



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

Ricardo Vilain de Melo

**Efeito de ciclos de deformação nas propriedades mecânicas e cinética de transformação
em aços maraging C300 com alto teor de Ti**

Florianópolis
2020

Ricardo Vilain de Melo

**Efeito de ciclos de deformação nas propriedades mecânicas e cinética de transformação
em aços maraging C300 com alto teor de Ti**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, DSc.

Florianópolis

2020

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

Melo, Ricardo Vilain de

Efeito de ciclos de deformação nas propriedades mecânicas e cinética de transformação em aços maraging C300 com alto teor de Ti / Ricardo Vilain de Melo ; orientador, Carlos Augusto Silva de Oliveira, 2020.

169 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

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

Ricardo Vilain de Melo

Efeito de ciclos de deformação nas propriedades mecânicas e cinética de transformação em aços maraging C300 com alto teor de Ti

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

Prof. Claudio Michel Poffo, D.Sc.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Carlos Enrique Niño Bohórquez, Dr. Eng.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Juan Manoel Pardal, Dr. Eng.

Instituição: Universidade Federal Fluminense

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

Prof. João Batista Rodrigues Neto, D.Sc.

Coordenador(a) do Programa

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, DSc.

Orientador

Florianópolis, 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Inês Vilain e José Claudio de Melo Filho, por terem me dado o suporte material e imaterial essencial para a execução deste projeto.

Ao meu orientador, Carlos Augusto Silva de Oliveira, o qual me acompanhou durante toda minha jornada acadêmica, sempre paciente e disposto a ajudar e dividir seus conhecimentos e sabedoria.

Aos meus professores, que facilitaram meu processo de aprendizado e que servirão de exemplo para as jornadas que ainda estão por vir.

Faço um agradecimento especial ao professor Claudio Michel Poffo pela ajuda desinteressada e de fundamental importância das análises de Difração de Raios-X.

Aos meus colegas de laboratório, com os quais tive a honra de trabalhar em conjunto e com os quais pude passar horas tirando e sanando dúvidas, o que me possibilitou adquirir um conhecimento acadêmico mais amplo e robusto, além da troca de vivências.

Aos meus amigos, que sempre me deram o apoio e o estímulo para ir atrás dos meus sonhos, além de me ajudarem a manter um emocional sempre equilibrado.

E à espiritualidade, que em muitos momentos me ajudou a manter consciência das escolhas, com fé e esperança.

Aos laboratórios, técnicos e alunos da UFSC que me auxiliaram na execução dos experimentos.

A CAPES e ao CNPq, pelas bolsas de pesquisa e de estudos, que foram de fundamental importância para tornar viável o desenvolvimento e execução da tese.

RESUMO

Aços maraging são ligas quaternárias de Ni, Ti, Mo e Co de ultra alta resistência utilizado em componentes que exigem alta confiabilidade. Este trabalho tem como objetivo estudar a influência de ciclos de deformação da martensita e da austenita na microestrutura, propriedades mecânicas e cinética de formação da austenita reversa e dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ durante o envelhecimento de um aço maraging C300 com alto teor de Ti. Foi estudado o efeito de 3 condições distintas de deformação: forjada com 50% de redução de altura a quente; forjada com 50% de redução de altura a quente seguida por 50% de redução de altura a frio; e laminada com 50% de redução de altura a quente e 50% de redução a frio. Para controle, uma condição sem deformação também foi analisada. Estas quatro condições foram então envelhecidas à 723, 773 e 873 K (450, 500 e 600 °C) por diversos tempos e analisadas por microscopia óptica, eletrônica de varredura e de transmissão, microdureza Vickers, difração de Raios-X e dilatometria. Como resultado, a matriz martensítica foi verificada como sendo tetragonal, independente do estado de deformação. A deformação acelerou a cinética de precipitação do $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ que chegou a uma fração volumétrica máxima de 19% após 50 h de envelhecimento a 773 K (500 °C), além de reduzir significativamente o tempo necessário para se atingir o pico de dureza em todas as temperaturas de envelhecimento estudada. Embora a formação do $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ tenha sido mais rápida na condição laminada, sua dissolução ocorreu de forma mais rápida na condição forjada a quente, onde foi acompanhada de uma aceleração da formação da austenita reversa. O cálculo da variação da resistência mecânica realizado a partir da medição dos raios médios e da fração volumétrica para o precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ mostraram que este é o principal endurecedor dos aços maraging, contudo, a relevância deste precipitado sobre a resistência mecânica total varia entre a amostra com e sem deformação. A deformação também gerou uma dilatação em direções preferenciais quando ocorre a formação de austenita reversa, podendo gerar distorções em peças envelhecidas por elevados tempos e temperaturas.

Palavras-chave: Aços Maraging. Conformação. Cinética de transformação. Precipitados. Austenita Reversa.

ABSTRACT

Maraging steels are ultra high strength Ni, Ti, Mo and Co quaternary alloys used in components that require high reliability. This work aims to study the influence of deformation cycles of martensite and austenite on the microstructure, mechanical properties and formation kinetics of reverse austenite and Ni₃(Ti, Mo) and Fe-Mo precipitates of a high content C300 maraging steel. For this purpose, 3 different deformation conditions were studied: hot forged with height reduction of 50%; cold forged follow by hot forged, both with height reduction of 50%; and hot rolled followed by hot rolled, both with height reduction of 50%. For control, a condition without deformation, called 0%, was also analyzed. These four conditions were then aged at 723, 773 and 873 K (450, 500 and 600 ° C) for several times and analyzed by optical end scanning and transmission electronics microscopy, Vickers microhardness, X-ray diffraction and dilatometry. As a result, the martensitic matrix was found to be tetragonal, regardless of the deformation state. The deformation accelerated the precipitation kinetics of Ni₃(Ti, Mo) which reached a maximum volumetric fraction of 19% after 50 h of aging at 773 K (500 °C), in addition to significantly reducing the time required to reach the peak of hardness in all studied aging temperatures. Although the faster formation of this phase in the rolled condition, its dissolution occurred more quickly in the hot forged condition, accompanied by an acceleration of the reverse austenite formation. The calculation of the increase on mechanical resistance, carried out from the measurement of the average radius and volumetric fraction for the Ni₃(Ti, Mo) precipitate, showed that this precipitate is the main hardener in maraging steels, however, the relevance of this precipitate on the total mechanical resistance varies between the sample with and without deformation. The deformation also generated an expansion in preferential directions when the formation of reverse austenite occurs, which can form distortions in parts aged by high times and temperatures.

Keywords: Maraging Steels; Deformation; Precipitate; Reverse Austenite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços maraging e de outros aços de alta resistência.....	41
Figura 3.2: Diagrama Metaestável Ferro-Níquel.	44
Figura 3.3: Efeito dos elementos de liga na temperatura Ms	45
Figura 3.4: Temperatura de início de transformação martensítica, Ms, e morfologia em função do teor de carbono em aços Fe-C.	47
Figura 3.5: Limite de resistência e morfologia da martensita em função do teor de Ni em ligas Fe-Ni.	48
Figura 3.6: Microestrutura da martensita em ripas. O contorno da austenita prévia é subdividido em pacotes que por sua vez é subdividido em blocos, os quais podem conter duas orientações de ripa.	48
Figura 3.7: Micrografia das amostras solubilizadas por 1 h na temperatura de: a) 900 °C, b) 950 °C, c) 1000 °C, d)1050 °C, e) 1100 °C, seguida por envelhecimento a 480 °C por 3 h.	49
Figura 3.8: Falhas nos contornos da austenita prévia com ramificações intragranulares geradas por corrosão sobtensão em aço maraging 18 %Ni. a) Corrosão em meio clorídrico, b) corrosão em meio salino.	50
Figura 3.9: Variação da dureza da martensita e da austenita em função do teor de carbono (% em massa).....	51
Figura 3.10: Relação entre o limite de resistência e os teores de Ni e C em ligas Fe-C-Ni.	52
Figura 3.11: Curva Tensão versus deformação resultante de um ensaio de tração genérico.	53
Figura 3.12: Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging 350 em função do grau de deformação para taxas de aquecimentos de 0,55 °C/s.	54
Figura 3.13: Evolução teórica do tamanho do precipitado durante o envelhecimento.	56
Figura 3.14: Curva típica de endurecimento por precipitação de pico único.	60
Figura 3.15: Curva de dilatométrica de um aço maraging 350.	66
Figura 3.16: Variação da dureza em função do tempo de envelhecimento em diferentes temperaturas de um maraging C350.	67

Figura 3.17: Diagrama TTT de precipitação para o aço maraging 350.	69
Figura 3.18: Análise por MET de um aço maraging envelhecido por 6 h a 480 °C. a) campo claro mostrando uma precipitado uniforme na matriz; b) Campo escuro da difração 1120 do precipitado Ni ₃ Ti.....	71
Figura 3.19: Análise por MET de um aço maraging envelhecido 24 h a 753 K (480 °C). a e c) padrão de difração do precipitado Ni ₃ Ti; b) campo claro mostrando a presença de Ni ₃ Ti e Fe ₂ Mo. D) Campo escuro mostrando a presença do precipitado Ni ₃ Ti distribuído de forma homogênea na matriz.....	72
Figura 3.20: (a) Microscopia de campo iônico de um aço maraging C300 envelhecido por 128 h a 510 °C. (b) Imagem ilustrativa referente a imagem a. A distância ao longo da imagem é de 120 nm.....	75
Figura 3.21: Análise por MET de um aço maraging 400 no pico de dureza a 773 K (500 °C): (a) Campo claro mostrando as ripas martensíticas; (b) campo escuro mostrando a distribuição de Ni ₃ (Ti, Mo); (c) Difração de elétrons da matriz e precipitado; (d) Difração de elétrons com o padrão de difração da martensita (verde) e do precipitado Ni ₃ (Ti, Mo) (vermelho).	77
Figura 3.22: Fluxo de calor em função da temperatura resultante da análise por DSC de um aço maraging C250 para diferentes taxas de aquecimento.	79
Figura 3.23: Curvas de DSC processadas na região de precipitação para diferentes taxas de aquecimento.....	79
Figura 3.24: Energia de ativação segundo equação 9.	80
Figura 3.25: Fração volumétrica de equilíbrio do precipitado Ni ₃ Ti em diferentes temperaturas.....	81
Figura 3.26: Comparação entre os valores calculados e os experimentais por DSC da fração normalizada da precipitação para diferentes taxas de aquecimento.	83
Figura 3.27: Valores calculados para a fração normalizada da precipitação para diferentes temperaturas de envelhecimento.....	83
Figura 3.28: Campo claro de MET da austenita reversa, indicadas pelas setas brancas, de morfologia: a) Globular; b) Widmanstätten; c) Recristalizada. Em d) observa-se a presença de partículas de segunda fase presente na austenita reversa.....	85
Figura 3.29: Esquema mostrando o refino da microestrutura com a formação da austenita retida. (a) Material como temperado com matriz de martensita. (b) Material após um primeiro revenido mostrando a formação de austenita e o revenido da martensita. (c) Após o	

resfriamento, parte da austenita se transforma em martensita temperada. (d) Com um segundo revenido a martensita formada é revenida e ocorre um aumento do volume da austenita. M é a martensita temperada, Rm a martensita revenida e γ a austenita retida.	86
Figura 3.30: Microestrutura do aço 13Cr-Ni-Mo mostrando a presença da austenita formada após o segundo revenido (fase mais clara).....	87
Figura 3.31: Variação da porcentagem de austenita reversa em função da temperatura de ausaged e double-aged para aços maraging (a) 250, (b) 300, (c) 350.	88
Figura 3.32: Variação da dureza e da força de coerção em função das temperaturas de ausaged e double-aged nos aços maraging (a) 250, (b) 300 e (c) 350.....	89
Figura 3.33: Curvas de DSC processadas na região de formação de austenita para diferentes taxas de aquecimento.	90
Figura 3.34: Energia de ativação segundo método de Kissinger, equação 8.	91
Figura 3.35: Comparação entre os valores calculados e os experimentais por DSC da fração normalizada da formação de austenita para diferentes taxas de aquecimento.	92
Figura 3.36: Fração normalizada de austenita reversa em diferentes temperaturas de envelhecimento.	93
Figura 3.37: Relação entre o valor experimental e o calculado de austenita retida após envelhecimento a 811 K (538 °C) por diferentes tempos.....	94
Figura 3.38: Padrão de difração de uma amostra envelhecida por 40 h a 773 K (500 °C). a) sem deformação, b) com deformação de 60 %.	95
Figura 3.39: Padrão de difração de um aço maraging C350	96
Figura 3.40: (a) Padrão de difração de um maraging C350 com e sem redução por laminação a frio. a) Detalhamento do pico de difração (110), b) Detalhamento do pico de difração (200) e c) detalhamento do pico de difração (211).....	100
Figura 4.1: Esquema do fluxo de deformação das amostras.	104
Figura 5.1: Curvas dilatométricas das condições 0%, F50% e L50%50% aquecidas a uma taxa de 0,166 K/s (10 K/min).	109
Figura 5.2: Variação da dilatação em função da temperatura para as condições 0%, F50% e L50%50% aquecidas à 10 K/min	110
Figura 5.3: Esboço de como foi realizado o cálculo de ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 e ΔT_4 para a condição 0% aquecida à 0,1666 K/s (10 K/min).	113

Figura 5.4: Microestrutura da amostra solubilizada sem deformação. As setas indicam os pacotes e os blocos da martensita em ripa, além da presença de carbo-nitreto de Ti, Ti(C, N).	114
Figura 5.5: Amostras como solubilizadas nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.	115
Figura 5.6: Micrografia por MEV das amostras solubilizadas nas condições: a) 0%, b) F50%, C) L50%50% e d) F50%50%.	116
Figura 5.7: Amostras envelhecidas a 450 °C por 50 h nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.	117
Figura 5.8: Amostras envelhecidas a 450 °C por 200 h nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.	118
Figura 5.9: Micrografia das amostras envelhecidas a 500 °C por 10 h nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.	119
Figura 5.10: Micrografia da condição 0% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.	120
Figura 5.12: Micrografia da condição L50%50% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.	120
Figura 5.13: MEV da condição F50% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.	121
Figura 5.14: MEV da condição F50%50% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.	121
Figura 5.14: Micrografia das amostras envelhecidas por 50 h a 500 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.	122
Figura 5.16: Micrografia da condição 0% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	123
Figura 5.17: Micrografia da condição F50% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	123
Figura 5.18: Micrografia da condição L50%50% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	124
Figura 5.18: Micrografia da condição F50%50% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	124
Figura 5.20: Micrografia das amostras envelhecidas por 200 h a 500 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.	125

Figura 5.21: Micrografia da condição 0% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	126
Figura 5.22: Micrografia da condição F50% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	126
Figura 5.23: Micrografia da condição L50%50% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	127
Figura 5.24: Micrografia da condição F50%50% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	127
Figura 5.24: Micrografia das amostras envelhecidas por 0,5 h a 600 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.	128
Figura 5.25: Micrografia da condição 0% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	129
Figura 5.27: Micrografia da condição F50% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	129
Figura 5.28: Micrografia da condição L50%50% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	130
Figura 5.29: Micrografia da condição F50%50% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. A seta branca indica a austenita reversa.	130
Figura 5.30: Micrografia das amostras envelhecidas por 200 h a 600 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.	131
Figura 5.31: Micrografia da condição 0% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	132
Figura 5.32: Micrografia da condição F50% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	132
Figura 5.33: Micrografia da condição L50%50% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	133
Figura 5.34: Micrografia da condição F50%50% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.	133
Figura 5.35: Análise por MEV da amostra envelhecida por 200 h a 600 °C na condição F50%50%.	134
Figura 5.36: Imagem obtida por MEV mostrando a região de análise por EDS. Os círculos contínuos e tracejados correspondem a análises realizadas com Raio-X de alta (10 keV)	

e baixa energia (1 keV), respectivamente, e os círculos amarelos e azuis são as regiões de análise esperada para materiais de baixa (2 g/cm^3) e alta (10 g/cm^3) densidade.	136
Figura 5.37: Variação da intensidade dos picos de difração das condições 0%, F50% e L50%50% em todo o padrão de 2θ (a) e apenas nos picos (110) (b), (020) (c) e (211) (d)...	138
Figura 5.38: Padrão de difração experimental da condição 0% envelhecida por 0, 10, 50 e 200 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	140
Figura 5.39: Padrão de difração experimental da condição F50% envelhecida por 0, 10, 50 e 200 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	140
Figura 5.40: Padrão de difração experimental da condição L50%50% envelhecida por 0, 10, 50 e 200 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	141
Figura 5.41: Gráfico da equação 37, W-H, usado para o cálculo do tamanho do cristalito e da microdeformação.	144
Figura 5.42: Padrão de difração de elétrons da condição 0% envelhecida por 10 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ distinguindo as difrações referentes da matriz (a), e do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ (b).	146
Figura 5.43: (a) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (b) o campo claro, (c) o campo escuro da difração (211) e (d) ampliação do campo escuro mostrando a morfologia do precipitado da amostra na condição 0% envelhecida por 10 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	148
Figura 5.44: Exemplo de imagens de campos escuros utilizadas para o cálculo do tamanho do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$.	149
Figura 5.45: (a) Campo claro, (b) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (c) o campo escuro da difração (013) da amostra na condição 0% envelhecida por 50 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	150
Figura 5.46: (a) Campo claro, (b) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (c) o campo escuro da difração (012) da amostra na condição 0% envelhecida por 200 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	151
Figura 5.47: (a) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (b) campo claro, (c) o campo escuro da difração (012) da amostra na condição F50% envelhecida por 50 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	152
Figura 5.48: (a) Campo claro, (b) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (c) o campo escuro da difração (211) da amostra na condição F50% envelhecida por 200 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$	153
Figura 5.49: Dureza das amostras sem envelhecimento.	154

Figura 5.50: Curva de dureza das amostras envelhecidas a 450 °C por diversos tempos.	155
Figura 5.51: Curva de dureza das amostras envelhecidas a 500 °C por diversos tempos.	157
Figura 5.52: Dureza ampliada em tempos iniciais de envelhecimento a 500 °C.	157
Figura 5.53: Curva de dureza das amostras envelhecidas a 600 °C por diversos tempos.	159
Figura 5.54: Curva de dureza ampliada em baixos tempos de envelhecimento a 600 °C.	159
Figura 5.55: Linhas de tendência referentes aos valores de T2 nas condições 0%, F50% e L50%50% obtidos na Tabela 5.2.....	161
Figura 5.56: Regressão linear da equação 9.	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Equações para determinação da temperatura Ms.	45
Tabela 3.2: Valores de n_3 e c (equação 7) em função dos mecanismos de coalescimento de partículas.....	58
Tabela 3.3: Diferentes mecanismos de endurecimento por precipitação	61
Tabela 3.4: Valores de n na equação 18.....	64
Tabela 3.5: Fases observadas em aços maraging.	67
Tabela 3.6: Composição química de Fe ₇ Mo ₆ , Ni ₃ Ti, austenita e matriz martensita para diferentes tempos de envelhecimento a 783 K (510 °C) e seus valores em equilíbrio obtido pelo ThermoCalc.	73
Tabela 3.7: Valores de n_2 e k_1 da equação 14 segundo diversos autores.	78
Tabela 3.8: Valores obtidos por DSC da entalpia e das temperaturas de início, máxima e fim da cinética de precipitação para diferentes taxas de aquecimento.	80
Tabela 3.9: Valores obtidos por DSC da entalpia e das temperaturas de início, pico e fim da formação de austenita para diferentes taxas de aquecimento.....	90
Tabela 3.10: Parâmetros de rede e porcentagem de austenita reversa em função da deformação a quente da austenita e da temperatura e tempo de envelhecimento em um aço maraging C300.	97
Tabela 3.11: Parâmetros de rede e porcentagem de austenita reversa em função da temperatura e do tempo de envelhecimento em um aço maraging C350.....	97
Tabela 3.12: Parâmetro de rede e porcentagem de austenita reversa em função da temperatura e do tempo de envelhecimento em um aço maraging C400.....	98
Tabela 4.1: Composição química em peso do material utilizado e de um maraging C300 segundo norma MIL-S-46850D.....	103
Tabela 4.2: Tempos de envelhecimento nas temperaturas de 450, 500 e 600 °C. ...	104
Tabela 5.1: Temperatura de início e fim para de todas as condições analisadas	110
Tabela 5.2: Temperaturas de máxima transformação, T_m , para todas as condições estudadas.....	112
Tabela 5.3: Média dos valores de ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 e ΔT_4 para todas as condições de estudo.....	113
Tabela 5.4: Composição química em função da temperatura e tempo de envelhecimento obtida por EDS.	135

Tabela 5.5: Parâmetro de rede, porcentagem de fase, microdeformação e tamanho de cristalito obtido pelo método de Rietveld e W-H para todas as condições 0%, F50% e L50%50%	139
Tabela 5.6: Distância e ângulo interplanar experimental e calculado da matriz e $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.42 na condição 0% envelhecido por 10 h a 500 °C	147
Tabela 5.7: Distância e ângulo interplanar experimental e calculado do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.43 na condição 0% envelhecido por 10 h a 500 °C	148
Tabela 5.8: Distância e ângulo interplanar experimental e calculado do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.45 na condição 0% envelhecido por 50 h a 500 °C	150
Tabela 5.9: Distância e ângulo interplanar experimental e calculado do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.46 na condição 0% envelhecido por 200 h a 500 °C	151
Tabela 5.10: Distância e ângulo interplanar experimental e calculado do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.47 na condição F50% envelhecido por 50 h a 500 °C	152
Tabela 5.11: Distância e ângulo interplanar experimental e calculado do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.48 na condição F50% envelhecido por 200 h a 500 °C	153
Tabela 5.12: Tempo e dureza de pico de dureza paa toda as condições analisadas.	155
Tabela 5.13: Energia de ativação obtida nesse trabalho e verificada na literatura...	162
Tabela 5.14: Valores de K1 e n^2 referentes a equação 14 obtidos pelo ajuste do gráfico da variação da dureza em função do tempo.....	165
Tabela 5.15: Valores de m_3 para as diferentes condições de envelhecimento.	166
Tabela 5.16	167

LISTA DE ABREVIATURAS

- CCC – Cúbico de corpo centrado
CFC – Cubico de face centrada
DoDF - distância entre soluto e precipitado
DSC - calorimetria exploratória diferencial
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X
FWHM – Largura a meia altura
JMA - Johnson-Mehl-Avrami
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MO – Microscopia Ótica
SAXS - *small angle x-ray scattering*
TCC – Tetragonal de corpo centrado
TTP – Tempo, temperatura e precipitação

LISTA DE SIGLAS

- A_1 – Temperatura de início da transformação austenítica
 A_3 – Temperatura de fim da transformação austenítica
 b – Vetor de Burgers
 c – Concentração média de soluto na matriz
 c_1 – Constante dependente do mecanismo de coalescimento
 c_0 – Concentração inicial
 c_α – Concentração de equilíbrio na temperatura de envelhecimento
 D – Coeficiente de difusão atômica
 D_a – Tamanho aparente do cristalito
 d – Distância interplanar
 E – Módulo de Young
 f – Fração volumétrica
 f_{eq} – Fração volumétrica em equilíbrio
 G – Energia livre de Gibbs
 k – Constante dependente da temperatura
 K – Fator de forma do cristalito
 k_0 – Fator pré-exponencial
 K_0 – Constante
 K_θ – Módulo de compressibilidade do precipitado
 L – Livre caminho médio entre as partículas
 m_3 – Expoente de reciprocidade do tempo
 M_d – Temperatura de início da transformação martensítica em um material deformado plasticamente
 M_f – Temperatura de fim da transformação martensítica
 M_s – Temperatura de início da transformação martensítica
 M_T – Fator de Taylor
 n – Índice de Avrami
 n_3 – Constante dependente do mecanismo de coalescimento
 q – Constante de conversão entre dureza e resistência
 Q – Energia de Ativação

R – Constante dos Gases

r – Raio do precipitado

r_c – Raio crítico abaixo do qual a partícula se dissolve

r_{c1} – Raio a partir do qual o crescimento passa a ser controlado pela difusão atômica

r_{c2} – Raio no qual ocorre a máxima correlação entre endurecimento e tamanho de partícula

r_{c4} – Raio a partir do qual as discordâncias atravessam os precipitados pelo mecanismo de Orowan

t – Tempo

T_m – Temperatura de máxima transformação

$T1$ – Região de transformação

$T2$ – Região de transformação

$T3$ – Região de transformação

$T4$ – Região de transformação

T_f – Temperatura em que ocorre o pico do fluxo de calor

α – Constante que correlaciona a solubilidade do precipitado e matriz com a concentração da liga.

α' - Martensita

β_f – Constante

β_G - Integral da largura a meia altura da componente Gaussiana

β_L – Integral da largura a meia altura da componente Lorenziana

γ - Austenita

γ_s - Energia de Interface

δ – Constante dada pela equação 5

ΔH – Variação da dureza

$\Delta T1$ – Dilatação decorrente da transformação na região T1

$\Delta T2$ – Dilatação decorrente da transformação na região T2

$\Delta T3$ – Dilatação decorrente da transformação na região T3

$\Delta T4$ – Dilatação decorrente da transformação na região T4

$\Delta\sigma$ – Variação da tensão de escoamento

$\Delta\tau_y$ – Variação da tensão de cisalhamento

ε – Energia de deformação

$\varepsilon_{a/b}$ – Deformação verdadeira sofrida pelo material

θ – Ângulo

λ – Comprimento de onda do raio incidente

$\sigma_{a/b}$ – Limite de escoamento

σ_p – Microdeformação

τ_1 – Constante dependente da temperatura

ν_α – Módulo de Poisson da matriz

Ω_α – Volume atômico da matriz

Ω_θ – Volume atômico do precipitado

Γ – Combinação linear da largura a meia altura da componente laurenziana e gaussiana.

Γ_c – Constante de Capilaridade

Γ_L – Largura a meia altura da componente lorenziana

Γ_G – Largura a meia altura da componente gaussiana

ϕ – Taxa de aquecimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	38
2	OBJETIVOS	39
2.1.1	Objetivo Geral.....	39
2.1.2	Objetivos Específicos	39
3	DESENVOLVIMENTO.....	41
3.1	Martensita nos aços Maraging C300	42
3.1.1	Temperatura de transformação martensítica	44
3.1.2	Morfologia	46
3.1.3	Propriedades Mecânicas	50
3.1.4	Deformação Mecânica	52
3.2	Conceitos gerais de precipitação	54
3.2.1	Crescimento e Coalescimento	55
3.2.2	Energia de Ativação.....	58
3.2.3	Mecanismos de endurecimento.....	59
3.2.4	Fração volumétrica e espaçamento entre precipitados	63
3.3	Transformação de fases e sua influência das propriedades mecânicas dos aços maraging 65	65
3.3.1	Precipitação nos aços maraging e sua correlação com a dureza	68
3.3.2	Energia de Ativação.....	78
3.3.3	Fração Volumétrica	81
3.4	Formação de austenita reversa nos aços maraging	84
3.4.1	Energia de Ativação da austenita reversa	89
3.4.2	Cinética da transformação.....	91
3.5	Difração de Raio-X nos aços maraging	94

4	Materiais e métodos.....	102
4.1	Metodologia.....	Erro! Indicador não definido.
4.2	Procedimentos experimentais	105
4.2.1	Laminação, forjamento e corte.....	105
4.2.2	Ensaio de dureza	105
4.2.3	Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)	106
4.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	106
4.2.5	Dilatometria.....	107
4.2.6	Difração de Raios-X.....	107
5	Resultados e discussões	109
5.1	Dilatometria	109
5.2	Microscopia ótica (Mo), eletrônica de varredura (MEV) e EDS.....	113
5.3	Raio-X.....	137
5.4	MET.....	145
5.5	Dureza.....	153
5.6	Modelamento matemático	160
5.6.1	Energia de Ativação.....	160
5.6.2	Resistência Mecânica, Fração Volumétrica e Raio do precipitado.....	164
6	Conclusão	168

1 INTRODUÇÃO

Os aços maraging são ligas de ultra alta resistência que se diferenciam dos aços comuns por não utilizarem o carbono como elemento endurecedor. Nestes aços os carbonetos são substituídos por compostos intermetálicos ricos em Ni, Ti e Mo que, juntos ao baixo teor de C, dão aos aços maraging uma boa usinabilidade, conformabilidade e combinação entre resistência mecânica e tenacidade (SHA; GUO, 2009).

Estes aços possuem uma matriz martensítica supersaturada de elementos de liga que, devido ao baixo teor de C e da supersaturação em elementos de liga, apresentam, no estado solubilizado, uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) de alta tenacidade, baixa dureza (300 HV), boa usinabilidade e ótima temperabilidade. Estas propriedades possibilitam que os aços maraging sejam trabalhados na condição temperada, o que concede a esses aços uma ótima estabilidade dimensional, pois não há a variação volumétrica inerente da transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$.

Quando os aços maraging são envelhecidos entre 753 e 783 K (480-510 °C) por algumas horas, há a formação de intermetálicos $Ni_3(Ti, Mo)$ semicoerentes e homoganeamente distribuídos na matriz, os quais fornecem a estes aços uma resistência mecânica que comumente varia de 1400 MPa (200 ksi) até mais de 2400 MPa (350 ksi), embora já estejam em desenvolvimento aços maraging com resistência de 2700 MPa (400 ksi). Com o aumento do tempo de envelhecimento inicia a formação do intermetálico Fe_2Mo e da austenita reversa, os quais, juntamente com o coalescimento do $Ni_3(Ti, Mo)$ reduzem a resistência destes aços, etapa que é chamada de superenvelhecimento.

Devido às suas ótimas propriedades mecânicas, os aços maraging possuem um amplo espectro de aplicações, que vão desde a indústria desportiva até a indústria aeroespacial. Contudo, devido ao alto custo proveniente do elevado teor de elementos de liga e de seu processo de fabricação, a utilização destes aços se limita a itens que necessitam de alta confiabilidade e/ou durabilidade, como é o caso de peças estruturais, indústria aeroespacial, indústria bélica, ferramentarias ou mesmo na indústria esportiva, que fabrica tacos de golfe e floretes a partir dos aços maraging.

A baixa dureza e alta tenacidade da martensita dos aços maraging, devido ao baixo teor de carbono, possibilita a aplicação de deformações durante seu processo de fabricação, a qual aumenta a densidade de discordâncias que, por sua vez, alteram a cinética de precipitação de intermetálicos, da formação da austenita reversa e aumenta a dureza do material devido ao

encruamento sofrido. Desta forma, a utilização correta da deformação pode otimizar as propriedades mecânicas dos aços maraging, ampliando sua aplicação, ou reduzindo os custos de fabricação, visto que, dependendo das exigências, as propriedades necessárias são atingidas com menores adições de elementos de liga.

Contudo, embora haja uma grande quantidade de trabalhos publicados sobre os aços maraging, não há um estudo detalhado que consiga quantificar a influência da deformação, tanto sobre as propriedades mecânicas como sobre os mecanismos de precipitação nos aços maraging.

Este trabalho visa, então, compreender, mapear e quantificar os efeitos da deformação a frio da martensita e a quente da austenita nas cinéticas de formação das fases formadas durante o envelhecimento, precipitados e austenita reversa, e nas propriedades mecânicas resultantes dos aços maraging C300 com alto teor de Ti.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho visa estudar os efeitos dos ciclos de deformação a frio da martensita e a quente da austenita na cinética de formação das fases durante o envelhecimento, ou seja: precipitados e austenita reversa, e nas propriedades mecânicas de um aço maraging C300 com alto teor de Ti.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar o efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento na cinética de precipitação e formação de austenita reversa em um aço Maraging C300 com alto teor de Ti;
- Estudar o efeito de ciclos de solubilização/deformação a frio e a quente na cinética de envelhecimento de um aço Maraging C300 com alto teor de Ti;
- Analisar o efeito da deformação a frio e a quente nas propriedades mecânicas de um aço Maraging C300 com alto teor de Ti envelhecido;

- Analisar o efeito da microestrutura nas propriedades mecânicas de um aço Maraging C300 com alto teor de Ti.

3 DESENVOLVIMENTO

Neste capítulo será abordado a revisão da literatura, onde será abordado o conceito aços maraging. Será também discutido os tratamentos térmicos para obtenção da matriz martensítica, precipitados e formação da austenita reversa e como a deformação e a composição química afeta a cinética destas transformações. Também será apresentado a influência da deformação e das transformações de fase nas propriedades mecânica nos aços maraging e será apresentado um modelamento matemático para se possa quantificar a influência da deformação na cinética das transformações de fase nestes aços.

Desenvolvidos no fim dos anos 50 por C. G. Bieber, os aços maraging são ligas à base de Ni-Co-Mo-Ti-Fe, que possuem uma ótima relação entre tenacidade à fratura e limite de escoamento quando comparados com outros aços de alta resistência, como mostrado na figura 3.1. Estas propriedades são decorrentes de um mecanismo de endurecimento que combina a transformação martensítica (*mar*) com um processo de envelhecimento (*aging*) (FLOREEN, 1968a).

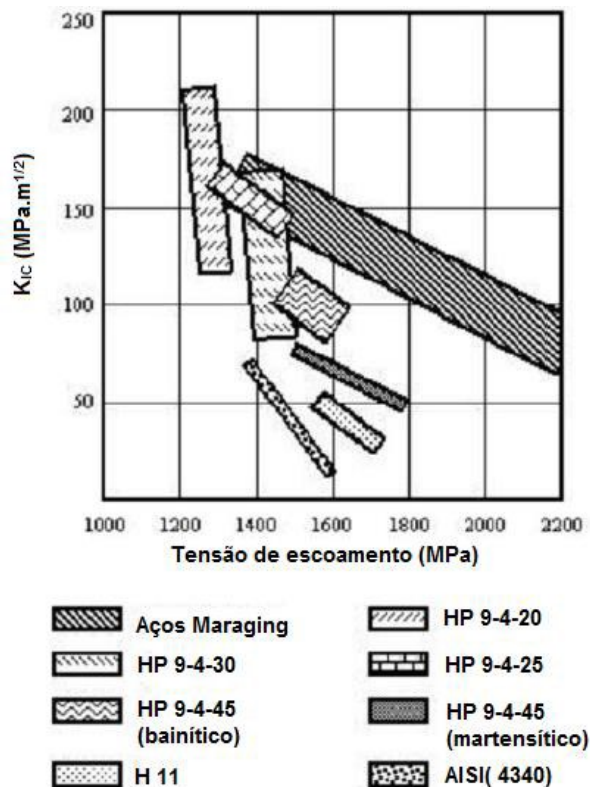


Figura 3.1: Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços maraging e de outros aços de alta resistência
Fonte: (Alterado: MAGNEE et al., 1974) (FLOREEN, 1968a)

Os aços maraging possuem alta tenacidade combinada com altos valores de resistência, alta relação resistência/peso, excelente soldabilidade, fácil realização de tratamento térmico de envelhecimento e excelente estabilidade dimensional. Estas propriedades tornam esses aços excelentes, não somente para a aplicação nas indústrias aeroespacial, militar e fórmula 1, mas também na indústria de transporte, ferramentaria, moldes e esportiva (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

A alta resistência e tenacidade dos aços maraging são adquiridas a partir do endurecimento por precipitação juntamente com a transformação martensítica da microestrutura (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011). Alguns autores (CASATI et al., 2016; JÄGLE et al., 2017) mostraram que estas propriedades se mantêm inclusive na manufatura aditiva, após realização de um tratamento térmico de forma semelhante às peças fabricadas por métodos tradicionais.

