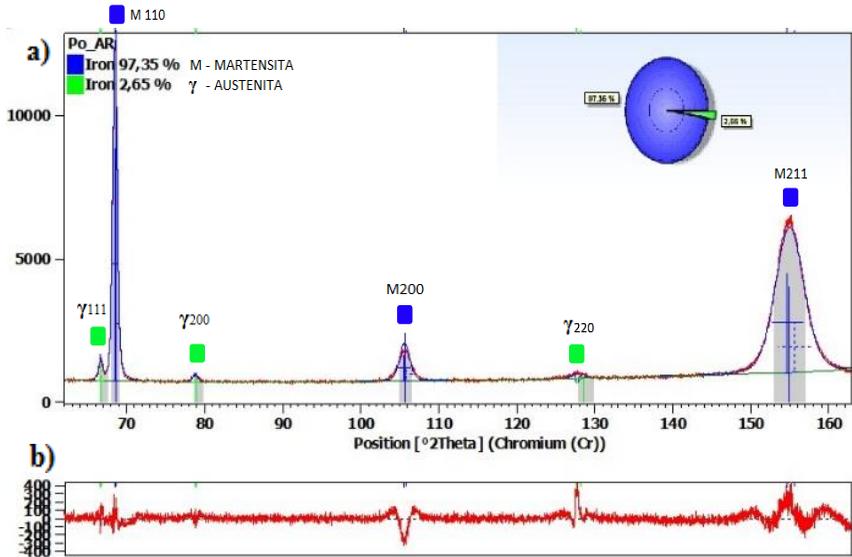


Figura 73 - a) Difratoograma do pó metálico com quantificação de fase via *Rietveld*, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.

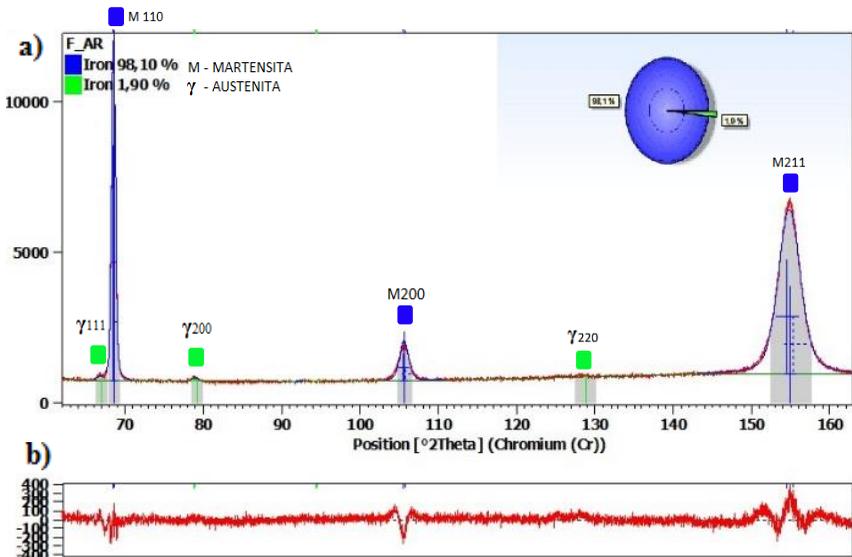


Figura 74 - a) Difratoograma da amostra fabricada FSL, com quantificação de fase via *Rietveld*, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.

A quantificação de fase da amostra como-fabricada apresentou um volume de 98,10 % de martensita e 1,90 % de austenita, indicando uma diferença menor do que 0,75 % de austenita do que o encontrado no pó metálico. Apesar de pequena diferença encontrada entre o pó metálico e a amostra como-fabricada, é perceptível através do método comparativo dos picos da austenita, dos difratogramas das duas condições, condizendo com os valores obtidos. Entretanto, também vale ressaltar que esta técnica de quantificação pode chegar a um erro de aproximadamente 1 a 2 %, mesmo com bons refinamentos. A figura 74(a) ilustra o difratograma da amostra no estado como-fabricada (F_AR), e a figura 74(b) a diferença entre medição e as curvas de quantificação. Kempen *et al* (2011) observaram as frações volumétricas das fases medidas via difração de raios-X e quantificadas pelo método de refinamento de *Rietveld*, de 5,8 % de austenita no material no estado fabricado. Estas diferenças de percentuais encontrado entre este presente estudo e o de Kempen *et al* (2011), podem estar relacionados a diferenças de parâmetros de fabricação no equipamento de FSL, como por exemplo, as menores velocidades de movimentação do laser, que ocasionam um maior reaquecimento das camadas adjacentes, favorecendo a reversão da austenita. Deseja-se neste material obter sempre o menor percentual de austenita durante a fabricação.

O tratamento térmico de solubilização 817 °C durante uma hora, proporcionou uma isenção de austenita nas amostras de aço maraging fabricado por FSL. Amostras com solubilização seguida de envelhecimento a 440 °C durante dez horas não apresentaram a presença de picos de difração nos planos da austenita, indicando não ter ocorrido a reversão de austenita na matriz nesta condição, apresentando um volume de 100 % de martensita, conforme ilustrado na figura 75.

As amostras que não sofreram solubilização posterior a fabricação via FSL sendo diretamente envelhecidas a 440 °C durante dez horas junto com as amostras anteriores na mesma “fornada” apresentaram um volume de 94,95 % de martensita e 5,05 % de austenita (figura 76). Esta condição de envelhecimento foi a que apresentou o segundo maior pico de dureza, (sendo a maior dureza a amostra que passou pela solubilização antes destes envelhecimento), porém, estas evoluíram com um acréscimo de 3,15% de austenita, em comparado com a amostra fabricada (que tinha 1,90 %) demonstrando que a formação de precipitados é o maior responsável pelos picos de dureza nos aços maraging, visto que houve aproximadamente 1,25% de reversão da austenita.

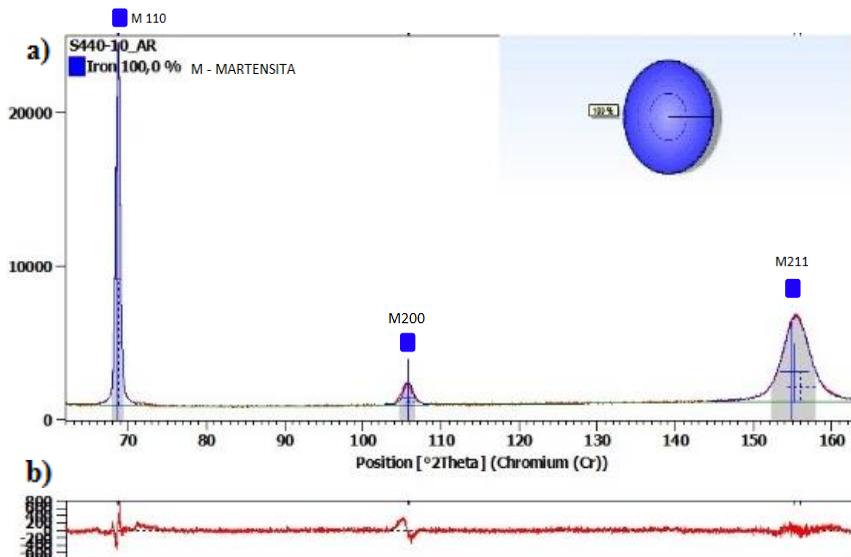


Figura 75- a) Difratoograma com quantificação de fase via *Rietveld*, da amostra solubilizada a 817 $^{\circ}$ C/1h, envelhecida a 440 $^{\circ}$ C durante 10h, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.

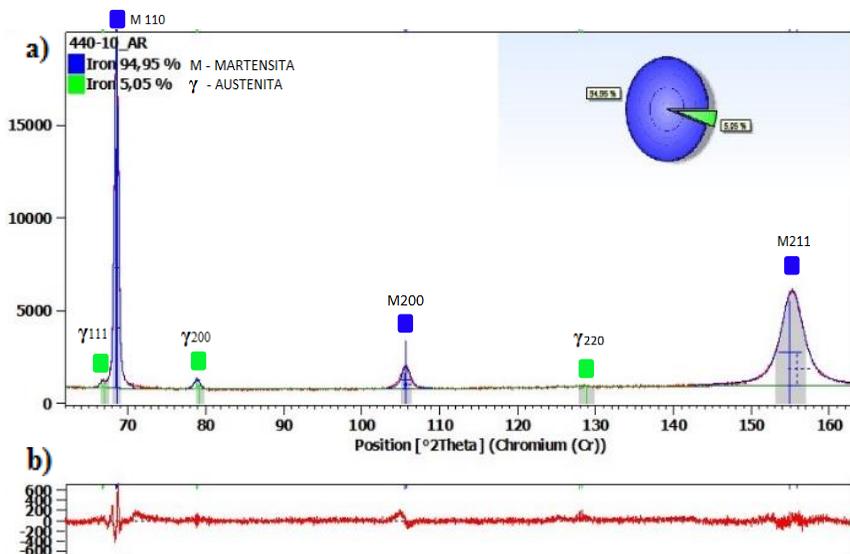


Figura 76 - a) Difratoograma com quantificação de fase via *Rietveld* da amostra envelhecida a 440 $^{\circ}$ C durante 10h, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.

Este fato ilustra que uma fase para crescer a partir de um núcleo pré-existente, precisa de uma menor energia de ativação quando comparado à energia necessária para formar um núcleo e crescer a partir deste. Quando foi realizado o envelhecimento a partir de uma matriz martensítica com núcleos de austenita (como a amostra fabricada), houve condições termodinâmicas favoráveis para esta fase crescer rapidamente através do substrato de austenita que já formado. Enquanto que uma amostra que precisa gerar núcleos de uma nova fase, como no caso da amostra solubilizada com isenção de austenita, mesmo após 10 h a 440 °C, necessita de uma maior energia de ativação para formação de austenita reversa.

A condição de envelhecimento a 440 °C e 480 °C durante 10 h apresentaram uma pequena diferença entre o percentual de austenita reversa, sendo 5,05 % e 5,45 % respectivamente. A quantificação de fase da amostra com envelhecimento a 480 °C durante 10 h, é mostrada na figura 77.

Na figura 78 das amostras com envelhecimento a 510 °C durante 10 h, observa-se a intensidade dos picos da austenita que começam a ficar bem definidos para os planos (111), (200) e apresentaram um pico considerável para o plano (220), apresentando na quantificação 6,88% de austenita e 93,12% de martensita.

Durante envelhecimento a 600 °C a formação da austenita reversa é ainda mais intensa do que para os demais experimentos, apresentando percentuais de austenita reversa para poucos minutos de tratamento, conforme evidenciado pelas quedas de dureza apresentadas no gráfico da figura 30. Para fins comparativo, dos mesmos tempos de envelhecimento avaliando somente o efeito da temperatura, realizou-se medidas de difração na amostra envelhecida a 600 °C durante 10 h.

A quantificação de fase da amostra envelhecida a 600 °C durante 10 h, indicou 35,13% de austenita e 64,87% de martensita, conforme apresentado na figura 79.

Além do percentual das fases presentes nesta condição envelhecida a 600 °C durante 10 horas, outra informação pode ser extraída desta medida mostrada na figura 79, que é de uma textura no plano (200) da austenita. Observa-se 9.629 contagens para o plano (200) da austenita, e o plano (111) da austenita com 4.270 contagens, indicando uma possível orientação preferencial da austenita no plano (200) em relação ao plano de medição, paralelo ao plano de fratura (ensaio de impacto). Isto é constatado através de simulação no software CaRine mostrado na figura 80. Observa-se este comparativo de como seria uma fase austenita sem textura, com o plano (111) de maior intensidade (100%) na estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial 225), e o plano (200) apresentando 45 % da intensidade em comparado com o plano (111).

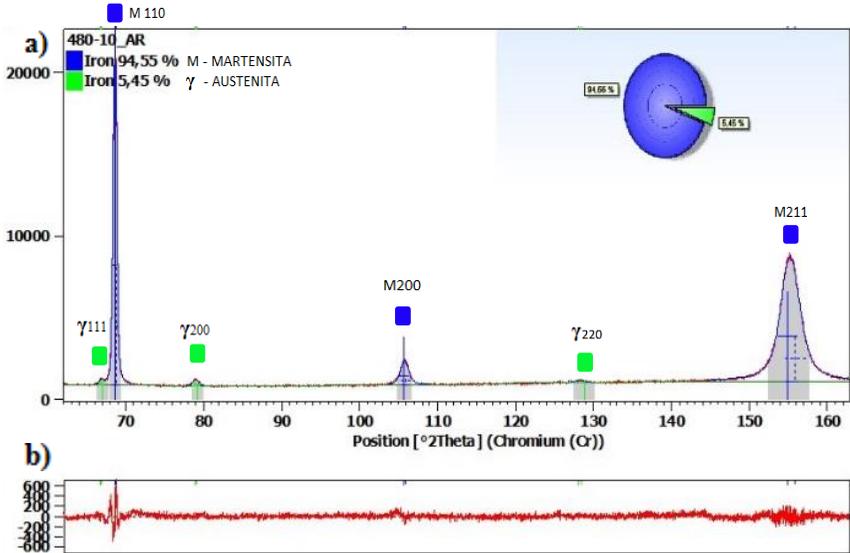


Figura 77 - a) Difratoograma com quantificação de fase via *Rietveld*, da amostra 480_10, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.

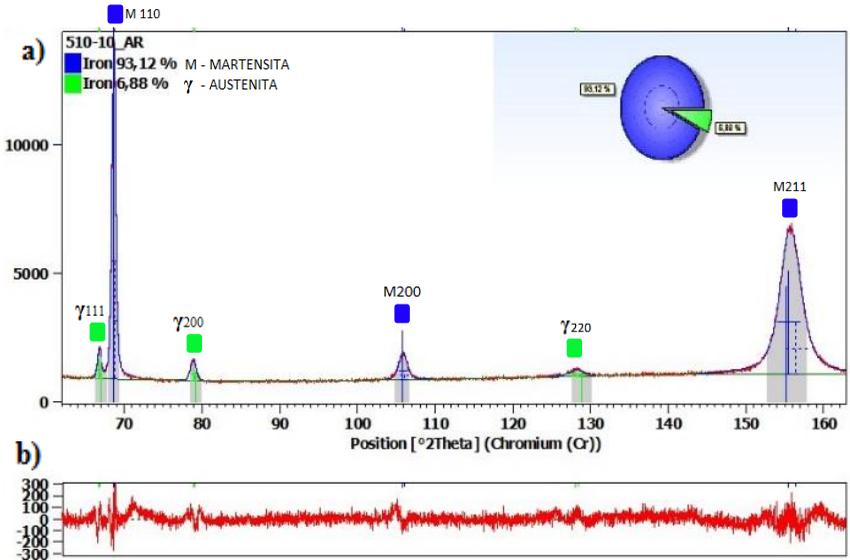


Figura 78 - a) Difratoograma com quantificação de fase via *Rietveld* da amostra 510_10, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.

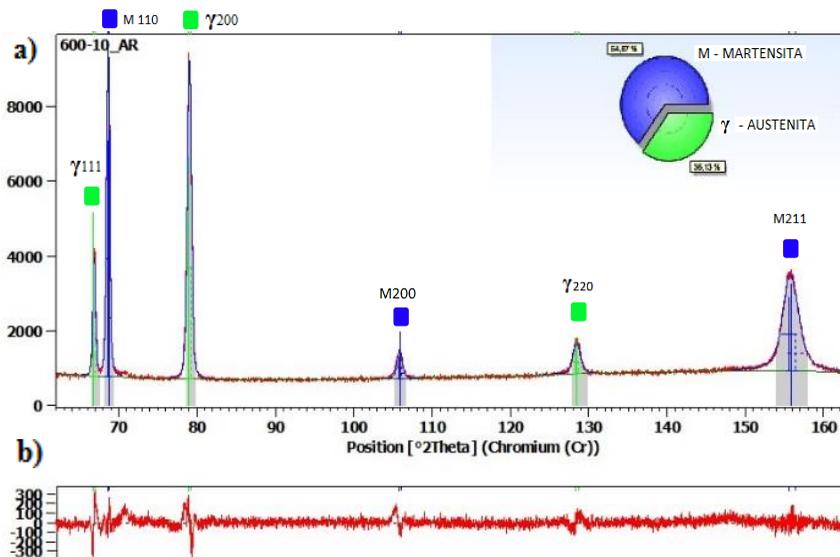


Figura 79 - a) Difratoograma com quantificação de fase via *Rietveld*, da amostra 600_10, b) Gráfico de diferença entre medida e ajuste da curva da quantificação.