Atualmente há algumas técnicas de simulação, como a de Monte Carlo, que foram adaptadas para o modelamento da cinética de precipitação e têm obtido bons resultados na predição da nucleação, crescimento e coalescimento de fases juntamente com informações detalhadas sobre sua morfologia (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

Em envelhecimentos acima de 723 K (450 °C), os elementos Ti e Mo precipitam, formando $Ni_3(Ti, Mo)$ e Fe_2Mo , que geram um intenso endurecimento. Em aços maraging contendo Co, este elemento reduz a solubilidade do Mo na matriz, aumentando a força motriz para a formação de precipitados ricos em Mo e sua fração volumétrica (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

Na indústria, estes aços são envelhecidos em 753 K (480 °C), onde a ótima resposta do envelhecimento ocorre entre 4 e 10 h. Quando envelhecidos a 773 K (500 °C), ocorre a estabilização da austenita reversa controlada pela difusão de Ni e Mo, resultando na redução da resistência mecânica (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011). A formação de austenita reversa ocorre simultaneamente com a de Fe_2Mo como resultado da dissolução parcial do $Ni_3(Ti, Mo)$ (LI; YIN, 1995).

3.1 MARTENSITA NOS AÇOS MARAGING C300

A transformação martensítica pode ser atérmica ou isotérmica. A primeira, típica de aços baixa liga, ocorre com a redução contínua da temperatura abaixo da temperatura de transformação martensítica, M_s . A segunda, observada em ligas Fe-Ni, Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Mn contendo alto teor de elementos de liga, é caracterizada por ocorrer em temperaturas constantes

e ser dependente do tempo (GUIMARÃES, 1981). A martensita é resultado de uma transformação do tipo militar e sua transformação possui as seguintes características (DOS SANTOS, 2008)

- Correspondência cristalográfica com a austenita que lhe deu origem, formado preferencialmente nos planos de hábito desta.
- Gera uma mudança de forma resultante da variação do volume entre a austenita e martensita.
- Adifusional
- A transformação é assistida por tensões cisalhantes.

Para se obter uma microestrutura martensítica é necessário que o aço seja resfriado a partir da austenita a uma taxa suficientemente rápida para evitar a formação de outras fases no estado sólido, como ferrita ou cementita, por exemplo. A taxa de resfriamento necessária é muito elevada para aços carbono, mas pode ser muito lenta em aços altamente ligados com elementos austenizantes, como é o caso dos aços Maraging, que podem ser resfriados ao ar (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

A formação da martensita requer uma movimentação coordenada de átomos, o que faz com que a rede cristalina da austenita e da martensita estejam intimamente relacionadas. Isto faz com que as transformações martensíticas tenham uma relação de orientação entre a fase mãe e a fase transformada. No caso da martensita de baixo carbono presente nos aços maraging, a relação de orientação é a de Kurdjumov-Sachs onde:

- $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_{\alpha'}$, $\langle 10 \bar{1} \rangle_\gamma \parallel \langle 11 \bar{1} \rangle_{\alpha'}$.

Na formação de martensita em processos termicamente ativados, há a necessidade de se ter alta continuidade na interface γ/α' , ou seja, a interface dessas duas fases tem que ser coerente ou semicoerente. Como a relação de total coerência não é encontrada, a melhor relação é a de semicoerência. Neste caso as discordâncias na interface incoerente precisam cisalhar durante o crescimento da martensita, o que explica a alta densidade de discordâncias provenientes da transformação martensítica (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

3.1.1 Temperatura de transformação martensítica

A figura 3.2 mostra o diagrama metaestável Fe-Ni que relaciona a temperatura de transformação com o teor de Ni (JONES et al 1949 apud FLOREEN, 1968a), onde é possível observar que, tanto durante o resfriamento quanto durante o aquecimento, o aumento do teor de Ni reduz as temperaturas de transformação, M_s/M_f , e A_1/A_3 , respectivamente. Contudo, como a influência do teor de Ni é maior para as temperaturas M_s/M_f , ocorre a formação de uma histerese térmica, a qual aumenta com o aumento da concentração de Ni.

A figura 3.3 mostra a influência de elementos de liga na temperatura M_s . Segundo Izumiyama et al (1974, apud HUALLPA, 2011) a adição de Al, Ti, V e Co aumenta a temperatura M_s , enquanto a adição dos demais elementos diminui esta temperatura. Já Liu (1981, apud HUALLPA, 2011) mostra que o aumento de M_s ocorre apenas com a adição de V e Co. Capdevila et al (2002) verificaram que a adição de Co, acima de 3% em massa, aumenta a temperatura M_s por segregar o carbono, o qual precipitará na forma de carbonetos, diminuindo o seu efeito na temperatura M_s .

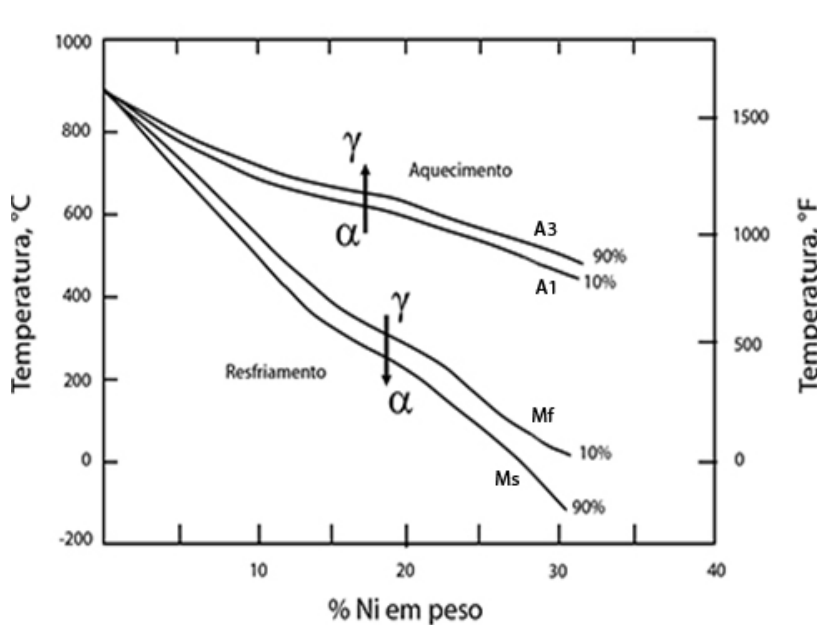


Figura 3.2: Diagrama Metaestável Ferro-Níquel.
Fonte: Alterado de Jones et al (1949 apud FLOREEN, 1968a).

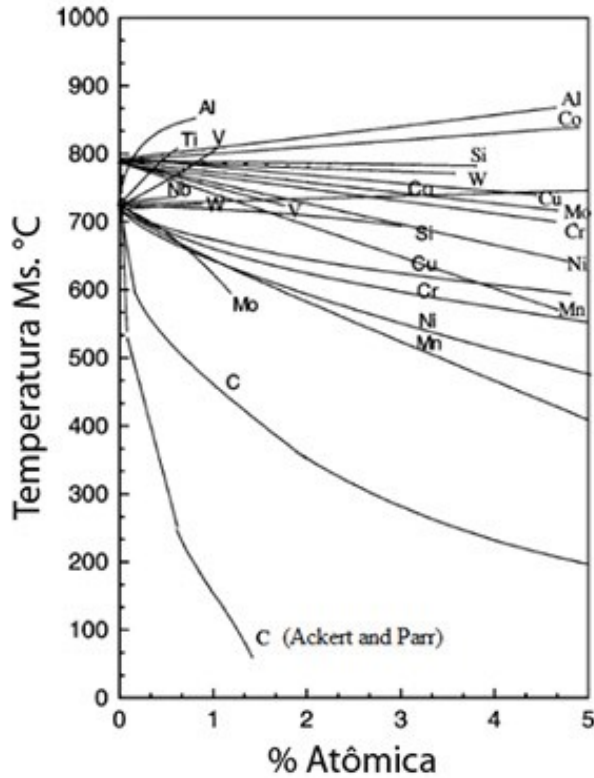


Figura 3.3: Efeito dos elementos de liga na temperatura Ms
 Fonte: Alterado de (HUALLPA, 2011).

Diversas equações foram desenvolvidas com o intuito de prever a temperatura Ms, as quais são apresentadas na Tabela 3.1. É possível observar uma grande variação, entre os autores, para a intensidade do efeito de cada elemento de liga na temperatura Ms (HUALLPA, 2011; SHA; GUO, 2009).

Além da adição/remoção de elementos de liga, a deformação plástica altera a temperatura Ms, para a temperatura Md, que pode ser definida como a temperatura de início da transformação martensítica em um material deformado plasticamente. Quando a deformação é realizada no campo martensítico, Md sempre será maior que Ms, enquanto se a deformação for feita no campo austenítico, deformação a quente, Md será menor que Ms (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Tabela 3.1: Equações para determinação da temperatura Ms.

Nº	Referência	Data	Equação	Temperatura Ms calculada para Ferro Puro
----	------------	------	---------	--

1	Payson and Savage	1944	$M_s (^{\circ}C) = 499 - 308C - 32,4Mn - 27Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo - 10,8W$	499
2	Carapella	1944	$M_s (^{\circ}C) = 496(1 - 0,62C)(1 - 0,092Mn)(1 - 0,0033Si)(1 - 0,045Ni)(1 - 0,07Cr)(1 - 0,029Mo)(1 - 0,018W)(1 + 0,012Co)$	496
3	Rowland and Lyle	1946	$M_s (^{\circ}C) = 499 - 324C - 32,4Mn - 27Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo - 10,8W$	499
4	Grande and Stewart	1946	$M_s (^{\circ}C) = 538 - 350C - 37,7Mn - 37,7Cr - 18,9Ni - 27Mo$	538
5	Nehrenberg	1946	$M_s (^{\circ}C) = 499 - 292C - 32,4Mn - 22Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo$	499
6	Steven and Haynes	1956	$M_s (^{\circ}C) = 561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo$	561
7	Andrews	1965	$M_s (^{\circ}C) = 539 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo$ (linear)	539
			$M_s (^{\circ}C) = 512 - 453C - 16,9Ni - 935Mo + 217(C)^2 - 71,5(C)(Mn) + 15Cr - 67,6(C)(Cr)$ (n\~ao linear)	512
8	Liu	1981	$M_s (^{\circ}C) = 550 - 361C - 39Mn - 35C - 20Cr - 17Ni - 10Cu - 5Mo - 5W + 16Co + 30Al$	550
9	Liu	1981	$M_s (^{\circ}C) = 538 - 317C - 33Mn - 28Cr - 17Ni - 11Si - 11Mo - 11W$	538
10	Zhao	1992	$M_s^{TM} (^{\circ}C) = 420 - 208,33C - 72,65N - 43,36N^2 - 16,08Ni + 0,7817Ni^2 - 0,02464Ni^3 - 2,473Cr - 33,428Mn + 1,296Mn^2 - 0,02167Mn^3 + 30,00Mo + 12,86Co - 0,2654Co^2 + 0,001547Co^3 - 7,18Cu - 16,28Ru + 1,72Ru^2 - 0,08117Ru^3$ (a)	420
11	Zhao	1992	$M_s^{LM} (^{\circ}C) = 540 - 356,25C - 260,64N - 24,64Ni + 1,36Ni^2 - 0,0384N^3 - 17,82Cr + 1,42Cr^2 - 47,59Mn + 2,25Mn^2 - 0,0415Mn^3 + 17,50Mo + 21,87Co - 0,468Co^2 + 0,00296Co^3 - 16,52Cu - 17,66Ru$ (b)	540
12	Liu et al.	2000	$M_s (^{\circ}C) = 795 - 25,000C - 45Mn - 35V(Nb + Zr + Ti) - 30Cr - 20Ni - 16Mo - 8W - 5Si + 6Co + 15Al$ ($C < 0,005$)	795
			$M_s (^{\circ}C) = 525 - 350(C - 0,005) - 45Mn - 35V(Nb + Zr + Ti) - 30Cr - 20Ni - 16Mo - 8W - 5Si + 6Co + 15Al$ ($0,005 \leq C < 0,02$)	525
12	Liu et al.	2000	$M_s (^{\circ}C) = 549 - 500C + 15,9Al - 3,8Co - 18,3Cr - Cu - 22Mn + 0,2Mo - 1,6Nb - 17,5Ni - 10Si - 29Ti - 54V$	549

(a) Temperatura M_s para martensita em placas

(b) Temperatura M_s para martensita em ripas

Fonte: Alterado de (HUALLPA, 2011).

3.1.2 Morfologia

A figura 3.4 mostra a varia\~cao da morfologia da martensita e da temperatura M_s com o teor de carbono em a\~cos Fe-C. \u00c9 poss\u00edvel observar que para teores abaixo de 0,6 % em massa de carbono ocorre a forma\~cao de martensita em ripas, enquanto para teores superiores a 1 % esta tem a morfologia de placas (KRAUSS, 1999). Speich e Leslie (1972) verificaram em um a\~co Fe-C com 0,57% de C em massa, a presen\~ca destas duas morfologias, embora a presen\~ca

de maclas, características de martensita em placas, possa ser observada em aços com teores de C a partir de 0,19% em massa (TAN et al; 1992 *apud* OLIVEIRA, 1994).

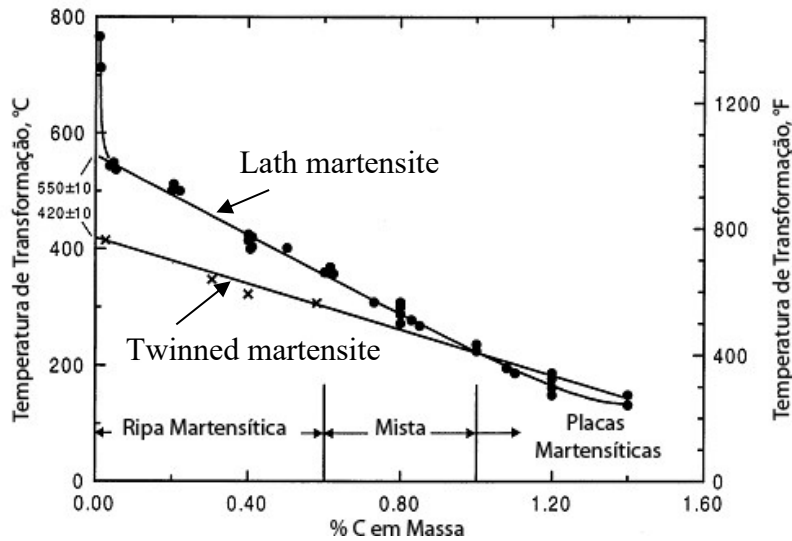


Figura 3.4: Temperatura de início de transformação martensítica, Ms, e morfologia em função do teor de carbono em aços Fe-C.

Fonte: Adaptado de (KRAUSS, 1999).

Em ligas Fe-C e Fe-Ni-C, observou-se a formação de martensita com morfologia de ripas, borboleta, lenticular e placas, que varia com a temperatura em que é realizada a têmpera (UMEMOTO; YOSHITAKE; TAMURA, 1983). Para têmpera na temperatura ambiente, a morfologia pode ser resumida como de ripas, placas e uma mistura destas duas (MAGEE; DAVIES, 1971). Devido ao baixo teor de carbono, máximo de 0,03 % em massa, presente nos aços maraging, a transformação martensítica e sua morfologia são definidas pelo teor de níquel na matriz.

A figura 3.5 mostra a variação do limite de escoamento e da morfologia da martensita em função do teor de Ni em ligas Fe-Ni. Observa-se que em teores menores de 4 % atômico de níquel há um endurecimento do material por solução sólida e a morfologia se encontra com discordâncias aleatórias. Elevando o teor de níquel, observa-se um rápido aumento do limite de resistência resultante da presença de martensita na matriz. Para teores de Ni entre 4 e 25 % atômico, a martensita se forma como ripas, para teores de Ni maiores que 25% esta passa a apresentar uma morfologia de placas (KRAUSS, 1999).

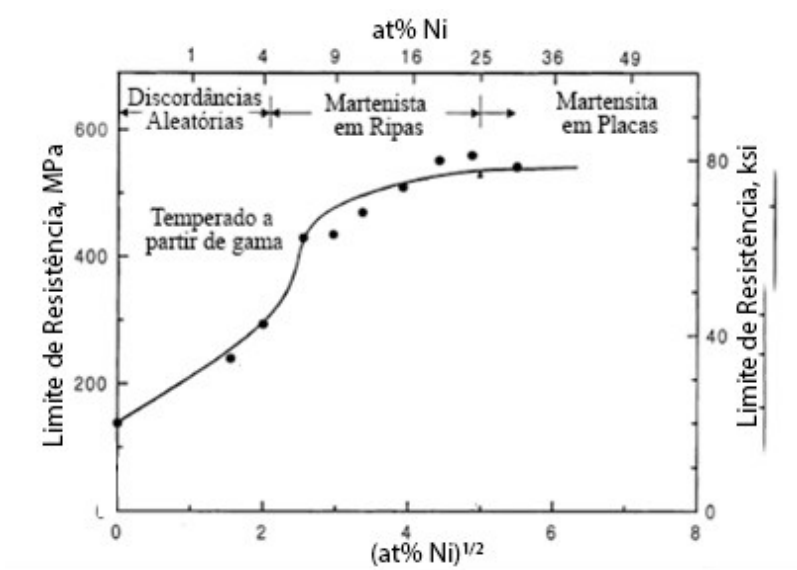


Figura 3.5: Limite de resistência e morfologia da martensita em função do teor de Ni em ligas Fe-Ni. Fonte: Adaptado de (KRAUSS, 1999).

Conforme mostrado anteriormente, é esperado que nos aços maraging, devido ao baixo teor de C (max 0,03 % em massa) e ao teor de Ni (18 % em massa ou 18,17 % atômico), a martensita formada tenha morfologia de ripas, que esquematicamente é mostrada na figura 3.6. As ripas de martensita são dispostas de forma paralelas e seu conjunto formam os blocos de martensita, que por sua vez formam o pacote, que é limitado pelo contorno da austenita prévia que lhe deu origem (MORRIS et al., 2013).

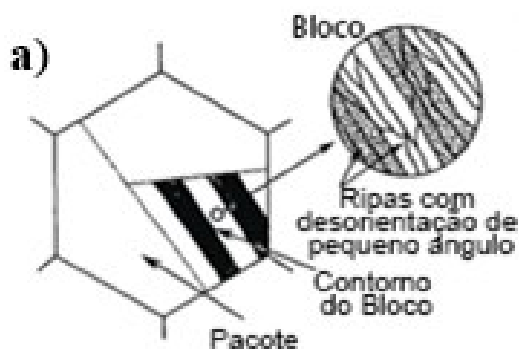


Figura 3.6: Microestrutura da martensita em ripas. O contorno da austenita prévia é subdividido em pacotes que por sua vez é subdividido em blocos, os quais podem conter duas orientações de ripa. Fonte: Adaptado de (MORRIS et al., 2013).

Outro fator morfológico importante a ser observado é o tamanho de grão da austenita prévia. A figura 3.7 mostra a variação do tamanho de grão da austenita prévia conforme se eleva

a temperatura de solubilização entre 1173 K (900 °C) (a) e 1373 K (1100 °C) (e) (MASOUMI et al., 2016).

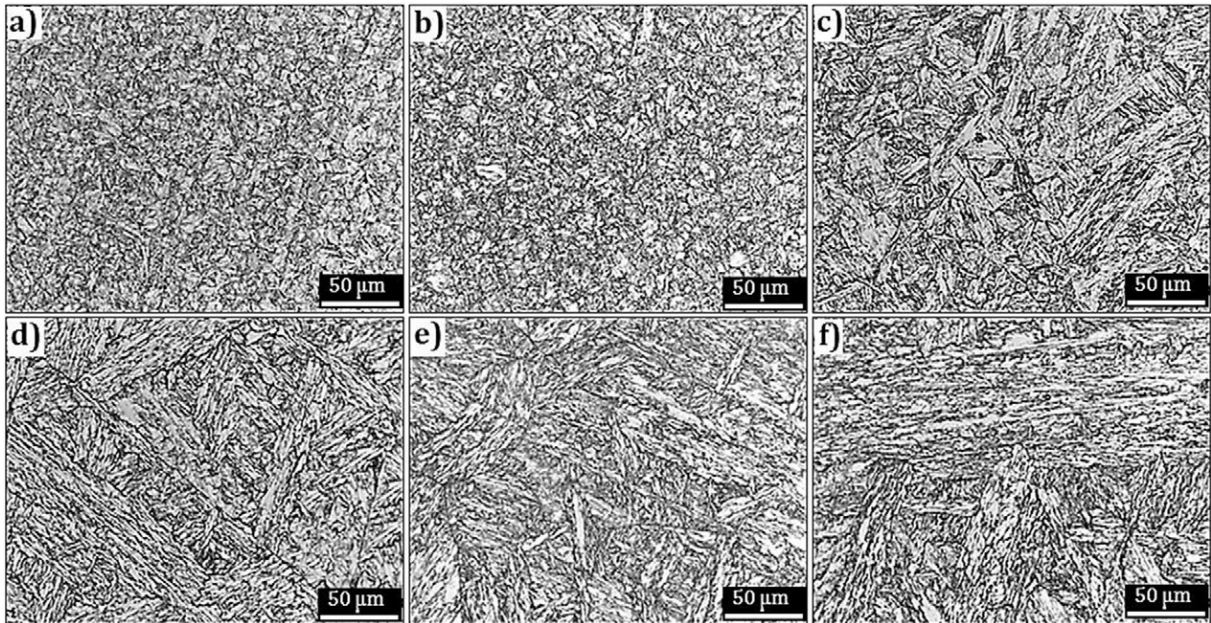


Figura 3.7: Micrografia das amostras solubilizadas por 1 h na temperatura de: a) 900 °C, b) 950 °C, c) 1000 °C, d) 1050 °C, e) 1100 °C, seguida por envelhecimento a 480 °C por 3 h.

Fonte: (MASOUMI et al., 2016)

Como o tamanho da estrutura martensítica está relacionado com o tamanho da austenita prévia, o aumento do tamanho de grão resulta em um aumento dos blocos, pacotes e ripas da martensita. MASOUMI et al (2016) estudaram o efeito deste aumento em um aço maraging C300 envelhecido a 753 K (480 °C) por 3 h e verificaram que o aumento do tamanho de grão da austenita prévia de 6 até 190 μm causou uma redução gradativa na microdureza do material de até aproximadamente 60 HV.

Além da dureza, o aumento do grão da austenita prévia também reduz significativamente os limites de escoamento, de resistência e de ruptura, além de elevar de forma pouco significativa a tenacidade do material. A intensidade dessa alteração varia fortemente com os parâmetros utilizados no ensaio de tração (SAUL; ROBERSON; ADAIR, 1970).

Embora os aços maraging contenham uma alta resistência à fratura, eles possuem sua aplicação limitada devido sua susceptibilidade de fratura por corrosão sob tensão. A intensidade em que ocorre a corrosão aumenta com o aumento da temperatura de solubilização a partir de 1073 K (800 °C), com a formação de carbonetos e com a intensidade da tensão aplicada sobre

a amostra. Esta corrosão ocorre inicialmente, e majoritariamente, nos contornos de grão da austenita prévia, posteriormente ramificando para regiões intragranulares, conforme mostrado na figura 3.8 (PARKINS; HANEY, 1968 apud DECKER, 1979; MESHRAM et al., 2017).

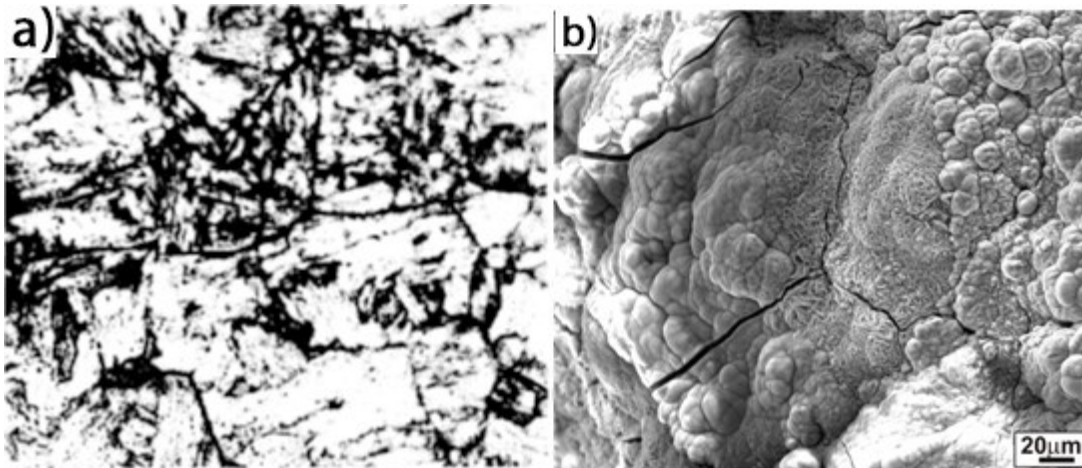


Figura 3.8: Falhas nos contornos da austenita prévia com ramificações intragranulares geradas por corrosão sobtensão em aço maraging 18 %Ni. a) Corrosão em meio clorídrico, b) corrosão em meio salino. Fonte: (PARKINS; HANEY, 1968 apud DECKER, 1979; MESHRAM et al., 2017)

3.1.3 Propriedades Mecânicas

A figura 3.9 mostra o efeito do teor de C na martensita e austenita em aços carbono e ligas Fe-C-Ni, além de indicar a localização referente aos aços maraging C300. Observa-se, para aços martensíticos, que o aumento do teor de C gera um grande aumento na dureza, passando de 302 HV para 832 HV, aproximadamente, ao elevar o teor de C de 0,1 para 0,7 %C em massa. Já em ligas austeníticas Fe-C-Ni, a mesma variação da %C gerou um acréscimo de dureza muito menor, aproximadamente 50 HV, na austenita (KRAUSS, 1999). Os aços maraging, que possuem teor máximo de C de 0,03% em massa, apresentam uma dureza superior à indicada, gerada pela grande quantidade de outros elementos de liga em solução sólida.

Na figura 3.9 observa-se uma área com hachura, em teores de C acima de 0,7% em massa, que corresponde a uma variação da dureza obtida na literatura. Esta variação é ocasionada pela austenita retida e formação de carbonetos, que reduzem a dureza do material. Nos trabalhos em que o material foi superesfriado, o aumento subsequente do teor de C aumentou a dureza do material por inibir a formação desta austenita, o que não ocorreu nos materiais sem superesfriamento (KRAUSS, 1999).

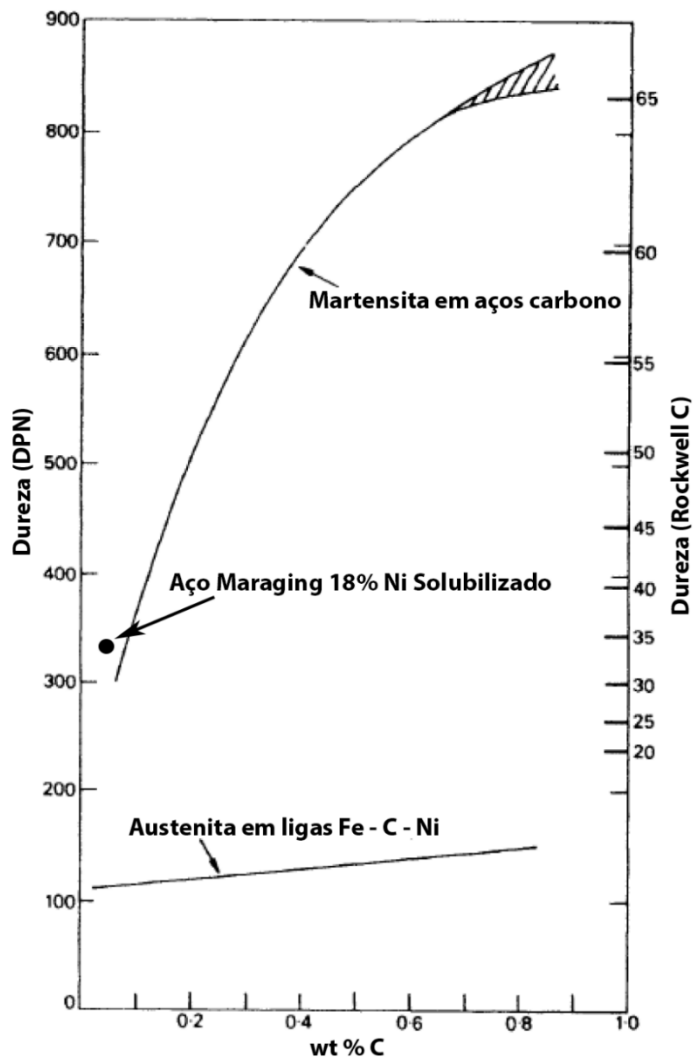


Figura 3.9: Variação da dureza da martensita e da austenita em função do teor de carbono (% em massa).
 Fonte: Adaptado de (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017)

A figura 10 mostra o aumento de resistência mecânica da martensita em função do aumento do teor de carbono em duas ligas Fe-Ni-C contendo 21% e 31% de Ni em massa. Em função da concentração de Ni, conforme figura 3.5, estas ligas possuem uma martensita de morfologias distintas, ripas e placas, respectivamente. Contudo a figura 10 mostra que, nem a diferença de morfologia, nem o aumento de Ni geram um aumento da resistência mecânica da liga, sendo esta dependente apenas do teor de C (KRAUSS, 1999).

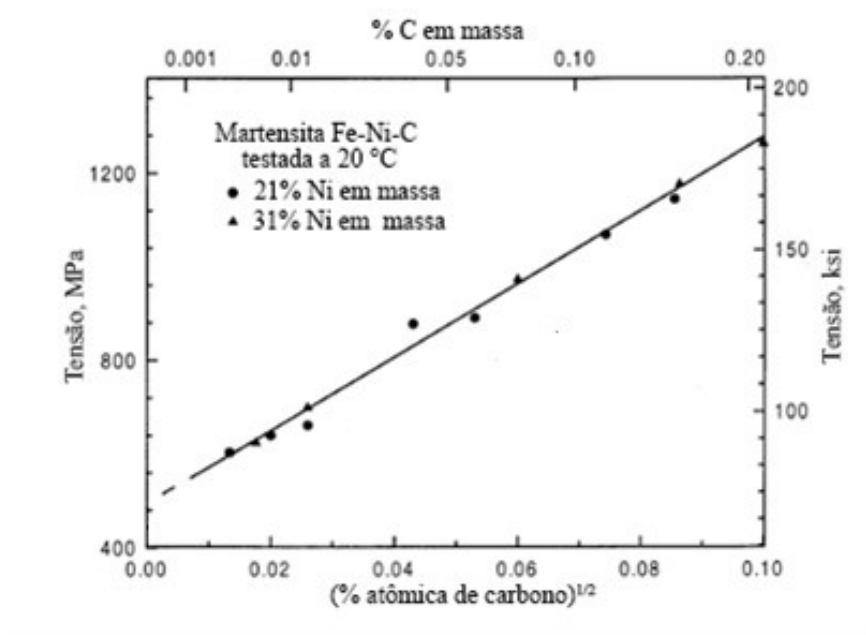


Figura 3.10: Relação entre o limite de resistência e os teores de Ni e C em ligas Fe-C-Ni.
Fonte: Adaptado de (KRAUSS, 1999).

3.1.4 Deformação

A figura 3.11 mostra o efeito da deformação na resistência mecânica e ductilidade do material a partir de uma curva esquemática tensão x deformação obtida em um ensaio de tração, onde σ_a é o limite de escoamento e ϵ_b é a deformação verdadeira sofrida pelo material. Desta forma, sempre que se aplicar uma $\sigma_b > \sigma_a$, ocorrerá uma deformação plástica, ϵ_b . Caso ocorra um novo carregamento, σ_b passa a ser o novo limite de escoamento do material, ou seja, o limite de escoamento de um material deformado é maior do que o do material não deformado. O oposto é verificado com o alongamento (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008).

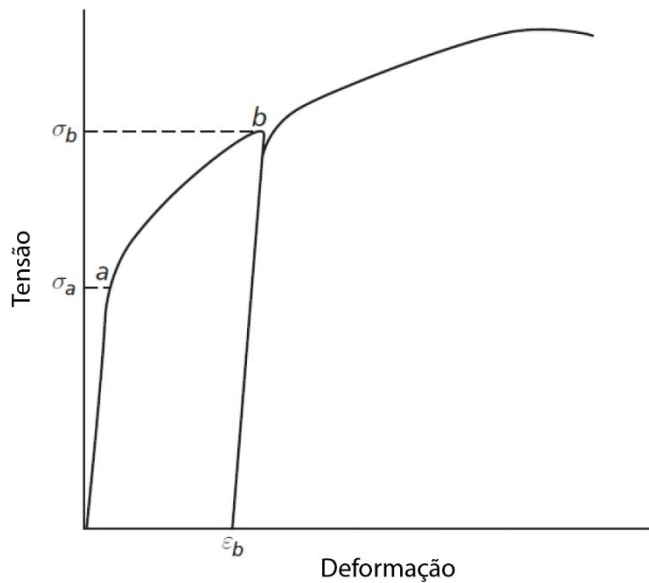


Figura 3.11: Curva Tensão versus deformação resultante de um ensaio de tração genérico.
 Fonte: (Alterado: ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008).

O aumento de dureza nas amostras deformadas ocorre devido ao aumento da densidade de discordâncias. Estas, por sua vez, atuam como sítios de nucleação de precipitados, tornando-os mais finos e homogêneos distribuídos (FURUBAYASHI; ENDO; YOSHIDA, 1974).

Em aços maraging C300, Güiza e Oliveira (2016) mostraram que quando a deformação é realizada no campo austenítico, ocorre, após resfriamento, um significativo refino da microestrutura martensítica, além de acelerar a precipitação de intermetálicos e a formação da austenita reversa.

Kapoor, Kumar e Batra (2003) também estudaram, por dilatometria, a influência da deformação a frio nas transformações de fase dos aços maraging C350, figura 3.12. Embora não tenha sido possível observar alterações nas temperaturas P_s , P_f , A_1 e A_3 para os diferentes graus de deformação mostrados, quando estas são comparadas com as amostras não deformadas, observou-se uma redução da temperatura de início de precipitação, P_s . Esta redução foi atribuída a maior densidade de discordâncias gerada pela deformação a frio. A maior densidade de discordâncias acelera a precipitação por aumentarem os sítios preferenciais de nucleação.

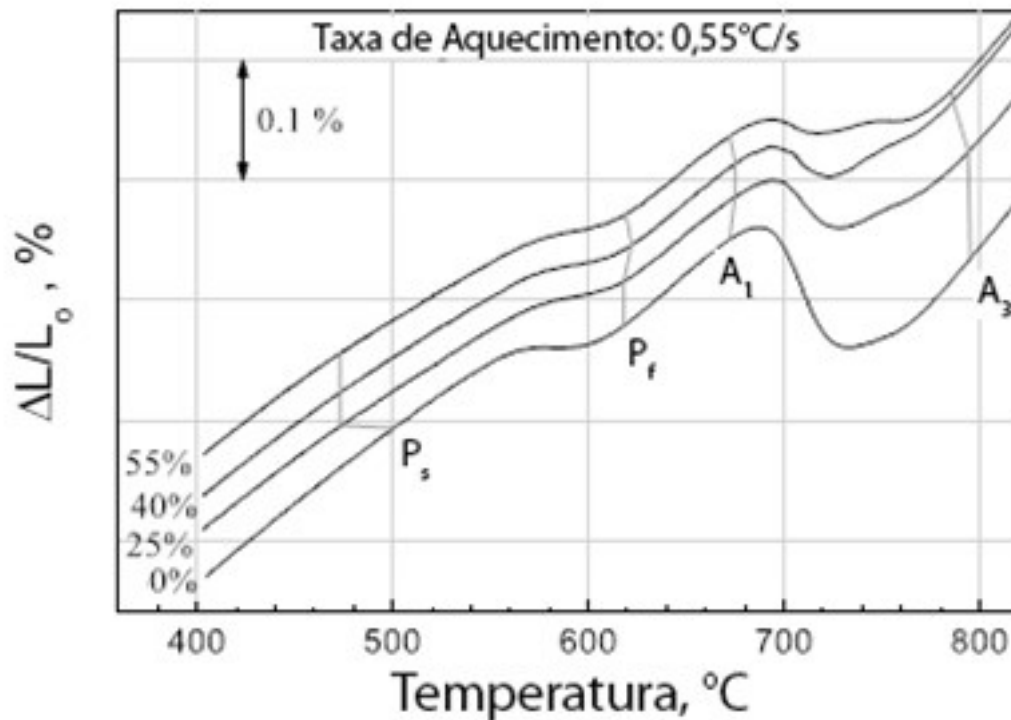


Figura 3.12: Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging 350 em função do grau de deformação para taxas de aquecimentos de 0,55 °C/s.

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

3.2 CONCEITOS GERAIS DE PRECIPITAÇÃO

O endurecimento por precipitação é um dos mecanismos mais efetivos para o desenvolvimento de ligas de ultra alta resistência e só passou a ser melhor compreendido após a introdução do conceito de discordância por Moott e Nabarro, aproximadamente um século após a descoberta do envelhecimento em ligas de alumínio. Em 1948 Orowan desenvolveu uma equação que, embora tenha sofrido algumas alterações, ainda pode representar o endurecimento causado por partículas não deformáveis (GUO; SHA, 2002).

Este endurecimento é obtido devido as partículas de segunda fase precipitadas atuarem como barreiras para a movimentação de discordâncias. A intensidade desse endurecimento pode variar com a coerência, tamanho e morfologia do precipitado, além do modo no qual a discordância atravessa o precipitado: por cisalhamento ou por *loop*, o que será melhor explicado adiante (GUO; SHA, 2002).

Diversos desenvolvimentos teóricos com o intuito de compreender a interação discordância/partícula foram realizados até o início dos anos 80, os quais foram revisados por Ardell (1985) e serão mostrados mais adiante neste trabalho. Embora haja revisões

bibliográficas mais recentes sobre o tema (GLADMAN, 1999; SHERCLIFF; ASHBY; STREET, 1990), estas não serão abordadas, pois não diferem significativamente do trabalho feito por Ardell (1985).

3.2.1 Crescimento e Coalescimento

Para que ocorra o crescimento e/ou o coalescimento, o precipitado necessita de soluto, o qual, para o crescimento, é proveniente da matriz supersaturada enquanto que, para o coalescimento, é proveniente da dissolução de partículas menores e/ou fases metaestáveis formadas previamente (GUO; SHA, 2002).

Tanto o crescimento como o coalescimento, que ocorrem de forma simultânea, são controlados pela distância de difusão, DoDF, que é distância que um átomo precisa percorrer até alcançar um núcleo estável. É fácil observar que quanto menor for o número de precipitados, maior é o espaçamento entre estes e, conseqüentemente, maior é a DoDF. A partir desta compreensão, é possível observar que, na etapa de crescimento, novos núcleos estáveis estão se formando, diminuindo a DoDF, enquanto que, na etapa de coalescimento, o número de núcleos estáveis diminui, aumentando a DoDF (GUO; SHA, 2002).

A figura 3.13 mostra a evolução teórica do tamanho do precipitado durante o envelhecimento e qual o mecanismo que controla o crescimento/coalescimento. É importante ressaltar que durante o crescimento do precipitado, alguns raios críticos são importantes de serem analisados, ou pela alteração do mecanismo de crescimento ou pela alteração de sua coerência ou mecanismo de interação com as discordâncias. Estes raios serão apresentados no decorrer desta seção (SHA; GUO, 2009).

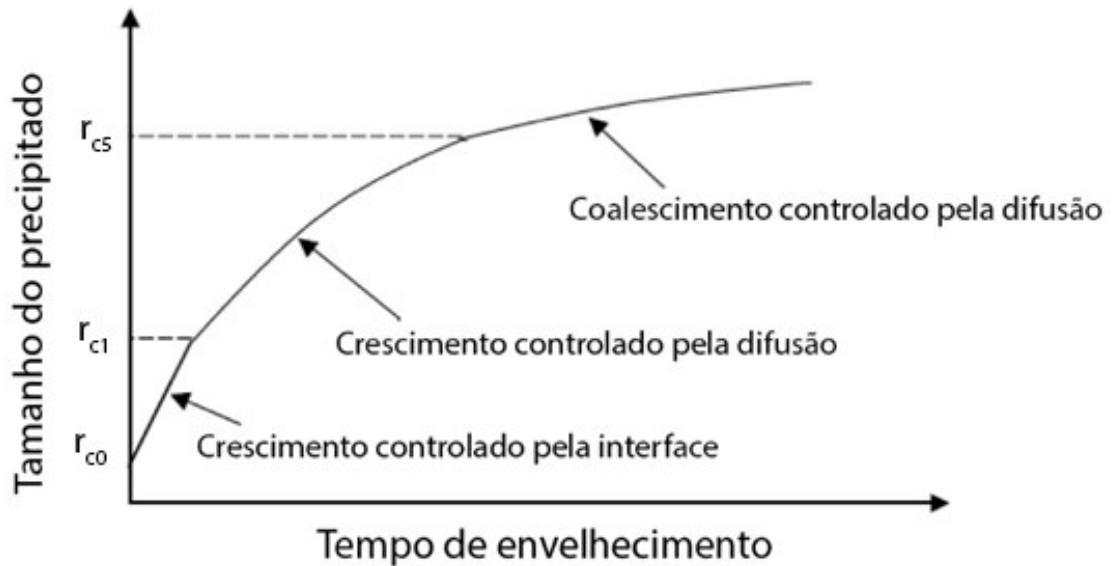


Figura 3.13: Evolução teórica do tamanho do precipitado durante o envelhecimento.
Fonte: Adaptado de: (GUO; SHA, 2002).

O primeiro destes raios é o raio crítico abaixo do qual a partícula se dissolve r_c , que pode ser obtido pela equação 1:

$$r_c = \frac{2c_\alpha \Gamma_c}{c_0 - c_\alpha} \quad (1)$$

Onde: c_α é a solubilidade sólida dos elementos que precipitam na matriz; c_0 é a concentração destes elementos solubilizados na matriz em seu estado solubilizado; Γ_c é a constante de capilaridade, dada pela equação 2:

$$\Gamma_c = \frac{\sigma N_A \Omega_\theta (1 - c_\alpha)}{RT(c_\theta - c_\alpha)} \quad (2)$$

Onde: N_A é o número de Avogadro; Ω_θ é o volume atômico do precipitado; c_θ é a concentração dos elementos que precipitam na nova fase; T é a temperatura em Kelvin; R é a constante universal dos gases; σ é a energia interfacial, que é dependente da interface precipitado/matriz ser coerente ou incoerente, o que resulta em dois tamanhos críticos distintos r_{c0} e r_{c3} , respectivamente.

Outro raio importante é o que define qual mecanismo controla o crescimento do precipitado. No início da precipitação, tanto o raio do precipitado, como distância entre soluto e precipitado, DoDF, tendem a zero. Isto faz com que o crescimento deste seja controlado pela difusão na interface do precipitado. Contudo, o aumento do raio do precipitado durante o crescimento também causa um empobrecimento de soluto da matriz, fazendo com que o DoDF aumente gradativamente. Este aumento faz com que o tempo de difusão do soluto até o

precipitado se torne cada vez maior, até atingir um raio crítico r_{c1} , a partir do qual o crescimento passa a ser controlado pela difusão atômica (GUO; SHA, 2002).

Como r_{c0} e r_{c1} são de forma geral muito pequenos, para fins de cálculo eles podem ser assumidos como zero e que a difusão é o único mecanismo que controla o crescimento. É possível descrever também o raio crítico r_{c2} como o raio no qual ocorre a máxima correlação entre endurecimento e tamanho de partícula. Este pode ser descrito na equação 3 (GUO; SHA, 2002).

$$r_{c2} = \frac{b}{4\varepsilon} \quad (3)$$

Onde b é o vetor de Burgers e ε é a energia de deformação dada pela equação 4.

$$\varepsilon = \frac{(3K_\theta(1 + \nu_\alpha)\delta)}{(3K_\theta(1 + \nu_\alpha) + E_\alpha)} \quad (4)$$

Onde: K_θ é o módulo de compressibilidade do precipitado; ν_α é coeficiente de Poisson da matriz; E_α é o módulo de Young da matriz e δ pode ser dado pela equação 5.

$$\delta = \frac{2(\Omega_\theta - \Omega_\alpha)}{3(\Omega_\theta + \Omega_\alpha)} \quad (5)$$

Onde: Ω_θ e Ω_α são os volumes atômico do precipitado e da matriz, respectivamente.

Definindo r_{c4} como o raio a partir do qual as discordâncias atravessam os precipitados pelo mecanismo de Orowan, e sabendo que o processo de Orowan não ocorre com partículas coerentes (KELLY; NICHOLSON, 1968 apud GUO; SHA, 2002), conclui-se que r_{c3} deve ser menor que r_{c4} . Considerando agora que o coalescimento só se inicia quando a partícula chega a um tamanho crítico r_{c5} , então: $r_{c0} < r_{c1} < r_{c2} < r_{c5}$ e $r_{c0} < r_{c3} < r_{c4}$.

Sabendo que $r_{c4} \approx b/3\varepsilon$ (GUO; SHA, 2002), ou seja, $r_{c4} > r_{c2}$, observa-se que o amolecimento do precipitado ocorre antes deste atingir o regime de Orowan.

A equação 6 mostra a relação entre o raio do precipitado e o tempo de envelhecimento durante a fase de crescimento do precipitado. Onde: α é uma constante que correlaciona a solubilidade do soluto no precipitado e na matriz com a concentração da liga; D é o coeficiente de difusão; t o tempo; m_3 é o expoente de reciprocidade do tempo.

$$r = \alpha(Dt)^{\frac{1}{m_3}} \quad (6)$$

A relação entre o tamanho do precipitado e o tempo de coalescimento é dada pela equação 7, onde: n_3 e c_1 são constantes dependentes do mecanismo de coalescimento e seus valores podem ser observados na Tabela 3.2.

$$r^{n_3} - r_0^{n_3} = c_1 t \quad (7)$$

A teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) descreve o coalescimento por difusão em uma matriz supersaturada de elemento de liga. Ela é um aperfeiçoamento da teoria de *Ostwald Ripening*, tornando possível prever o comportamento do coalescimento a longo prazo, não sendo necessário a utilização de simulações numéricas (VOORHEES, 1985).

Tabela 3.2: Valores de n_3 e c_1 (equação 7) em função dos mecanismos de coalescimento de partículas.

Mecanismo controlador	n_3	c_1	Observações
Difusão na rede cristalina	3	$\frac{8 D \sigma}{9 RT} c_\alpha V_m^\theta$	Teoria clássica de LSW
Transferência atômica na interface	2	$\frac{64 K \sigma}{81 RT} c_\alpha V_m^\theta$	-
Precipitação no contorno de grão	4	$\frac{9 \omega_{gb} D_{gb} \sigma}{32 RT \cdot A \cdot B} c_{gb} V_m^\theta$	$A = \frac{2}{3} + \frac{\sigma_b}{2\sigma} + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_b}{2\sigma}\right)^3$ $B = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2}{f_b}\right)$
Precipitação em contorno de baixo ângulo (Discordâncias)	5	-	Espaçamento entre discordâncias > Espaçamento entre partículas
	4	-	Espaçamento entre discordâncias < Espaçamento entre partículas

3.2.2 Energia de Ativação

A seguir serão apresentados dois métodos para se calcular a energia de ativação da precipitação nos aços maraging:

No primeiro, a energia de ativação é calculada utilizando o método modificado de Kissinger, equação 8, selecionando os valores de pico do fluxo de calor, obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) com diferentes taxas de aquecimento, ou os valores obtidos pela máxima perda de linearidade das curvas obtidas por dilatometria (GUO; SHA; LI, 2004).

$$\ln \frac{T_f^2}{\phi} = \frac{Q}{RT_f} + \ln \frac{Q}{RK_0} + \ln \beta_f \quad (8)$$

Onde: T_f é a temperatura em que ocorre o pico do fluxo de calor, ϕ é a taxa de aquecimento, Q é a energia de ativação, R a constante universal dos gases e K_0 e β_f são constantes. A energia de ativação é obtida por regressão linear, plotando-se uma reta no gráfico $\ln(T_f/\phi)$ em função de $1/(RT_f)$ utilizando a temperatura T_f em diferentes taxas de aquecimento (GUO; SHA; LI, 2004).

O método modificado de Kissinger também pode ser utilizado para se calcular a energia de ativação a partir de curvas de dilatométrica, conforme feito por diversos autores para diferentes classes de aços maraging, sendo que T_f passa a ser a temperatura em que ocorre a inflexão na curva de dilatométrica, ou seja, os pontos de máximos e mínimos da respectiva derivada (CARVALHO et al., 2013; FAROOQUE et al., 2001; GOLDBERG; O'CONNOR, 1967; KAPOOR; BATRA, 2004; KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003; SHA; LL; WILSON, 2011; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993; VISWANATHAN; KUTTY; GANGULY, 1993; ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

Na segunda, a energia de ativação é calculada também por regressão linear a partir da equação 9, utilizando os resultados obtidos nas curvas de dureza.

$$\ln(t) = \frac{Q}{RT} + Cte \quad (9)$$

Onde: t é o tempo de envelhecimento em que se observou a máxima dureza, R é a constante universal dos gases; Q é a energia de ativação e T a temperatura de envelhecimento em Kelvin (PARDAL, 2004).

3.2.3 Mecanismos de endurecimento

A figura 3.14 mostra uma curva típica de endurecimento por precipitação observada em aços maraging 18 %Ni. Esta curva pode ser separada em dois estágios: Estágio 1, onde a dureza é obtida pela resistência ao cisalhamento do precipitado; Estágio 2, onde as discordâncias passam a circundar os precipitados. Ambos estágios apresentam uma dureza maior do que aquela no estado solubilizado (GUO; SHA, 2002).

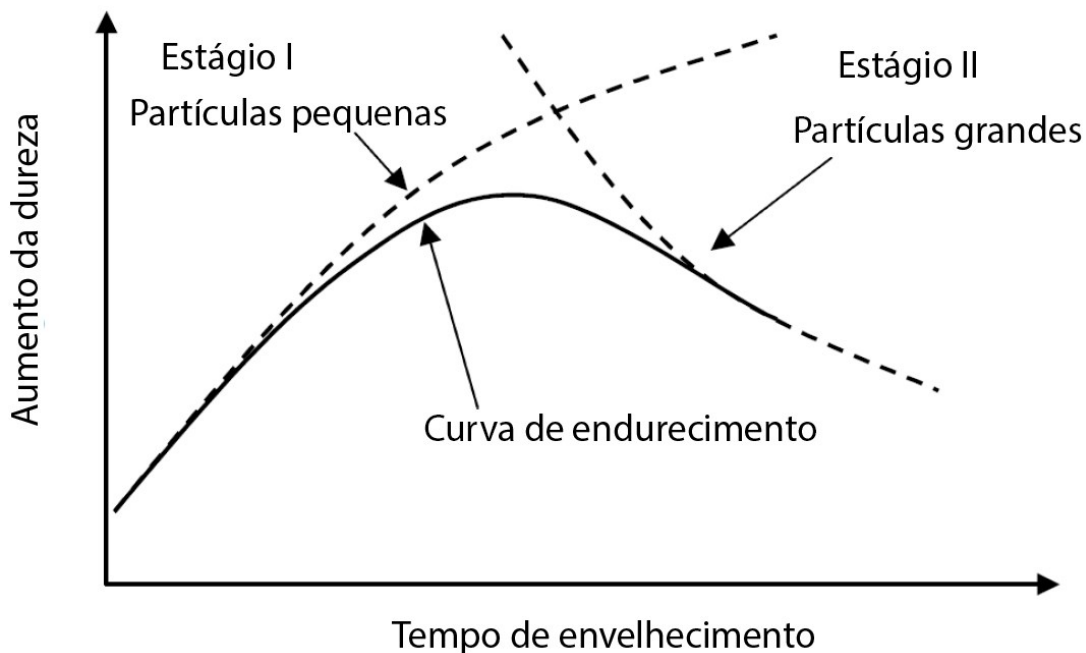


Figura 3.14: Curva típica de endurecimento por precipitação de pico único.
Fonte: Alterado de (GUO; SHA, 2002).

É sabido que a precipitação gera um aumento na dureza do material, contudo, a intensidade desse aumento é função do mecanismo de interação das discordâncias/precipitados, que tem, como uma de suas variáveis, o raio do precipitado. Desta forma, tendo-se a variação da dureza, é possível verificar como ocorre a interação discordâncias/precipitados. Estas interações podem ocorrer em uma variedade de formas, as quais estão listadas na Tabela 3.3 (GUO; SHA, 2002) e podem ser descritos como:

- Endurecimento químico: Um dos primeiros mecanismos a serem teoricamente considerados, ele se baseia na hipótese de que, quando a discordância atravessa um precipitado, cria-se uma nova interface matriz/precipitado com uma energia de interface, γ_s , distinta. É o único mecanismo que a resistência do material diminui com o aumento do tamanho da partícula e é considerado um mecanismo de endurecimento de pouca importância, podendo ser significativo para precipitados muito pequenos (ARDELL, 1985).
- Endurecimento por falha de empilhamento: Baseia-se na diferença de energia entre as falhas de empilhamento da matriz e do precipitado, retardando a movimentação das discordâncias, pois a separação das discordâncias parciais depende da fase em que estas residem (ARDELL, 1985).
- Endurecimento por módulo: Este mecanismo considera que, ao se iniciar o cisalhamento do precipitado, a diferença do módulo de cisalhamento deste e da

matriz serve como obstáculo para a movimentação da discordância, gerando um aumento na tensão de cisalhamento do material. Este aumento é máximo quando a discordância atravessa o precipitado, assim, apenas este caso é utilizado na quantificação (ARDELL, 1985).

- Endurecimento por coerência: Este ocorre devido a interação do campo de tensões do precipitado com a discordância. Embora tenha sido uma das primeiras fontes de endurecimento conhecidas, é de difícil quantificação, podendo no seu cálculo apresentar um erro de duas a três vezes o valor real (ARDELL, 1985)

Tabela 3.3: Diferentes mecanismos de endurecimento por precipitação

Mecanismo de endurecimento	Variação da tensão de cisalhamento	Influência do aumento do raio
Química	$\Delta\tau_y = 2G \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_s}{Gb}\right)^{3/2} \left(\frac{b}{r}\right) f^{1/2}$	Amolecimento*
Falha de empilhamento	$\Delta\tau_y \propto (\Delta\gamma)^{3/2} b^{-1/2} (r \cdot f)^{1/2}$	Endurecimento
Módulo	$\Delta\tau_y = \frac{0,9T_1}{b} \left(\frac{\Delta G}{G}\right)^{3/2} \left(2b \ln\left(\frac{2r}{f^{1/2}b}\right)\right)^{-3/2} (r \cdot f)^{1/2}$	Endurecimento
Coerência	$\Delta\tau_y = 4,1G\varepsilon^{3/2} f^{1/2} \left(\frac{r}{b}\right)^{1/2}$	Endurecimento
	$\Delta\tau_y = 0,7G\varepsilon^{1/4} f^{1/2} \left(\frac{b}{r}\right)^{3/4}$	Amolecimento*
* Assumiu-se que a fração volumétrica de precipitado se encontra perto do equilíbrio. Se não houver mudança no número de precipitados no início do envelhecimento, ter-se-á $f \propto r^3$ e, conseqüentemente, $\Delta\tau_y \propto r^{1/2}$ para o endurecimento químico e $\Delta\tau_y \propto r^{3/4}$ para o endurecimento por coerência, gerando em ambos um endurecimento ao invés de um amolecimento.		

Observa-se que estes mecanismos são aplicáveis quando o precipitado é cisalhado pela discordância. Caso o raio crítico do precipitado para que ocorra o *loop* da discordância ao redor do precipitado, mecanismo de Orowan, pode-se calcular a variação da tensão de escoamento conforme equação 10 dada pela correlação de Ashby-Orowan.

$$\Delta\sigma = \frac{Gb}{2\pi(L-2r)} \left(\frac{1+1/(1-\nu)}{2}\right) \ln\left(\frac{L-2r}{2b}\right) \quad (10)$$

Para se calcular o aumento da dureza com a precipitação, alguns conceitos são importantes:

O primeiro é o efeito de Friedel, que consiste na resistência mecânica gerada por partículas muito pequenas ao serem cisalhadas pelas discordâncias em movimento. Muitos fatores alteram este efeito, como a mobilidade das discordâncias e a resistência ao cisalhamento, raio e fração dos precipitados. Starke (1977) verificou experimentalmente o efeito de Friedel, o que possibilitou a sua quantificação segundo a equação 11.

$$\Delta\sigma_y = c_1 f^{m_1} r^{m_2} \quad (11)$$

Onde r e f são respectivamente o raio e a fração volumétrica da partícula. Para a maioria das interações partícula/discordância, m_1 e m_2 são considerados iguais a 0,5.

Segundo Zener (1949), a relação entre o tempo de envelhecimento e o raio do precipitado pode ser obtida pela equação 6 onde m_3 é igual a 2.

Para descrever a relação entre fração volumétrica transformada em função do tempo em uma determinada temperatura, pode-se utilizar a relação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), equação 12, sendo esta limitada para tempos iniciais de envelhecimento:

$$f = f_{eq}(1 - \exp(-(kt)^n)) \approx f_{eq}(kt)^n \quad (\text{para } kt \ll 1) \quad (12)$$

Onde: f é a fração volumétrica da fase resultante, f_{eq} a fração em equilíbrio na temperatura desejada, k uma constante dependente da temperatura e n o índice de Avrami (GUO; SHA; LI, 2004).

Nos aços maraging o aumento da tensão de escoamento é proporcional ao aumento da dureza, sendo assim, utilizando o fator de Taylor, M_T , para materiais policristalinos, tem-se que:

$$\Delta\sigma_y = q\Delta H = M_T\Delta\tau_y \quad (13)$$

Onde: q é uma constante de conversão entre dureza e resistência e ΔH a variação da dureza com o envelhecimento.

Combinando as equações 6, 11, 12 e 13, obtêm-se a equação 14, que descreve o aumento de dureza em estágios iniciais de envelhecimento ($k_1 t \ll 1$):

$$\Delta H = k_1 t^{n_2} \quad (14)$$

Onde, os valores de k_1 e n_2 podem ser calculados pelas equações 15 e 16, respectivamente.

$$k_1 = \frac{c_1 f_{eq}^{m_1} \alpha^{m_2} D^{\frac{m_2}{m_3}} k^{m_1 n}}{q} \quad (15)$$

$$n_2 = m_1 n + \frac{m_2}{m_3} \quad (16)$$

Na literatura a equação 13 é comumente descrita também na forma $\Delta H = (k_2 t)^{n_2}$, onde $k_2^{n_2} = k_1$.

Diversos autores (GÜIZA; OLIVEIRA, 2016; GUO; SHA, 2002; PARDAL, 2004; SHA, 2000) verificaram que a equação 14 pode ser utilizada para a quantificação do aumento de dureza causada pela precipitação nos aços maraging. Contudo, considerando valores comumente descritos na literatura: m_1 e m_2 iguais a 0,5, m_3 igual a 2 e que a fração volumétrica de precipitado aumenta em estágios iniciais de precipitação, ou seja, n sempre positivo, o resultado da equação 16 não poderia ser inferior 0,25, o que não está em acordo com o encontrado nos aços maraging. Para compreender o motivo, retornar-se-á neste tema na seção 3.3.1.

3.2.4 Fração volumétrica e espaçamento entre precipitados

Ao analisar a Tabela 3.3 é possível observar que em todos os mecanismos de endurecimento há duas variáveis, o raio da partícula e sua fração volumétrica transformada. O efeito do raio da partícula é função do seu tamanho e seu crescimento pode tanto endurecer como amolecer o material, já uma maior fração volumétrica sempre irá aumentar a resistência do material.

O cálculo da fração volumétrica pode ser realizado, para o caso de uma transformação isotérmica, a partir da equação modificada de JMA, equação 12.

A constante k pode ser obtida pela equação 17, onde: k_0 é um fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura.

$$k = k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (17)$$

Starink (1997) verificando a aplicabilidade da teoria de JMA para os casos em que a precipitação é controlada pela difusão, mostrou que para frações transformadas, f/f_{eq} , até 0,2, a equação 12 faz boa aproximação, mas para valores maiores, a teoria de JMA subestima a presença de barreiras para que ocorra a precipitação, resultando em um f/f_{eq} maior que o valor real.

A Tabela 3.4 mostra os valores de n para diversos tipos de nucleação. Caso a nucleação de precipitados ocorra por duas ou mais formas, por exemplo, nucleia inicialmente em

contornos de grão e posteriormente no interior do grão, a fração volumétrica transformada é obtida pela equação 18.

Tabela 3.4: Valores de n na equação 18.

Mudanças polimórficas, precipitação descontínua, reações eutetóides, crescimento controlado por interface, etc.	
Condição	n
Taxa de nucleação crescente	> 4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação zero (Ponto de saturação)	3
Nucleação no encontro de três grãos após saturação	2
Nucleação no contorno de grão após saturação	1
Crescimento controlado por difusão (apenas para reações em estágio inicial)	
Crescimento a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação crescente	$>2^{1/2}$
Crescimento a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação constante	$2^{1/2}$
Crescimento a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação decrescente	Entre $1^{1/2}$ e $2^{1/2}$
Crescimento a partir de pequenas dimensões e nucleação saturada	$1^{1/2}$
Crescimento de partículas com volume inicial entre zero e o de saturação	Entre 1 e $1^{1/2}$
Agulhas e placas de comprimento finito e pequeno quando comparado com seus espaçamentos	1
Engrossamento de cilindros longos	1
Engrossamento de placas muito grandes	$1/2$
Segregação para discordâncias (apenas estágios muito iniciais)	$2/3$

Fonte: (Alterado de (DOHERTY, 1996).

$$\frac{f}{f_{eq}} = 1 - \exp\left(-\sum_1^i (k_i t^{n_i})\right) \quad (18)$$

Contudo, a medição da fração volumétrica e o raio do precipitado nem sempre podem ser realizadas, desta forma, pode-se inserir uma nova variável, o livre caminho médio entre as partículas, L , que é uma relação entre o raio e a fração volumétrica destas. Assim, para precipitados esféricos, a relação entre f , r e L é mostrada na equação 19.

$$L = \left(1.23 \sqrt{\frac{2\pi}{3f}} - 2 \sqrt{\frac{2}{3}}\right) r \quad (19)$$

A fração volumétrica pode ser calculada também pela composição química, onde, nos estados iniciais de precipitação é possível obter a concentração média de soluto na matriz, c , pelo método de Shewmon, equação 20, onde c_0 e c_α são a concentração inicial e de equilíbrio na temperatura de envelhecimento, respectivamente e τ_1 é uma constante dependente da temperatura.

$$c(t) = c_\alpha + (c_0 - c_\alpha) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (20)$$

A fração volumétrica de precipitados, f , é diretamente proporcional ao empobrecimento de soluto na matriz e tende ao equilíbrio volumétrico, f_{eq} , quando $c = c_\alpha$. Desta forma, a fração volumétrica pode também ser descrita como mostrado na equação 21.

$$\frac{f}{f_{eq}} = \frac{(c_0 - c(t))}{(c_0 - c_\alpha)} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (21)$$

De forma alternativa, caso a fração volumétrica possa ser descrita pela equação de JMA, a concentração na matriz pode ser obtida pela equação 22.

$$c(t) = \frac{(c_0 - c_\theta f)}{(1 - f)} \quad (22)$$

3.3 TRANSFORMAÇÃO DE FASES E SUA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS MARAGING

A figura 3.15 mostra a curva de dilatométrica de um aço maraging C350. O ponto P_s refere-se a região de precipitação de intermetálicos e é observada pela perda de linearidade da taxa de expansão do material na temperatura de 773 K (500 °C). Durante o aquecimento do material, na temperatura de 923 K (650 °C), inicia-se a formação de austenita, A_1 , caracterizada

pela redução volumétrica do material e seu fim, A_3 , que ocorre na temperatura de 1043 K (770 °C) com o retorno da linearidade da curva de dilatométrica. Durante o resfriamento, a curva se mantém linear até a temperatura de aproximadamente 498 K (225 °C), referente ao início da transformação martensítica, M_s , caracterizado na curva dilatométrica por uma expansão do material, o que ocorre até o fim da transformação, M_f , na temperatura de aproximadamente 363 K (90 °C) (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

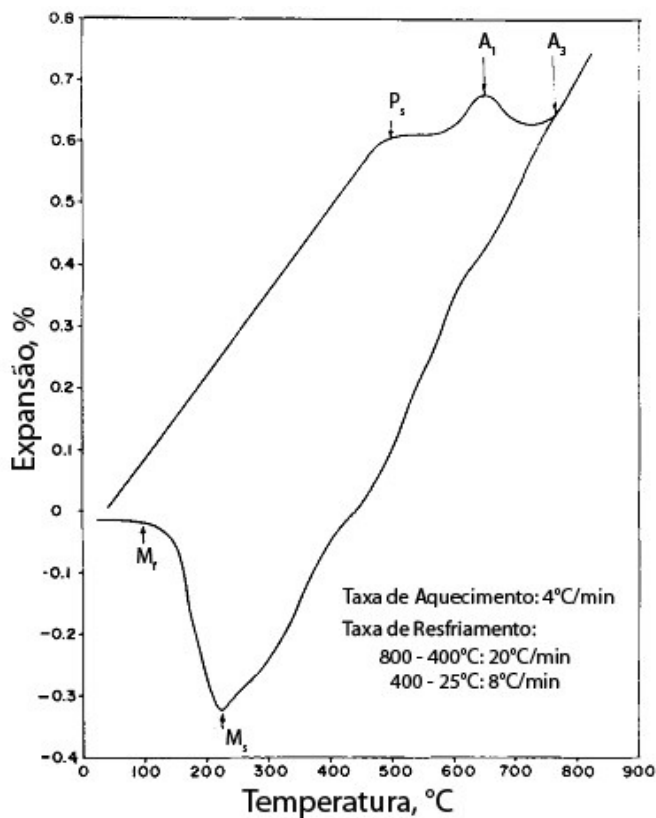


Figura 3.15: Curva de dilatométrica de um aço maraging 350.
 (Fonte: Adaptado de VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993)

A partir da dilatométrica, pode-se então determinar as temperaturas de precipitação para a realização do envelhecimento térmico. A figura 3.16 mostra o efeito do envelhecimento na dureza de um aço maraging C350 (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). A dureza nestes aços depende principalmente das fases presentes e de suas respectivas frações volumétricas, distribuições, tamanho e coerência com a matriz martensítica. Isto pode tornar o estudo dos aços maraging complexo, visto que variando a composição, temperatura e o tempo, uma grande quantidade de diferentes fases pode se formar, conforme Tabela 3.5.

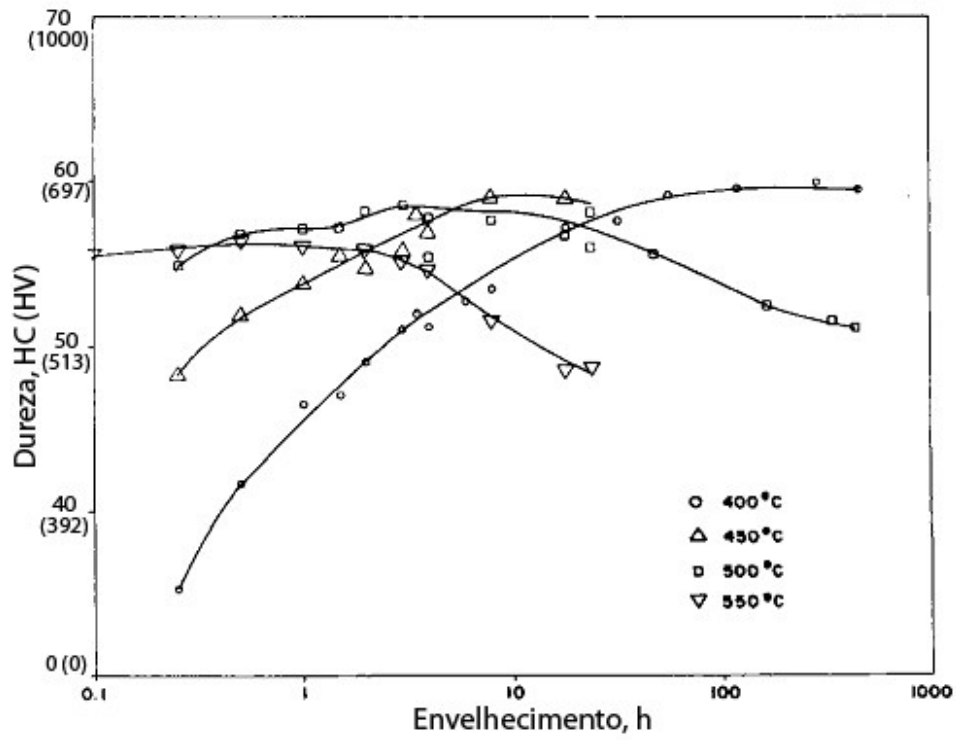


Figura 3.16: Variação da dureza em função do tempo de envelhecimento em diferentes temperaturas de um maraging C350.