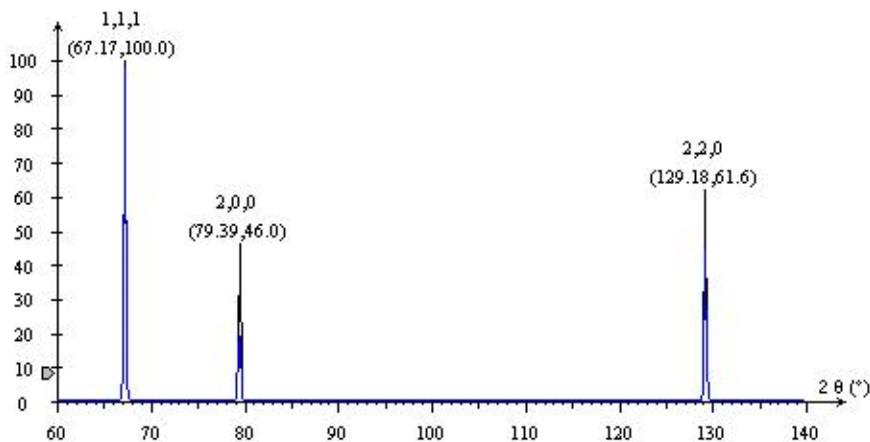


Figura 80 - Difratoograma simulado em software CaRIne da fase CFC.

A tabela 23 apresenta os percentuais de austenita encontrados em cada condição analisada e os respectivos indicativos de *Goodness of Fit*, *R expected* e *R profile*, utilizados como parâmetros na quantificação através do método de *Rietveld*. Estes parâmetros ainda podem ser ainda melhor refinados com as alterações dos

elementos químicos substitucionais presentes em solução sólida nas respectivas estruturas cristalina, entretanto esta quantificação permaneceu dentro dos limites de aceitação do método utilizado, com o refinamento e ajuste nas características estruturais das cartas cristalográficas referenciadas.

Tabela 23 - Resultado da Quantificação de fase via *Rietveld*.

Amostra	Austenita (%)	Goodness of Fit	R expected	R profile
Pó CI50ws	2,65	2,5	2,8	3,2
Fabricado	1,90	1,90	2,9	3,1
44010	5,05	1,8	2,7	2,8
S44010	0	2,0	2,5	2,8
48010	5,45	1,5	2,6	2,4
51010	6,88	1,6	2,7	2,6
60010	35,13	1,8	3,0	3,1

4.5.4.4 Picos de difração na faixa angular de 20 a 64° 2theta

As medições em difração de raios-X com a fonte de radiação de Cromo, indicaram picos de difração na faixa angular de 20 a 64° 2theta, conforme ilustrado na figura 81.

Neste estudo até o presente momento não se obteve sucesso nas quantificações de fases intermetálicas precipitadas na matriz (nesta faixa angular) devido ao baixo percentual em volume e possíveis orientações preferencias com a matriz, apresentando baixa intensidade nas medidas realizadas com detector pontual de Xenônio.

No intuito de identificar estes picos de difração, simulações de difratogramas em software CaRIne foram realizadas para possíveis comparações com as fases precipitadas na matriz durante os diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento apresentadas na revisão de literatura. Estes difratogramas simulados nesta faixa angular através do software CaRIne são apresentados separadamente para cada fase, no anexo A.

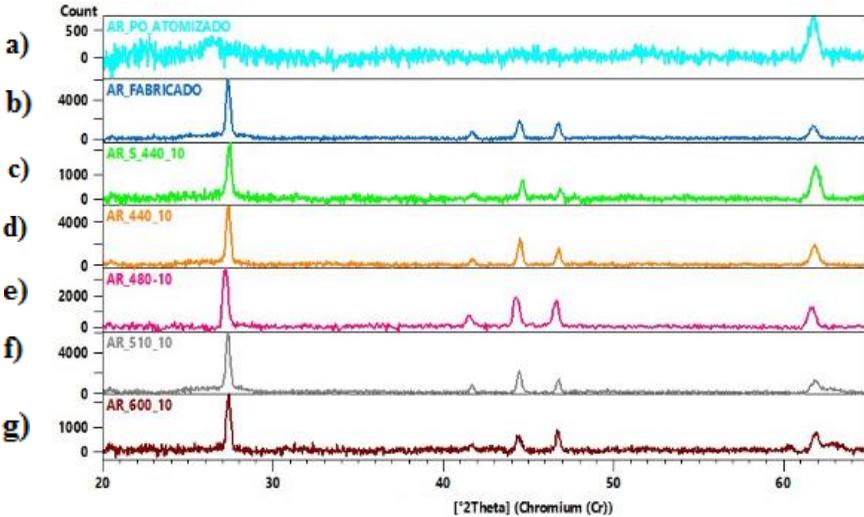


Figura 81 - Comparativo dos difratograma na faixa angular de 20 à 64° 2Theta – Fonte de raios-X de Cromo. A) pó metálico, b) material fabricado FSL, c) solubilizado à 817°C / 1h, seguido de envelhecimento a 440_10 h

Tabela 24 - Comparativo de picos de difração encontrados nas medidas com fonte de raio-x de Cromo, na faixa angular 2Theta de 20 a 64° com simulações realizadas no software CaRIne, das principais fases precipitadas nos aços maraging 300.

Picos de difração (2 Theta-Cr)			DRX →						
			27,45	41,8	44,2	46,8	60,61	61,9	
Fase	Esteq.	CaRIne ↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
Ni ₃ (TiMo)	A ₃ B	2 Theta			44,54				
		Planos			1,0,2				
Ni ₃ Mo	A ₃ B	2 Theta		41,4	43,98				
		Planos		1,1,0	0,1,1				
FeMo	AB	2 Theta	27,57	41,2		46,33		61,72	
		Planos	0,0,1	2,2,0		3,1,0		1,1,2 _ 3,2,1	
S	A ₈ B	2 Theta			44,2		59,69_59,90		
		Planos			2,0,0		3,-1,0_1,0,1		
μ	A ₇ B ₆	2 Theta					60,68		
		Planos					2,2,2		
μ	A ₇ B ₆	2 Theta		41,69_41,81			60,18	61,99	
		Planos		0,0,8_1,0,5			2,-1,3	2,-1,4	
Fe ₂ Mo	A ₂ B	2 Theta				61,81			
Fe ₂ Mo	A ₂ B	2 Theta				60,7			
Laves	A ₂ B	Planos				2,-1,1			

Através destes comparativos relacionados aos picos de difração medidos com a fonte de Cromo (figura 81) e as simulações em software CaRLine (figura 114 a 124 no Anexo) correlacionados as possíveis fases precipitadas na matriz citadas nas revisão de literatura, observa-se que estes coincidem, (conforme apresentado na tabela 23), indicando que estes picos encontrados nas medições de 20 a $64^\circ 2\theta$, podem estar relacionado aos precipitados simulados.

4.6 Ensaio de Tração

A seguir na tabela 25 são apresentados os valores médios obtidos no ensaio de tração em temperatura ambiente.

As amostras na condição como-fabricada via FSL apresentaram limite de escoamento de 1.046 MPa e resistência à tração de 1180 MPa, com 15,6 % de alongamento total, sendo similares aos resultados encontrados pela empresa EOS ao fabricar amostras com potência do laser de 400 W, sendo estes: 1.100 MPa de limite de escoamento, e 1.200 Mpa de resistência à tração, com 12% de alongamento. A empresa Concept Laser com diferentes parâmetros de fabricação (sendo 180W de potência do laser, 600 mm/s a velocidade de varredura e 30 μm de espesura de camada), apresentaram resultados nas amostras produzidas de limite de escoamento de 950 MPa, resistência à tração de 1.100 Mpa e alongamento total de 4 % (tabela 12).

Tabela 25 –Valores obtidos nos corpos de prova no ensaio de tração.

Condição	Escoamento Rp0,2 Mpa	Resistência à Tração Mpa	Alongamento Total %	Módulo de Elasticidade Gpa	Energia Absorvida J
Fabricado	1.046 (71)	1.180 (23)	15,6 (1,2)	191 (11)	37,9 (0,8)
440_10	1.883 (27)	1.926 (15)	4,4 (0,3)	179 (22)	10,5 (0,2)
S_440_10	2.005 (21)	2.042 (15)	4,63 (1,0)	159 (4,0)	10,5 (0,4)
480_5	1.913 (22)	1.926 (3,8)	5,40 (-)	138 (-)	11,1 (0,2)
510_1	1.820 (15)	1.883 (14)	6,7 (1,6)	161 (-)	13,0 (1,0)
510_2	1.830 (27)	1.878 (19)	7,0 (0,3)	165 (27)	12,9 (1,0)
510_5	1.765 (30)	1.795 (14)	8,6 (0,3)	151 (10)	14,5 (0,9)
510_10	1.762 (58)	1.781 (50)	8,4 (-)	160 (-)	13,42 (1,3)
600_03	1.415 (63)	1.472 (32)	16 (1,3)	138 (25)	24,51 (1,2)
600_10	1.112 (11)	1.228 (3)	21,9 (1,1)	107 (3,0)	38,4 (1,8)

Nota: Os valores entre parênteses são os desvios padrão dos valores medidos.

Para fins comparativos entre algumas referências e os resultados encontrados neste estudo, apresenta-se gráficos de barras na figura 82 que facilitam a visualização destes.

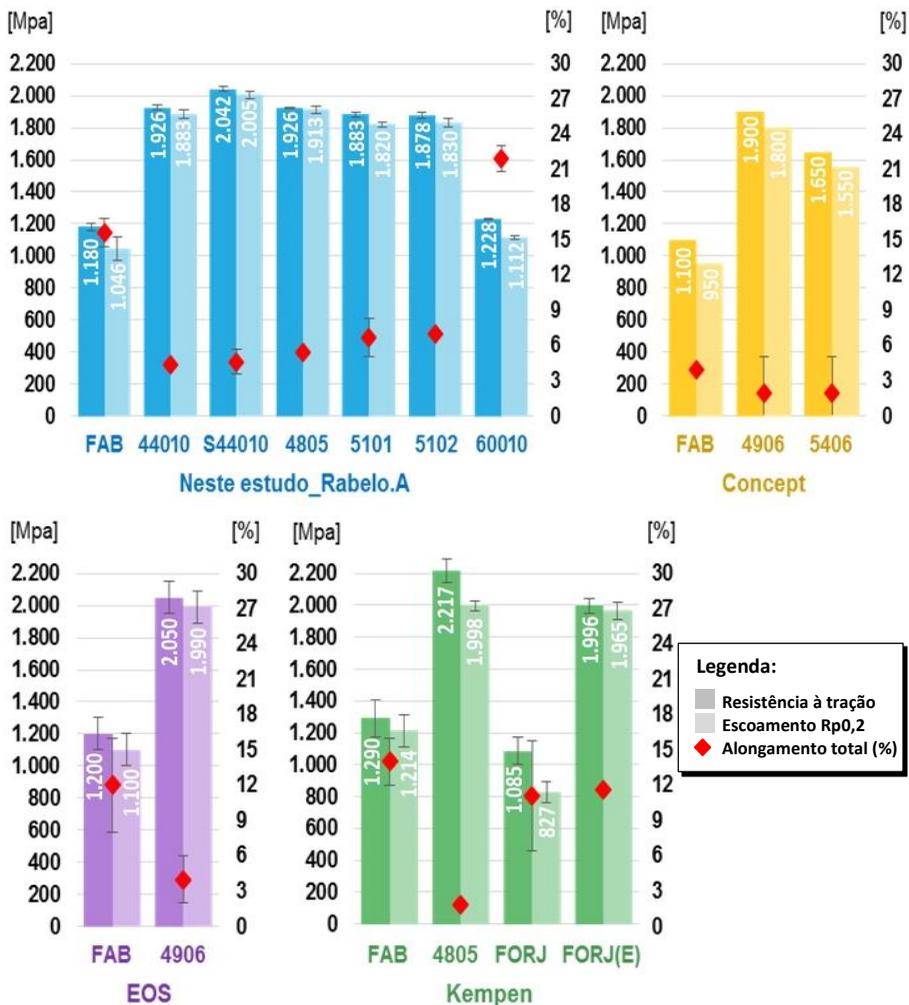


Figura 82 - Comparativo de propriedades mecânicas. a) Amostras deste estudo, b) Concept Laser c) EOS, d) Kempen em amostras fabricadas via FSL e amostras forjadas.

Os aços maraging produzidos por FSL no estado como-fabricado (isto é, sem tratamento térmico), apresentam uma maior resistência à tração do que o material processado convencionalmente (que geralmente é solubilizado e temperado), comparando tanto os obtidos neste estudo como também nos resultados encontrados por Kempen *et al* 2011 em aço maraging 300 (tabela 14).

Estas características podem estar relacionada à microestrutura refinada obtida pelo processo de FSL, com células resultantes da solidificação celular, com diâmetro $\leq 1 \mu\text{m}$, devido às altas taxas de resfriamento (alto gradiente térmico) durante a solidificação. Outro fator que também pode contribuir para esta maior resistência mecânica é a formação de uma zona coerente (GP) e formação de precipitados devido ao reaquecimento produzido pela deposição das camadas subsequentes, onde a poça de fusão da camada superior reaquece a temperaturas elevadas as camadas inferiores e adjacentes. As várias regiões da zona afetada pelo calor (ZAC), vão experimentar ciclos térmicos muito diferentes, com temperaturas de pico que vão desde aquela em que é produzido um efeito de envelhecimento da zona fundida (do filete anterior) até temperaturas de pico próximas à temperatura de fusão. Logo, refere-se a temperaturas de pico entre aproximadamente 700 °C (considerando que o tratamento de envelhecimento a 600 °C produziu efeito em poucos minutos) até pouco menos de 1.500 °C.

Na região da ZAC que atingiu maiores temperaturas, ocorre austenitização e solubilização no aquecimento, e têmpera no resfriamento (obtem-se, como resultado, martensita supersaturada nos diversos elementos de liga). Em temperaturas inferiores, houve austenitização parcial e, portanto, têmpera parcial. Em temperaturas ainda menores, houve envelhecimento e sobre-envelhecimento.

Estes argumentos citados anteriormente também são defendidos por outros autores que pesquisaram a fabricação de ligas por fusão seletiva a laser (ZHENG; ZHOU; SMUGERESKY, 2008; JÄGLE; RAABE; HUMBEECK, 2014).

A formação de zonas de GP, podem levar a um acúmulo de soluto, que se torna possível sítio para nucleação de fases intermetálicas durante o tratamento térmico, ou durante a fabricação, como citado anteriormente (JÄGLE; RAABE; HUMBEECK, 2014). Segundo pesquisadores, alguns aços maraging apresentaram endurecimento após apenas alguns segundos em temperaturas de envelhecimento, devido a estes aglomerados de soluto (SHEKHTER; AARONSON; MILLER, 2004; PERELOMA *et al*, 2009).

A figura 83 mostra esquematicamente a influência destas zonas de soluto no aumento da dureza (que está relacionada com o aumento da tensão de escoamento do material), assim como às quedas de dureza devido ao super-envelhecimento da liga (overaging).

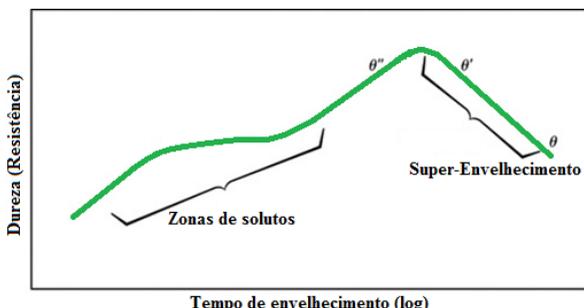


Figura 83 – Ilustração esquemática da formação de zonas de soluto e super-envelhecimento, relacionadas com a dureza do material (adaptado de sideplay.com/valletrompia.it).