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

Tabela 3.5: Fases observadas em aços maraging.

Fase	Estequiometria	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede	Relação Orientação

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

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

3.3.1 Precipitação nos aços maraging e sua correlação com a dureza

Para os aços maraging C350, Tewari et al (2000) obtiveram as curvas de tempo e temperatura de precipitação, TTP, figura 3.17. É possível observar nesse diagrama que em baixas temperaturas a fase que primeiro se forma é a fase S, seguida pela ω e posteriormente Fe_2Mo . Já na temperatura de 773 K (500 °C) a primeira fase a se formar é $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, seguida pela formação de Fe_2Mo .

É importante ressaltar que há divergência na literatura sobre as estequiometrias dos precipitados, sendo que os ricos em Ni podem ser: Ni_3Ti , Ni_3Mo ou $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e as fases ricas em Mo: Fe_2Mo ou Fe_7Mo_6 . Essas variações ocorrem devido à proximidade dos parâmetros de rede, o que dificulta distingui-las, não significando que sejam, necessariamente, fases distintas.

Viswanathan et al (1993) ao envelhecer um aço maraging C350 à 783 K (510 °C) por 0,5 h, observaram uma matriz martensítica com a morfologia de ripas, na qual foi possível observar o contorno da austenita prévia da amostra, e a presença do precipitado Ni_3Ti . Este precipitado possui uma estrutura hexagonal com morfologia de agulhas alinhadas paralelamente ou perpendicularmente às ripas da martensita (SHA; CEREZO; SMITH, 1993b; TEWARI et al., 2000; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

Após 4 horas de envelhecimento a 783 K (510 °C), Sha, Cerezo e Smith (1993b) verificaram a coexistência de 2 precipitados: Ni_3Ti e Fe_7Mo_6 . A formação do Ni_3Ti ocorre primeiro pois possui um menor desajuste atômico com a matriz martensítica do que o Fe_7Mo_6 , que se forma posteriormente.

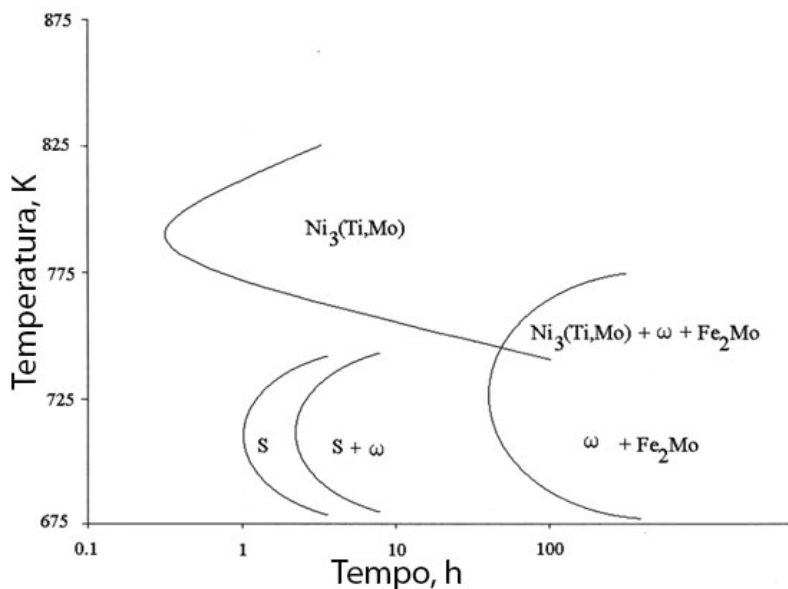


Figura 3.17: Diagrama TTT de precipitação para o aço maraging 350. Fonte: adaptado de: (TEWARI et al., 2000).

Elevando ainda mais o tempo de envelhecimento a 783 K (510 °C) ocorre o superenvelhecimento da amostra com a presença de 4 fases distintas: α' , γ , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e uma fase rica em Mo (Fe_2Mo e/ou Fe_7Mo_6) (SHA; CEREZO; SMITH, 1993c; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Todas as fases formadas possuem seu plano basal paralelo aos planos $\{111\}$ ou $\{110\}$ da matriz CCC (TEWARI et al., 2000) e a formação da austenita reversa apresenta a relação de Nishiyama Wassermann (N-W), $(110)_{\text{ccc}}//(\text{111})_{\text{cfc}}$ e $[100]_{\text{ccc}}//[110]_{\text{cfc}}$, com a matriz.

A precipitação de Fe_7Mo_6 ocorre nos contornos da fase $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, pois, além deste ser uma fonte de Mo, seu contorno é, de certa forma, instável, propiciando a formação de

Fe_7Mo_6 nesta região. Este processo aparenta ter início após 2 h a 783 K (510 °C), visto que nestas condições foi verificada um enriquecimento de Mo na interface Ni_3Ti / Matriz (SHA; CERESO; SMITH, 1993b).

Zhu et al (2011) verificaram que, após um tratamento de 6 h a 753 K (480 °C), os precipitados Ni_3Ti se encontravam uniformemente distribuídos não havendo precipitação nos contornos das ripas da martensita ou da austenita prévia. Estes precipitados apresentaram um diâmetro, comprimento e espaçamento entre partículas médios de 5, 22 e 40,7 nm, respectivamente, figura 3.18.

Ao aumentar o tempo para 24 h a 753 K (480 °C), os precipitados Ni_3Ti se mantiveram homogeneamente distribuídos e com um diâmetro, comprimento e espaçamento médio de 7,5, 34 e 35 nm, respectivamente. Nesta mesma condição também foi verificada a presença do precipitado de morfologia esférica Fe_2Mo possuindo um diâmetro médio entre 5 e 7 nm. Segundo Zhu et al (2011), figura 3.19.

Em envelhecimentos entre 3 h a 783 K (510 °C) e 8 h a 848 K (575 °C), os precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ se mantiveram homogeneamente distribuídos e seu tamanho após um envelhecimento de 8 h à 848 K (575 °C) foi de 80 nm de comprimento e 6 nm de largura. Estes precipitados se mantiveram com uma fração volumétrica ainda significativa mesmo após um envelhecimento em 913 K (640 °C) por 8 h, apresentando nessas condições 130 nm de comprimento e 16 nm de largura (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

Quando o aço maraging C300 é envelhecido em temperaturas acima de 873 K (600 °C), a formação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e Fe_2Mo passa a ocorrer heterogeneamente. Zhu et al (2011) apontaram, como um dos motivos, a diminuição das discordâncias em decorrência da rápida recuperação do material que ocorre a partir de 873 K (600 °C).

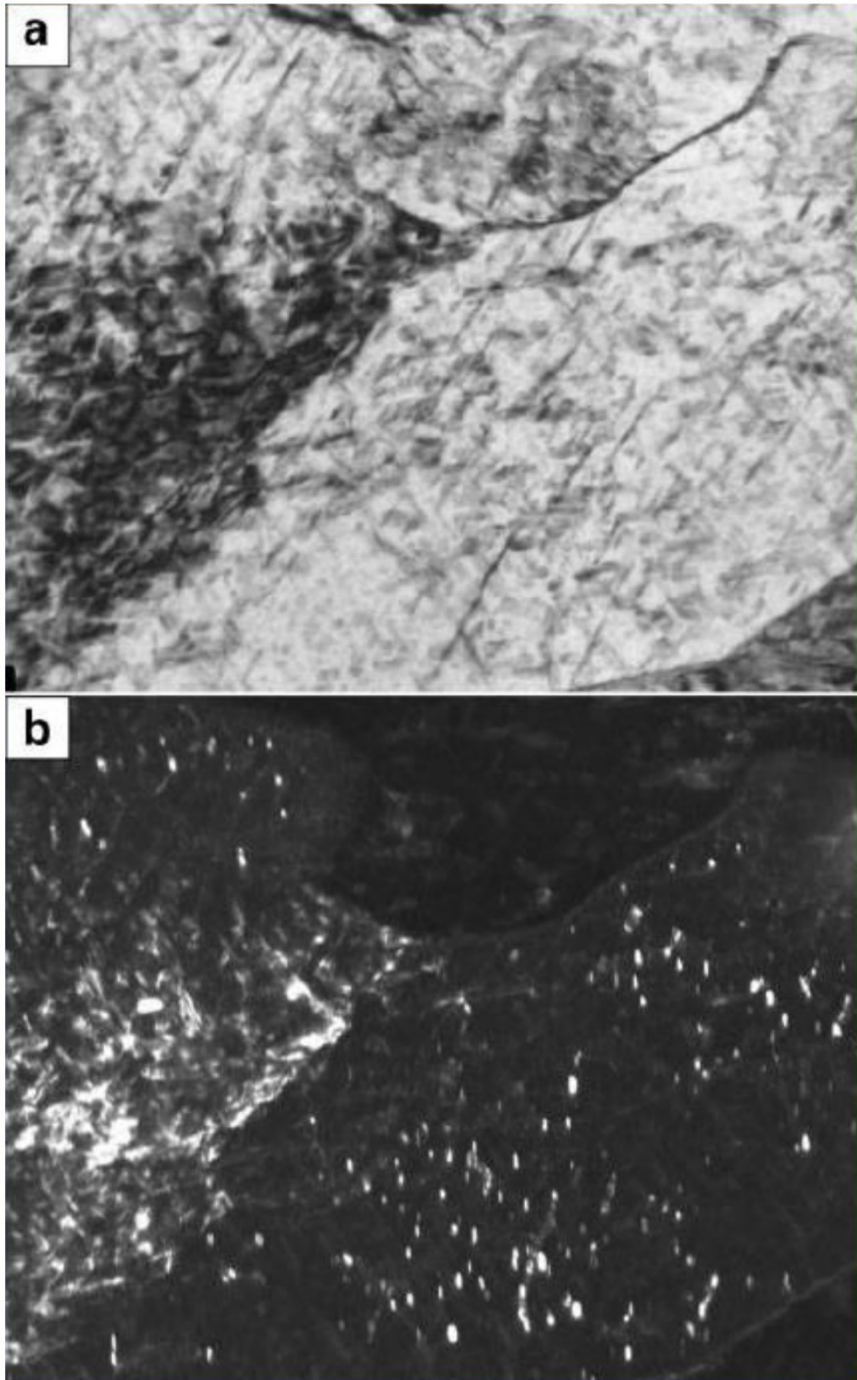


Figura 3.18: Análise por MET de um aço maraging envelhecido por 6 h a 480 °C. a) campo claro mostrando uma precipitado uniforme na matriz; b) Campo escuro da difração 1120 do precipitado Ni₃Ti.
Fonte: (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

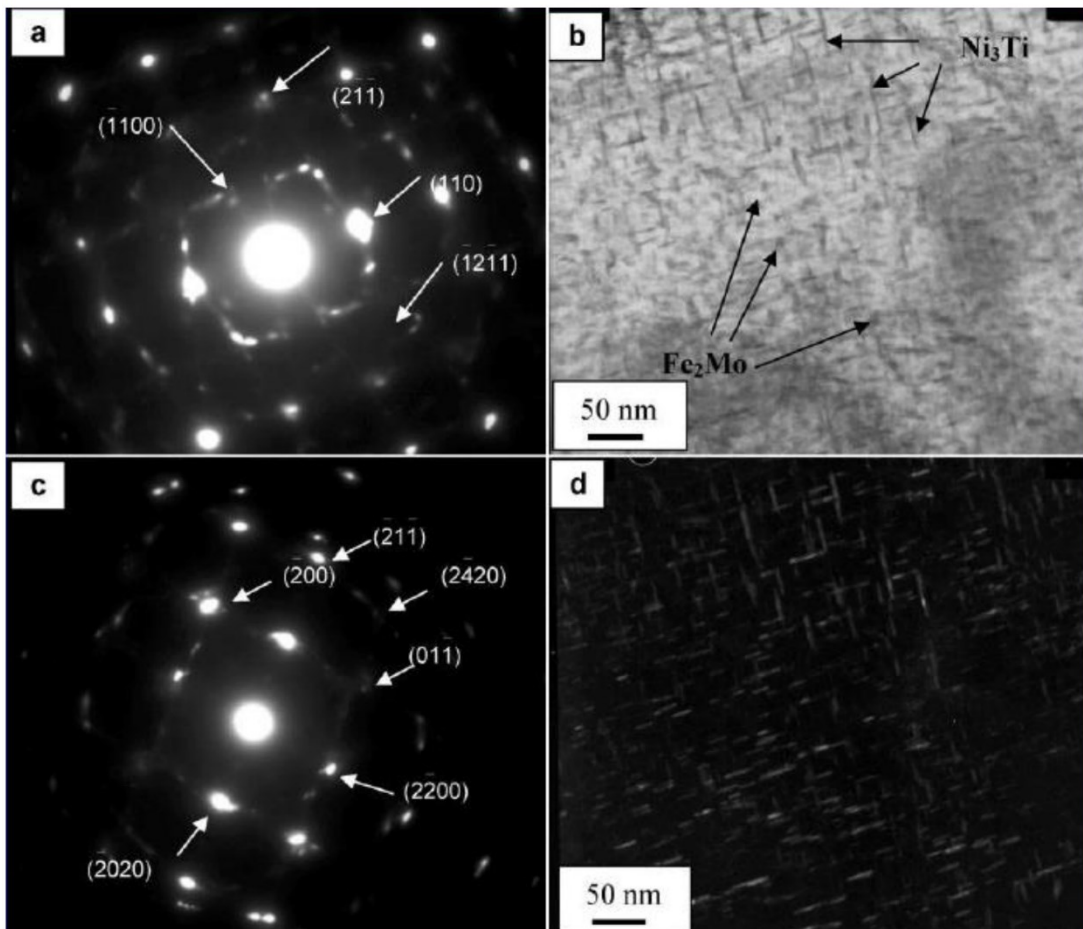


Figura 3.19: Análise por MET de um aço maraging envelhecido 24 h a 753 K (480 °C). a e c) padrão de difração do precipitado Ni_3Ti ; b) campo claro mostrando a presença de Ni_3Ti e Fe_2Mo . D) Campo escuro mostrando a presença do precipitado Ni_3Ti distribuído de forma homogênea na matriz. Fonte: (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

A Tabela 3.6 mostra a variação da composição química destes precipitados, da matriz, da austenita reversa e de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ com o tempo de envelhecimento a 783 K (510°C), além da composição de equilíbrio das fases calculado por Thermo-Calc (SHA; CERZO; SMITH, 1993b). Nesta tabela é possível observar que após 0,5 h o Ti se encontra totalmente precipitado na forma de Ni_3Ti , que possui baixa variação de composição química entre as análises até o tempo de 2 h, quando esta variação aumenta, o que indica um aumento na instabilidade destes precipitados. Esta instabilidade também pode ser verificada com o crescente aumento de Ni na matriz para os envelhecimentos seguintes, indicando uma dissolução da fase Ni_3Ti .

A dissolução de Ni_3Ti além de enriquecer localmente a matriz em Ni, também o faz em Mo, gerando uma maior supersaturação e, conseqüentemente, um aumento na cinética de precipitação das fases ricas neste elemento, Fe_2Mo e/ou Fe_7Mo_6 . Esta supersaturação é intensificada pelo elevado teor de Co, que reduz a solubilidade do Mo, presente na matriz, valor este superior ao nominal do aço indicando um particionamento preferencial deste elemento na

matriz. Observando que Ni_3Ti é uma fase metaestável, com a formação da fase estável rica em Mo, este elemento tende a difundir do Ni_3Ti para esta fase, o que pode ser observado com a redução do teor de Mo de 14,9 para 4,3 % em massa presente na fase Ni_3Ti , mostrado na Tabela 3.6 (SHA; CERREZO; SMITH, 1993b).

O aumento de Ni local resultante do coalescimento e dissolução do precipitado Ni_3Ti possibilitou o início da formação de austenita reversa após 4 h a 783 K (510 °C) na periferia deste precipitado, além de um pequeno enriquecimento de Ni na matriz até 8 h de envelhecimento a 783 K (510 °C) (SHA; CERREZO; SMITH, 1993b). Isto indica que a austenita reversa inicialmente se forma a partir do Ni liberado com a dissolução de Ni_3Ti , contudo com um envelhecimento entre 8 e 128 h a 783 K (510 °C) ocorreu uma redução no teor de Ni da matriz de 16,3 para 9,3 % em massa.

A figura 3.20 mostra uma microscopia de campo iônico de um aço maraging C300 envelhecido por 128 h a 783 K (510 °C), onde é possível ver a formação de austenita reversa e de precipitados ricos em Mo, decorrentes do enriquecimento de Ni e Mo resultante da dissolução de Ni_3Ti .

Verificou-se pelo Thermo-Calc que a fase Ni_3Ti se dissolve totalmente na temperatura de 783 K (510 °C), não sendo uma fase de equilíbrio. As demais fases tiveram teores dos elementos químicos semelhantes aos verificados por Sha, Cerezo e Smith (1993b) após 128 h de envelhecimento neste temperatura.

Segundo Zhu et al (2011), embora a cinética da nucleação e o tamanho dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ aumentem com o aumento da temperatura de 480 °C para 803 K (530 °C), estes precipitados, assim como o Fe_2Mo , possuem uma baixa cinética de coalescimento.

Utilizando a difração de elétrons em área selecionada (SAD) obtida em MET em amostras envelhecidas por 0,5 e 3 h a 783 K (510 °C), Viswanathan, Dey e Asuni (1993) indexaram os parâmetros de rede $a = 0,5101 \text{ nm}$ e $c = 0,8307 \text{ nm}$ para o precipitado Ni_3Ti hexagonal e os $a = 0,4745 \text{ nm}$ e $c = 0,7754 \text{ nm}$ para o precipitado hexagonal Fe_2Mo .

Tabela 3.6: Composição química (% em massa) de Fe_7Mo_6 , Ni_3Ti , austenita e matriz martensita para diferentes tempos de envelhecimento a 783 K (510 °C) e seus valores em equilíbrio obtido pelo ThermoCalc.

Fase	Tempo	Ni	Ti	Mo	Co	Fe
------	-------	----	----	----	----	----

Fe ₇ Mo ₆	0,5 h	12,1±3,0	-	45,6±8,1	3,0±1,4	30,7±3,2
	1	14,5±2,5	-	41,5±2,8	2,0±1,0	39,5±3,5
	2	15,9±5,2	-	43,7±5,5	3,0±1,0	34,1±3,7
	4	18,8±2,6	-	39,2±5,8	4,0±0,5	36,9±5,3
	8	11,3±1,9	-	43,5±4,7	4,3±0,8	37,8±3,5
	128	13,1±2,4	<0,1	41,2±2,5	3,8±2,0	39,3±4,1
	Equilibrio	0,6	-	44,4	-	55,0
Ni ₃ Ti	0,5	43,9±3,7	19,9±2,8	13,0±3,4	3,6±1,3	18,4±2,9
	1	55,8±3,3	13,5±3,4	14,1±1,6	3,0±1,2	12,4±4,6
	2	40,5±9,0	20,0±8,9	10,5±7,6	4,1±3,3	23,5±8,9
	4	54,7±2,4	12,6±1,1	14,9±1,5	3,5±1,9	13,6±1,2
	8	65,4±1,8	19,9±3,3	4,2±2,0	1,1±0,5	7,8±3,0
	128	70,4±1,3	17,9±0,8	3,9±0,2	2,0±0,2	3,5±1,1
	Equilibrio	-	-	-	-	-
Matriz	0,5	12,0±3,3	0,1±0,1	1,4±0,5	9,2±3,6	75,5±6,3
	1	13,0±1,9	0,1±0,1	1,2±0,5	10,3±1,4	75,2±2,4
	2	12,6±3,4	<0,1	1,1±0,6	8,6±2,3	77,5±4,9
	4	14,3±0,3	0,04±0,02	1,0±0,1	10,2±0,3	74,3±0,4
	8	16,3±1,0	0,08±0,08	0,6±0,2	9,1±0,8	73,6±1,2
	128	9,3±0,4	<0,1	0,4±0,1	12,4±0,5	77,9±0,6
	Equilibrio	4,1	1,3	0,7	13,6	79,8
Austenita	4	49,0±3,4	2,7±1,1	3,2±1,2	6,3±1,6	38,3±3,3
	8	34,3±0,8	0,4±0,1	2,9±0,3	5,1±0,4	54,0±0,8
	128	39,2±2,4	0,3±0,1	2,7±0,9	3,5±0,7	53,5±1,9
	Equilibrio	38,3	-	1,1	3,6	56,6

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

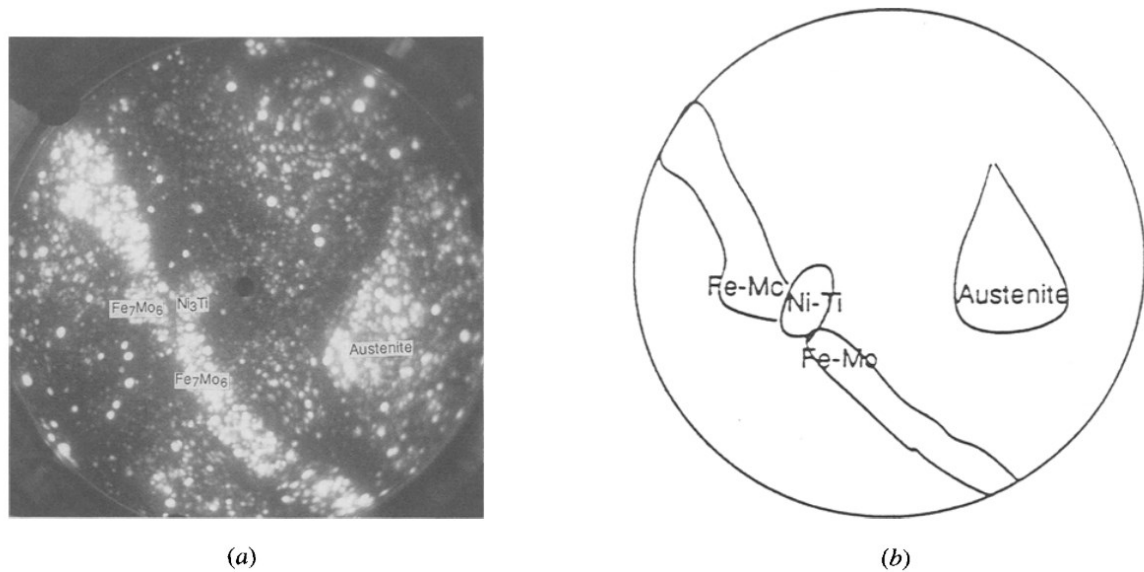


Figura 3.20: (a) Microscopia de campo iônico de um aço maraging C300 envelhecido por 128 h a 510 °C. (b) Imagem ilustrativa referente a imagem a. A distância ao longo da imagem é de 120 nm.
Fonte: (SHA; CEREZO; SMITH, 1993b)

Os aços maraging 250, 300 e 350, no estado solubilizado possuem uma dureza de aproximadamente 35 HRC (335 HV) (LANG; KENYON, 1971; PARDAL, 2004; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Com a precipitação, esta dureza pode se elevar até valores acima de 700 HV, dependendo da classe do aço.

É sabido que a maior dureza é conseguida em temperaturas superiores a 723 K (450 °C), onde os precipitados Ni₃Ti são os principais responsáveis pelo aumento da dureza. Estes precipitados se formam com a morfologia de agulhas finas com relação de orientação com a matriz martensítica: (0001)_{Ni₃Ti}//[001]_{α'} e (1120)_{Ni₃Ti}//[111]_{α'} e densamente dispersas, o que acarreta em um pequeno espaçamento entre partículas, dificultando a movimentação de discordâncias. o que não ocorre com os precipitados Fe₂Mo, que, devido ao grande caminho livre médio entre as partículas, não afetam significativamente a dureza (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

Contudo, embora o espaçamento entre as partículas de Ni₃(Ti, Mo) seja praticamente o mesmo se comparadas as amostras de aço maraging C300 envelhecidas a 803 K (530 °C) por 6 e 24 h, a formação de austenita reversa reduz a dureza, como visto na seção 3.4 (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

A 873 K (600 °C), porém, a heterogeneidade na distribuição dos precipitados Ni₃(Ti, Mo) e Fe₂Mo, juntamente com o aumento do caminho livre médio entre as partículas

destes, reduz a dureza máxima do material, que passa de uma dureza máxima de 596 HV à 803 K (530 °C) para 489 HV à 873 K (600 °C) (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

Sha, Cerezo e Smith (1993) verificaram, ao analisar a curva de dureza de um aço maraging C300 envelhecido a 783 K (510 °C) por tempos distintos entre 240 s e 128 h, que a precipitação pode ser dividida em 3 etapas: (I) Estágio inicial de precipitação, até 30 minutos; (II) Envelhecimento próximo ao pico de dureza, entre 30 minutos e 8 h; (III) Superenvelhecimento, acima de 8h.

Durante a etapa de pico de dureza, algumas condições podem ser observadas: no envelhecimento à 773 K (500 °C), Wang et al (2010) verificaram apenas a presença de Ni_3Ti na matriz martensítica, figura 3.21, que mostra também o padrão de difração de elétrons do $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ sobreposto ao da matriz. O pico de dureza no envelhecimento à 783 K (510 °C), apresentou, além de Ni_3Ti , Fe_7Mo_6 (fase μ) (SHA; CEREZO; SMITH, 1993b). Em temperaturas de envelhecimento ainda maiores, a aceleração da cinética de formação da austenita reversa pode fazer com que esta se forme antes ou durante a precipitação (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Isto ocasiona a formação de um patamar de dureza onde o aumento da dureza ocasionado pela formação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ é compensado pela formação da austenita reversa, resultando em uma dureza menor do que a atingida em envelhecimentos em temperaturas mais baixas, figura 3.16.

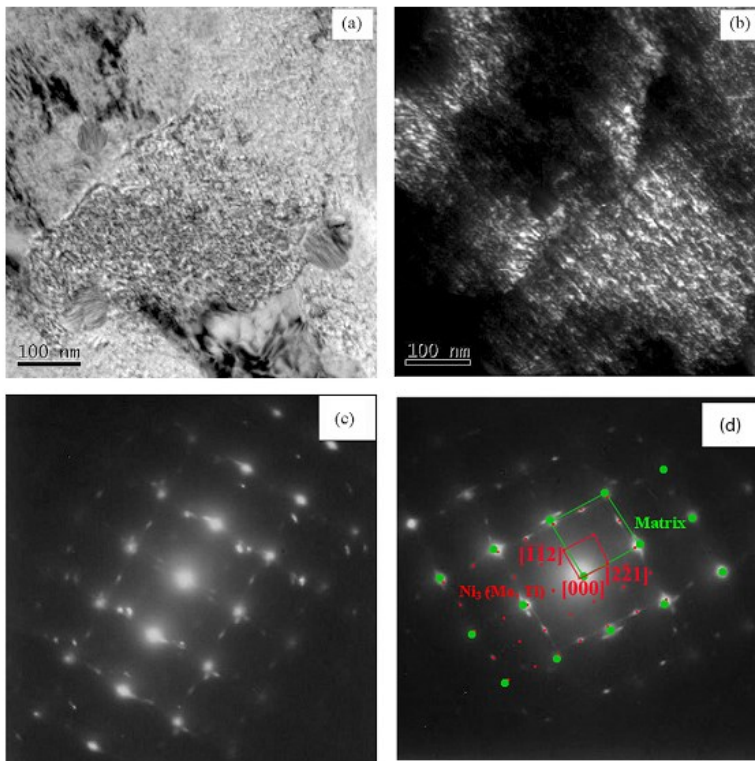


Figura 3.21: Análise por MET de um aço maraging 400 no pico de dureza a 773 K (500 °C): (a) Campo claro mostrando as ripas martensíticas; (b) campo escuro mostrando a distribuição de Ni₃(Ti, Mo); (c) Difração de elétrons da matriz e precipitado; (d) Difração de elétrons com o padrão de difração da martensita (verde) e do precipitado Ni₃(Ti, Mo) (vermelho).

Fonte: (WANG et al., 2010)

A quantificação do aumento de dureza nos aços maraging segue a equação 14 apresentada na seção 3.2.3. Os valores de n_2 e k_1 calculados por alguns autores são apresentados na Tabela 3.7.

Os valores de n_2 menores que 0,25 foram observados primeiramente nos aços maraging. Para se obter tais valores é necessário que o valor de m_3 , equação 6, seja maior que 2, ou seja, a evolução no tamanho do precipitado não segue a lei clássica do crescimento, mas sim um processo mais lento (GUO; SHA, 2002; ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

Tewary et al (2000) e Mazumber e Sen (1999) estudaram a evolução de um aço maraging por SAXS (*small angle x-ray scattering*) e observaram que na temperatura de 673 K (400 °C), o expoente de crescimento, m_3 da fase ω é 1/5, e para temperaturas maiores, este expoente para a fase Ni₃(Ti, Mo) é 1/3, resultado esse consistente com o modelo de Lifshitz-Slyozov-Wagner.

Tabela 3.7: Valores de n_2 e k_1 da equação 14 segundo diversos autores.

Classe	Temperatura, °C (K)	n_2	K_1 (h^{-1})	Referência
C300	510 (783)	0,29	$2,9 \times 10^{2*}$	Sha, 2000
C300	450 (723)	0,1581	$2,6 \times 10^{3*}$	Guiza, 2016
C300	440 (713)	0,2	$1,67 \times 10^{2*}$	Pardal, 2004
C300	510 (783)	0,21	$3,9 \times 10^{2*}$	Pardal, 2004

*valores alterados a fim de ficar no formato da equação 14, onde $k_1 = k_2^n$.

Segundo Guo e Sha (2002) tanto a fase ω quanto $Ni_3(Ti, Mo)$ não seguem a equação 6, entretanto a equação 14 ainda pode ser utilizada com um n dependente da temperatura, o que difere do encontrado por Floreen e Decker (1962 apud DECKER, 1979).

3.3.2 Energia de Ativação

A figura 3.22 mostra as curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) de um aço maraging C250 para diferentes taxas de aquecimento. As derivadas da curva na região correspondente ao processo de precipitação é mostrada isoladamente na figura 3.23 e os valores correspondentes ao início, máximo e fim da cinética de precipitação, assim como a entalpia do processo podem ser observados na Tabela 3.8. Os valores de entalpia indicam que a quantidade de precipitado formado é independente da taxa de aquecimento do material (GUO; SHA; LI, 2004).

A partir dos resultados da Tabela 3.8, obteve-se uma energia de ativação da precipitação nos aços maraging C250 igual a 205,1 kJ/mol, estimada utilizando o método modificado de Kissinger, equação 8 (GUO; SHA; LI, 2004).

A figura 3.24 mostra a correlação entre o tempo para o pico de dureza e a temperatura de envelhecimento, que, a partir da equação 9, Viswanathan, Dey e Asundi (1993) obtiveram uma energia de ativação igual a 164 ± 4 kJ/mol para um aço maraging C350, enquanto Güiza (2016) e Pardal (2004) encontraram os valores de 99 e 132 kJ/mol, respectivamente, para um aço maraging C300.

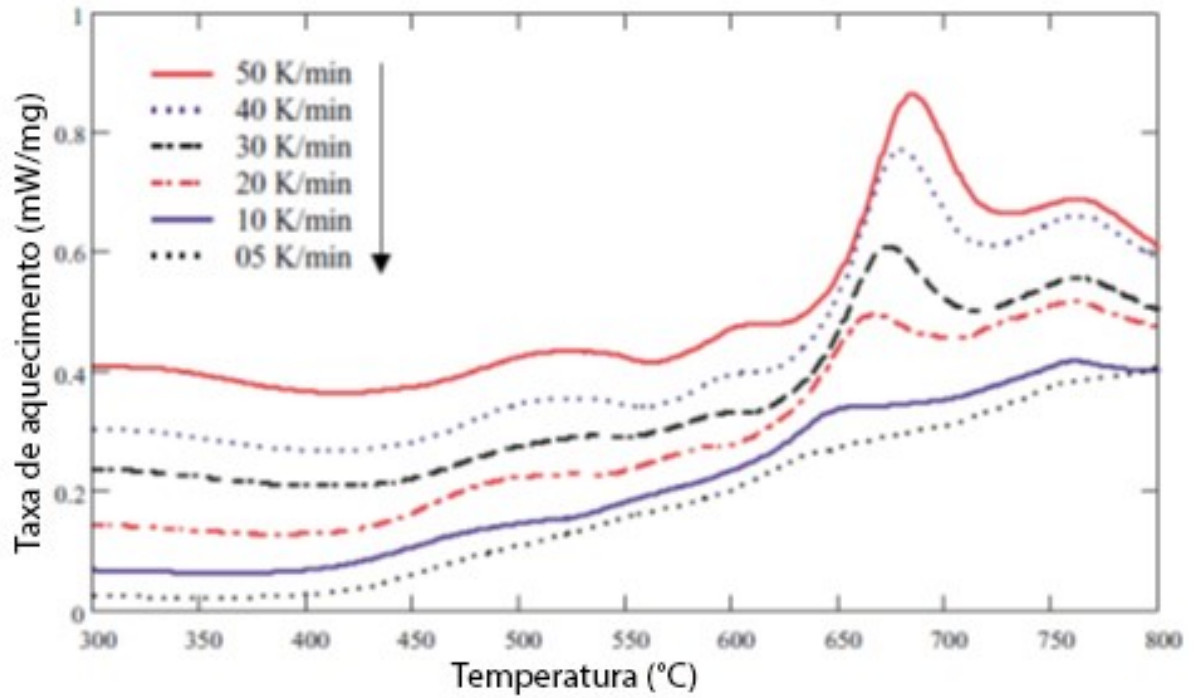


Figura 3.22: Fluxo de calor em função da temperatura resultante da análise por DSC de um aço maraging C250 para diferentes taxas de aquecimento.
 Fonte: (Alterado de GUO; SHA; LI, 2004)

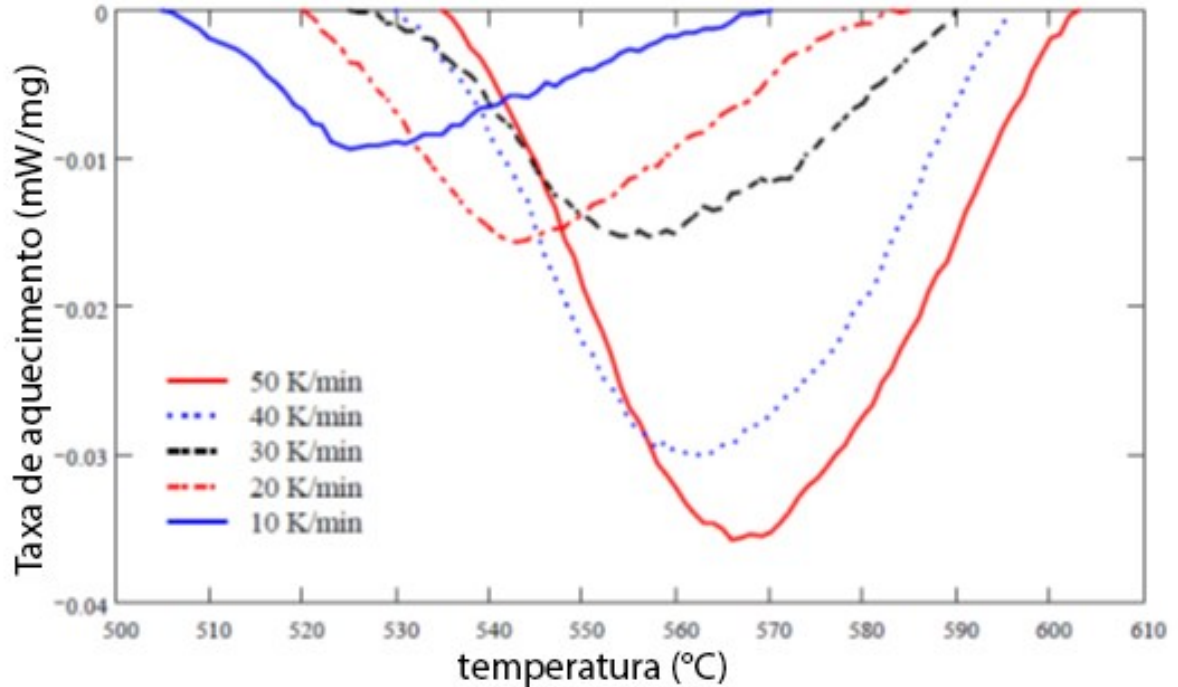


Figura 3.23: Curvas de DSC processadas na região de precipitação para diferentes taxas de aquecimento.
 Fonte: (Alterado de GUO; SHA; LI, 2004)

Tabela 3.8: Valores obtidos por DSC da entalpia e das temperaturas de início, máxima e fim da cinética de precipitação para diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de início, °C (K)	Temperatura de máxima transformação, °C (K)*	Temperatura de fim, °C (K)	Entalpia (J/g)
10	505 (778)	522 (795)	570 (843)	-1,8
20	520 (793)	536 (809)	585 (858)	-1,5
30	525 (798)	547 (820)	590 (863)	-1,1
40	530 (803)	556 (829)	596 (869)	-1,7
50	535 (808)	562 (835)	603 (876)	-1,6

*O valor da temperatura de máxima transformação foi retirado da figura 3.22 antes da linearização que gerou a figura 3.23

Fonte: (alterado de GUO; SHA; LI, 2004)

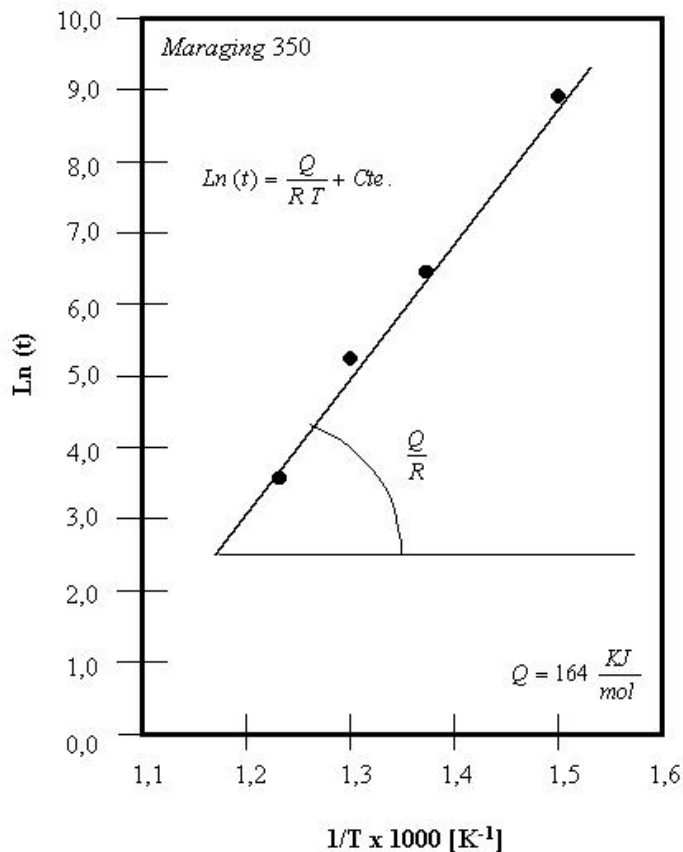


Figura 3.24: Energia de ativação segundo equação 9.

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

A energia de ativação para a formação do precipitado deveria ser próxima da energia de ativação para a difusão dos átomos substitucionais Ni, Ti e Mo no ferro- α , 245,8 kJ/mol (HIRANO; COHEN; AVERBACH, 1961); 293 kJ/mol (KLUGKIST; HERZIG, 1995) e 282 kJ/mol (NITTA et al., 2002), respectivamente. Contudo observou-se que energia de

ativação foi inferior a estes valores. Isto pode ser devido à nucleação dos precipitados em discordâncias, e devido à aceleração da difusão causada pelas mesmas. Este fato é reforçado pela observação, em envelhecimentos nas temperaturas de 783 e 848 K (510 e 575 °C), de zonas coerentes enriquecidas de Ti e Mo nas discordâncias nos primeiros estágios de envelhecimento (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

3.3.3 Fração Volumétrica

Simulando no ThermoCalc os valores de equilíbrio da fase Ni₃Ti, figura 3.25, verificou-se que há uma redução na fração volumétrica de precipitados com o aumento da temperatura, contudo como essa queda é muito pequena, apenas 0,4 % na faixa entre 773 e 873 K (500 e 600 °C), este valor pode ser considerado constante e igual a 2 %, fazendo com que a equação modificada de JMA, equação 17, possa ser simplificada pelas equações 24 e 25 (GUO; SHA; LI, 2004).

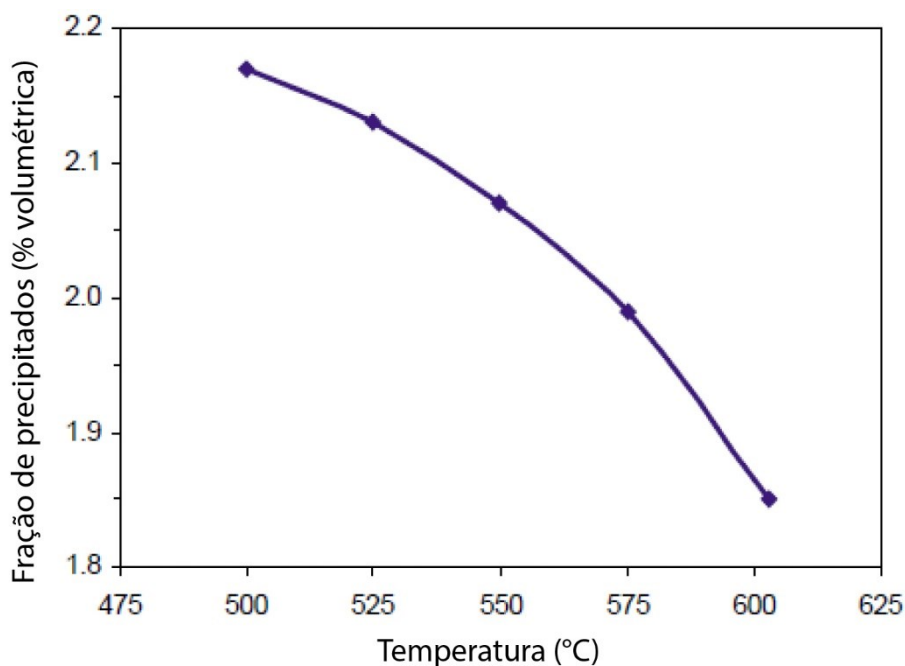


Figura 3.25: Fração volumétrica de equilíbrio do precipitado Ni₃Ti em diferentes temperaturas.
Fonte: (Alterado de GUO; SHA; LI, 2004)

$$\frac{f}{f_{eq}} = 1 - \exp(-\theta^n) \quad (24)$$

Onde:

$$\theta = \int_0^t k(T)dt \quad (25)$$

Sendo $k(T)$ descrita pela equação 18. O modelo simplificado apresentado foi utilizado com sucesso para descrever a transformação de fases ou transformações durante aquecimento contínuo, tais como recuperação, recristalização e processos de precipitação (VÁZQUEZ; VILLARES; JIMÉNEZ-GARAY, 1997, BORREGO; GONZÁLEZ-DONCEL, 1997).

A partir de um programa computacional para otimizar os valores de k_0 e n , obteve-se os valores $1,60 \times 10^{11}$ e 1,46, respectivamente, para um aço maraging C250. A figura 3.26 compara a relação f/f_{eq} de precipitação entre o calculado e o experimental em função do tempo para as diferentes taxas de aquecimento. A figura 3.27 mostra os valores calculados de f/f_{eq} em função do tempo para os tratamentos isotérmicos nas temperaturas de 700, 755 e 811 K (427, 482 e 538 °C) (GUO; SHA; LI, 2004).

Segundo Christian (1975 apud GUO; SHA; LI, 2004), um valor de n igual a 1,47 indica que o processo de precipitação segue o crescimento controlado por difusão com saturação dos sítios de nucleação.

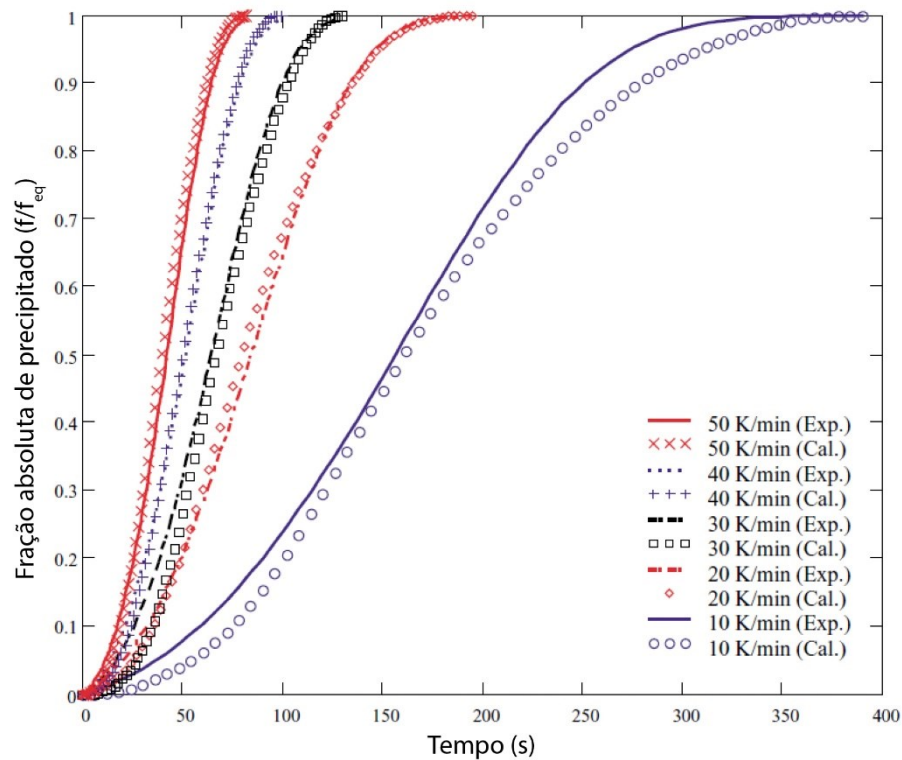


Figura 3.26: Comparação entre os valores calculados e os experimentais por DSC da fração normalizada da precipitação para diferentes taxas de aquecimento.
 Fonte: (Alterado de GUO; SHA; LI,2004)

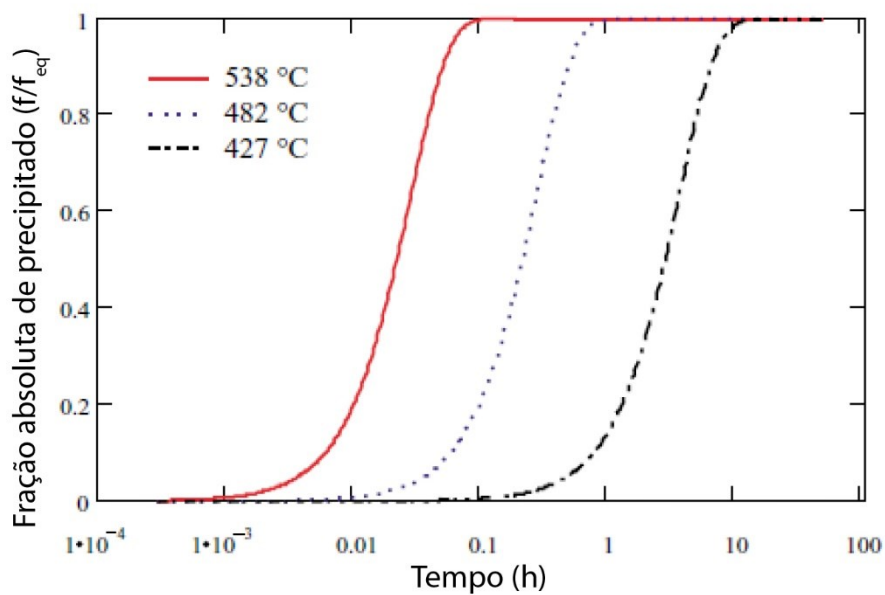


Figura 3.27: Valores calculados para a fração normalizada da precipitação para diferentes temperaturas de envelhecimento.
 Fonte: (Alterado de GUO; SHA; LI,2004)

3.4 FORMAÇÃO DE AUSTENITA REVERSA NOS AÇOS MARAGING

A austenita reversa é uma fase de estrutura cúbica de face centrada (CFC) que se forma após longos tempos de envelhecimento devido ao aumento local da concentração de Ni que pode ocorrer tanto no interior das ripas da martensita como em contornos de grão da austenita prévia.

Dentre os fatores que influenciam a formação de austenita reversa estão: O teor local de elementos de liga, principalmente Ni e Mo, a temperatura e a deformação. Quanto maior o teor de Ni e Mo, menor é a temperatura necessária para a estabilização da austenita reversa, sendo que em concentrações de 7,5 % em peso de Co ou 24 % de Ni, já ocorre a estabilização da austenita em temperatura ambiente (AHMED; NASIM; HUSAIN, 1994). De forma oposta, quanto maior for a temperatura, menor é a quantidade de Ni e Co necessário para a estabilização da austenita reversa, como mostrado na figura 3.2. A deformação a frio retarda a formação de austenita reversa, pois a deformação aumenta as regiões de precipitação de $Ni_3(Ti, Mo)$, fazendo com que se formem em maior número e mais homogeneamente distribuído, retardando o enriquecimento de Ni na matriz e a formação da austenita reversa (MELO, 2015).

Ao envelhecer um aço maraging C300 a temperatura de 723 K (450 °C), Zhu et al (2011) não observaram a formação de austenita reversa, sendo esta apenas verificada quando realizado o envelhecimento a 803 K (530 °C).

Na temperatura de 803 K (530 °C), a austenita reversa nucleia no interior das ripas de martensita e nos contornos de grão da austenita prévia (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011). A formação de austenita no interior das ripas, nesta temperatura, ocorre principalmente devido à dissolução de $Ni_3(Ti, Mo)$, que aumenta localmente o teor de Ni (LI; YIN, 1995; MELO, 2015), enquanto a formação nos contornos ocorre, pois estes funcionam como sumidouros de elementos de liga estabilizantes da austenita reversa.

Quando o aço maraging é envelhecido a 873 K (600 °C), a formação de austenita reversa é acelerada e é possível observar uma grande quantidade desta no interior das ripas e nos contornos de grão da austenita prévia após 6 h de envelhecimento. Nessa temperatura, a nucleação da austenita no interior das ripas não necessita do enriquecimento ocasionado pela dissolução de $Ni_3(Ti, Mo)$, pois pode ocorrer devido a segregação de seus elementos formadores para as regiões com alta densidade de discordâncias (ZHU; YIN; FAULKNER, 2011).

Viswanathan, Dey e Asundi (1993) também analisaram a cinética de formação de austenita reversa em um aço maraging C350, e verificaram que, em um envelhecimento de 913 K (640 °C), a porcentagem de austenita reversa formada foi de 8, 13, 22, 23 e 24 % para

os tempos de envelhecimento de 1, 2, 4, 6 e 8 h, respectivamente. Nas amostras envelhecidas por 8 h à 913 K (640 °C), observou-se a presença de austenita reversa com 3 morfologias distintas, todas obedecendo a orientação K-S com a matriz martensítica:

Austenita globular: Com morfologia globular, figura 3.28a, sua fração volumétrica é pequena.

Austenita de Widmanstätten: Formada preferencialmente no interior das ripas de martensita, figura 3.28b.

Austenita recristalizada: Se apresenta na forma de placas e se forma preferencialmente no interior das ripas martensíticas, figura 3.28c. Em certas regiões pode apresentar partículas de segunda fase em seu interior, figura 3.28d.

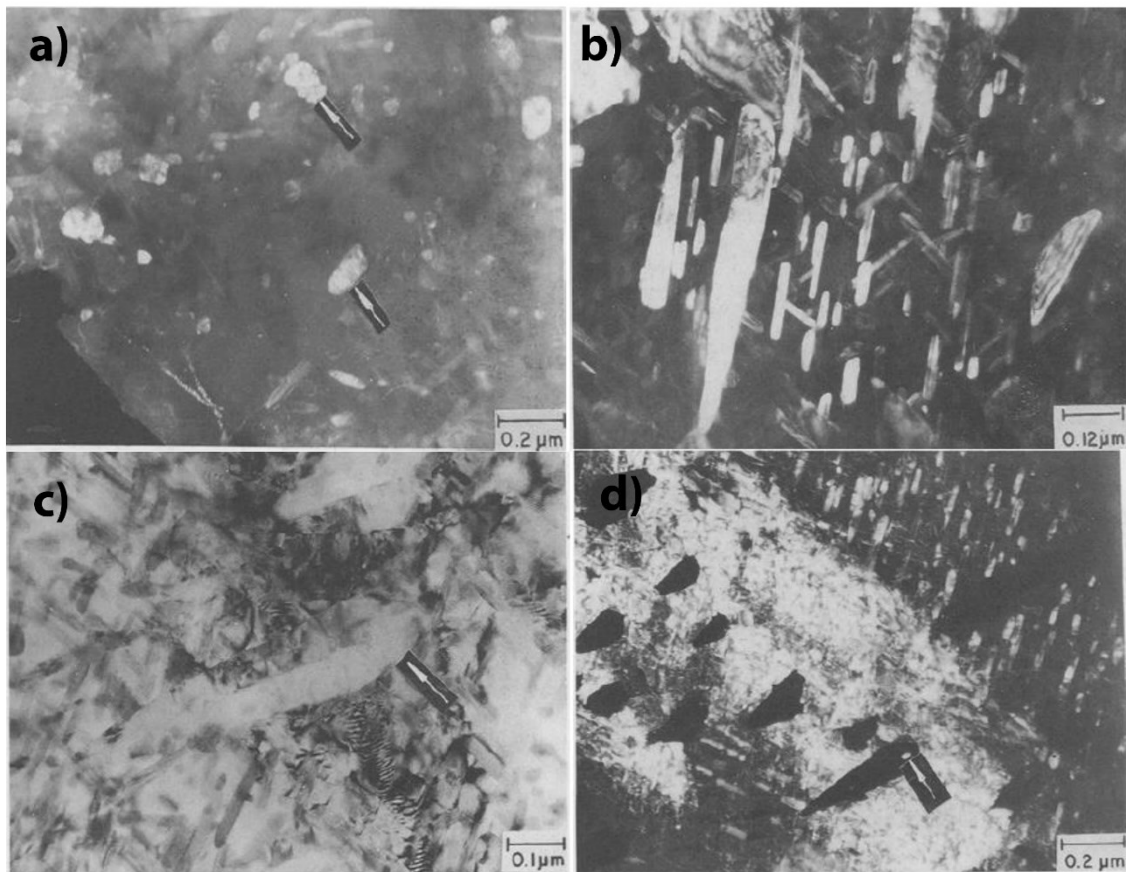


Figura 3.28: Campo claro de MET da austenita reversa, indicadas pelas setas brancas, de morfologia: a) Globular; b) Widmanstätten; c) Recristalizada. Em d) observa-se a presença de partículas de segunda fase presente na austenita reversa.

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

Na figura 3.29 é mostrado o mecanismo de refino da microestrutura gerado pela presença de austenita retida durante o revenimento em aços martensíticos 13Cr-Ni-Mo

(BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001)(BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001). Na figura 3.29a é possível observar a matriz martensítica proveniente de têmpera, M. Esta martensita passa por um processo de revenimento, onde observa-se a formação de uma martensita revenida, R_m , e de austenita, γ , figura 3.29b. Ao resfriar o material, parte da austenita se transforma em martensita, M, figura 3.29c, e, realizando um segundo revenido, observou-se a presença de martensita revenida e um aumento do volume da austenita, figura 3.29d. A figura 3.30 mostra a austenita retida observada por MEV em um aço 13Cr-Ni-Mo.

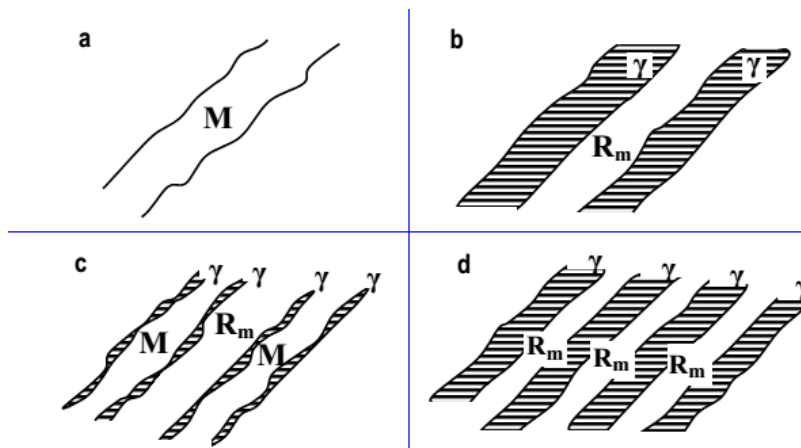


Figura 3.29: Esquema mostrando o refino da microestrutura com a formação da austenita retida. (a) Material como temperado com matriz de martensita. (b) Material após um primeiro revenido mostrando a formação de austenita e o revenido da martensita. (c) Após o resfriamento, parte da austenita se transforma em martensita temperada. (d) Com um segundo revenido a martensita formada é revenida e ocorre um aumento do volume da austenita. M é a martensita temperada, R_m a martensita revenida e γ a austenita retida.

Fonte: (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001)

A figura 3.31 mostra a porcentagem de austenita reversa formada em função da temperatura de envelhecimento em aços maraging 250, 300 e 350. Neste estudo, Habiby, Ul Haq e Khan (1992) envelheceram estes aços durante uma hora nas temperaturas indicadas na figura 3.31, a este tratamento deram o nome de *ausaged*. Em seguida, realizaram um novo envelhecimento de 3 horas a 753 K (480 °C), chamado de *double-aged*.

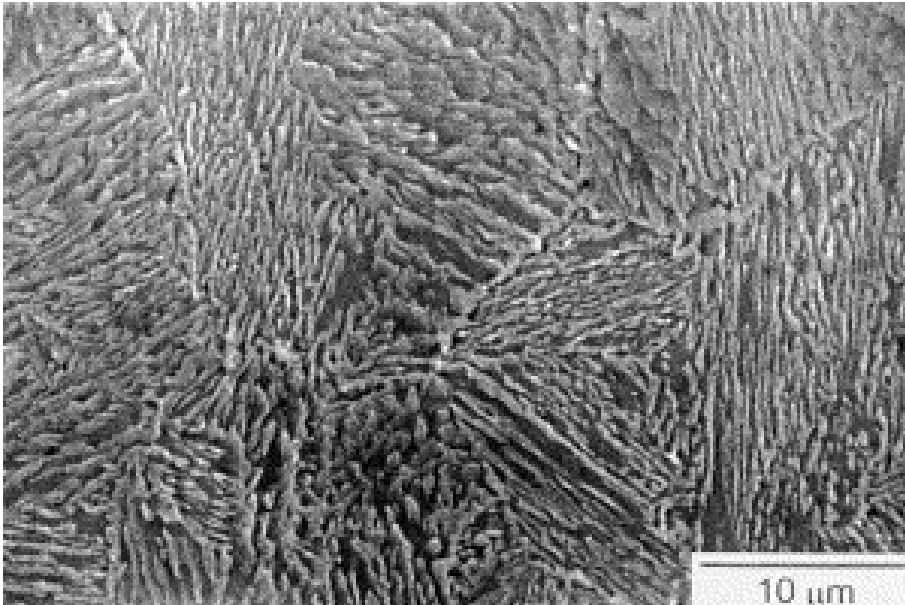


Figura 3.30: Microestrutura do aço 13Cr-Ni-Mo mostrando a presença da austenita formada após o segundo revenido (fase mais clara).

Fonte: (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2001)

Habiby, Ul Haq e Khan (1992) observaram que a formação da austenita reversa é dependente da temperatura, aumentando seu volume com o aumento da temperatura até um valor máximo que ocorre em torno dos 923 K (650 °C), e da composição química do aço, que gera uma redução de seu volume e retarda sua formação com o aumento da classe do aço.

O retardo da formação da austenita reversa em aços de maiores classes ocorre devido ao maior teor de Ti. Com isso, há a formação de um maior volume de $Ni_3(Ti, Mo)$ reduzindo o teor de Ni da matriz e, conseqüentemente, reduzindo também a força motriz para a formação da austenita reversa (HABIBY; UL HAQ; KHAN, 1992). De forma oposta, em temperaturas mais elevadas ocorre a estabilização da austenita em tempos e concentrações de Ni menores (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Contudo, a redução do teor de Ni necessário para a estabilização da austenita em temperaturas mais elevadas faz com que o valor de M_s se eleve, e este, quando superior a temperatura ambiente, possibilita que parte da austenita formada se transforme, durante o resfriamento posterior, em martensita, diminuindo o volume final de austenita presente nas amostras (HABIBY; UL HAQ; KHAN, 1992).

A figura 3.32 mostra a variação da dureza e da força de coerção em função dos tratamentos térmicos realizados por Habiby, Ul Haq e Khan (1992). Nesta figura é possível observar uma forte tendência da austenita em reduzir a dureza e aumentar a força coercitiva dos aços maraging 250, 300 e 350. Contudo, não foi possível verificar, na curva de dureza, um valor mínimo para as amostras *auseged*. Nestas amostras o valor da dureza continuou caindo, mesmo

quando a porcentagem volumétrica máxima da austenita diminuiu, tendendo a valores do material solubilizado.

Quando realizado o tratamento *double-aged*, observa-se na figura 3.32 que a dureza se comporta de forma semelhante à da amostra *ausaged* até próximo a temperatura de máxima formação de austenita reversa. A partir desta temperatura as amostras *double-aged* passam a apresentar um aumento na dureza. Esse aumento da dureza ocorre pois, quando a martensita se forma a partir da austenita, esta tende a se formar supersaturada e livre de precipitados, assim como ocorre com o tratamento térmico de solubilização. Desta forma, quando se aquece novamente a 753 K (480 °C), ocorre uma nova precipitação, que gera um aumento da dureza. Como resultado, observa-se que a dureza das amostras *double-aged* envelhecidas acima de 800 °C atinge valores semelhantes as envelhecidas abaixo de 773 K (500 °C), onde não ocorreu a dissolução de precipitados ou formação da austenita reversa.

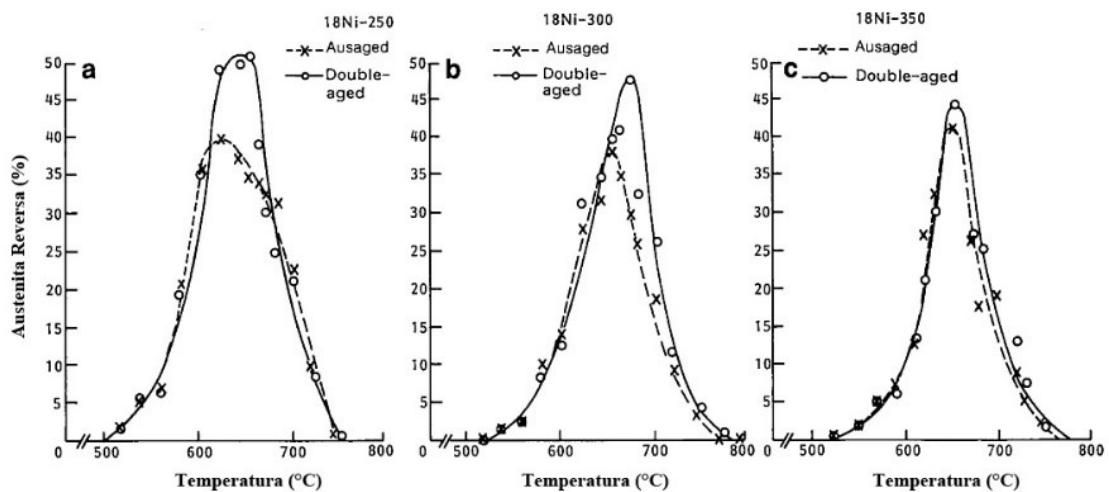


Figura 3.31: Variação da porcentagem de austenita reversa em função da temperatura de ausaged e double-aged para aços maraging (a) 250, (b) 300, (c) 350. Fonte:(HABIBY; UL HAQ; KHAN, 1992).

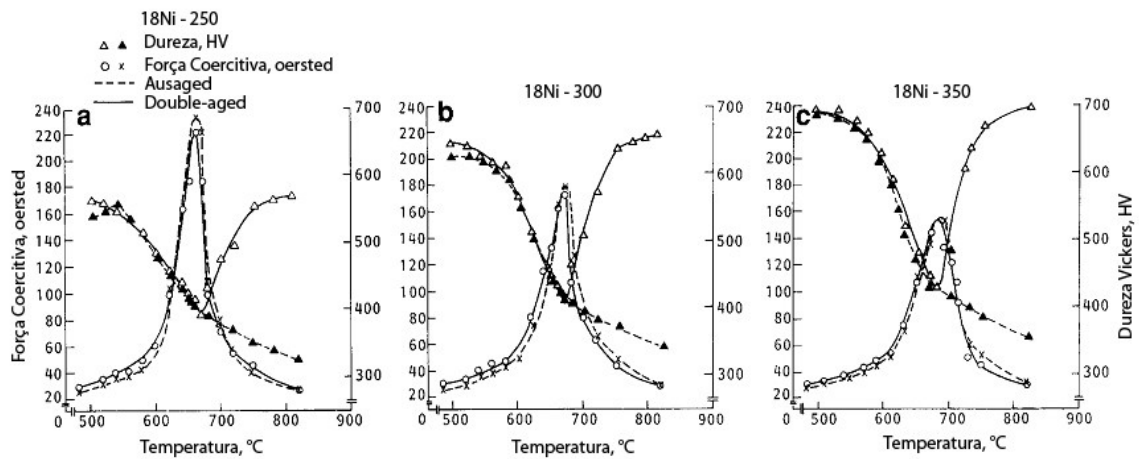


Figura 3.32: Variação da dureza e da força de coerção em função das temperaturas de ausaged e double-aged nos aços maraging (a) 250, (b) 300 e (c) 350.

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

3.4.1 Energia de Ativação da austenita reversa

A energia de ativação para formação da austenita reversa deve ser próxima a energia de ativação para difusão dos elementos de liga substitucionais Ni, Ti e Mo no ferro- α , que são: 245,8; 272 e 238 kJ/mol, respectivamente (GUO; SHA; LI, 2004).

A figura 3.33 mostra a região correspondente a transformação da austenita da figura 3.22 correlacionando-a com o fluxo de calor. Os valores obtidos de A_1 , A_3 , temperatura de máxima transformação e a entalpia estão apresentados na Tabela 3.9. Estes resultados foram obtidos e utilizados por Guo, Sha e Li (2004) para quantificar a energia de ativação e da cinética de transformação da austenita reversa em um aço maraging C250.

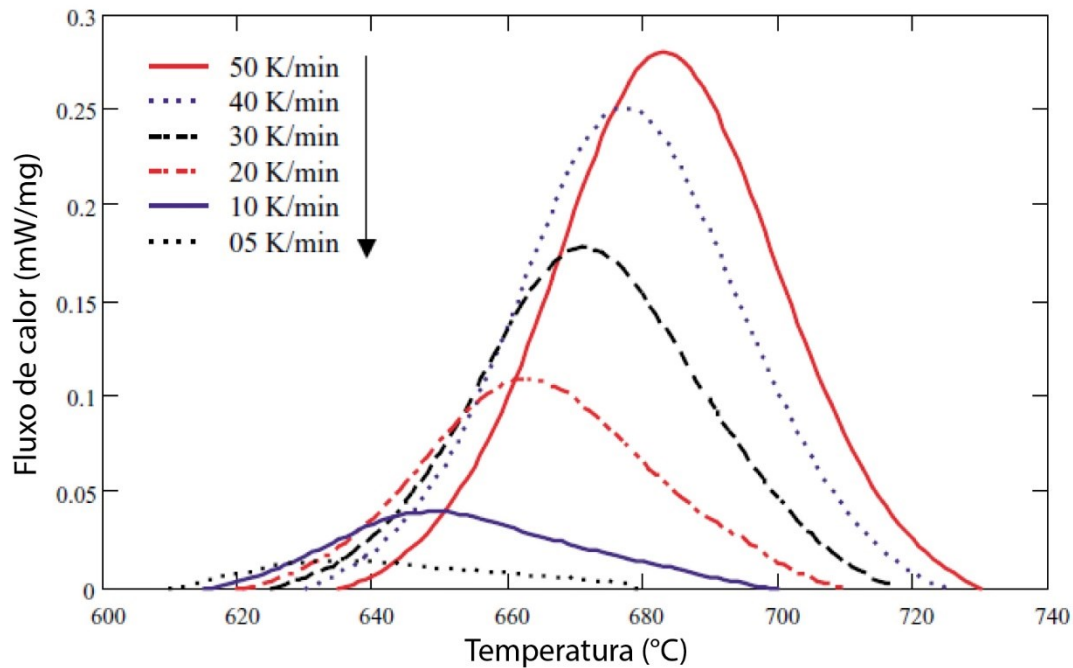


Figura 3.33: Curvas de DSC processadas na região de formação de austenita para diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Alterado de (GUO; SHA; LI, 2004).

Tabela 3.9: Valores obtidos por DSC da entalpia e das temperaturas de início, pico e fim da formação de austenita para diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (K/min)	Temperatura A_1 , °C (K)	Temperatura de máxima transformação, °C (K)	Temperatura A_3 , °C (K)	Entalpia (J/g)
5	610 (883)	636 (909)	680 (953)	7,4
10	615 (888)	649 (922)	700 (973)	10,2
20	620 (893)	662 (935)	710 (983)	13,5
30	625 (898)	671 (944)	718 (991)	14,6
40	630 (903)	677 (950)	725 (998)	15,5
50	635 (908)	683 (956)	730 (1003)	13,8

Fonte: Alterado de (GUO; SHA; LI, 2004).