Um exemplo destes ganhos de resistência para baixos tempos de envelhecimento é encontrado na amostra envelhecida a 510 °C durante 1 h, na qual se obteve resistência à tração de 1.883 MPa, limite de escoamento de 1.820 MPa e alongamento total de 6,75 %, com 13 J de energia absorvida ao impacto Charpy (conforme apresentado este último no próximo tópico). Estes valores de resistência demonstraram certa estabilidade para tempos de envelhecimento de até 5 h em 510 °C, com uma variação de aproximadamente 100 MPa apresentando o pico de dureza para esta temperatura, decrescendo a resistência à tração e o limite de escoamento para o tempo de 10 h, devido ao coalescimento dos precipitados e reversão da austenita.

A boa combinação de propriedades mecânicas encontrada nos conjuntos de corpos de prova envelhecidos a 510 °C durante apenas 1 h, indicam ser ótimas condições para serem aplicados em moldes e matrizes. Estes representam uma diminuição do tempo de pós-processamento e do custo do material. Um dos principais requisitos dos solicitantes de moldes é a dureza de aproximadamente 54 HC, levando a este tratamento e tempo ser um potencial “candidato” para esta aplicação, com baixo custo visto o tempo necessário.

Experimentos e análises realizados por Sha *et al* (1993) em um aço maraging C300 envelhecido a 510 °C, também indicaram um rápido aumento na dureza em pequenos tempos de tratamento, com pico de dureza após 1 h de envelhecimento. Nestes experimentos os pesquisadores sugeriram que nos primeiros estágios, observa-se um aumento significativo de dureza nos aços, que está relacionado à nucleação e crescimento dos precipitados. Este aumento de dureza seguiu até aproximadamente 8 h de envelhecimento, onde um pico de dureza é atingido devido ao balanço entre crescimento e o coalescimento destes precipitados. A partir do pico de dureza, existe um coalescimento dos precipitados e formação da austenita reversa obtendo uma queda na dureza e diminuição na

resistência à tração, entretanto um aumento na ductilidade, alongamento e tenacidade da liga.

Envelhecimentos realizados a 480 °C durante 5 h proporcionaram resistência à tração de 1926 MPa, limite de escoamento de 1912 MPa, e alongamento total 5,40 %, representando um ganho em relação à condição fabricada de 83 % no limite de escoamento, 63 % na resistência à tração.

Kempen *et al* (2011) encontraram aumentos de resistência a tração similares de até 72 %, partindo de 1.290 MPa no estado fabricado para 2.216 MPa no estado envelhecido a 480 °C durante 5 h, entretanto o alongamento reduziu de 13,3% o estado fabricado FSL para 1,6 % com o tratamento térmico.

Os maiores ganhos de resistência mecânica encontrados neste estudo foram nas amostras que sofreram solubilização a 817 °C por 1 h, seguida de envelhecimento a 440 °C durante 10 h, apresentando resistência à tração de 2.042 MPa, limite de escoamento de 2.005 MPa e alongamento total de 4,6%. Estes representam em comparação com as amostras no estado como-fabricado, um ganho de 91 % no limite de escoamento e 73 % na resistência à tração, mas um decréscimo no alongamento total de 70 %. Estes valores obtidos se enquadram dentro do limite de resistência esperado para um aço maraging C300, apresentando um alongamento em aproximadamente três vezes do valor encontrado por Kempen *et al* (2011).

Em comparação com a condição como-fabricada, a amostra tratada termicamente a 600 °C durante 10 h, apresentou um ganho em todas as propriedades mecânicas analisadas, obtendo os melhores valores de alongamento total até ruptura com 21,9 %, e energia absorvida ao impacto (38,42 J, conforme próximo tópico), com pouco ganho na resistência à tração (1.228 MPa), limite de escoamento (1.112 MPa) e dureza (403 HV). Estes resultados são decorrentes dos coalescimento dos precipitados e do percentual de austenita reversa (35 %) presente nesta amostra, conforme descrito anteriormente nas quantificações de fases.

4.7 Ensaio de Impacto (Charpy)

A tabela 26 apresenta os valores (médias de 3 amostras) da energia absorvida nos ensaios Charpy, realizados em temperatura ambiente. Nesta tabela observam-se duas condições que favorecem a maior tenacidade, a saber: a condição como-fabricado com 37,92 J, e a amostra envelhecida a 600 °C por 10 horas a energia absorvida é de 38,42 J. Envelhecimento a 480 °C durante 5 h, e envelhecimentos a 510 °C por 1 h, obtiveram 11,1 e 12,9 J, demonstrando uma boa tenacidade à fratura nestas condições. As topografias de fratura das amostras ensaiadas por impacto neste estudo, serão apresentadas na sequência.

Estudos realizados por Kempen *et al* (2011) em amostras de aços maraging 300 fabricadas por FSL com densidade de 99,3 %, apresentaram valores de aproximadamente 40 J para o material no estado fabricado, e 5 J para o material envelhecido a 490 °C durante 5 h. Conforme as imagens apresentadas na figura 19, Kempen *et al* (2011) indica que a amostra envelhecida nesta condição obteve fratura do tipo frágil, com fratura intergranular e transgranular.

A maior densidade das amostras utilizada neste trabalho (99,61%) pode ter produzido um ganho de tenacidade e ductilidade do corpo de prova envelhecido como citado anteriormente (11,1 J para envelhecimento a 480 °C / 5 h e 12,9 J para 510° C / 1 h). Os valores de energia absorvida ao impacto do material como-fabricado ficou muito semelhante com os obtidos por Kempen *et al* (2011), sendo que o maior percentual de austenita (5,8%) presente nas amostra no estado como-fabricadas estudadas por Kempen, justificam a tenacidade um pouco maior do que encontrada neste presente estudo, ao qual apresentou um percentual de austenita reversa de 1,9% nesta condição.

Tabela 26 – Valores de Energia Absorvida no ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente.

Amostra	Energia A. (J)	Desv. Padrão (J)
Fabricado	37,92	0,84
S_440_10	10,55	0,39
440_10	10,51	0,22
480_5	11,13	0,17
510_1	12,97	1,05
510_2	12,90	1,00
510_5	14,46	0,9
510_10	13,42	1,33
600_03	24,51	1,22
600_10	38,42	1,81

Para facilitar as comparações entre as condições, a figura 84 mostra o gráfico de energia absorvida ao impacto em Joules, dos CPs ensaiados neste presente estudo e os resultados apresentados por Kempen *et al* (2011), citados na revisão de literatura.

Embora os resultados sejam semelhantes entre as amostras no estado como-fabricada (37,9 J) e envelhecida a 600 °C durante 10 h (38,4 J), eles podem

apresentar uma diferença significativa se as amostras forem ensaiadas em temperaturas abaixo de 0 °C, devido às diferenças nas microestruturas presentes em cada amostra. A amostra no estado como-fabricada apresentou nas quantificações de fase feitas através de difração de raios-X, 98,1 % de estrutura martensítica (CCC) e 1,9% de austenita (CFC), enquanto que a amostra envelhecida a 600 °C por 10 h, apresentou, além da martensita e precipitados, um percentual de 35,13 % de austenita reversa (CFC). Outro fator que colabora para esta maior resistência, decorre do fato haver estas fases (citadas) precipitadas, aumentam a área de interface entre estas fases.

Os materiais com estrutura cristalina CFC, em geral, não apresentam uma transição dúctil-frágil tão significativa, com queda acentuada da tenacidade ao diminuir a temperatura. As estrutura CFC (austenítica) pode ser transformada em martensita durante a deformação plástica através do efeito TRIP (*transformation induced plasticity*) ou SIT (*stress induced transformation*), resultando em elevada tenacidade e tensão de escoamento, o que pode ser interessante para determinadas aplicações.

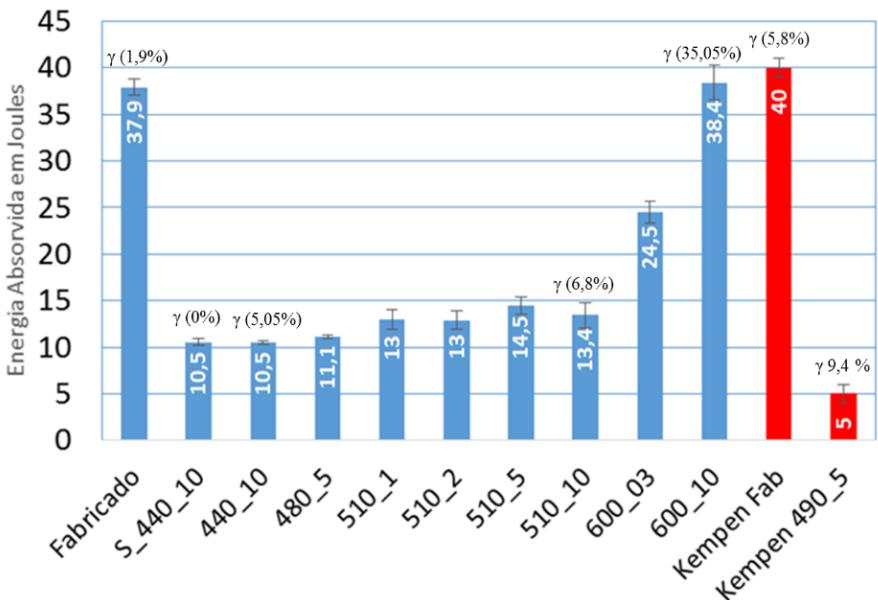


Figura 84 – Gráfico com valores de Energia absorvida ao Impacto, em Joules (J).

Os menores valores de energia absorvida ao impacto foram encontrados nas condições que resultaram em máxima dureza. A amostra envelhecida a 440 °C por 10 h, e a amostra que foi submetida a solubilização a 817 °C por 1 h, seguida de

envelhecimento a 440 °C por 10 h, tiveram valores semelhantes de 10,55 e 10,51 J, respectivamente.

Estes resultados apresentados, com variações da energia absorvida entre 10,5 e 38,4 J, ilustram a importância do entendimento e conhecimento da aplicação de um componente/produto, assim como todas as solicitações e condições de serviço, para otimizar o produto conforme as necessidades da aplicação, sem esquecer que além da estrutural do material, a tenacidade é afetada por fatores ambientais, geométricos e de carregamento, conforme descrito na revisão de literatura.

Quando se busca a maior resistência mecânica e dureza, pensando em um componente como um molde ou inserto, a tenacidade não é uma propriedade chave, mas é importante. Em alguns casos específicos para fabricação de moldes e insertos a tenacidade pode ser um critério a ser considerado já que as cargas durante fechamento podem levar à ruptura dos componentes. Entretanto se a aplicação for um suporte estrutural sujeito à esforços cíclicos, objetivando resistências de escoamento e resistência à tração específicas, assim como um alongamento maior antes de ruptura, busca-se uma maior tenacidade a fratura, onde deve-se avaliar todo o contexto envolvendo a aplicação.

4.8 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA

As superfícies de fratura de diferentes amostras ensaiadas ao impacto foram analisadas via estereomicroscópio, assim como em microscopia eletrônica de varredura (FESEM) e, quando requerida, microanálise química via energia dispersiva de raios-X (EDS). Para serem utilizados como exemplo para a caracterização foram selecionados alguns corpos de prova que apresentaram valores de energia absorvida próximos à média dos valores obtidos em todas as amostras.

A fratura se inicia no entalhe, tendo uma triaxialidade de tensões que podem resultar em deformação dúctil (com *dimples*) ou fratura frágil (por clivagem ou em forma intergranular). Neste estudo será apresentado os aspectos da topografia de fratura na região central e lateral perpendicular ao entalhe, mantendo as mesmas regiões para todos os corpos de prova apresentados.

4.8.1 Topografia de Fratura da Amostra Fabricada

A avaliação começou com a superfície de fratura da amostra no estado como-fabricado, com intuito de conhecer o estado das amostras antes de serem submetidas a tratamento térmico. Na figura 85 são mostradas as imagens da superfície de fratura da amostra ensaiada ao impacto, obtidas no estereomicroscópio (a) e na foto digital macro (b), onde observa-se uma pequena área de expansão lateral nesta condição, como característica de tenacidade apresentada durante ensaio. A seta na foto da esquerda indica o sentido de propagação da fratura no

ensaio (local do entalhe). Nas figuras 86 a 91 são mostradas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FESEM), do centro do corpo de prova (a) e de uma das laterais (b) perpendicular ao entalhe, para observação das características encontradas na lateral das amostras, mantendo este procedimento para as demais amostras.

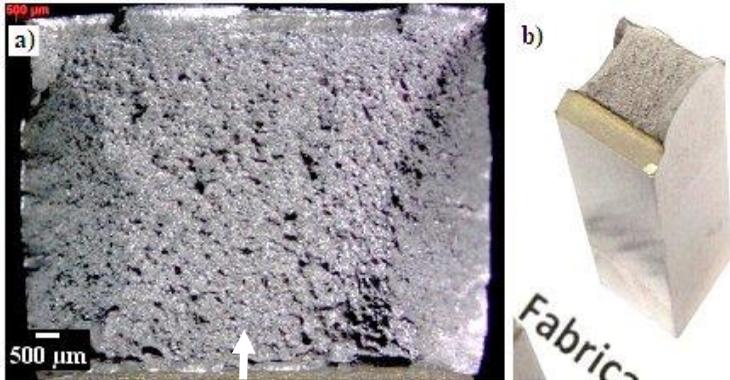


Figura 85 – CP como-fabricado fraturada em Impacto: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.

Em menores ampliações como, por exemplo, em 500 vezes (figura 86), observam-se grandes relevos gerados pela significativa deformação plástica no centro e na lateral da amostra, revelando uma característica de fratura dúctil, sendo possível ainda visualizar nesta ampliação alvéolos (*dimples*) de maiores dimensões. Nestas ampliações observam-se microcavidades de maiores dimensões com partículas de aproximadamente 7 µm de diâmetro na região central das mesmas, como aquela indicada com a seta na figura 86(a).

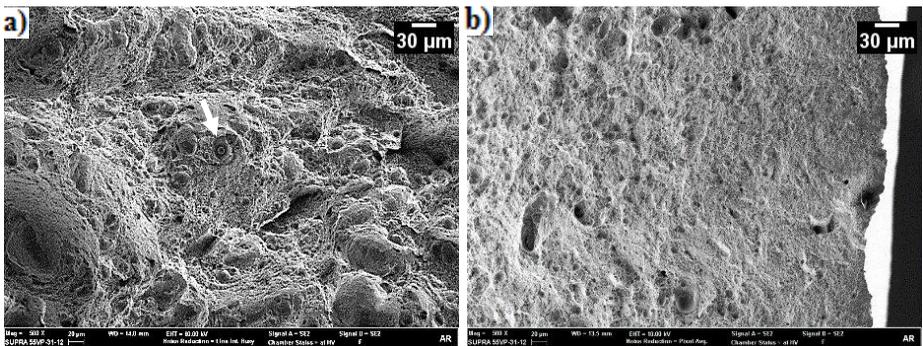


Figura 86 – Superfície de fratura do CP observada em aprox. 500X: a) centro, b) lateral.

Os *dimples* esféricos são resultantes da nucleação, crescimento e coalescimento de microcavidades durante a deformação plástica, geradas pelo surgimento das discordâncias em torno das partículas para acomodar a incompatibilidade de deformação entre a matriz e o precipitado, o que gera tensões adicionais que são somadas às tensões sobre as partículas de segunda fase. As tensões resultantes desta deformação plástica podem gerar uma decoesão (escoamento sem corte) na interface entre partícula e precipitado, ou ainda fraturar a partícula de segunda fase através de cisalhamento.

Na região da lateral do corpo de prova observa-se em menores ampliações uma deformação plástica menor que na região central, porém ao observar com ampliações de 5.000 vezes (figura 87), encontram-se as mesmas características no centro e na lateral da amostra, sem nenhuma característica de fratura do tipo frágil.