A partir da Tabela 3.9, foi possível calcular, utilizando a equação 8, a energia de ativação da austenita reversa em aços maraging de forma semelhante à apresentada na seção 3.2.2 para a precipitação. O gráfico de $\ln(T_f^2/\phi)$ em função de $1/(RT_f)$ resultante é mostrado na figura 3.34, de onde se obtém uma energia de ativação para a transformação austenítica de um aço maraging C250 igual a 342 kJ/mol (GUO; SHA; LI, 2004).

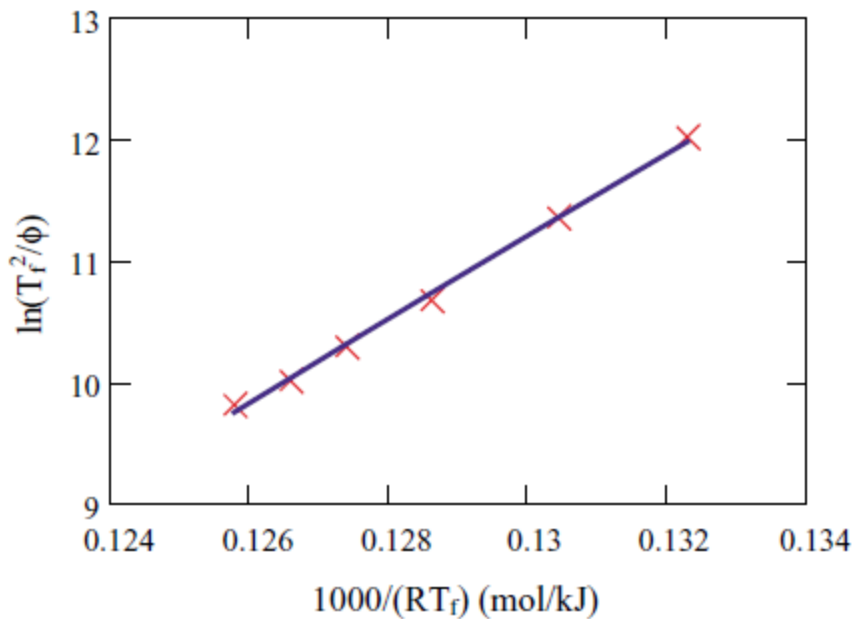


Figura 3.34: Energia de ativação segundo método de Kissinger, equação 8.
Fonte: Alterado de (GUO; SHA; LI, 2004).

3.4.2 Cinética da transformação

Para o cálculo da cinética de transformação da austenita reversa, Guo, Sha e Li (2004) utilizaram a equação modificada de JMA, conforme mostrado na seção 3.2.4, e descreveram então a curva do DSC como uma série finita de isotermas onde, utilizando um programa computacional e considerando que n é independente da temperatura, obtiveram o valor otimizado de n e k_0 igual a 0,97 e $1,73 \times 10^{17}$, respectivamente. A figura 3.35 mostra a comparação entre os valores calculados de f/f_{eq} e os obtidos experimentalmente por DSC.

Segundo a teoria de cinética de Christian (1975 *apud* GUO; SHA; LI, 2004), o valor de n é 1 quando a nucleação ocorre no contorno das ripas de martensita e da austenita prévia, com a saturação dos sítios, valor muito próximo do encontrado por Guo, Sha e Li (2004), 0,97, que consideraram que a saturação de sítios está de acordo com os resultados, visto que a precipitação da austenita reversa ocorre nos precipitados pré-existentes.

Guo, Sha e Li (2004) verificaram também, ao plotar o gráfico de $\ln(\ln 1/(1-f/f_{eq}))$ em função de $\ln(t)$ a partir dos resultados referenciados por Peter (1979 *apud* GUO; SHA; LI, 2004), que o valor de n varia de 1,27, para tempos menores de 9 h, até 0,15, para maiores

tempos, o que sugere uma mudança no mecanismo de formação, que pode ser justificado pela ocorrência de 3 morfologias distintas verificadas por Viswanathan, Dey e Asundi (1993) e descrito na seção 3.4 deste trabalho.

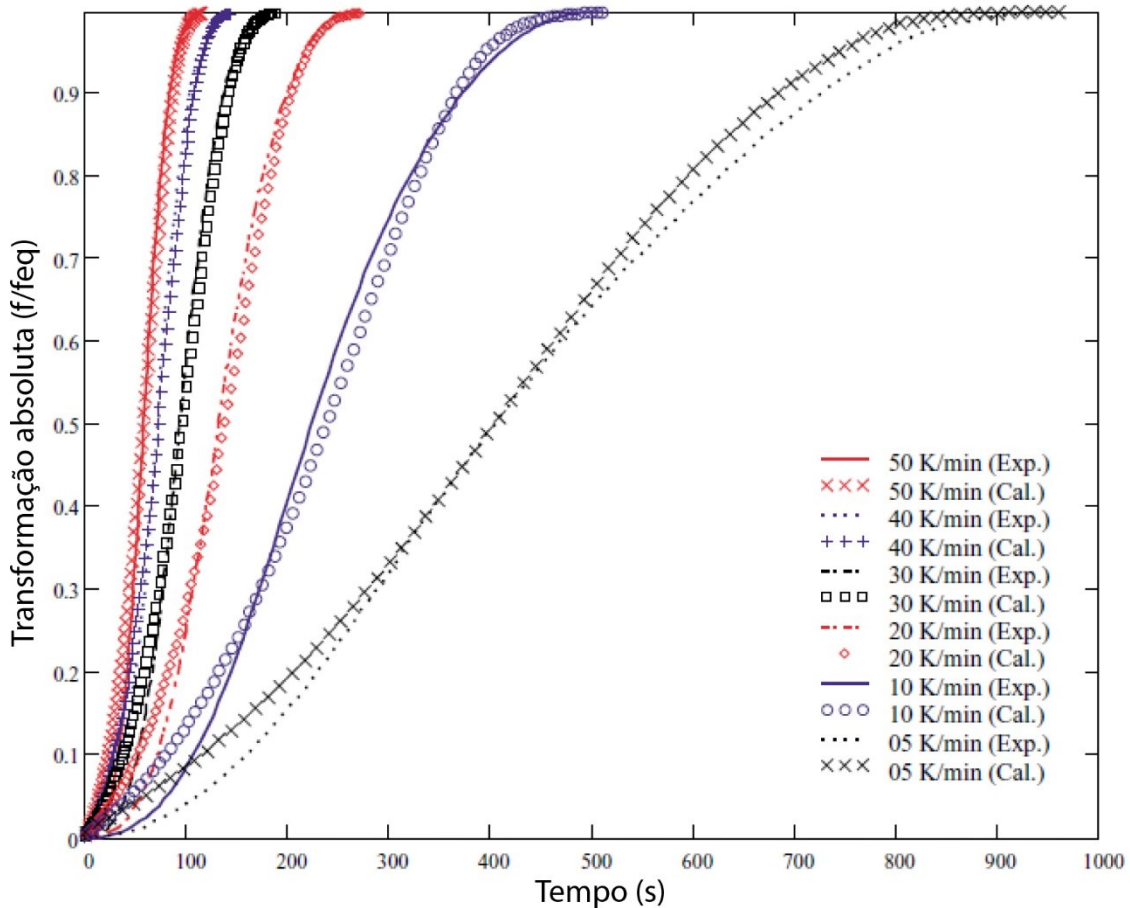


Figura 3.35: Comparação entre os valores calculados e os experimentais por DSC da fração normalizada da formação de austenita para diferentes taxas de aquecimento.
Fonte: Alterado de (GUO; SHA; LI, 2004).

O bom ajuste entre a curva experimental e a calculada indica que o modelo JMA é capaz de estimar os valores de n , k_0 e da energia de ativação para formação da austenita reversa. Dessa forma, utilizando a equação 18 para um processo isotérmico, Guo, Sha e Li (2004) simularam a relação f/f_{eq} de austenita reversa para as temperaturas de 700, 705 e 811 K (427, 482 e 538 °C) em um aço maraging C250, figura 3.36.

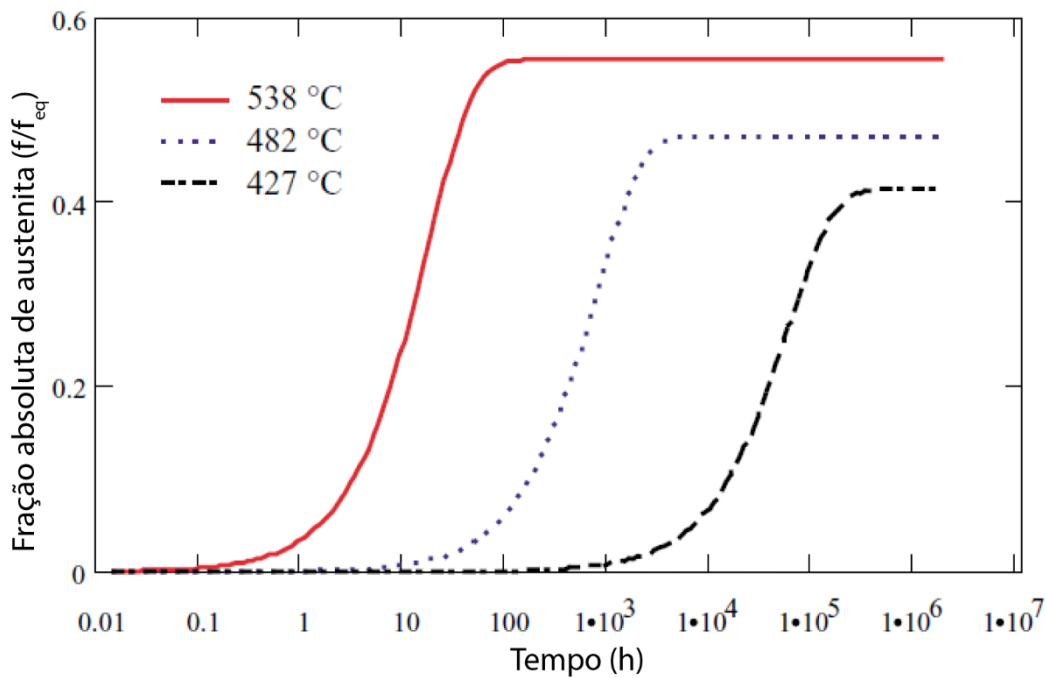


Figura 3.36: Fração normalizada de austenita reversa em diferentes temperaturas de envelhecimento. Fonte: Alterado de (GUO; SHA; LI, 2004)

Contudo, a figura 3.37 mostra a curva calculada e experimental encontradas por Peters (1979 *apud* GUO; SHA; LI, 2004), onde observa-se que os valores calculados só são válidos para tempos iniciais, até 10 h à 811 K (538 °C). Os valores discrepantes em maiores tempos de envelhecimento podem ser devido a: consequência da extrapolação utilizar um experimento de aquecimento contínuo em um modelo isotérmico; Aumento da discrepância que ocorre entre os valores experimentais e calculados em menores taxas de aquecimento, figura 3.35; Variação da composição química entre o material utilizado por Guo, Sha e Li (Fe-18,06Ni-8,29Co-5,01Mo-0,47Ti-0,098Al-0,06C em porcentagem mássica) e o utilizado por Peters (Fe-18,6Ni-7,65Co-4,9Mo-0,45Ti-0,1Al-0,02C em porcentagem mássica).

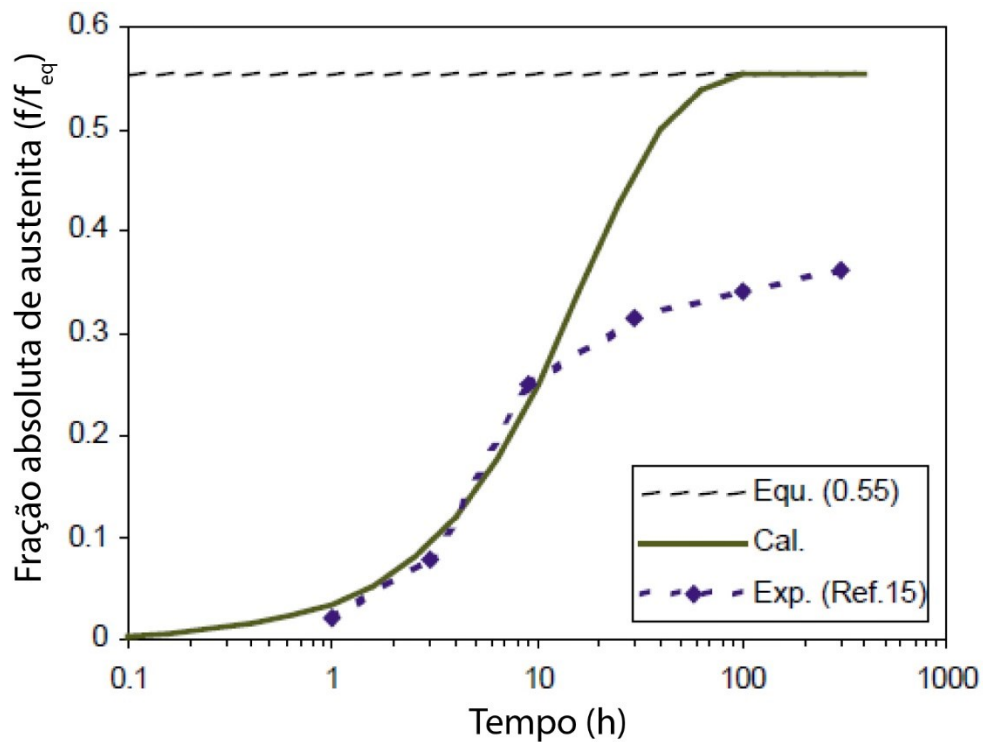


Figura 3.37: Relação entre o valor experimental e o calculado de austenita retida após envelhecimento a 811 K (538 °C) por diferentes tempos.

Fonte: Alterado de (GUO; SHA; LI, 2004)

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NOS AÇOS MARAGING

Devido a quantidade de resultados possíveis de serem obtidos a partir da difração por raios-x e de sua complexidade, separou-se uma seção para este assunto.

A figura 3.38 mostra o padrão de difração característico da martensita de um aço maraging C300 (FREITAS, 2018). As posições dos picos de intensidade podem ser calculadas teoricamente pela lei de Bragg, equação 26, a qual mostra a correlação entre o comprimento de onda do raio incidente, λ , distância entre os planos atômicos, d , e o ângulo de incidência, θ , para que as ondas difratadas estejam em fase uma com as outras.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (26)$$

O valor de d , por sua vez, depende da estrutura cristalina, do tamanho atômico e das ligações entre os átomos que a formam. Desse modo as equações 27 e 28 mostram a correlação de d com os parâmetros de rede de um material, “ a ” e “ c ”, com estrutura cúbica e tetragonal, respectivamente, onde os parâmetros hkl são os índices de Müller.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (27)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (28)$$

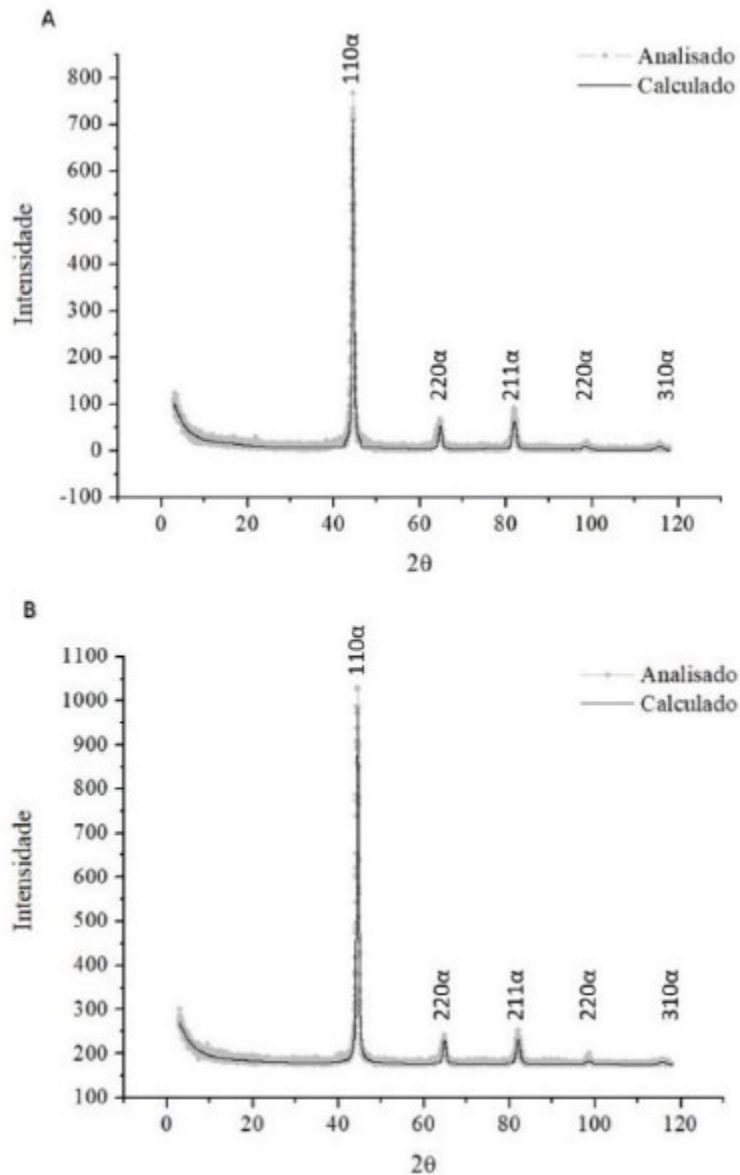


Figura 3.38: Padrão de difração de uma amostra envelhecida por 40 h a 773 K (500 °C). a) sem deformação, b) com deformação de 60 %.

Historicamente, a matriz nos aços maraging é apresentada como sendo formada por uma microestrutura martensítica de estrutura CCC, independentemente da classe do aço ou sua composição química (AHMED; NASIM; HUSAIN, 1994; BILMES; SOLARI; LLORENTE,

2001; CARVALHO, 2012; GUO; SHA; LI, 2004; KAPOOR; BATRA, 2004; NES; THOMAS, 1976; TARIQ et al., 2009; TAVARES et al., 2004). Contudo, Nunes et al (2015) verificaram que, embora a amostra apresente uma estrutura de difração muito próxima a de uma estrutura CCC, se observa um leve deslocamento dos picos [200] e [211], como mostrado na figura 3.39, indicando que a matriz dos aços maraging são, na verdade, formadas por uma matriz martensítica de estrutura TCC.

Esta observação foi reforçada em outros trabalhos (ALVES et al., 2017, 2018a; NUNES et al., 2017) que mostraram que um refino muito mais adequado pode ser obtido ao supor a estrutura martensítica nos aços maraging como sendo TCC e não CCC, como comumente dito.

Além de verificar a estrutura atômica do material, os ensaios de difração por Raio-X são frequentemente utilizados para verificar e quantificar a presença de outras fases nos aços maraging, como a austenita reversa e a fase μ (ALVES et al., 2018a). Dessa forma, as Tabela 3.10, 3.11 e 3.12 contém um compilado dos parâmetros de rede, estrutura cristalina e porcentagem de fases em função da deformação, temperatura e tempo de envelhecimento obtidos por Freitas (2018), Nunes (2015, 2017) e Alves (ALVES et al., 2018a), respectivamente.

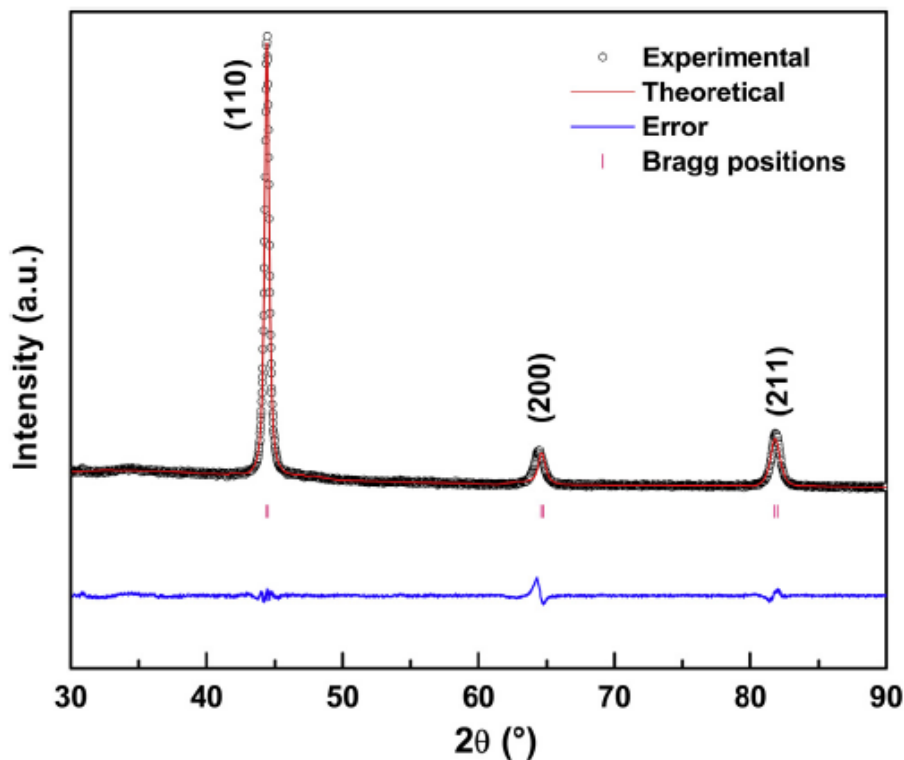


Figura 3.39: Padrão de difração de um aço maraging C350

Tabela 3.10: Parâmetros de rede e porcentagem de austenita reversa em função da deformação a quente da austenita e da temperatura e tempo de envelhecimento em um aço maraging C300.

Temperatura, °C (K)	Tempo, h	Deformação, %	Fase	Estrutura	a, Å	%
500 (773)	10	0	α'	CCC	2,8781	100
	40	0	α'	CCC	2,8772	100
	10	60	α'	CCC	2,8777	100
	40	60	α'	CCC	2,8789	100
550 (823)	1	0	α'	CCC	2,8758	100
	10	0	α'	CCC	2,8724	100
	1	60	α'	CCC	2,8742	100
	10	60	α' γ	CCC CFC	2,8725 3,6045	91,8 8,2

Fonte: (FREITAS, 2018)

Tabela 3.11: Parâmetros de rede e porcentagem de austenita reversa em função da temperatura e do tempo de envelhecimento em um aço maraging C350.

Temperatura, °C (K)	Tempo, h	Fase	Estrutura	a, Å	c, Å	%
Solubilizada	-	α'	CCC	2,8836	-	100
	-	α'	TCC	2,8842	2,8688	100
480 (753)	3	α'	TCC	2,8812	2,8604	100
	6	α'	TCC	2,8796	2,8611	100
	12	α'	TCC	2,8794	2,8608	100
580 (853)	3	α'	TCC	2,8670	2,8569	91,5
		γ	CFC	3,5962	-	8,5
	6	α'	TCC	2,8736	2,8605	88,4
		γ	CFC	3,5995	-	11,6
	12	α'	TCC	2,8720	2,8587	74,0
		γ	CFC	3,5965	-	26,0
650 (923)	3	α'	TCC	2,8739	2,8652	57,7
		γ	CFC	3,5964	-	42,3
	6	α'	TCC	2,8754	2,8703	65,7
		γ	CFC	3,5975	-	34,3
	12	α'	TCC	2,8789	2,8665	63,7

	γ	CFC	3,5992	-	36,3
--	----------	-----	--------	---	------

Fonte: (NUNES et al., 2015, 2017)

Observado as Tabela 3.10, 3.11 e 3.12, percebe-se que, o parâmetro de rede “a” não diverge ao considerar a matriz como cúbica ou tetragonal no estado solubilizado, ficando próximo de 2,88 Å. O parâmetro “c”, por sua vez, apresentou valores inferiores, em torno de 2,86, quando considerado uma estrutura tetragonal, valores próximos aos parâmetros de rede teóricos de uma estrutura CCC do Fe- α , 2,86645 Å (CARDARELLI, 2008). Quando submetidos a um envelhecimento, os parâmetros de rede “a” reduzem, se aproximando do valor de “c” e dos parâmetros de rede do Fe- α .

Tabela 3.12: Parâmetro de rede e porcentagem de austenita reversa em função da temperatura e do tempo de envelhecimento em um aço maraging C400.

Temperatura, °C (K)	Tempo, h	Fase	Estrutura	a, Å	c, Å	%
Solubilizada	-	α'	TCC	2,8889	2,8745	100
480 (753)	3	α'	TCC	2,8782	2,8637	100
	6	α'	TCC	2,8790	2,8597	100
	12	α'	TCC	2,8793	2,8599	100
580 (853)	3	α'	TCC	2,8746	2,8627	97,3
		γ	CFC	3,6029	-	2,7
	6	α'	TCC	2,8728	2,8636	91,0
		γ	CFC	3,5923	-	9,0
	12	α'	TCC	2,8721	2,8639	89,4
		γ	CFC	3,6002	-	10,6

650 (923)	3	α'	TCC	2,8717	2,8652	80,7
		γ	CFC	3,5997	-	19,3
	6	α'	TCC	2,8713	2,8648	65,7
		γ	CFC	3,5984	-	34,3
	12	α'	TCC	2,8717	2,8685	51,8
		γ	CFC	3,6007	-	48,2

Fonte: (ALVES et al., 2018a)

Outro parâmetro possível de ser analisado por difração de Raios-X é a presença de textura no material. A figura 3.40 mostra a influência de diferentes graus de deformação por laminação a frio nos padrões de difração de um aço maraging C350. Observa-se nesta figura que, com o aumento da deformação, ocorre uma redução da intensidade do pico (110) e um aumento na intensidade dos picos (200) e (211), o que mostra que a laminação a frio gerou uma textura no material (LIAN et al., 2018).

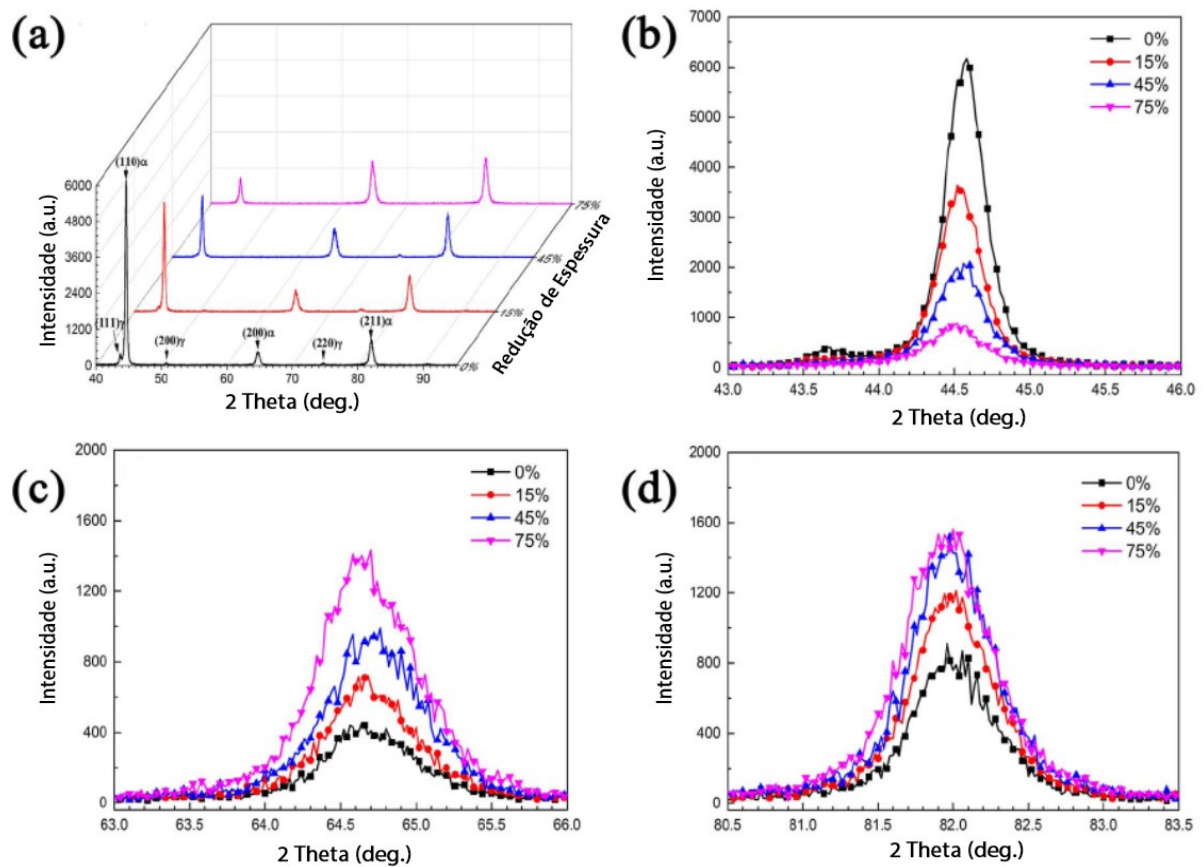


Figura 3.40: (a) Padrão de difração de um maraging C350 com e sem redução por laminação a frio. a) Detalhamento do pico de difração (110), b) Detalhamento do pico de difração (200) e c) detalhamento do pico de difração (211).

Freitas (2018) também verificou a possibilidade de se quantificar, utilizando o método de Rietveld (1969), o tamanho do cristalito e da microdeformação em um aço maraging C300 a partir dos padrões de difração obtidos em um ensaio de difração de Raios-X. O cristalito pode ser definido como sendo o agrupamento de células que, quando sistematicamente agrupadas, formam um domínio coerente de difração onde, um conjunto de cristalitos agrupados de forma justaposta, contendo um desalinhamento de baixo ângulo entre si, daria origem a um grão (VITALIJ K. PECHARSKY, 2009). A microdeformação, por sua vez, é a alteração do espaçamento interplanar causado pelo campo de tensões residuais gerado pela deformação de um material (DE AGUIAR, 2012).

A microdeformação e aumento do tamanho do cristalito alteram a largura dos picos no padrão de difração, sendo que essa pode ser bem descrita pela função de Voigt, que é a convolução da curva gaussiana com a lorenziana (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 2003). O tamanho aparente do cristalito, D_a , pode ser calculado a partir da, já bem estabelecida, fórmula de Scherrer, equação 29, onde λ é o comprimento de onda dos Raios-X, θ é o ângulo de difração e β_L é a integral da largura a meia altura (FWHM – full widths at half maximum) da componente lorenziana da difração de Raios-x e K é o fator de forma do cristalito, que pode ser, inicialmente, aproximado como 0,9 (LANGFORD; WILSON, 1978).

$$D_a = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (29)$$

Do mesmo modo, a microdeformação, σ_P , pode ser calculada pela equação 30, onde β_G é a integral da FWHM da componente Gaussiana da difração de Raios-X (Young, 1993 apud BORGES et al., 2018).

$$\sigma_P = \frac{\beta_G}{4 \cdot \tan \theta} \quad (30)$$

β_L e β_G podem ser calculadas a partir da FWHM das componentes lorenziana, Γ_L , e gaussiana, Γ_G , conforme equações 31 e 32, respectivamente.

$$\beta_L = \frac{\pi}{2} \Gamma_L = c_1 \Gamma_L \quad (31)$$

$$\beta_G = \frac{\Gamma_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} = c_2 \Gamma_G \quad (32)$$

Para o cálculo de Γ_L e Γ_G , utiliza-se a equação pseudo-Voigt, que substitui os parâmetros Γ_L e Γ_G pela combinação linear das funções lorenzianas e gaussianas com a mesma

FWHM, Γ , e o parâmetro que especifica a intensidade da componente laurenziana, η , conforme equações 33 e 34 (BORGES et al., 2018).

$$\Gamma_L = (0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3)\Gamma = c_3\Gamma \quad (33)$$

$$\Gamma_G = (1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)^{1/2}\Gamma = c_4\Gamma \quad (34)$$

Substituindo a equação 33 e 34 nas equações 31 e 32, e somando β_L e β_G se obtém a equação 35.

$$\beta_L + \beta_G = (c_3c_1 + c_4c_2)\Gamma \quad (35)$$

Substituindo as equações 29 e 30 na equação 35 se obtém a equação 36 que corresponde a uma equação de reta. Dessa forma, ao se obter um gráfico $\Gamma \cos\theta$ por $\sin\theta$, o valor da microdeformação pode ser obtido a partir da inclinação da reta, enquanto o valor do tamanho de cristalito pode ser obtido pelo ponto em que esta intercepta o eixo y ($\Gamma \cos\theta$). Os valores de Γ e η são obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

$$\Gamma(c_3c_1 + c_4c_2) \cos \theta = \frac{0,9\lambda}{D_a} + 4\sigma_P \sin \theta \quad (36)$$

Utilizando a equação 36, Freitas (2018) observou que, tanto para envelhecimentos de 10 h a 773 K (500 °C), quanto de 1 h a 823 K (550 °C), a deformação a quente promoveu uma redução de D_a e um aumento de σ_P , devido a deformação interna promovida pela deformação. Ao ampliar o tempo de envelhecimento de 10 h para 40 h a 773 K (500 °C), Freitas observou que ambas amostras, com e sem deformação, tiveram um aumento de D_a e uma redução de σ_P devido ao coalescimento e recristalização da microestrutura, respectivamente. Contudo ao aumentar o tempo de envelhecimento a 823 K (550 °C) de 1 h para 10 h, Freitas observou que os valores de D_a e σ_P apresentaram uma queda, a qual foi atribuída à formação de austenita reversa e ao baixo tempo para que se ocorra o coalescimento e/ou recuperação da microestrutura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será mostrado inicialmente o estado inicial e a composição química do material como fornecido, posteriormente será apresentado de forma detalhada como foram produzidas as 4 condições de deformação, além das temperaturas e tempos de envelhecimento dos tratamentos térmicos. Por último, será definido quais serão as análises realizadas em cada uma condição de estudo e os parâmetros utilizados em cada uma destas análises.

O material utilizado foi um aço maraging C300 com alto teor de Ti. Sua composição química, assim como a da norma MIL-S-46850D, está mostrada na Tabela 4.1. O material foi fornecido no formato de 3 cilindros com 140 mm de diâmetro, dos quais 2 com 10 e 1 com 20 mm de altura.

Um dos cilindros com 10 mm de altura foi solubilizado a 1323 K (1050 °C) por 1 h com resfriamento em água e dividido em amostras cúbicas com 10 mm de aresta. O segundo cilindro de 10 mm de altura foi cortado em amostras cúbicas com 10 mm de arestas, as quais foram solubilizadas isoladamente a 1050 °C por 1 h seguidas por forjamento a quente com uma redução de altura de 50 % e resfriadas em água.

O cilindro de 20 mm foi dividido em duas partes iguais, onde uma das partes passou por duas etapas consecutivas de laminação: a primeira etapa consistiu em uma laminação a quente com redução de 50 % de altura na temperatura de 1473 K (1200 °C) com resfriamento em água; e a segunda etapa consistiu em uma laminação a frio com redução de 50 % de altura.