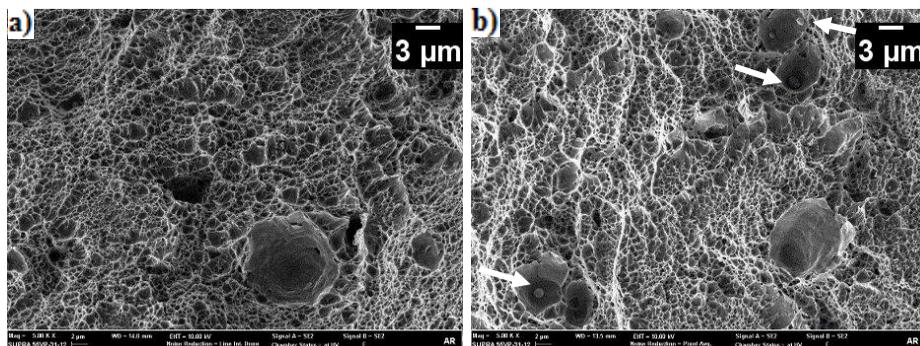


Figura 87 – Superfícies de fratura do CP FSL em aprox. 5000X: a) centro, b) lateral.

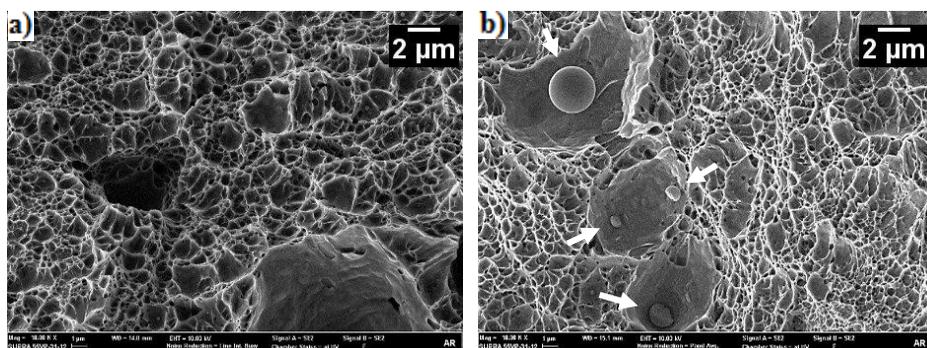


Figura 88 – Superfícies de fratura do CP observadas em aprox. 10.000X: a) centro, b) lateral.

Algumas destas partículas presentes no material no estado como-fabricado podem ser observadas nas imagens das figuras 87 e 88, indicadas por setas, observando que algumas sofreram os mecanismos de decoesão (escoamento

sem corte de partículas) preservando o seu formato “esférico” e outras foram cisalhadas pelas tensões geradas durante o ensaio. Observa-se ainda que a superfície fraturada junto a essas inclusões foi bastante lisa, diferente àquela em outras regiões da amostra em que se encontram *dimples*. Assim sendo, a área da superfície de fratura é aumentada, o que está associado a uma maior tenacidade. Partículas maiores, como ilustrado na imagem 88(b), são pontos potenciais para a nucleação, crescimento e coalescimento das microcavidades. Entretanto não são observadas partículas em todas as cavidades, devido ao possível desprendimento destas durante a ruptura, de modo que elas ficaram aderidas à outra superfície de fratura do corpo de prova. A composição química da matriz e de algumas partículas indicadas na figura 88(b), foram analisadas via EDS, conforme mostrado nos espectros da figura 89, e os resultados semi-quantitativos de composição química são apresentados na tabela 27.

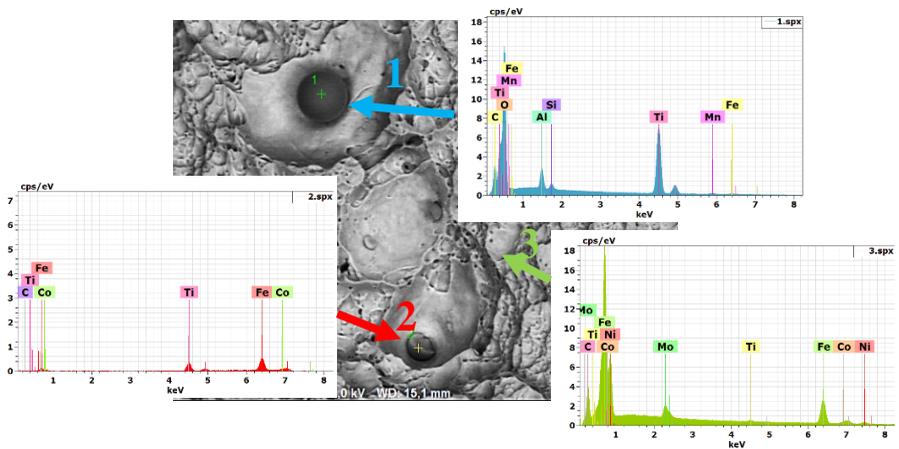


Figura 89 – Superfície de Fratura do CP FSL, imagem aprox. 10.000X e espectros EDS.

Tabela 27 – Composições químicas da matriz (ponto 3) e das partículas, obtidas através de EDS dos pontos indicados na figura 89.

EDS	O	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
1	43,98	2,18	0,86	45,45	1,29	1,28	-	-	-
2	-	-	-	33,86	-	64,83	0,74	-	-
3	-	-	-	0,95	-	59,07	4,90	19,57	6,05

Uma terceira partícula com aproximadamente 880 μm de diâmetro (figura 90), também foi analisada via EDS para determinar sua composição química. Esta revelou possuir um elevado teor de Titânio (80,77%), 7,31 % de Ferro, 1,78% de

Alumínio, 1,61 % de Níquel e 1,16 % de Molibdênio, conforme indicado na tabela 28.

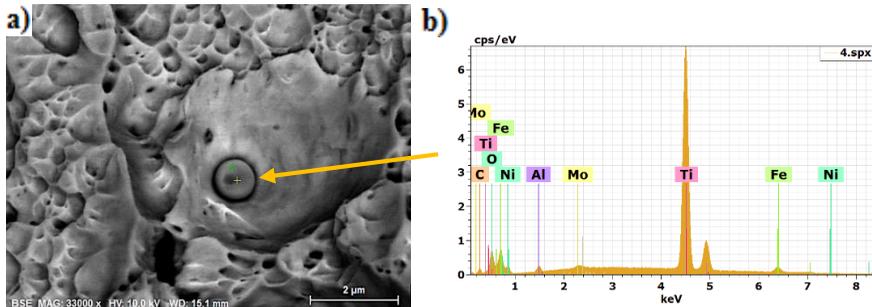


Figura 90 – a) imagem FESEM em aprox. 33.000X; b) Espectro de EDS da partícula.

Tabela 28 – Composição química da partícula indicada na Figura 86, obtida através de EDS.

Elemento	AN	Series	C norm. (%)	C Atom. (%)	E Sigma (%)
C	6	k- Series	0,58	2,02	0,11
O	8	k- Series	6,79	17,71	0,77
Al	13	k- Series	1,78	2,76	0,10
Ti	22	L- Series	80,77	70,40	2,31
Fe	26	L- Series	7,31	5,46	0,31
Ni	28	L- Series	1,61	1,14	0,22
Mo	42	L- Series	1,16	0,50	0,06
Total:			100,00	100,00	

Em ampliações maiores, tais como 100.000 vezes, observou-se a presença de partículas de segunda fase de aproximadamente 50 nm nas microcavidades menores. Algumas destas partículas são indicadas com setas nas figuras 91(a) e (b).

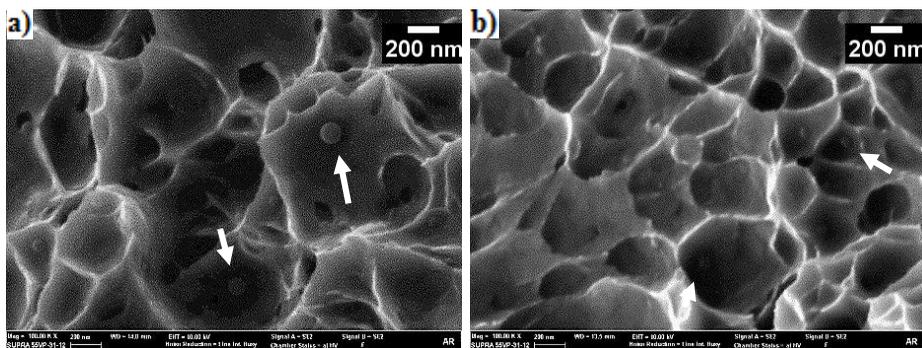


Figura 91 – Superfícies de fratura em aprox. 100.000X: a) centro, b) lateral.

4.8.2 Topografia de Fratura das Amostras 440_10 e S_440_10

Na figura 92 são mostradas imagens da topografia de fratura das amostras obtidas via estereomicroscópio (a) 440_10 e (c) S_440_10, e macrofoto digital (b) 440_10 e (d) S_440_10. Observa-se uma isenção de expansão lateral e uma pequena zona cisalhada, com semelhanças nestas técnicas de observação para os aspectos gerais da fratura para os dois tipos de tratamentos, com e sem solubilização. A seta nas imagens indicam o sentido de propagação da fratura no ensaio de impacto Charpy. Para fins de comparação, serão apresentadas juntas as imagens das topografias de fratura das amostras 440_10 e S_440_10.

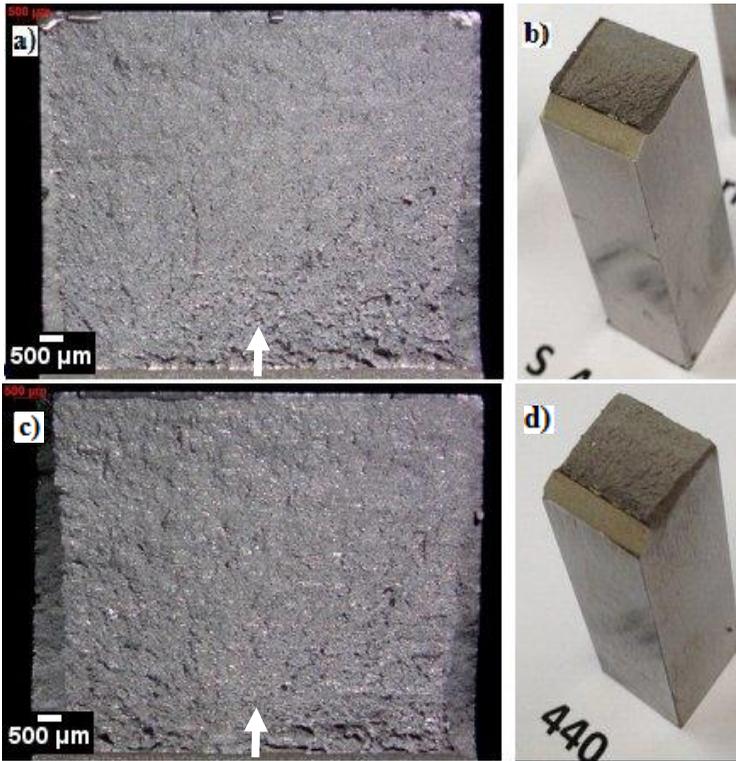


Figura 92 – Amostra S_440_10 a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital; Amostra 440_10: c) Estereomicroscópio, d) Macrofoto digital.

Nas figuras 93 a 95 são mostradas as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (FESEM) do centro do corpo de prova (a), e de uma das laterais (b) para a amostra 440_10 e respectivas imagens (c) e (d) para

amostra S_440_10, através das quais pode-se observar diferenças na topografia de fratura entre o centro e a lateral do corpo de prova.

Os resultados de energia absorvida ao impacto para os corpos de prova solubilizados a 817 °C durante 1 h, seguido de envelhecimento a 440 °C durante 10 h, foi semelhante aos resultados dos corpos de prova que somente foram envelhecidos na mesma condição, mas sem a solubilização. Os valores foram $10,55 \pm 0,39$ J para o corpo de prova S_440_10, e $10,51 \pm 0,22$ J para o corpo de prova 440_10. Estas duas amostras apresentaram valores de energia ao impacto muito semelhantes, o que sugere que a solubilização não tem influência na tenacidade, se comparada através deste ensaio. Porém, ao comparar a energia absorvida ao impacto em diferentes temperaturas ou através de ensaios de fadiga (ou K1c), as diferenças poderiam ser observadas.

O tratamento de solubilização tem como principal motivação diminuir a segregação e através da homogeneização gerada (com eliminação de micro-segregações) e têmpera, levar o material através de uma recristalização e refino de estrutura devida a alta densidade de discordâncias, tendo ao final do tratamento uma estrutura martensítica homogênea, com refino estrutural que posteriormente pode facilitar o processo de envelhecimento. A solubilização também é importante em peças feitas por fundição convencional, onde o resfriamento é lento, apresentando micro e macrosegregações. No caso de peças feitas por fusão seletiva a laser, com fabricação camada à camada (de 30 a 50 μm), através de fonte de calor localizada, as altas taxas de gradientes térmicos, ocasionam que o material fabricado já sai com uma estrutura martensítica e com baixa segregação. Isso faz com que apenas o tratamento térmico de envelhecimento já alcance propriedades muito próximas do tratamento de solubilização e têmpera, seguido de envelhecimento. Essa é uma vantagem para o processo, já que o tempo e custo para conseguirmos materiais com boas propriedades mecânicas.

A região central dos corpos de prova apresenta relevos gerados pela deformação plástica durante o ensaio. Entretanto, observa-se em algumas regiões baixa deformação, ou até mesmo ausência de deformação plástica macroscópica aparente, com aspectos de semi-clivagem (indicadas pelas setas na Figura 93 (a), da amostra 440_10), mais evidentes na amostra que não foi submetida a tratamento térmico de solubilização. Nas regiões laterais das duas amostras observa-se a presença de zonas cisalhadas com baixa deformação plástica. A amostra que foi solubilizada conforme figura 92(d) apresenta região mais fibrosa com *dimples* já visíveis nesta ampliação de 1.500X. Na figura 93 são mostradas imagens com ampliação de 1.500X do centro dos corpos de prova 440_10 observado nas imagens (a) e S_440_10 (c) e das laterais nas imagens (b) e (d) respectivamente.

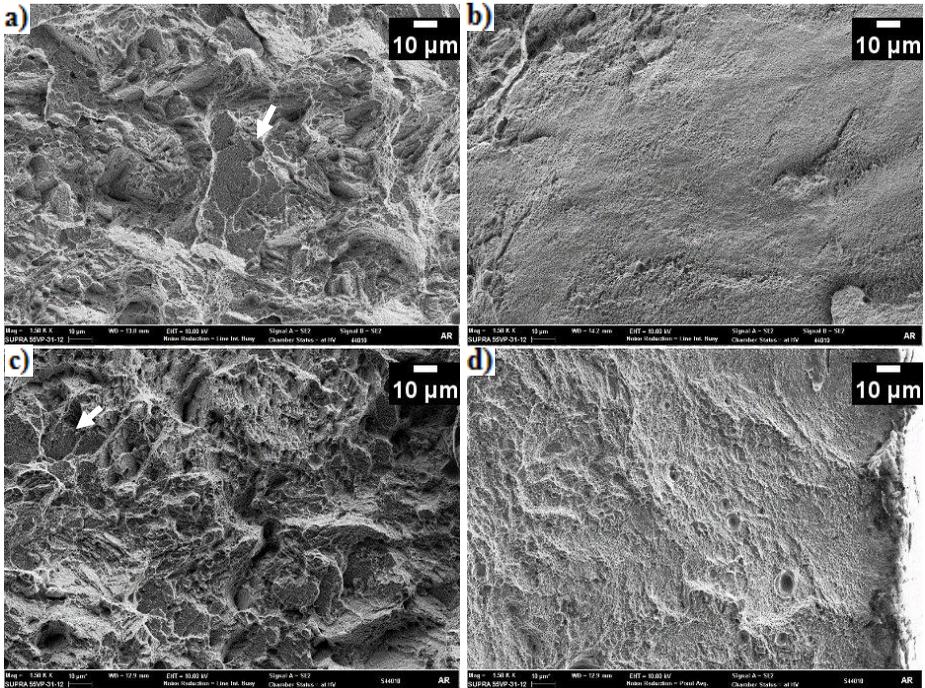


Figura 93 – Superfícies de fratura –FESEM em aprox. 1.500X: a-b) 440_10, c-d) S_440_10.

Ao observar com maiores ampliações de 50.000X ou 100.000X (figura 94 e 95 respectivamente) as regiões com baixa deformação plástica aparente da amostra sem solubilização, verifica-se a presença de micro vazios e microcavidades, sendo estes *dimples* de rasgamento, relacionados à baixa deformação plástica localizada. Este mesmo aspecto é observado na lateral desta amostra. A presença de *dimples* em uma superfície de fratura não garante que a mesma seja fratura dúctil, porém, nesta amostra não foram encontradas regiões de clivagem clássica ou fratura intergranular relacionadas às fraturas frágeis.

Nas regiões observadas, a amostra que foi solubilizada apresentou *dimples* maiores na região central e nas laterais, em comparação com a amostra não solubilizada. Nas imagens a 50.000X (figura 94) observa-se a presença de partículas de segunda fase semelhantes às ilustradas na amostra no estado como-fabricada por FSL, indicando que mesmo com a solubilização realizada nestas condições, as partículas de segunda fase pré-existent não foram dissolvidas. As análises de difração de raios-X indicaram que a solubilização eliminou a austenita e as

microsegregações intercelulares presentes na amostra no estado como-fabricado, conforme apresentado anteriormente.

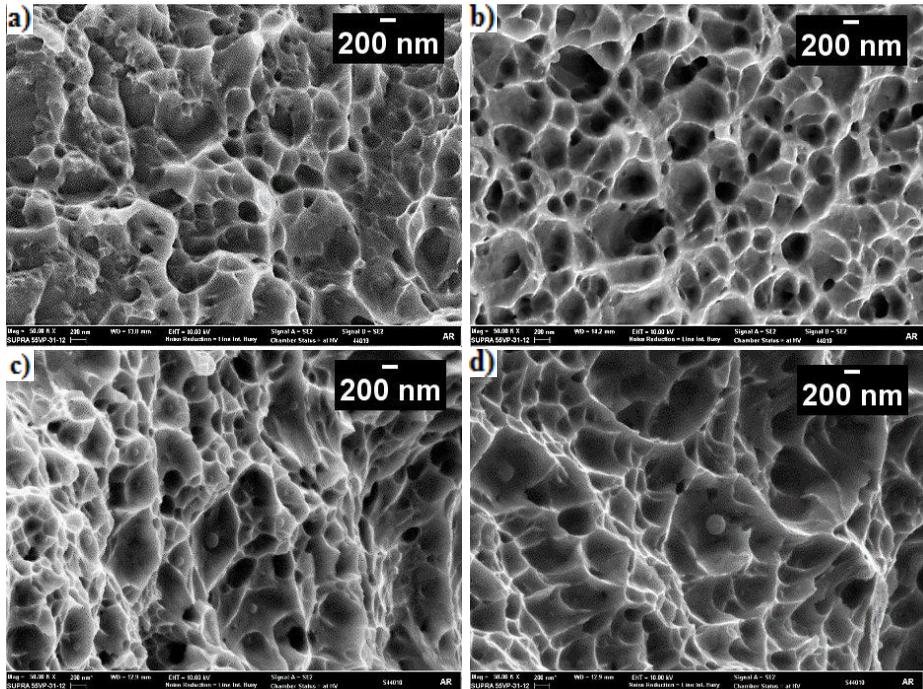


Figura 94 – Superfícies de fratura - FESEM a aprox. 50.000X: a-b) 44010, c-d) S_440_10.

Na lateral da amostra observado na zona cisalhada da figura (b) e (d), encontrou-se uma fratura dúctil com alvéolos de maiores dimensões em comparação com aqueles do centro da amostra, visto nas figuras (a) e (c) e distribuição uniforme (imagens figura 94 em 50.000X ou 100.000X na figura 95), com microcavidades maiores nucleadas em partículas de maiores dimensões, sem a presença de regiões com semi-clivagem como as que foram observadas no centro da amostra.

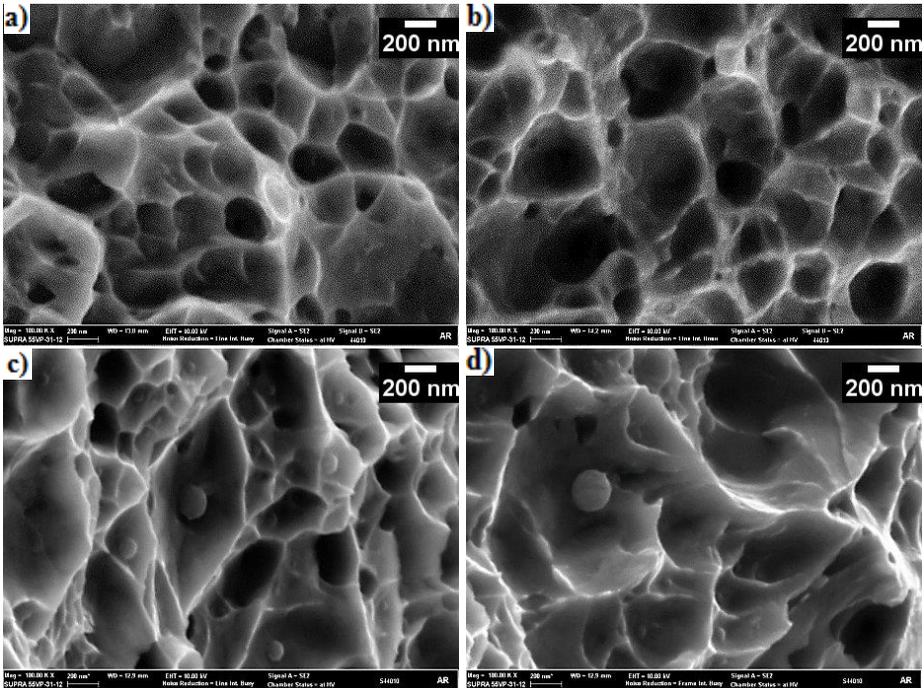


Figura 95 – Superfícies de fratura - FESEM a 100.000X: a) e b) 44010, c) e d) S_440_10.

4.8.3 Topografia de Fratura das Amostras 480_5

Na figura 96 são mostradas imagens das superfícies de fratura obtidas através de esteromicroscópio (a), e macrofoto digital (b), da amostra envelhecida a 480 °C durante 5 h, que apresentou uma energia absorvida de $11,13 \pm 0,17$ J. Este valor ficou próximo ao encontrado na amostra envelhecida a 440 °C durante 10 h, com $10,51 \pm 0,22$ J, porém, nesta condição de tratamento térmico de temperatura maior (480 °C) por um tempo menor (5 h), observa-se um aumento da região cisalhada lateral e um aspecto mais fibroso no centro da amostra.

A região central do corpo de prova apresentou grandes relevos gerados pela significativa deformação plástica durante ensaio, e a região lateral cisalhada uma baixa deformação plástica, ou ausência de deformação plástica macroscópica aparente (imagem (b) da figura 97 e 98).

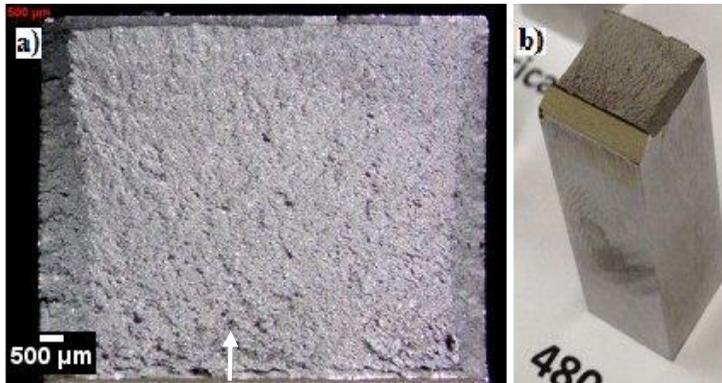


Figura 96 – Amostra 480_5 fraturada ao impacto: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.

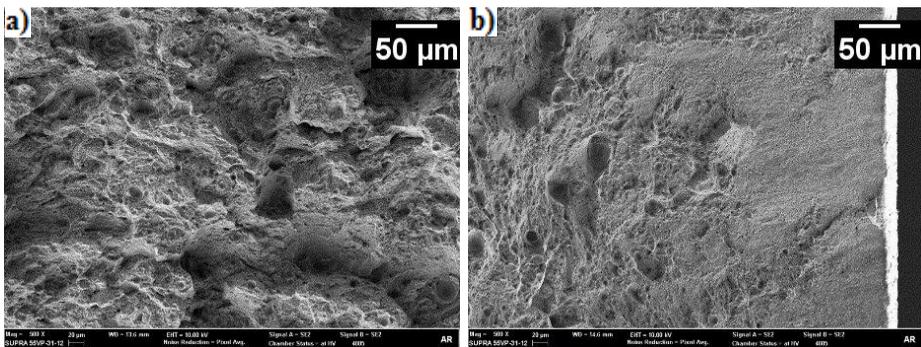


Figura 97 – Superfície de fratura do CP 4805, FESEM aprox. 500X: a) centro, b) lateral.

Os aspectos da fratura de baixa deformação plástica macroscópica na região cisalhada da amostra envelhecida a 480 °C durante 5 h são melhor observados na escala microscópica através das imagens 98 e 99.

Na região cisalhada não observou-se em escala microscópica os mecanismos clássicos de clivagem nem de fragilização intergranular, mas observou-se *dimples* de pequenas dimensões, característicos de baixa deformação plástica localizada em comparação com o centro da amostra.

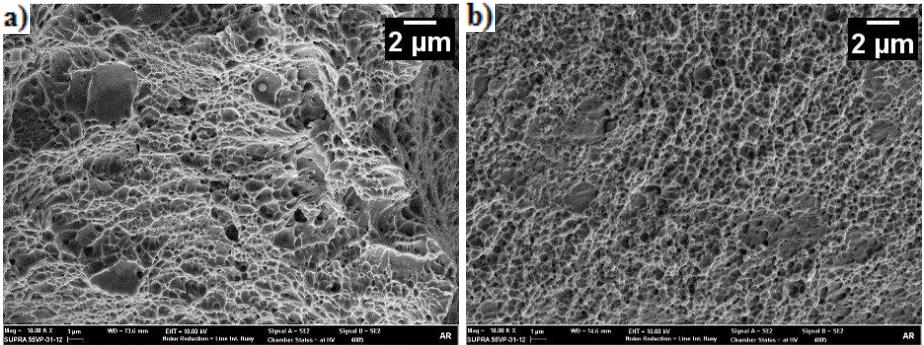


Figura 98 – Superfície de fratura do CP 480_5 - FESEM aprox. 10.000X: a) centro, b) lateral.

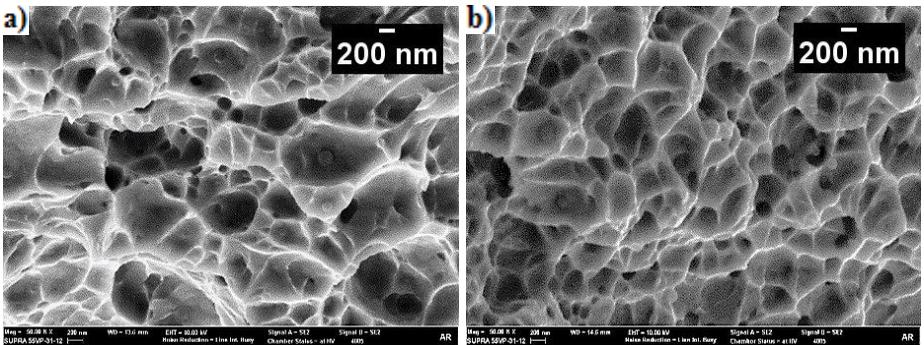


Figura 99 – Superfície de fratura do CP 480_5 - FESEM aprox. 50.000X: a) centro, b) lateral.

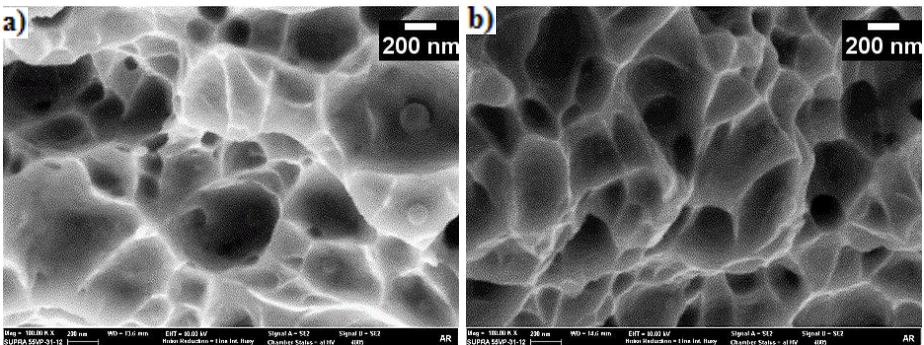


Figura 100 – Superfície de fratura do CP 480_5 - FESEM aprox. 100.000X: a) centro, b) lateral

Assim como nas amostras analisadas anteriormente, encontram-se nos *dimples* partículas de segunda fase. Algumas partículas encontradas na amostra envelhecida a 480 °C durante 5 h, com aproximadamente 539 nm e 240 nm, foram analisadas via EDS para avaliação da composição química (tabela 29), conforme ilustrado na figura 101.

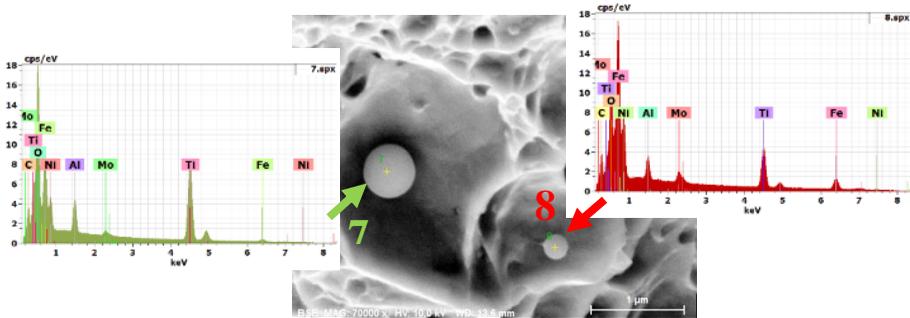


Figura 101 – EDS 480_5 - a) imagem FESEM aprox. 33.000X. b) Espectro de EDS da partícula.

Tabela 29 – Composição química obtida através de EDS 480_5 da figura 101.

EDS	O	Al	Ti	Fe	Ni	Mo
7	37,87	2,70	39,58	4,86	8,75	1,49
8	20,99	2,33	23,98	23,57	18,13	4,34

4.8.4 Topografia de Fratura das Amostras 510_1

Na figura 102 são mostradas imagens da superfície de fratura obtidas através de esteromicroscópio (a), e de macrofoto digital (b) da amostra envelhecida a 510 °C durante apenas 1 h, que apresentou energia absorvida ao impacto de $12,97 \pm 1,05$ J, sendo similar, mas maior que a da amostra envelhecida a 480 °C durante 5 h, que apresentou uma energia absorvida de $11,13 \pm 0,17$ J.

Os valores de dureza ficaram também muito próximos para estas duas condições, com $580,4 \pm 12,64$ HV para a amostra envelhecida a 480 °C durante 5 h e $565,9 \pm 5,62$ HV na amostra envelhecida a 510 °C durante 1 h.