A segunda parte do cilindro de 20 mm de altura foi cortada em paralelepípedos de 10 x 10 x 20 mm os quais passaram, individualmente, por duas etapas de forjamento: a primeira etapa, posterior a uma solubilização à 1323 K (1050 °C) por 1 h, foi realizada a quente com redução de 50 % de altura e resfriamento em água; a segunda etapa consistiu em um forjamento a frio com redução de 50 % de altura.

A figura 4.1 ilustra as etapas de deformação e tratamento térmico dos cilindros até a etapa de corte.

Após serem deformadas e cortadas, as amostras foram envelhecidas nas temperaturas de 723, 773, 873 K (450, 500 e 600 °C) por diferentes tempos, como mostrado na Tabela 4.2. Os tempos de envelhecimento nas temperaturas de 723 K e 773 K (450 e 500 °C) foram selecionados objetivando o mapeamento da cinética durante o envelhecimento. Na temperatura de 873 K (600 °C) como o pico de dureza acontece nos primeiros segundos de envelhecimento, os tempos foram selecionados objetivando o superenvelhecimento do material. O tempo de

envelhecimento de 200 h, embora seja elevado para a temperatura de 600 °C, foi selecionado para comparar o estado de superenvelhecimento das 3 temperaturas, visto que no envelhecimento à 450 °C não se pode garantir que o pico se formará em até 100 h.

Tabela 4.1: Composição química em peso do material utilizado e de um maraging C300 segundo norma MIL-S-46850D

Elemento Químico	C300	Material Estudado
Ni	18-19	18,6
Co	8,5 – 9,5	9,4
Mo	4,6-5,2	5,2
Ti	0,5 – 0,8	1,0
Al	0,05-0,15	0,1
C	0,03 máximo	0,03
Mn	0,10 máximo	0,04
Si	0,10 máximo	0,19
P	0,01 máximo	0,01
S	0,01 máximo	< 0,005
Fe	Balanço	Balanço

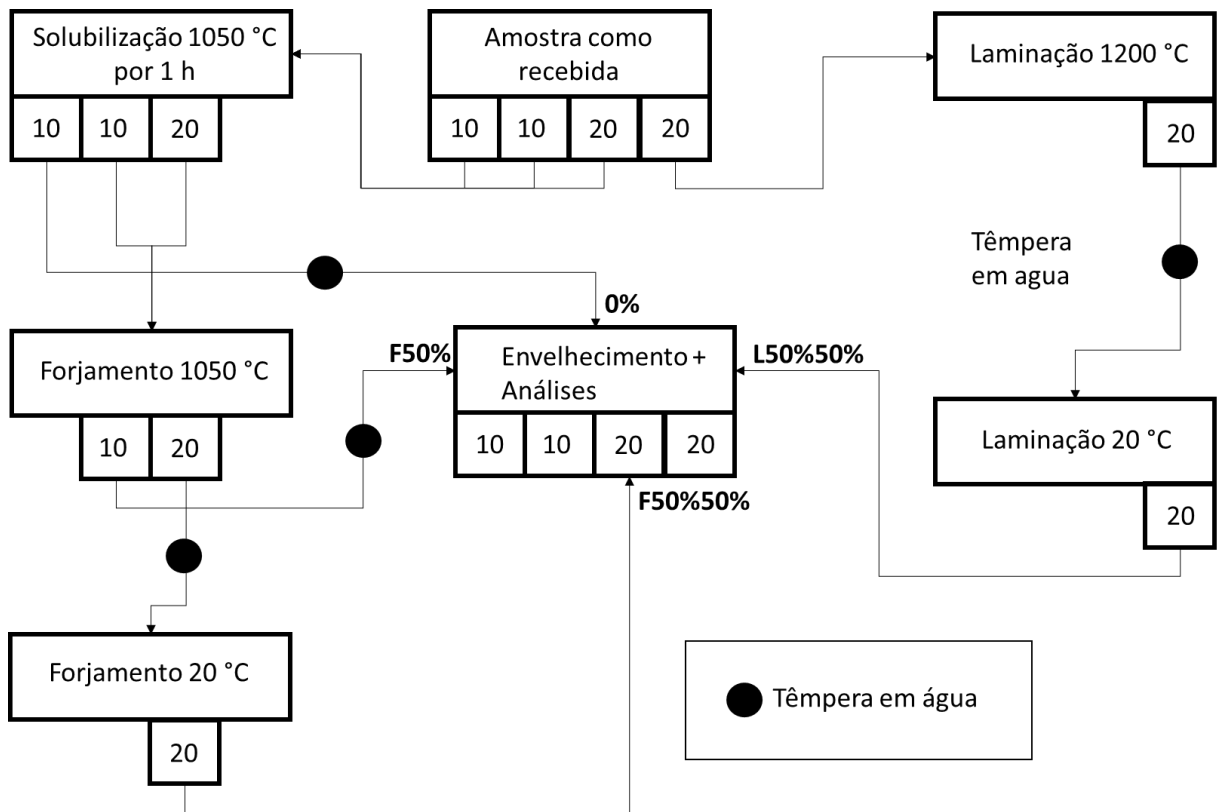


Figura 4.1: Esquema do fluxo de deformação das amostras.

Tabela 4.2: Tempos de envelhecimento nas temperaturas de 450, 500 e 600 °C.

Temperatura, K (°C)	725 (450)	773 (500)	873 (600)
Tempo, s (h)	3,6E+03 (1)	6,00E+02	1,50E+01
	1,8E+04 (5)	1,80E+03 (0,5)	3,00E+01
	3,6E+04 (10)	3,60E+03 (1)	6,00E+01
	9,0E+04 (25)	9,00E+03 (2,5)	6,00E+02
	1,8E+05 (50)	1,80E+04 (5)	3,60E+03 (1)
	2,7E+05 (75)	3,60E+04 (10)	3,60E+04 (10)
	3,6E+05 (100)	9,00E+04 (25)	7,2E+05 (200)
	7,2E+05 (200)	1,80E+05 (50)	
		7,2E+05 (200)	

Dessa forma, tem-se 4 condições distintas de deformação, 3 temperaturas de envelhecimento, sendo, que em média, em cada uma delas foram utilizados 8 tempos de envelhecimento. Isto implica em 96 amostras envelhecidas. Somando a amostra como solubilizada em cada uma das condições de deformação, obteve-se um total de 100 amostras.

Na sequência deste trabalho será utilizada a nomenclatura de 0%, F50%, F50%50% e L50%50% para as condições sem deformação; apenas forjada a quente; forjada a quente e a frio e laminada, respectivamente.

4.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Laminação, forjamento e corte

Todos os cortes das amostras foram realizados em uma máquina de corte com disco abrasivo localizado no Laboratório de Conformação Mecânica, UFSC.

A laminação foi realizada na UFRJ, onde passou pelas etapas indicadas na figura 4.1 e reenviadas para a UFSC. Da amostra referente ao disco de 20 mm foram cortadas 25 amostras em formato de prismas de base quadrada com 10 mm de aresta e altura resultante da laminação, das quais 24 serão envelhecidas.

O forjamento foi realizado no Laboratório de Conformação Mecânica, UFSC em uma prensa de fricção com capacidade máxima de 150 toneladas. De um dos cilindros de 10 mm foram cortadas 25 amostras, as quais, após a solubilização a 1050 °C por 1 h, foram imediatamente forjadas e resfriadas em água. Da metade do cilindro de 20 mm o mesmo procedimento foi realizado, sendo que, posteriormente, as amostras sofreram uma deformação a frio.

4.1.2 Ensaio de dureza

A medição da dureza foi realizada em todas as amostras. Para isso após o corte, forjamento e laminação, as amostras foram embutidas em resina poliéster e em seguida lixadas até lixa de granulometria de 1200. Nas condições 0% e L50%50% as durezas foram realizadas de forma aleatória na superfície da amostra utilizando um microdurômetro Shimadzu HMV-2 com carga de 1 N por 10 s, obedecendo a norma ISO 14577-1. Nas condições F50% e F50%50%, devido a heterogeneidade da microestrutura, foi realizado um ataque químico utilizando o reagente Fry modificado (50 ml HCl, 25 ml HNO₃, 1 h CuCl₂ e 150 ml de água, segundo normal ASTM E407) para se verificar as regiões de maior deformação, onde foi realizado a medição de dureza.

O ensaio de dureza permitiu verificar a influência da deformação tanto no estado solubilizado como nos estados envelhecidos, além de permitir o cálculo da energia de ativação

da precipitação e serviu de base para seleção das amostras a serem analisadas nos demais ensaios.

4.1.3 Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)

A preparação das amostras para a análise em microscopia óptica e eletrônica de varredura foi idêntica a preparação das amostras para o ensaio de dureza das amostras forjadas, foram lixadas até lixa 1200 e atacadas quimicamente com o reagente Fry modificado (50 ml HCl, 25 ml HNO₃, 1 g CuCl₂ e 150 ml de água, segundo normal ASTM E407), que foi utilizado para analisar a matriz martensítica e a presença de austenita reversa.

A microscopia óptica foi realizada utilizando um microscópio Olympus BX60M com câmera Leica EC3 acoplada. Todas as amostras foram analisadas por MO.

A microscopia eletrônica de varredura será realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV do laboratório central de microscopia eletrônica da UFSC. Foram avaliadas as amostras solubilizadas, envelhecida a 450 °C e 500 °C por 10 h, 50 h e 200 h e envelhecida a 600 °C por 0,5, 10 e 200 h em todas as condições de deformação, totalizando 42 amostras. Foram realizados ensaios de EDS nas amostras com austenita reversa para verificar a diferença da composição química desta em função da temperatura e tempo de envelhecimento.

Tanto o MO quanto o MEV permitiram fazer uma verificação qualitativa da influência da deformação e do envelhecimento na microestrutura e formação de austenita reversa.

4.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão

A análise por MET foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1011 com tensão de 100KV. Foram analisadas as condições 0%, F50% e L50%50% envelhecidas a 773 K (500 °C) por 0, 10, 50 e 200 h.

O preparo das amostras foi realizado com a ajuda de um “*Disc Grinder*”, no qual as amostras foram lixadas utilizando as lixas de granulometria 80, 120, 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200 até a espessura entre 80 e 100 µm. Uma vez nesta dimensão, foram retiradas das amostras, com a ajuda de um dispositivo de punção manual, cilindros de 3 mm de diâmetro. Em seguida as amostras sofreram um ataque eletrolítico em solução composta de 950 ml de

ácido acético e 50 ml de ácido perclórico em uma máquina de “*jet polishing*”, Tenupol, utilizando como parâmetros uma voltagem de 20,0 V e temperatura entre 5 e 20 °C.

Analisando a difração por elétrons, campo claro e o campo escuro das amostras, o MET permitiu verificar o tipo e a morfologia das fases presentes no material, além de quantificar o tamanho médio dos precipitados e como estes se encontram distribuídos na matriz.

4.1.5 Dilatometria

Para a realização dos ensaios de dilatometria foram cortadas, a partir de amostras solubilizadas, 4 amostras com seção quadrada de 10 mm de comprimento e 3 mm de altura e largura para cada uma das condições: 0%, F50% e L50%50%. O equipamento utilizado foi um dilatômetro Netzsch DIL 402-C com atmosfera controlada contendo 95% de argônio e 5% de hidrogênio e os ensaios consistiram em aquecer o material em taxas constantes de 5, 10, 15 e 20 K/min (0,0833, 0,1666, 0,25 e 0,3333 K/s) entre as temperaturas de 373 e 1173 K (100 e 900 °C).

Os ensaios de dilatometria permitiram a verificação da temperatura de início e fim de precipitação e formação de austenita, além de, quando obtidas com diferentes taxas de aquecimento, o cálculo de energia de ativação para as diferentes transformações.

4.1.6 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X foi realizada utilizando uma radiação de $Co K\alpha$ ($\lambda=1.7998 \text{ \AA}$), e as medidas de intensidade foram realizadas a cada 0.02° na faixa $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$ em um difratômetro Philips X' Pert Pro presente no Laboratório de Caracterização Materiais, LACAM, localizado na UFC. Os difratogramas foram refinados utilizando-se o método de Rietveld com a ajuda do software gratuito GSAS.

As amostras analisadas foram envelhecidas por 0, 10, 50 e 200 h a 500 °C da condição 0%, F50% e L50%50%, totalizando 12 amostras. Para o refinamento dos padrões de difração foi utilizado o método de Rietveld, através do software GSAS, onde se correlacionou os picos experimentais com os picos do grupo espacial I4 (ALVES et al., 2018a), Fm-3m (ICDS 632930), PmmnZ (ICDS 644046) e R-3H (ICDS 632623) para as fases martensita, austenita, $Ni_3(Ti, Mo)$ e μ , respectivamente.

Considerando que a correlação do valor da FWHM e do ângulo de difração é uma função monotônica, o cálculo da microdeformação, σ_p , e do tamanho do cristalito, D_a , pode ser realizado utilizando a equação de Williamson-Hall (W-H), conforme apresentado na seção 3.5.

Como o GSAS calcula, após realização do refino dos padrões de difração, o valor de $\Gamma(c_3c_1 + c_4c_2)$, durante o decorrer do trabalho será utilizada a equação 37, onde Γ e θ são a largura a meia altura e o ângulo de pico de difração obtidas pelo software, respectivamente.

$$\Gamma \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\sigma \sin \theta \quad (37)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta capítulo serão apresentados os resultados obtidos por dilatometria, MO, MEV, difração de Raios-X, MET e dureza, além de apresentar os cálculos da energia de ativação, a partir da dilatometria e da dureza, além da variação de resistência mecânica referente a precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ a partir do raio médio e da fração volumétrica destes precipitados.

5.1 DILATOMETRIA

A figura 5.1 mostra as curvas obtidas pelo ensaio de dilatometria das amostras nas condições de deformação 0%, F50% e L50%50%, para uma taxa de aquecimento de 0,166 K/s (10 K/min). A perda de linearidade de uma curva dilatométrica indica a ocorrência de um rearranjo atômico, que nos aços maraging pode estar associada com: recuperação (PETERS; CUPP, 1966), refino da microestrutura (SAUL; ROBERSON; ADAIR, 1970), formação de carbeto (PETERS; CUPP, 1966) e precipitados e da transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ por difusão e/ou cisalhamento (KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003; VISWANATHAN; KUTTY; GANGULY, 1993) e durante o resfriamento a transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ (HE et al., 2002).

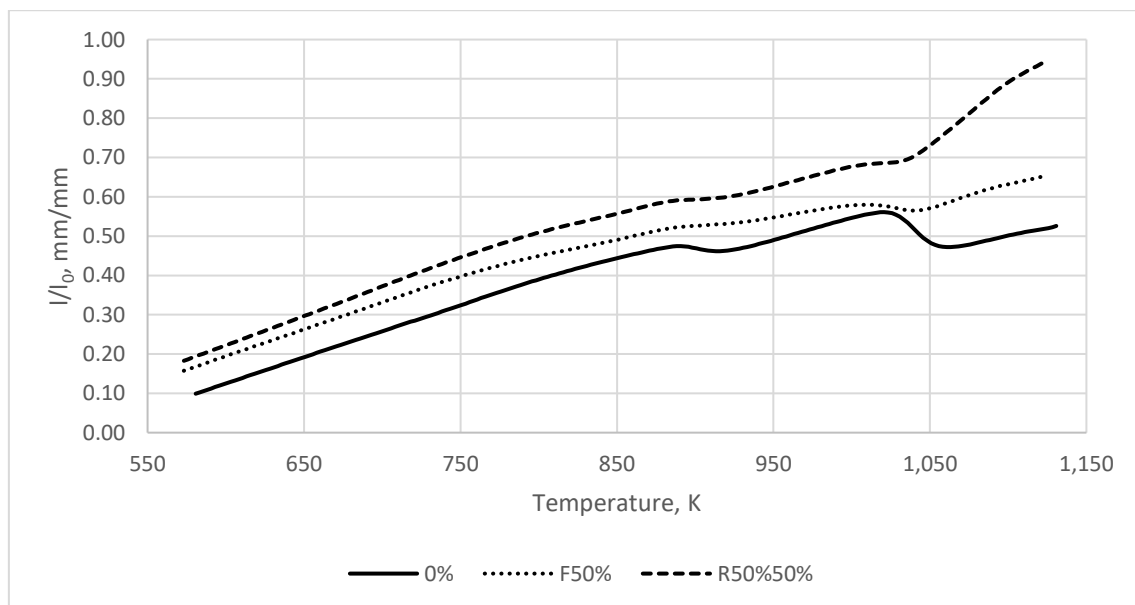


Figura 5.1: Curvas dilatométricas das condições 0%, F50% e L50%50% aquecidas a uma taxa de 0,166 K/s (10 K/min).

Para melhor distinguir visualmente cada faixa de transformação foram obtidas as curvas $d(l/l_0)/dt$ em função da temperatura, que são mostradas, para uma taxa de aquecimento

0%	0.083	633	708	711	841	863	976	978	1038
	0.166	646	763	766	853	871	981	983	1038
	0.250	633	768	771	851	893	988	991	1038
	0.333	671	771	773	866	883	991	993	1041
F50%	0.083	627	733	734	828	829	979	980	1079
	0.166	633	740	741	845	846	986	987	1071
	0.250	682	759	759	851	860	1010	1010	1064
	0.333	676	766	766	860	870	1021	1021	1081
L50%50%	0.083	633	741	743	838	871	946	948	1066
	0.166	603	761	763	858	871	973	976	1066
	0.250	616	763	766	871	873	976	978	1078
	0.333	616	771	773	871	873	976	978	1078

A Tabela 5.2 contém os valores da máxima taxa de transformação, T_m , das regiões T1, T2 e T3, obtidos a partir dos valores mínimos da curva $d(l/l_0)/dt$ em função da temperatura, figura 5.2. A região T1 nas condições 0% e F50% não apresentaram um valor mínimo, impossibilitando obter o valor de T_m nestas condições.

Para compreender o efeito da deformação nas transformações, é importante analisar a dilatação total de cada uma das regiões: $\Delta T1$, $\Delta T2$, $\Delta T3$ e $\Delta T4$. Para isso foram calculados os valores de ΔT_x conforme mostrado na figura 5.3. A média dos resultados da dilatação total é mostrada na Tabela 5.3. Analisando os valores de $\Delta T1$ é possível verificar que a deformação a frio aumentou o volume transformado na região T1. Isso ocorre devido ao aumento da nucleação heterogênea promovido pelo aumento do número de defeitos cristalinos (PORTER; EASTERLING, 1992).

Com um aumento do volume transformado em T1, ocorre tanto uma redução do número de discordâncias causada pela recuperação da microestrutura, quanto um empobrecimento de elementos de liga na matriz em decorrência da precipitação da fase S e ω . Esses dois fatores acarretam em uma redução da força motriz para as transformações subsequentes em T2. Isso pôde ser verificado pelo maior valor de Q, calculado na seção 5.6.1, da região T2 na condição L50%50% em relação as 0% e F50%. Contudo, Lian et al (2018) ao laminar a frio o material não verificaram uma redução no volume de Ni_3Ti na região T2. Isso pode ter ocorrido pois Lian et al (2018) apenas verificaram amostras envelhecidas a 510 °C, onde o rápido aquecimento das amostras inibiu a precipitação de ω , fazendo com que a alta densidade de discordância propiciasse a nucleação heterogênea de Ni_3Ti .

Na região T3, observa-se que o valor de $\Delta T3$ da amostra L50%50% indica que houve uma dilatação da amostra durante a transformação austenítica. Contudo como o fator de

empacotamento da austenita, CFC, é maior que o da martensita, CCC, esta deveria contrair, conforme observado nas condições 0% e F50%. Isso se explica pela formação de textura provocada pela deformação, que gera uma dilatação com direção preferencial durante a transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ (FAROOQUE et al., 2001).

Como se sabe que a textura provocada pelo forjamento e pela laminação são distintas, não foi possível correlacionar o volume de austenita transformada com a dilatação/contração da amostra nas regiões T3 e T4.

Tabela 5.2: Temperaturas de máxima taxa de transformação, T_m , para todas as condições estudadas

Deformação	Taxa de aquecimento, K/min	Temperatura, K		
		T1	T2	T3
0%	5	-	783	923
	10	-	796	933
	15	-	806	941
	20	-	811	943
F50%	5	-	774	915
	10	-	785	924
	15	-	801	938
	20	-	809	943
L50%50%	5	713	788	906
	10	733	801	918
	15	741	808	926
	20	743	813	931

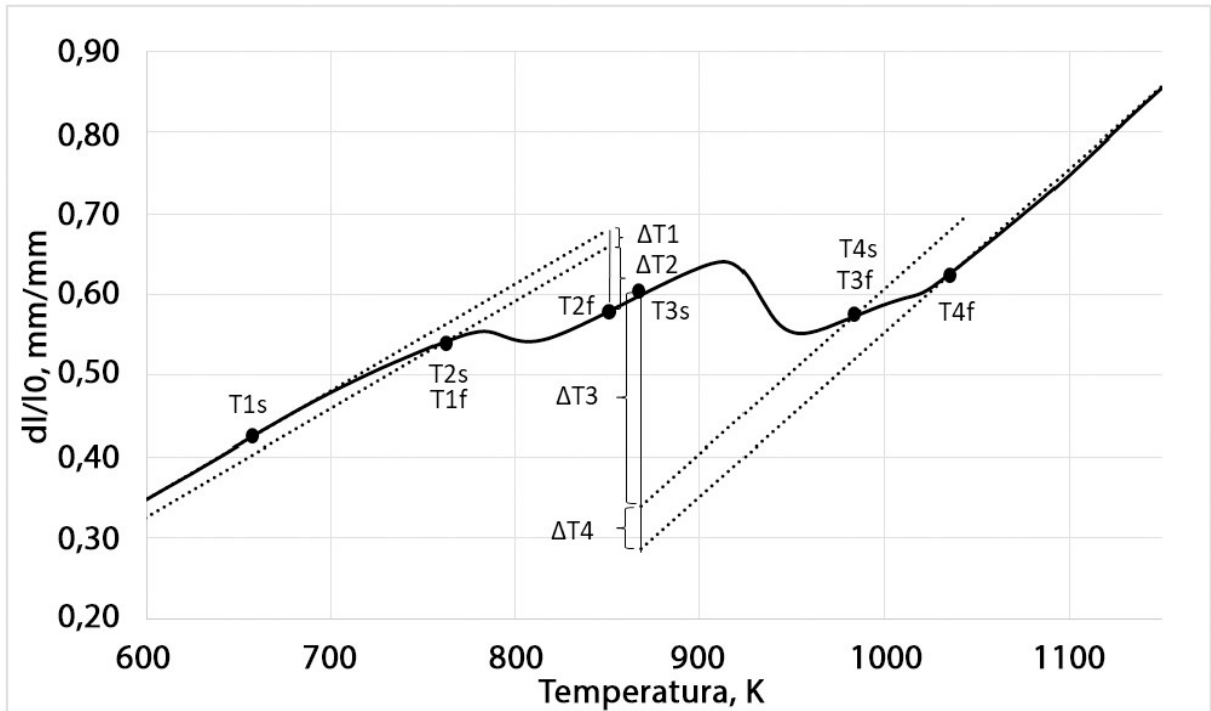


Figura 5.3: Esboço de como foi realizado o cálculo de $\Delta T1$, $\Delta T2$, $\Delta T3$ e $\Delta T4$ para a condição 0% aquecida à 0,1666 K/s (10 K/min).

Tabela 5.3: Média dos valores de $\Delta T1$, $\Delta T2$, $\Delta T3$ e $\Delta T4$ para todas as condições de estudo.

Deformação	$\Delta T1$	$\Delta T2$	$\Delta T3$	$\Delta T4$
0%	0.0222	0.0992	0.2440	0.0488
F50%	0.0222	0.0871	0.2992	0.0320
L50%50%	0.0370	0.0792	-0.0020	0.0500

5.2 MICROSCOPIA ÓTICA (MO), ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E EDS

Ao se realizar o envelhecimento nas temperaturas de 450, 500 e 600 °C ocorre a precipitação de intermetálicos e a formação de austenita reversa, como foi mostrado pelo ensaio de dilatométrica, seção 5.1. Contudo, como o tamanho dos precipitados é nanométricos, o foco desta seção será verificar a evolução da microestrutura da matriz em função do tempo e temperatura de envelhecimento, assim como a formação de austenita reversa e da variação da composição química nessas fases.

A figura 5.4 mostra a microestrutura da amostra solubilizada sem deformação, que mostra de forma nítida a microestrutura da matriz dos aços maraging 18%Ni. Nesta figura é possível verificar contornos da austenita prévia, pacotes e blocos da estrutura martensítica. O contorno da austenita prévia são subdivididos em 1 ou mais pacotes, que por sua vez, são subdivididos em blocos formados por um conjunto de ripas martensíticas paralelas umas às

outras. As ripas não são possíveis de serem observadas em MO devido a seu reduzido tamanho. Na figura 5.4 também é possível verificar a presença de $Ti(C, N)$ formado no contorno da austenita prévia.

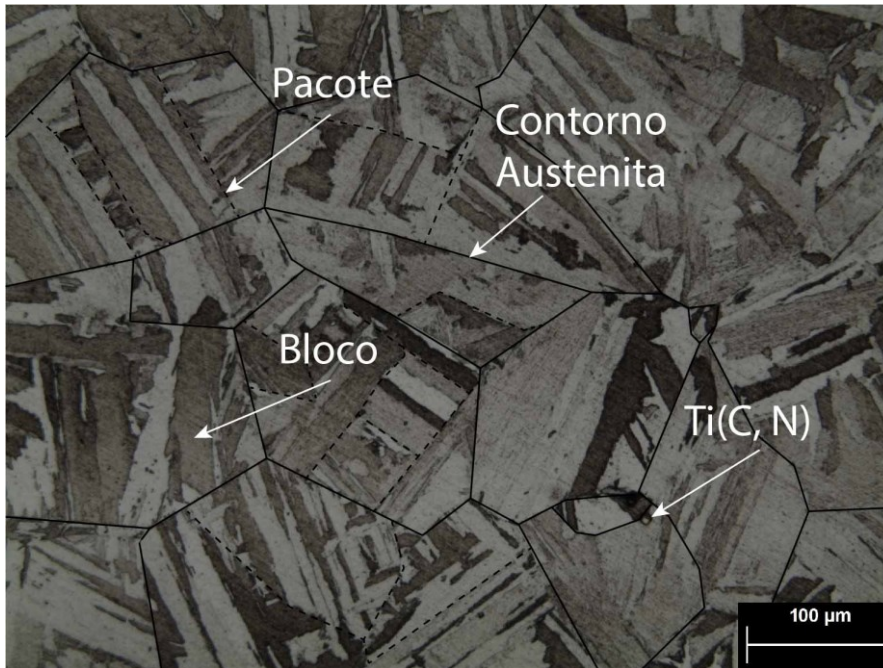


Figura 5.4: Microestrutura da amostra solubilizada sem deformação. As setas indicam os pacotes e os blocos da martensita em ripa, além da presença de carbo-nitreto de Ti, $Ti(C, N)$.

As figuras 5.5 e 5.6 mostram as micrografias das amostras solubilizadas nas condições: 0% (a), F50% (b), L50%50% (c) e F50%50% (d) analisadas por MO e MEV, respectivamente. Observa-se na figura 5.5 que há uma grande diferença entre todos os estados solubilizados, sendo que as condições F50%, F50%50% e L50%50% apresentaram um alongamento preferencial dos blocos e pacotes da microestrutura martensítica na direção perpendicular ao sentido da aplicação da força de deformação e uma estrutura muito mais refinada. Observa-se também que a amostra F50%50% apresentou a microestrutura mais heterogênea, sendo possível perceber uma região central com forte alongamento da microestrutura.

Ao sair da região central das amostras nas condições F50% e F50%50%, a microestrutura se torna mais heterogênea, variando fortemente de amostra para amostra, por este motivo a região central foi a selecionada para se realizar todas as análises destas condições, enquanto que nas condições 0% e L50%50% a microestrutura se apresenta homogênea na amostra e entre as amostras das respectivas condições, possibilitando que as análises sejam realizadas em toda a extensão da amostra.

Essa heterogeneidade verificada nas condições F50% e F50%50% é característica do processo de forjamento, onde o atrito peça/matriz impede a livre deformação do material, gerando uma deformação concentrada no interior da amostra. Na condição F50%50%, a heterogeneidade da deformação foi significativamente maior do que na F50%. Isso ocorreu devido a segunda deformação realizada a temperatura ambiente, que dificulta o fluxo de material durante a deformação, reduzindo a zona de cisalhamento.

Na figura 5.6 não foi observada austenita retida em nenhuma condição de estudo e a microestrutura observada por MEV se mostrou semelhante a observada por MO.

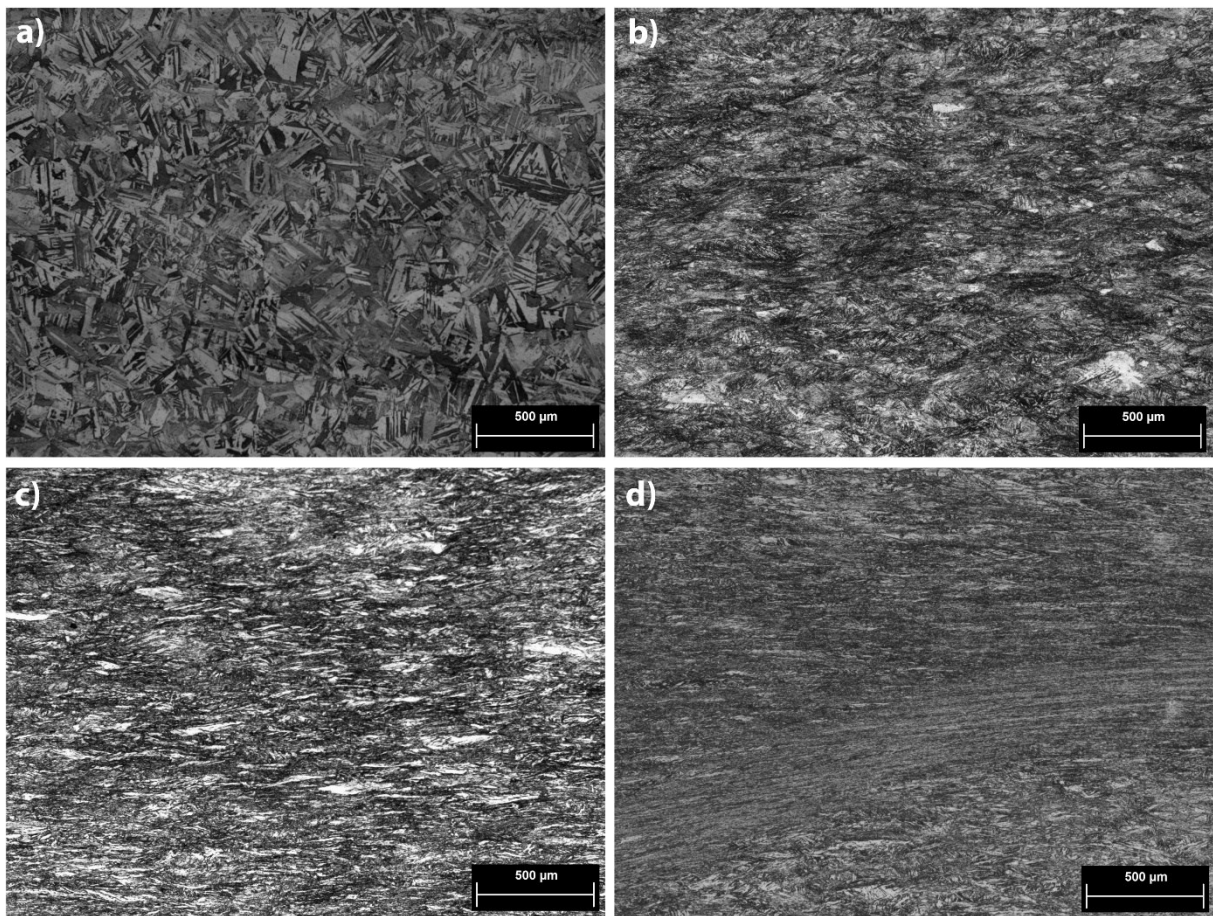


Figura 5.5: Amostras como solubilizadas nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.

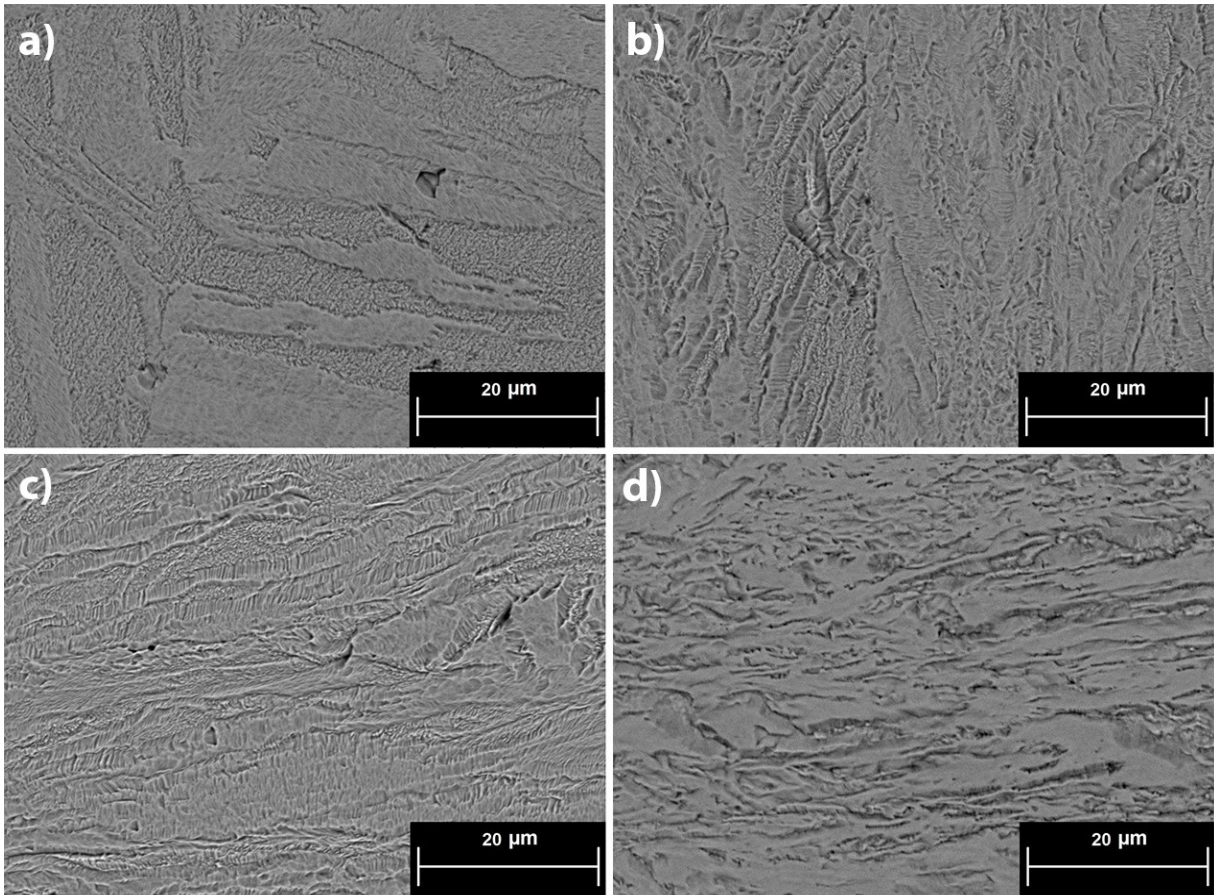


Figura 5.6: Micrografia por MEV das amostras solubilizadas nas condições: a) 0%, b) F50%, C) L50%50% e d) F50%50%.