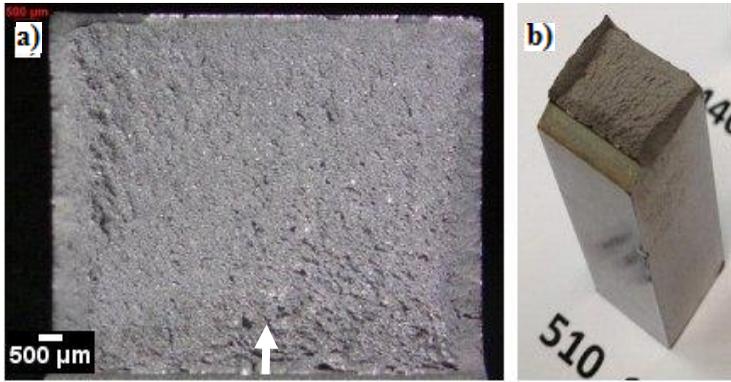


Figura 102 – Imagens da superfície de fratura da amostra 510_1: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.

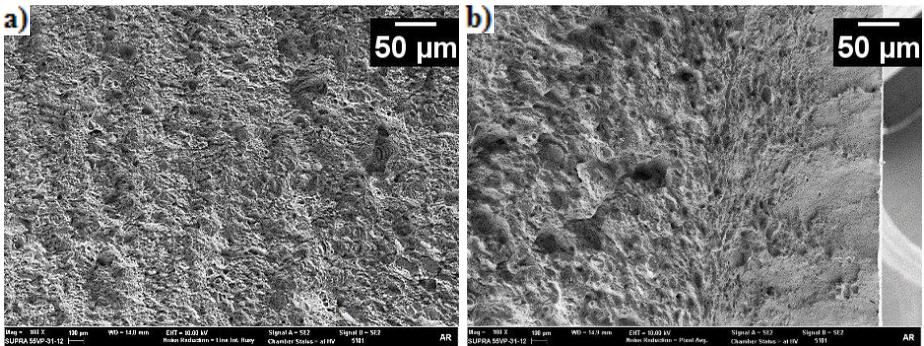


Figura 103 – Superfície de fratura do CP 51001 - FESEM aprox. 500X. a) centro, b) lateral.

No aspecto macroscópico não foram observadas diferenças significativas nestas duas condições comparadas aquelas descritas anteriormente, para a amostra envelhecida a 480 °C durante 5 h e 510 °C por apenas 1 h. Em escala microscópica obsevou-se diferenças entre os tamanhos de *dimples* do centro e das laterais da amostra, com alguns *dimples* de rasgamento, indicados por setas na figura 104(b).

Estas regiões de *dimples* de rasgamento são consideradas como características de fratura frágil de semi-clivagem por alguns pesquisadores.

Ao observar a superfície com maiores ampliações, de 50.000X e 100.000X (figura 105 e 106 respectivamente), é possível verificar diferenças de tamanhos entre os *dimples* do centro e da lateral da amostra, o que caracteriza diferenças na deformação plástica das duas regiões. Por outro lado, não foram encontrados indícios de fratura frágil por clivagem ou intergranular.

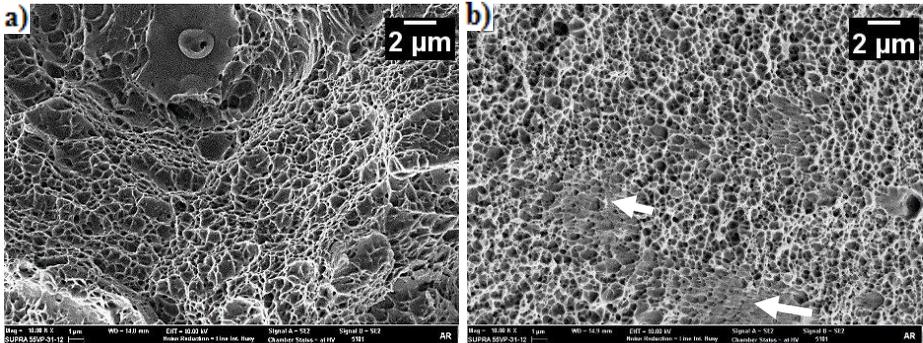


Figura 104 – Superfície de fratura do CP 510_1 - FESEM a aprox. 10kX: a) centro, b) lateral.

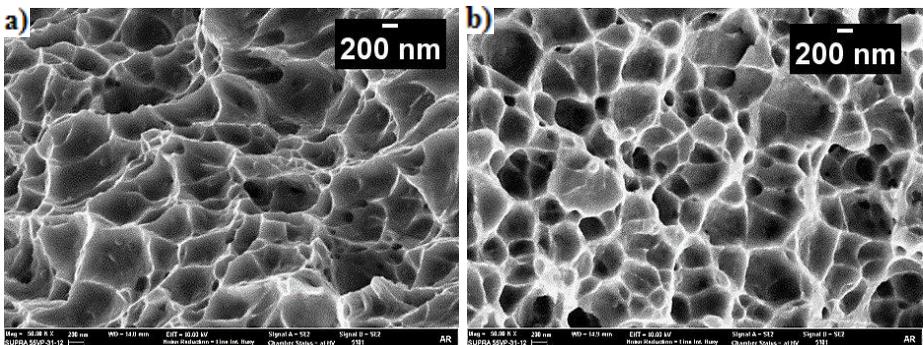


Figura 105 – Superfície de fratura do CP 510_1 - FESEM a aprox. 50 kX: a) centro, b) lateral.

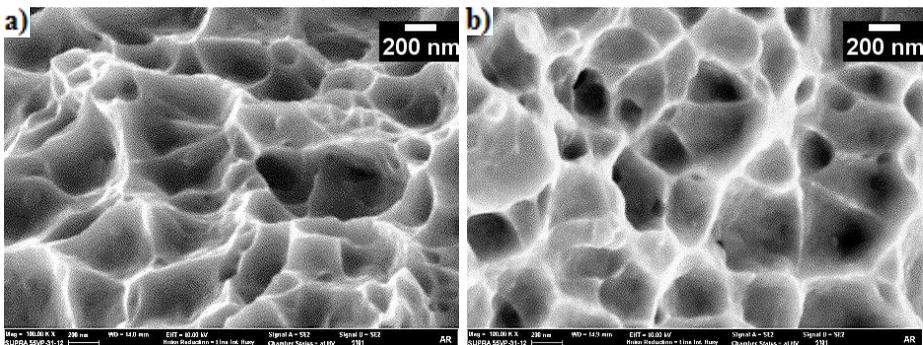


Figura 106 – Superfície de fratura do CP 510_1 - FESEM a aprox. 100kX: a) centro, b) lateral.

4.8.5 Topografia de Fratura das Amostras 60010

Nas figuras 107, são mostradas imagens da superfície de fratura obtidas através de estereomicroscópio (a), e de macrofoto digital (b), da amostra envelhecida a 600 °C por 10 h, que apresentou $38,42 \pm 1,8$ J de energia absorvida ao impacto.

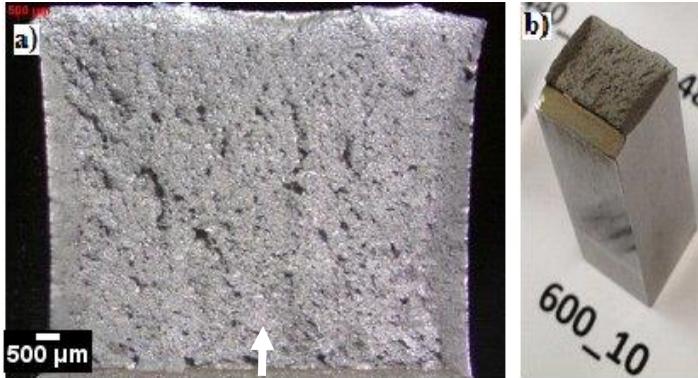


Figura 107 – Superfície de fratura da amostra 600_10 ensaiada ao impacto: a) Estereomicroscópio, b) Macrofoto digital.

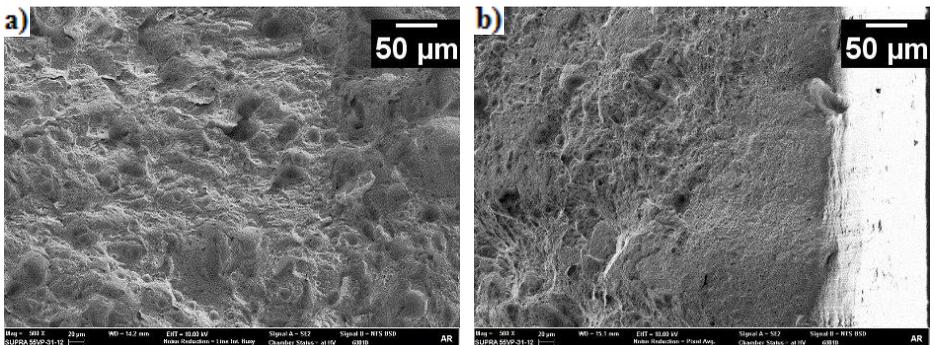


Figura 108 – Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM a aprox. 500X: a) centro, b) lateral.

Nesta amostra é possível encontrar a maior expansão lateral (figura 107) entre as amostras estudadas, caracterizando uma boa tenacidade para esta condição.

Envelhecimentos em temperaturas maiores por tempos prolongados, como este aplicado, provocaram o surgimento de grandes e profundos *dimples* no centro da amostra como mostrados nas figuras 108 e 109, indicam uma boa deformação plástica. Estas microcavidades maiores estão relacionados a partículas de segunda fase de maiores dimensões, conforme descrito nas caracterizações anteriores.

Maiores valores de energia absorvida ao impacto encontrados nestas amostras envelhecidas a 600 °C durante 10 h, foram devidos à presença de austenita revertida e fases precipitadas, gerando um grande número de interface nesta condição de tratamento. As estruturas CFC (austenítica) podem ser transformadas em martensita durante a deformação plástica (efeito TRIP – *Transformation induced plasticity*), o que contribui para elevar tenacidade do material, conforme descrito com maiores detalhes anteriormente junto aos resultados dos ensaios de impacto.

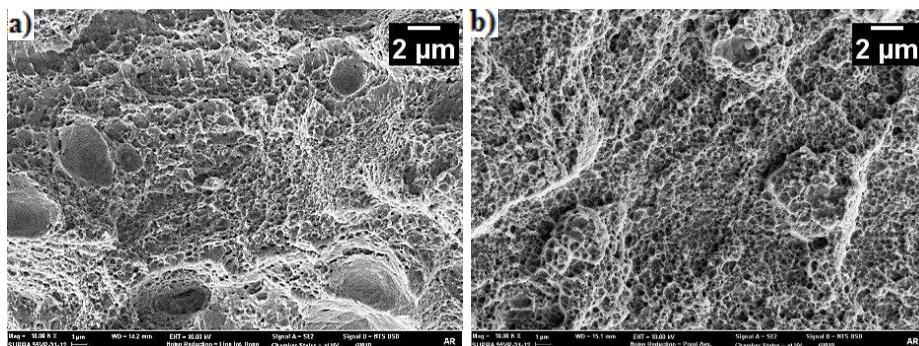


Figura 109 – Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM a aprox. 10kX: a) centro, b) lateral.

Em alguns *dimples*, encontrasse partículas semelhantes a encontradas no material como-fabricados. Análises por EDS foram realizadas para determinar a composição química de algumas partículas de segunda fase encontradas nesta amostra envelhecida a 600 °C durante 10 h.

Na figura 110 é apresentada uma das partículas analisadas por EDS, apresentando na tabela 30, com resultados semi-quantitativos ter 45,8 % de Titânio, 5,22 % de Cobalto, 6,65 % de Molibdênio, indicando ser originária do processo de fabricação via FSL, por ser semelhante às partículas encontradas na amostra no estado como-fabricado por FSL.

Em maiores ampliações como mostradas nas figuras 112, 113 e 114, observam-se características semelhantes entre as regiões do centro e da lateral da amostra, com *dimples* pequenos e equiaxiais, bem distribuídos.

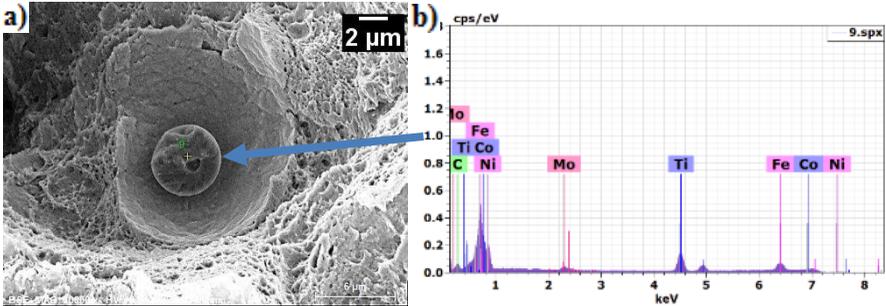


Figura 110 – Superfície de fratura do CP 600_10: a) imagem no FESEM a 10.000X; b) Espectro de energia dispersiva da partícula.

Tabela 30 – Composição química da partícula mostrada na figura 110, obtida através de EDS.

EDS	Ti	Fe	Ni	Co	Mo
9	45,08	17,08	14,4	5,22	3,27

Na figura 111 é mostrada a imagem da superfície de fratura, onde duas partículas foram analisadas em EDS, e apresentaram composições química, com 39,08 e 43,7 % de Titânio, 33,5 e 40,6 % de Oxigênio, 1,14 e 1,41 % de Cobalto, 1,25 e 2,11 % de Molibdênio, conforme indicado na tabela 31. Estas composições foram similares àquelas das partículas encontradas na amostra no estado como-fabricado, o que sugere que estas partículas já existiam antes do tratamento térmico.

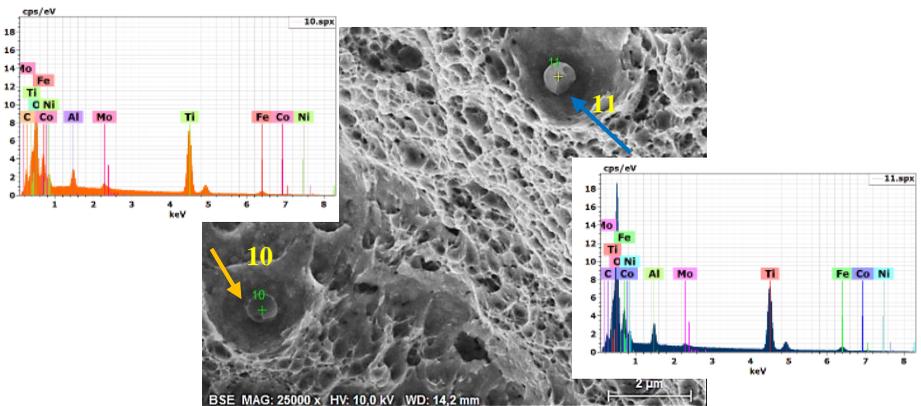


Figura 111 – Superfície de fratura do CP 600_10, a) FESEM a aprox. 25kX; b) Espectro EDS da partícula.

Tabela 31 – Composição química semi-quantitativa obtida através de EDS – Figura 111.

EDS	Ti	O	Fe	Ni	Al	Mo	Co
10	43,49	33,57	7,94	4,58	2,17	2,11	1,14
11	39,08	40,68	8,63	3,92	2,53	1,25	1,41

Ao observar a região lateral da amostra em ampliações de 50.000X e 100.000X das figuras 112 e 113 respectivamente, pode-se verificar melhor que a morfologia destes *dimples*, que lembra um grão austenítico, podendo estar relacionado a presença desta fase em percentual de 35,13%, conforme as quantificações de fases apresentadas anteriormente no tópico de difração de raios-X.

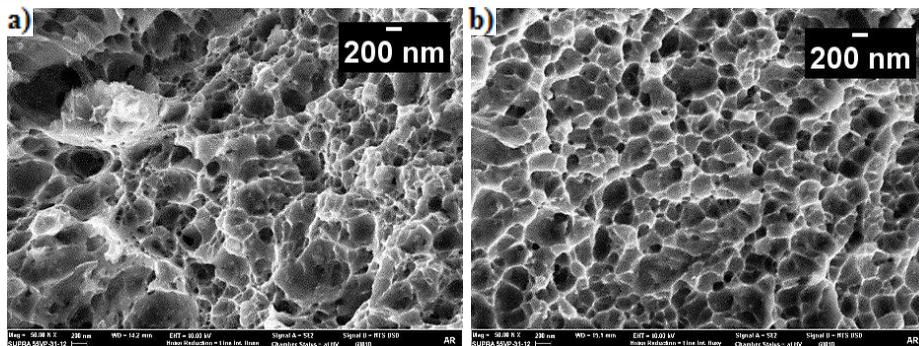


Figura 112 – Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM a aprox. 50kX: a) centro, b) lateral.

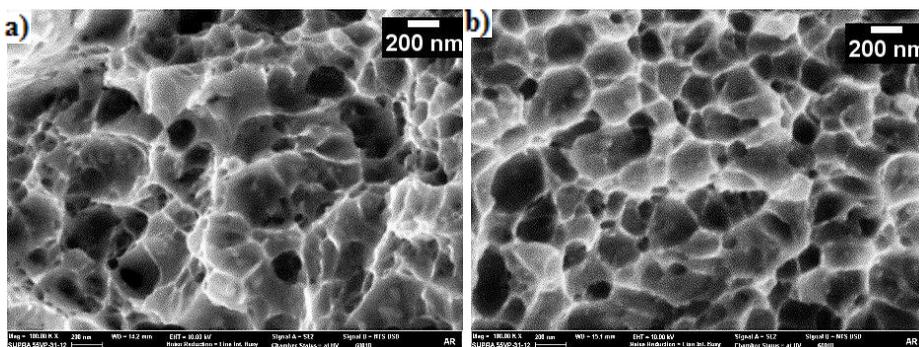


Figura 113 – Superfície de fratura do CP 600_10 - FESEM a aprox. 100.kX: a) centro, b) lateral.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e análises realizadas no presente trabalho é possível concluir que:

- A fabricação de componentes em aço maraging C300 mediante fusão seletiva a laser (FSL) permite obter, tanto na condição como-fabricada como após tratamento térmico, propriedades similares às de peças forjadas em dito material. Apesar de não conseguir reduzir a zero o nível de porosidades (obteve-se porosidade da ordem de 99,6 %), as propriedades mecânicas obtidas no estado como fabricado foram: limite de escoamento 1.046 MPa, resistência à tração 1.180 MPa, alongamento na fratura em 15,6 %, energia absorvida no ensaio Charpy em CP padrão (10x10x55 mm) de 37,9 J.
- No estado como-fabricado, o material apresentou uma estrutura celular fina, decorrente do alto super-resfriamento produzido ao fundir o material particulado com um laser, que tem alta concentração de energia. O diâmetro médio das células era de 300 nm e 1.5 μ m aproximadamente.
- Através do mapas de composição no FESEM foi possível observar microsegregação, com os contornos das células enriquecidos em Ni, Co e Mo. Entretanto é de esperar que a intensidade de tal microsegregação seja muito menor que aquela obtida em uma peça fundida, ou na zona fundida de uma solda a arco, devido ao rápido resfriamento decorrente do aquecimento com fonte de energia concentrada (laser),
- Pelo fato de trabalhar com material particulado obtido por atomização da liga (material com composição homogênea) não foi possível observar macrosegregação em componentes fabricados por FSL.
- Durante o processo de fabricação na FSL existe a formação de zonas coerentes (GP) com a matriz, e precipitação de fases secundárias, sendo evidenciados pelas microanálises químicas através de energia dispersiva de raios-X (EDS) nas amostra como-fabricada.
- Entre os tratamentos de envelhecimento aplicados ao material na condição como-fabricado por FSL (sem tratamento prévio de solubilização), aquele que resultou em maior aumento de dureza foi o tratamento a 440 °C durante 10 h, com o qual se obteve um aumento de dureza de 357 HV (no estado como-fabricado) para 599,1 HV. Ao realizar antes do envelhecimento nessa condição um tratamento de solubilização a 817 °C durante 1h, a dureza final obtida foi ainda maior, com um valor de 613,3 HV.

- A mesma tendência relativa aos tratamentos que resultaram nos maiores valores de dureza foi seguida pelos valores de resistência mecânica. Entre os tratamentos de envelhecimento aplicados ao material na condição como-fabricado por FSL (sem tratamento prévio de solubilização), aquele que resultou em maior aumento de resistência foi o tratamento a 440 °C durante 10 h, com o qual se obteve limite de escoamento de 1.883 MPa, resistência à tração de 1.926 MPa, entretanto o alongamento total diminuiu para 4,4 %. Ao realizar antes do envelhecimento nessa condição um tratamento de solubilização a 817 °C durante 1h, o limite de escoamento foi de 2.005 MPa, a resistência à tração de 2.042 MPa e o alongamento total de 4,63%. Estas diferenças estão relacionadas à eliminação das microsegregações e percentual de austenita reversa, assim como uma possível recristalização e refino de estrutura durante solubilização. Estes valores obtidos na amostra S_440_10, em comparado com a amostra como-fabricado, representam um ganho de 91% no limite de escoamento, 73% na resistência a tração, e consequente devido a estes ganhos, mas, em contrapartida, um decréscimo de 70% no alongamento total.
- Em temperatura de envelhecimento de 510 °C existe uma alta taxa de nucleação e crescimento de precipitados na matriz, apresentando em 1 h de tratamento, uma dureza de 565,9 HV, limite de escoamento de 1.820 MPa, resistência à tração de 1.883 MPa. Por outro lado, o alongamento total diminuiu para 6,7 %, e a energia absorvida ao impacto para 13 J. As morfologias de crescimento dos precipitados nesta condição, são semelhantes às da amostra tratada durante 10 h 440° C, conforme observações realizadas no FESEM. Os precipitados demonstram ser coerentes com a matriz e orientados conforme planos preferenciais para nucleação e crescimento, visto os alinhamentos destes.
- A menor energia absorvida ao impacto foi encontrada nas amostras em que se obtiveram maiores ganhos de resistência mecânica, isto é, nas amostras envelhecidas a 440 °C durante 10 h, com e sem solubilização, que apresentaram valores de 10,55 e 10,51 J, respectivamente. Quando é necessário aumentar a tenacidade (em detrimento da resistência), é indicado realizar o tratamento de envelhecimento a maior temperatura e/ou tempo. A maior tenacidade ao impacto foi obtida na amostra com tratamento de envelhecimento a 600 °C durante 10 h, com um valor de 38,42 J. Esta condição foi a única que apresentou um ganho em todas as propriedades mecânicas analisadas, em comparado com o material fabricado. Nesta condição houve a precipitação e coalescimento de

fases intermetálicas e a reversão de 35,13 % de austenita, sendo os precipitados os principais responsáveis pelos ganhos de dureza, e a austenita, e interface de demais fases colaborando para a tenacidade.

- Através de medições em difração de elétrons retroespalhados (EBSD) observou-se uma textura do tipo [001] para o material no estado como-fabricado. Com o tratamento térmico de solubilização esta textura desaparece, pois ocorre recristalização.
- Na amostra envelhecida a 510 °C durante 10 h, encontrou-se em uma região através de EBSD, que a fase austenítica apresentou um forte textura do tipo [001], e a martensita do tipo [101], o que indica existir uma relação cristalográfica com paralelismo entre estes planos, sendo igual à orientação indicada por Pitsch [001] γ || [101] α (tabela 11).
- O material no estado como-fabricado apresentou 1,90 % de austenita. O tratamento de solubilização elimina completamente esta fase. A amostra que sofreu solubilização a 817 °C durante 1 h, com posterior envelhecimento a 440 °C durante 10 h, não apresentou reversão da austenita, segundo medições em difração de raios-X e quantificação pelo método de Rietveld.
- Para os requisitos de dureza solicitados para aplicações de moldes e matrizes para injeção de plásticos, sugere-se como importante a fabricação por fusão seletiva a laser em condições que resultem em ótima densidade e que, no caso de se tratar de aço maraging C300, o tratamento térmico de envelhecimento seja realizado a 510 °C entre 1 a 2 h. Com estas condições, se obtém ótimas propriedades mecânicas, superiores as necessárias para esta aplicação, com menor custo de tratamentos térmicos, devido a não requerer obrigatoriamente de solubilizações e tempos prolongados, visto a resistência mecânica e as microestruturas encontradas. Um diferencial para esta liga, quando da aplicação na fabricação de ferramentas de corte, é a de usinar a peça na condição como-fabricada com aproximadamente 357 HV, deixando um pequeno acréscimo de sobre-metal para realizar o acabamento final, após o tratamento térmico de envelhecimento, que aumenta a dureza a valores entre 565 e 577 HV. Diferente do que ocorre com um material que sofre têmpera e revenido, este material C300 apresenta no tratamento de envelhecimento uma baixíssima variação volumétrica, devido ao material já ser 98,1 % martensítico no estado como-fabricado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora tenha sido possível conhecer as microestruturas e propriedades mecânicas, sugerindo uma condição para moldes e matrizes, existem diversos aspectos complementares que podem ser investigados e conhecidos para melhor entendimento das características e propriedades dos aços maraging obtidos por FSL, tanto no estado como-fabricado quanto após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Dentre os aspectos sugeridos há os seguintes:

- Caracterizar através de sonda atômica (APT) e MET os precipitados formados nas diferentes condições de tratamento térmico aqui apresentados;
- Medir a densidade de discordâncias por STEM ou TEM presente no material como-fabricado, e após diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, avaliando possíveis efeitos de recuperação, recristalização, refino de estrutura e crescimento de grão;
- Realizar medidas de difração de raios-X com detectores 2D ou 3D para melhor intensidade de sinal, identificação e compreensão dos precipitados formados em cada condição de tratamento térmico;
- Correlacionar os tamanhos de microvazios (*dimples*) das topografias de fraturas, com simulações em programas para estabelecer uma relação entre mecanismo e fratura e K_{Ic} ;
- Avaliar a resistência a quente (na faixa de trabalho de moldes e matrizes de injeção) com amostras, envelhecido a 510 °C durante 1 hora.
- Realizar ensaios de desgaste em algumas condições de envelhecimento aqui apresentadas, assim como em outras condições de tratamentos termoquímicos e revestimentos superficiais, comparando com material conformado mecanicamente.

REFERÊNCIAS

AEROSPACE STRUCTURAL METALS HANDBOOK, U.S. Department of Defense, Vol 1, Section 1225, Sept 1969, p 17

AEROSPACE STRUCTURAL METALS HANDBOOK, U.S. Department of Defense, Vol 1, Section 1220, Dec 1987, p 24, 27.

ASM METALS HANDBOOK INTERNATIONAL. ASM Handbook Vol. 04 - Heat Treating. 1991

ATSMON, N.; ROSEN, A. Reverted Austenite in Maraging Steel. *Metallography*. 14 (1981). 163-167, 1981.

AYUB, H., FAROOQUE, M., UL HAQ, A., OKHAN, A. The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade Maraging Steel. *Journal of Material Science*, 33, n. 11, p. 2977-2930, 1985.

BADROSSAMAY, M.; CHILDS, T. H. C. Further studies in selective laser melting of stainless and tool steel powder. *Inter. J. Machine Tools & Manufacture*. 47:779-784, 2007.

BAIN EC, *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng.* 1924;70:25

CAMPANELLI, S. L; CONTUZZI, N; ANGELASTRO. A; LUDOVICO. A.D - Capabilities and Performances of the Selective Laser Melting Process. *New Trends*

in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems, InTech, 2010.

CONCEPT LASER GmbH, M2 cusing operating manual, version 1.0.11, Lichtenfels, Germany, 2011. Disponível em: < <http://www.concept-laser.de/en/industry.html>>.

DECKER, R.F; EASH, J.T; GOLDMAN, A.J. 18% Nickel Maraging Steel. Transactions of the American Society for Metals (ASM), v. 55, p. 58-76, March 1962.

ELGHOZI, C. Récents développements des aciers Maraging dans l'industrie aérospatiale. Cobalt, 29, p. 181-184, Décembre 1965.

E- MANUFACTURING SOLUTIONS. Disponível em:< <http://www.eos.info/material-m>>. Último acesso em: 01. Mai. 2016.

FAROOQUE, M.; AYUB. H; HAQ. A. U; KHAN. A.Q. The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade maraging steel. Journal of Materials Science, v. 33, n. 11, p. 2927–2930, 1998.

FLOREEN, S., The physical metallurgy of maraging steels. Metallurgical Reviews, v. 13, p. 115-128, 1968.

FLOREEN, S; SPEICH, G. R. Some Observations on the Strength and Toughness of Maraging Steels. Transactions of the American Society for Metals (ASM), v. 57, p. 714- 726, 1964.

GAULT, B; MOODY. M.P; CAIRNEY, J.M; RINGER, S.P. Atom Probe Microscopy, Springer Series in Materials Science (Springer Verlag, New York, 2012), Vol. 160.

GERLICH, D.; ROBERTS, R.B.; WHITE, G.K. Thermoelastic properties of 350 grade maraging steel. *Journal of materials Science*, 25: 2249-2252. 1990.

GRENINGER AB, TROIANO AR, J. MET. TRANS. 1949;185:590.

GU, D; MEINERS, W; WISSENBACH, K; ROPRAWE, R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms. *Int. Mater. Rev.* 57(3), 133 – 164 (2012).

GÜIZA, M. C. G. Efeito da deformação a quente sobre a microestrutura, dureza e cinética de precipitação de um aço maraging 300. Dissertação de Mestrado. UFSC, 2015.

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

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

JÄGLE. E.A; RAABE, D; HUMBEECK, V.J. Precipitation and austenite reversion behavior of a maraging steel produced by selective laser melting. *Journals Cambridge Materials Research Society*. Vol 29, n.17, p. 2072-2079, Sep, 2014.

KALISH, D.; RACK, H. J. Thermal Embrittlement of 18Ni (350) Maraging Steels.

KEMPEN, K.; YASA, E.; THIJS, L.; KRUTH, J-P.; VAN HUMBEECK, J. Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni-300 steel. *Physics Procedia*, v. 12, p. 255-263, 2011.

KRUTH, J.P; LEVY, G; KLOCKE; CHILDS, T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 56(2), 730 – 7 59 (2007).

KRUTH, J. P.; MERCELIS, P.; VAERENBERGH, J. V.l; Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal*, v. 11, p. 26-36, 2005.

KURDJUMOV G, Sachs G, *Z. Phys.* 1930; 64:325.

LEGENDRE, P. Quelques propriétés des aciers du type Maraging. *Cobalt*, v. 29, p. 171-180, December 1965.

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

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

LOPES, J, C. O. Os Aços Maraging. Ciência e Tecnologia dos Materiais, São Paulo, v. 19, n. 8, p.1-5, jun. 2007.

MAGNÉE, A. Ni-Co-Mo Maraging Steels - The Ultra High Strength Grade. Cobalt Containmg High Strength Steels, p. 50 -80, 1974.

MAGNÉE, A; DRAPIER, J.M, DUMONT, J; HABRAKEN, L. Cobalt contining high-strengt steels. Bruxelles – Belgique: Centre Dínformaitos du Cobalt, 128p.1974.

MARQUES, S; Estudo Da Influência Da Espessura Da Camada E Velocidade Do Laser Na Microestrutura E Propriedades De Peças Fabricadas Por Fusão Seletiva A Laser No Aço Maraging 300 - Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Instituto Superior Tupy – IST, Joinville, Brasil, 2014.

MARQUIS, E. A.; HYDE, J. M. Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours. Mater. Sci. Eng., R 69(4–5), 37–62 (2010).

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

MEINERS, W. Selective Laser Melting: Generative Fertigung für die Produktion der Zukunft Optische Technologien in der Produktionstechnik. Fraunhofer Institut für Lasertechnik, Aachen, 21 de Março de 2012.

MIYAMOTO G, IWATA N, TAKAYAMA N, FURUHARA T, ACTA MATER. 2010;58:6393

MOSHKA, O; PINKAS, M; BROSH, E; EZERSKY, V; MESHI, L. Addressing the issue of precipitates in maraging steels – Unambiguous answer. Materials Science and Engineering: A, v. 638, p. 232–239, jun. 2015.

MUNEKI S; YOSHIKUNI, K; NAKAZAWA, K; HARUO, Y. Strengthening and Toughening of Maraging Steels of over 280 kgfmm². Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 20: (5), p.309-317, 1980].

NASA. Agencia Aeroespacial Americana. Disponível em: <http://www.nasa.gov/press/2014/august/sparks-fly-as-nasa-pushes-the-limits-of-3-d-printingtechnology/index.html#.Vp1xDhUrLIU> Último acesso em: 18. Mar. 2016.

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

NISHIYAMA Z, SCI. REP. TOHOKU IMP. UNIV. TOKIO 1934;26:637.

ORSINI, M. B. Efeitos de um tratamento térmico de homogeneização na microestrutura e resistência ao impacto do aço forjado "maraging" 18%Ni, grau 1900 MPa. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, USP). São Paulo, 1987

PARDAL, J. M. Aço Maraging Classe 300, propriedades mecânicas e magnéticas em diversas condições de tratamento térmicos, Blucher, 2012.

PARKER, M. D. Metall. Sci. Heat Treat, No.7, p 558, 1970.

PAWLAK S.J; DUDEK S. The high alloy precipitation hardening martensitic steels and their suitability for welding. International Scientific Journal published monthly by the World Academy. Volume 41, Fevereiro de 2010.

PERELOMA E.V; STOHR, A.R; MILLER, M.K; RINGER, S.P. Observation of precipitation evolution in Fe-Ni-Mn-Ti-Al maraging steel by atom probe tomography. Metall. Mater. Trans. A 40(13), 3069 – 3075 (2009).

PITSCH W, PHIL. MAG. 1959; 4:577.

PORTER, D. A; EASTERLING, K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Second edition. 1992.

QUANTAX. Microanalysis system based on energy-dispersive spectrometry – Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany, 2011.

RAO, M.N. Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels. Int. J. Mater. Res. 97(11), 1594–1607 (2006).

REED-HILL, R.E. Solidificação dos Metais. In Reed-Hill, R.E. Princípios e metalurgia física. 4.ed. CL-Engineering, 2009.

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

SINHA, P.P., Maraging Steel: Lab to launch, Met News, vol 12 (1), 1993.

ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M. Maraging Steels. In: Metals Handbook, 10 ed., ASM, Metals Park, v. 1, p. 793-800, 1990

ROSA, E; Analise de Resistência Mecânica: Mecânica da Fratura e Fadiga. 2002

SILVA, A. L. da C; MEI, P.R. Influência dos elementos de liga nos aços. In: Silva, A. L. da C. e Mei, P.R. Aços e ligas especiais. 2.ed. Sumaré, Eletrometal, p. 191-254, 1988.

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

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase Chemistry and Precipitation Reactions in Maraging Steel: Part I. Introduction and Study of Co-Containing C-300 Steel. Metallurgical Transactions. Vol. 24A. 1221-1232, 1993.

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

SHA, W.; GUO, Z.: Maraging Steels: Modelling of Microstructure, Properties and Applications (Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2009).

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

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

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

SHEKHTER, H; AARONSON; MILLER, M. Effect of aging and deformation on the microstructure and properties of Fe-Ni-Ti maraging steel. *Metall. Mater. Trans. A* 35A(3), 973 – 983 (2004).

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

TAVARES, S. S. M; ABREU, H.F.G; NETO, J.M; SILVA, M.R; POPA, I. Thermomagnetic Study of the Martensite-Austenite Phase Transition in the Maraging 350 Steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 358 (2003). 152-156, 2003.

TEWARI, R; MAZUMDER. S; BATRA. I.S; KEY, G.K; BANERJEE, S. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350', *Acta Mater*, 48 (2000), 1187–1200, 2000.

TÖPPEL, T, KORDASS, BEYER. U, SEIDERER.J. Numerical Simulation of Residual Stresses and Deformations in Laser Beam Melting. *Trabalho em andamento*, 2016.

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

VENKATESWARA, R. V.; MADHUSUDHAN R G.; SITARAMA, R. A. V. Influence of post-weld heat treatments on microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc maraging steel weldments. Materials Science and Technology, v. 26, n. 12, p. 1459-1468, 2010.

VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; SETHUMADHAVAN, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel. Materials Science and Engineering A, v. 398, n. 142, 1993 1-2, p. 367–372, 2005.

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

WASSERMANN G, MITT.K.-WILH.-INST. EISENFORSCH. 1935;17:149.

WIKIPÉDIA. Disponível em: <
https://en.wikipedia.org/wiki/Selective_laser_sintering />. ultimo acesso em: 02.
Mar. 2016.

XIAODONG LI; ZHONGDA YIN. Reverted Austenite in Maraging Steel. Metallography. 14 (1981). 239-242, 1995.

YADROITSEV, I.; BERTRAND, Ph.; SMUROV, I. Parametric analysis of the selective laser melting process. *Applied Surface Science*, v. 253, i. 19, p. 8064-8069, 2007.

YADROITSEV, I.; BERTRAND, Ph. Selective laser melting in micro manufacturing. *Annals of DAAAM and Proceeding of 21st DAAAM International Symposium*, p. 319-321, 2010.

YADROITSEV, I. Direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders. Tese (Doutorado em Engenharia). Jean Monnet University, Saint-Etienne, França 2008.

YADROITSEV, I.; PAVLOV, M.; BERTRAND, Ph.; SMUROV, I. Mechanical properties of samples fabricated by selective laser melting. 14th European Meeting of Rapid Prototyping & Manufacturing, 24-25 Junho 2009, Paris.

YADROITSEV, I. *Selective Laser Melting: Direct Manufacturing of 3D-objects by Selective Laser Melting of Metal Powders*. Saarbrücken, Germany: LAP Lambert Acad. Publ., 2010.

YADROITSEV, I.; SMUROV, I. Surface morphology in selective laser melting of metal powders. *Physics Procedia*, v. 12, p. 264 – 270, 2011.

YADROITSEV, I.; BERTRAND, Ph. Selective laser melting in micro manufacturing. *Annals of DAAAM and Proceeding of 21st DAAAM International Symposium*, p. 319-321, 2010.

YASA, E.; KRUTH, J. Application of laser re-melting on selective laser melting parts. *APEM Journal – Advances in Production Engineering and Management*, p. 259-270, 2011.

YASA, E; KEMPEN, K; KRUTH, J.P. Microstructure and mechanical properties of maraging steel 300 after selective laser melting, 2010.

ZHENG, B; ZHOU, Y; SMUGERESKY, J.E; SCHOENUNG, J.M; LAVERNIA, E.J. Thermal behavior and microstructural evolution during laser deposition with laser-engineered net shaping: Part I. Numerical calculations. *Metall. Mater. Trans. A* 39(9), 2228 – 2236 (2008).

ZHENG, B; ZHOU, Y; SMUGERESKY, J.E; SCHOENUNG, J.M; LAVERNIA, E.J. Thermal behavior and microstructural evolution during laser deposition with laser-engineered net shaping: Part II. Experimental investigation and discussion. *Metall. Mater. Trans. A* 39(9), 2237 – 2245 (2008).

ZLUHAN, B.; MARQUES. S; RABELO. A; BODZIAK, S; RUBAIE, K.S.F.A; SANTOS, E.C; ZANATTA, A.M Fusão Seletiva A Laser (SLM) de aço maraging: Influência de parâmetros de processamento na anisotropia de propriedades. 8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Salvador, Bahia, 2015

ANEXO A – Simulações em software CaRIne

Tabela 32 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase ω .

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
ω	A_2B	Hexagonal	$a = 3,9 - 4,05 \text{ \AA}$
			$c = 2,39 - 2,48 \text{ \AA}$

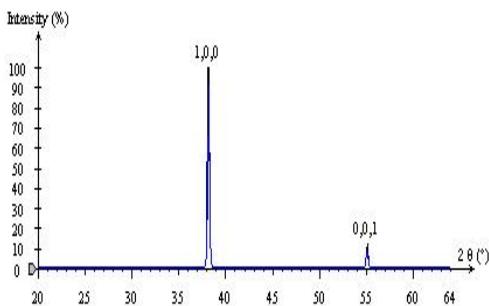


Figura 114 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase ω .

Tabela 33 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase X .

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
X	A_3B	Hexagonal	$a = 2,55 \text{ \AA}$
			$c = 8,30 \text{ \AA}$

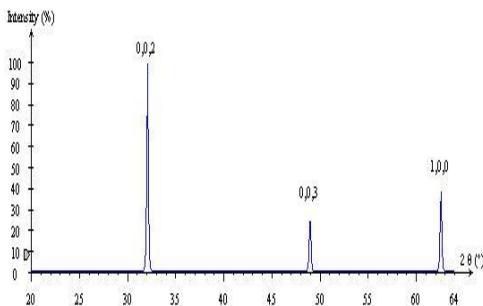
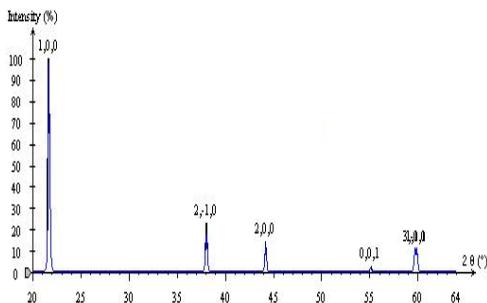


Figura 115 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase x_{A_3B} .

Tabela 34 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase **S₂A₈B**.

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
S	A₈B	Hexagonal	$a = 7,04 \text{ \AA}$
			$c = 2,48 \text{ \AA}$

Figura 116 - Difratoograma simulado em software CaRIne da fase **S₂A₈B**.Tabela 35 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase **μ_r A₇B₆**.

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
μ_r	A₇B₆	Romboédrica	$a = 4,751 \text{ \AA}$
			$\alpha = 30,38 \text{ \AA}$

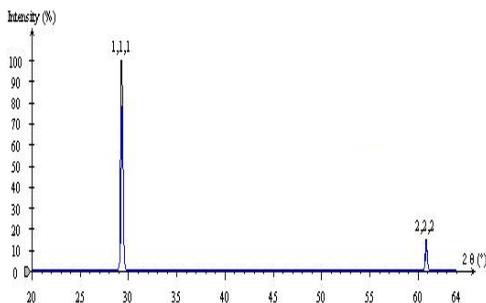
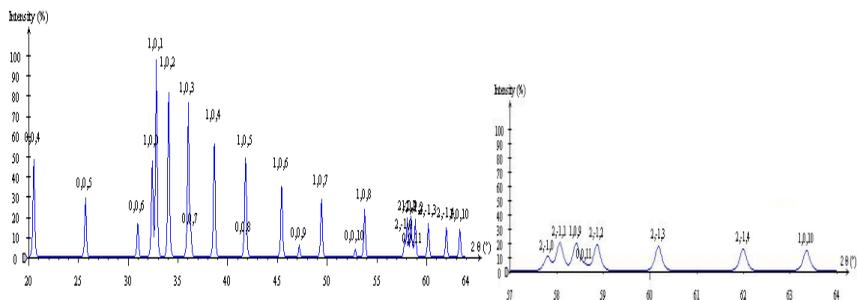
Figura 117 - Difratoograma simulado em software CaRIne da fase **μ_r A₇B₆**.

Tabela 36 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase μ_h A_7B_6 .

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
μ_h	A_7B_6	Hexagonal	$a = 4,746 \text{ \AA}$
			$c = 25,78 \text{ \AA}$

Figura 118 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase μ_h A_7B_6 .Tabela 37 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase $FeMo$ AB

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
$FeMo$	AB	Tetragonal	$a = 9,218 \text{ \AA}$
			$c = 4,813 \text{ \AA}$

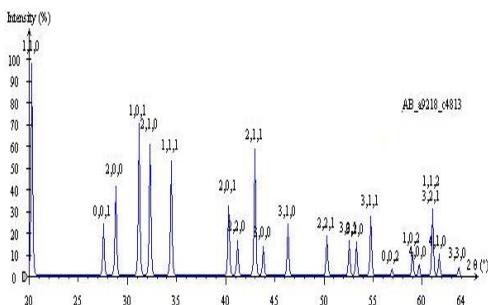
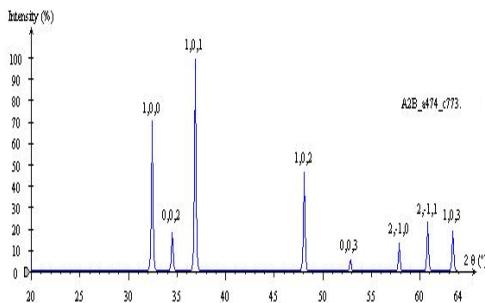
Figura 119 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase $FeMo$ AB .

Tabela 38 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase **Fe₂Mo_A₂B**

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
Fe₂Mo	A₂B	Hexagonal	a = 4,74 Å
			c = 7,73 Å

Figura 120 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase **Fe₂Mo_A₂B**.Tabela 39 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase **Fe₂Mo_A₂B**

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
Fe₂Mo	A₂B	Hexagonal	a = 4,75 Å
			c = 7,754 Å

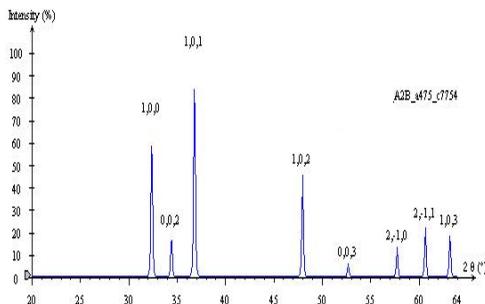
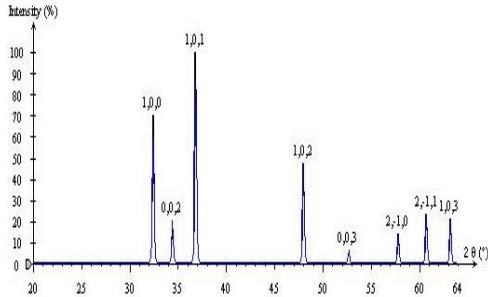
Figura 121 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase **Fe₂Mo_A₂B**

Tabela 40 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase **Laves** A_2B

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
Laves	A_2B	Hexagonal	$a = 4,745 \text{ \AA}$
			$c = 7,754 \text{ \AA}$

Figura 122 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase **Laves** A_2B Tabela 41 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase **Ni₃Mo** A_3B .

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
Ni₃Mo	A_3B	Ortorrômbico	$a = 5,064 \text{ \AA}$
			$b = 4,224 \text{ \AA}$
			$c = 4,448 \text{ \AA}$

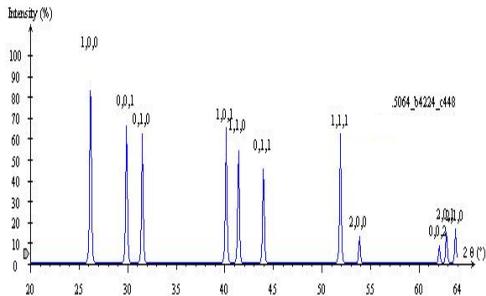
Figura 123 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase **Ni₃Mo** A_3B .

Tabela 42 - Estequiometria, estrutura cristalina e parâmetro de rede da fase **Ni₃(Ti, Mo)_{A₈B}**

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede
Ni₃TiMo	A₈B	Hexagonal	a = 5,101 Å
			c = 8,307 Å

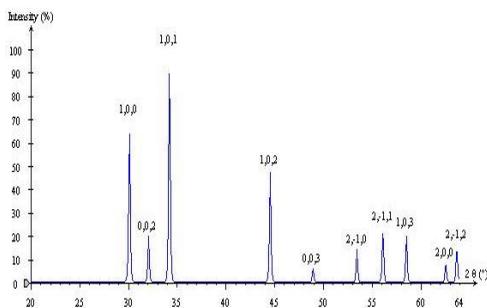


Figura 124 - Difratograma simulado em software CaRIne da fase **Ni₃(Ti, Mo)_{A₈B}**.