A figura 5.7 mostra as amostras envelhecidas a 450 °C por 50 h em todas as condições de deformação. Observa-se que na amostra na condição 0% (a) e F50% (b) ocorreu um refino dos blocos da estrutura martensítica, seta 1, e o início da formação de novos contornos de grão, seta 2. Ambos são características de recuperação e recristalização da microestrutura e é importante ressaltar que, embora a condição 0% não tenha sofrido deformação, a própria transformação martensítica gera discordâncias suficientes para que os processos de recuperação e recristalização ocorram. Nas condições L50%50% (c) e F50%50% (d), não foi possível verificar diferença em comparação com a amostra sem envelhecimento, mas acredita-se que o mesmo tenha ocorrido, contudo não pode ser verificado devido ao forte alongamento da microestrutura.

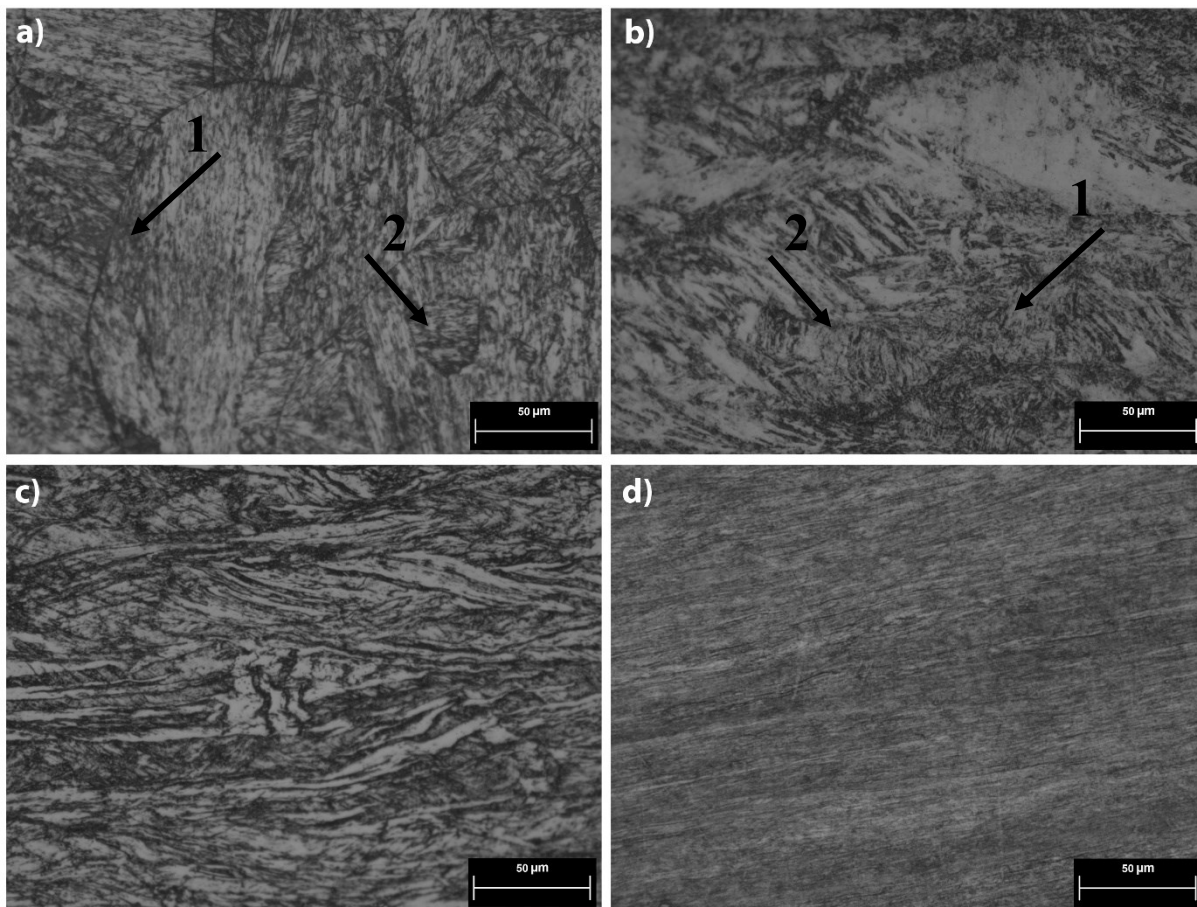


Figura 5.7: Amostras envelhecidas a 450 °C por 50 h nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.

Ao aumentar o tempo de envelhecimento para 200 h a 450 °C, figura 5.8, observou-se a ausência de austenita reversa em todas as condições e que, nas condições 0% e F50% ocorreu uma contínua recuperação da microestrutura. Na condição F50%50%, foi possível verificar, embora de forma muito refinada, contornos bem alinhados com o sentido de deformação.

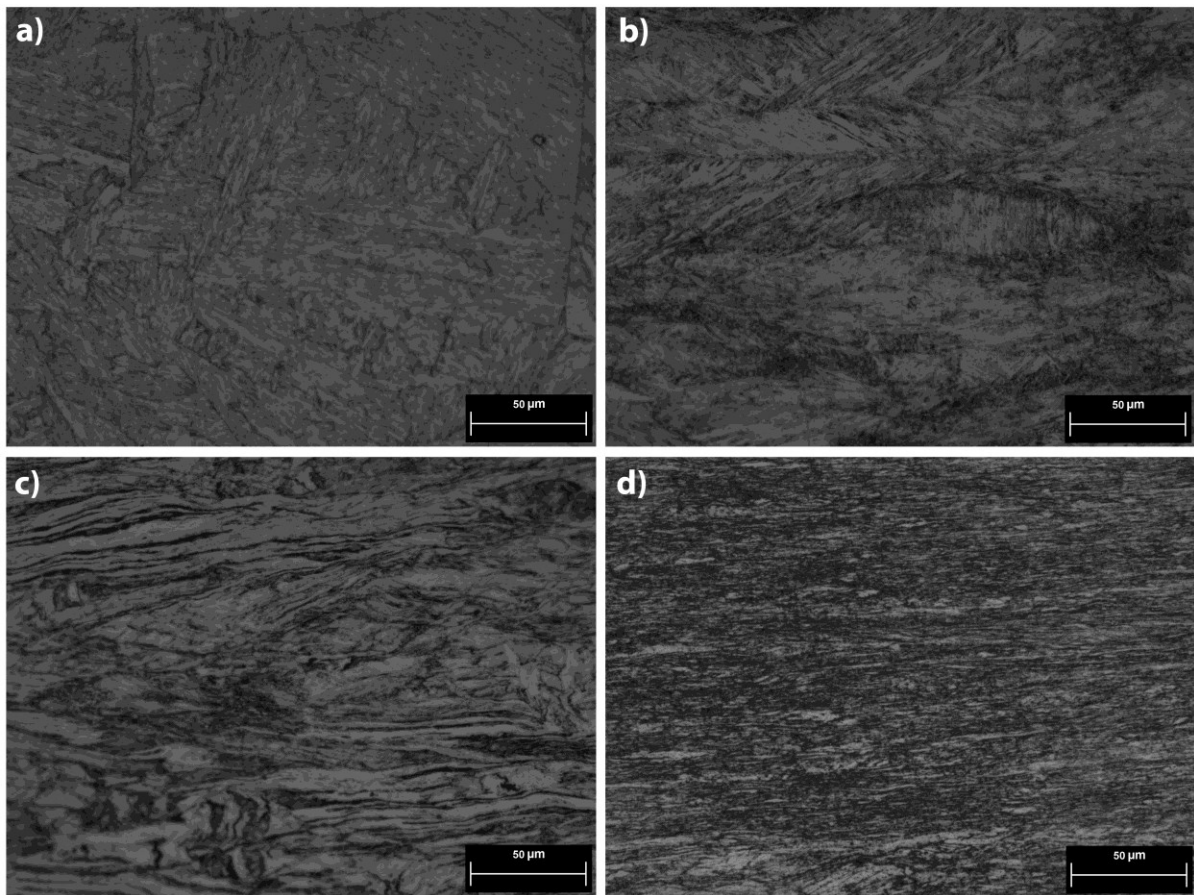


Figura 5.8: Amostras envelhecidas a 450 °C por 200 h nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.

Ao aumentar a temperatura para 500 °C observou-se que a recuperação da microestrutura ocorreu de forma muito mais rápida. A figura 5.9 mostra as amostras envelhecidas a 500 °C por 10 h nas condições 0%, F50%, L50%50% e F50%50%, onde foi possível verificar em todas as condições a presença de regiões mais escuras, indicadas pelas setas brancas.

Nas condições F50%, L50%50% e F50%50% estas regiões podem ser consequência, da heterogeneidade da deformação, contudo na condição 0% estas regiões se formaram durante o envelhecimento e preferencialmente no contorno de grão da austenita prévia. Isso ocorre pois, embora os aços maraging não sejam considerados inoxidáveis, o alto teor em Ni fornece uma boa resistência à corrosão, entretanto, com a realização do envelhecimento, o Ni presente na matriz tende a migrar para o contorno de grão da austenita prévia, o que gera uma redução no teor deste elemento na região da matriz próxima aos contornos, reduzindo a resistência a corrosão nestas regiões.

Essa migração de Ni e Mo para os contornos também causa uma redução nos valores de M_s , possibilitando a formação da austenita reversa, como é observado nas figuras 5.10 e 5.11, que mostram a presença de austenita reversa nessas regiões mais susceptíveis ao ataque químico nas condições 0% e L50%50%, respectivamente. Embora não tenha sido possível verificar a presença de austenita reversa por MO nas condições F50% e F50%50%, análises por MEV mostram que esta se formou também nestas condições após 10 h de envelhecimento a 500 °C, figuras 5.12 e 5.13, respectivamente.

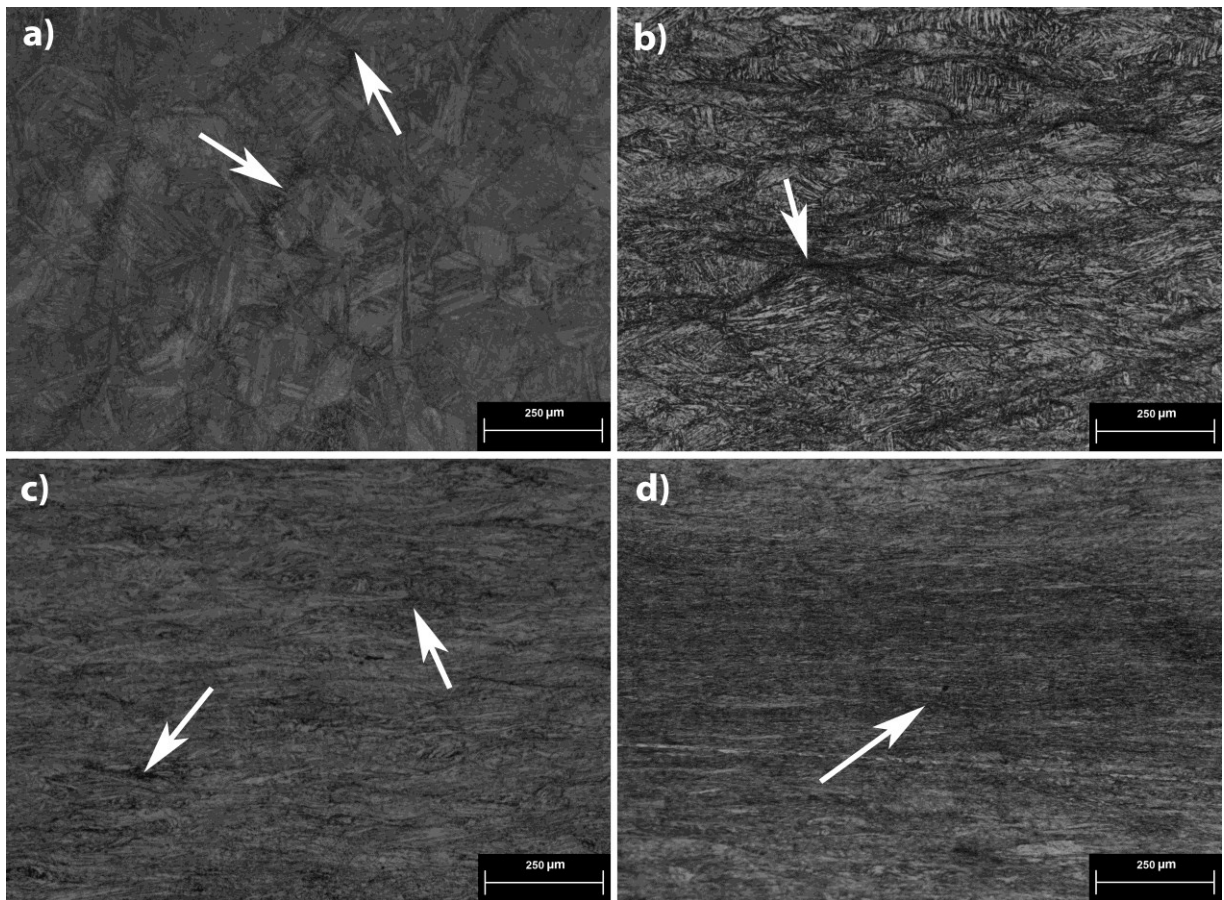


Figura 5.9: Micrografia das amostras envelhecidas a 500 °C por 10 h nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50%, d) F50%50%.

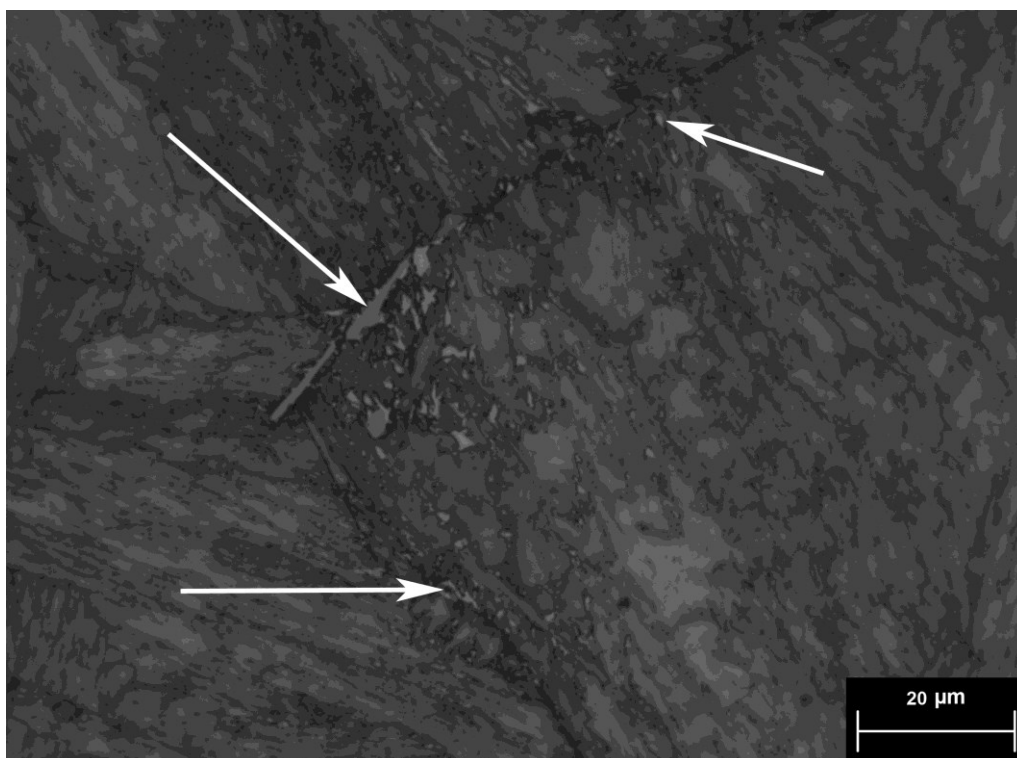


Figura 5.10: Micrografia da condição 0% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.

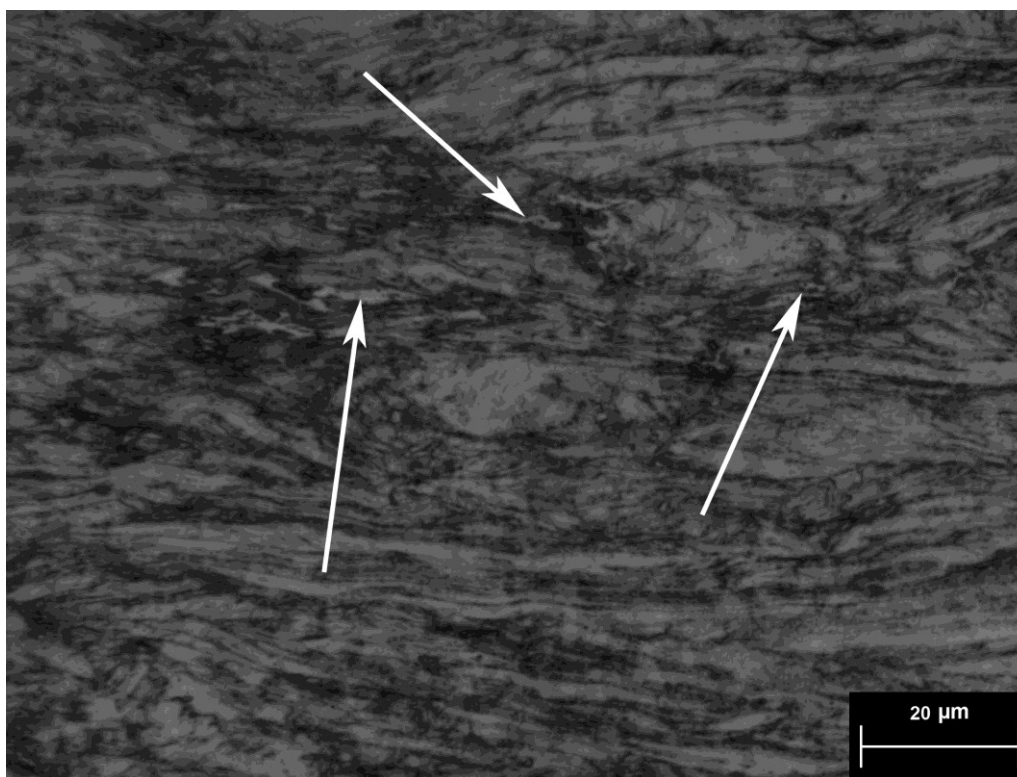


Figura 5.11: Micrografia da condição L50%50% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.

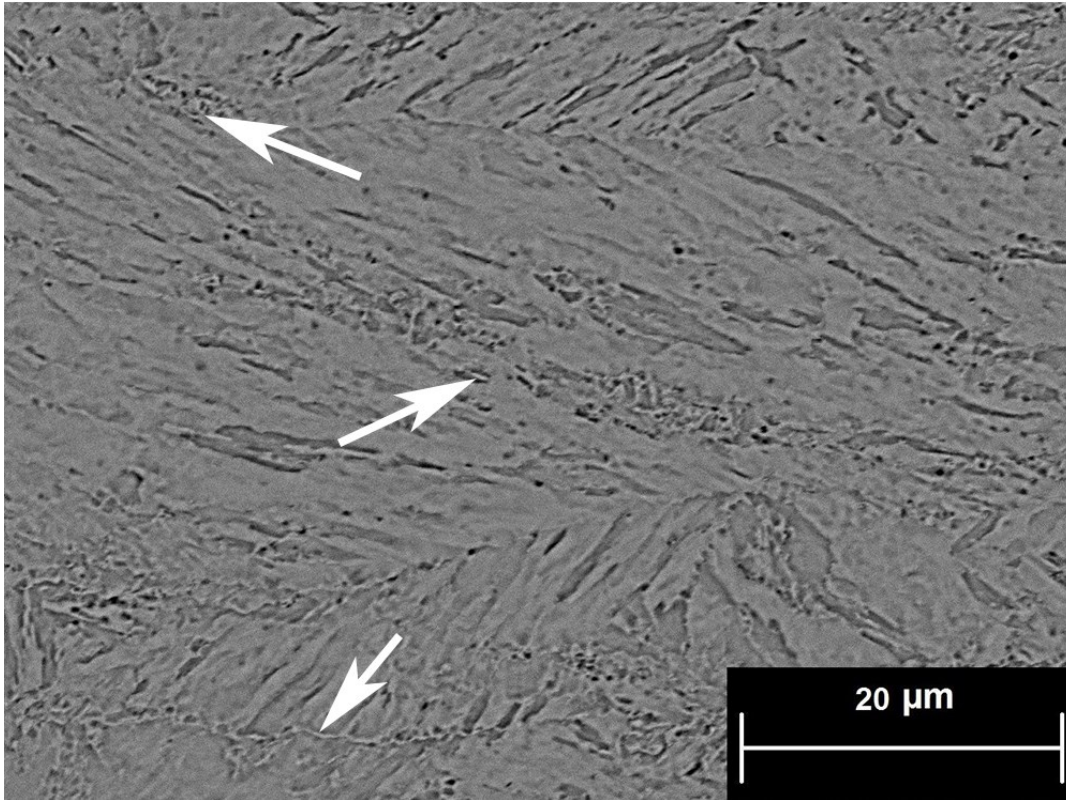


Figura 5.12: MEV da condição F50% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.

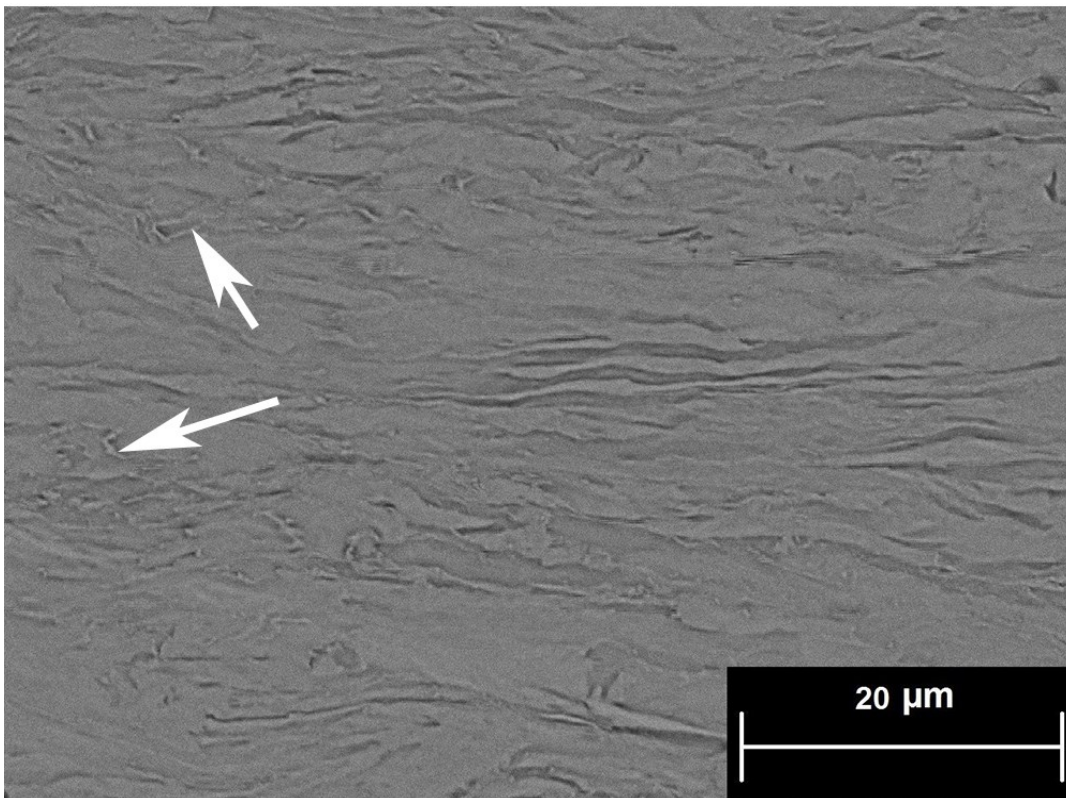


Figura 5.13: MEV da condição F50%50% envelhecida a 500 °C por 10 h. As setas brancas indicam a austenita reversa.

Ao aumentar o tempo de envelhecimento para 50 h a 500 °C, figura 5.14, observa-se a ausência das regiões mais susceptíveis a corrosão junto aos contornos da austenita prévia na condição 0% (a), contudo se verificou que o refino da microestrutura ocorreu de forma distinta entre os pacotes, enquanto que nas demais condições não foi possível perceber variação significativa.

Observou-se a presença de austenita reversa em todas as condições, figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18. Na condição 0%, figura 5.15, observou-se austenita nos contornos dos blocos e pacotes de toda a região da amostra, sendo observada em maior quantidade nos pacotes mais refinados. Na condição F50%, figura 5.16, foi possível verificar a presença da austenita reversa refinada nas regiões mais escuras da amostra enquanto que nas condições L50%50% e F50%50%, figuras 5.17 e 5.18, respectivamente, não foi possível distinguir uma região preferencial para a formação da austenita reversa.

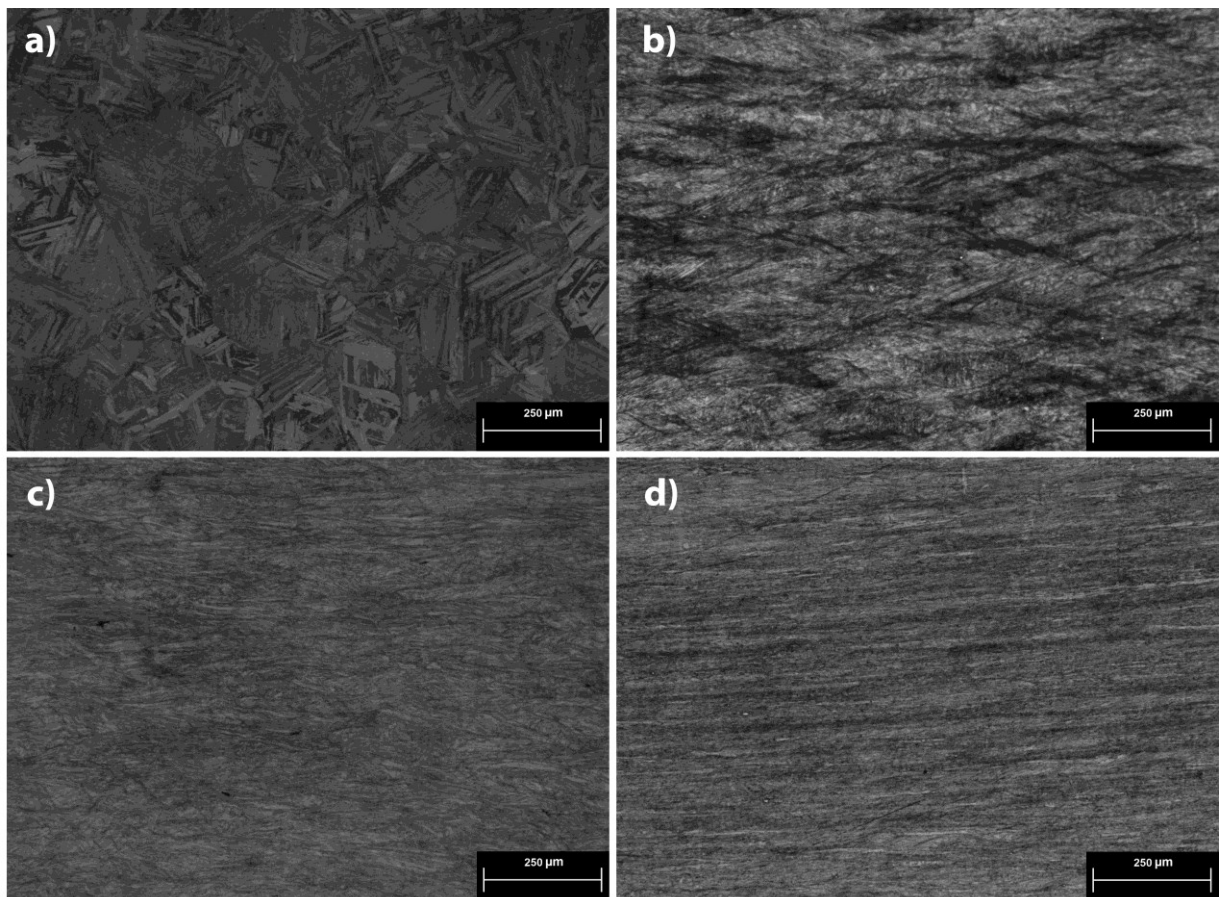


Figura 5.14: Micrografia das amostras envelhecidas por 50 h a 500 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.

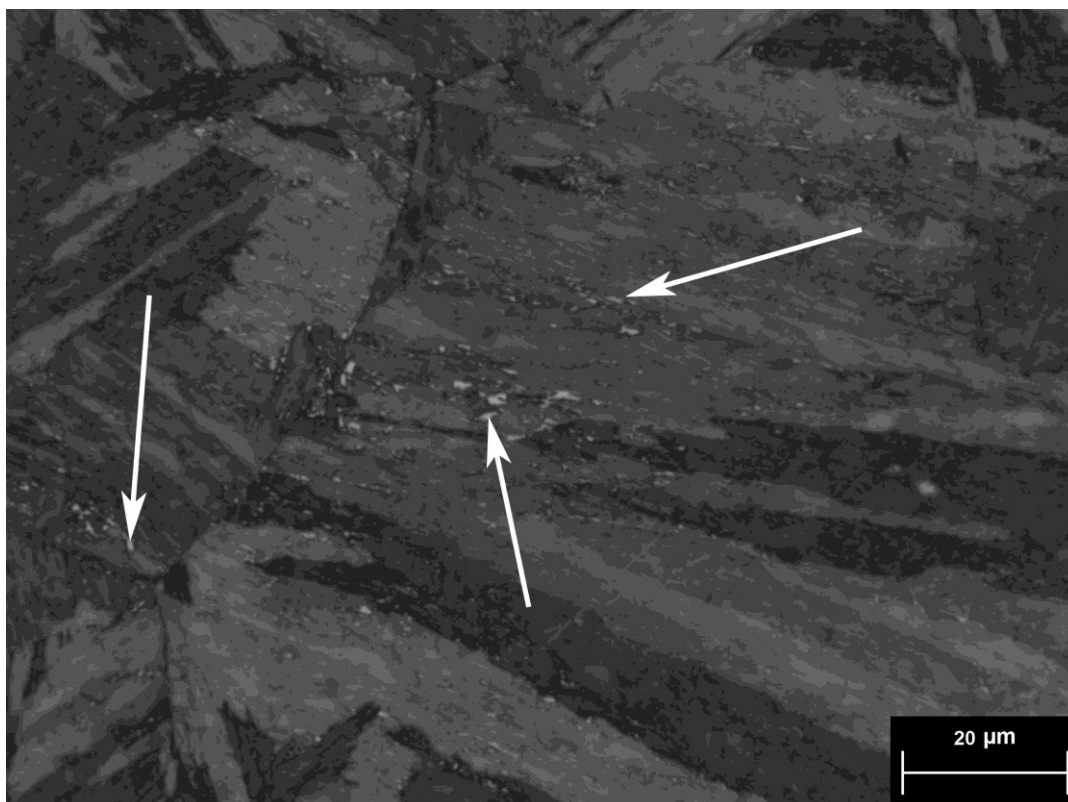


Figura 5.15: Micrografia da condição 0% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

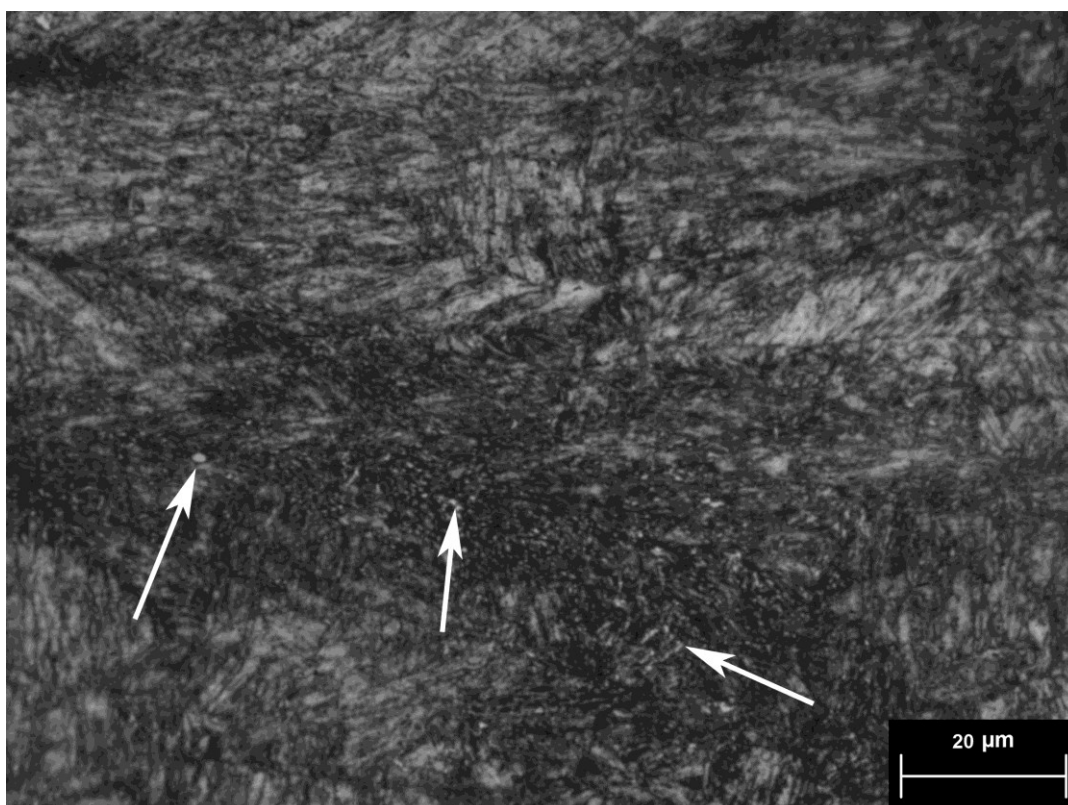


Figura 5.16: Micrografia da condição F50% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

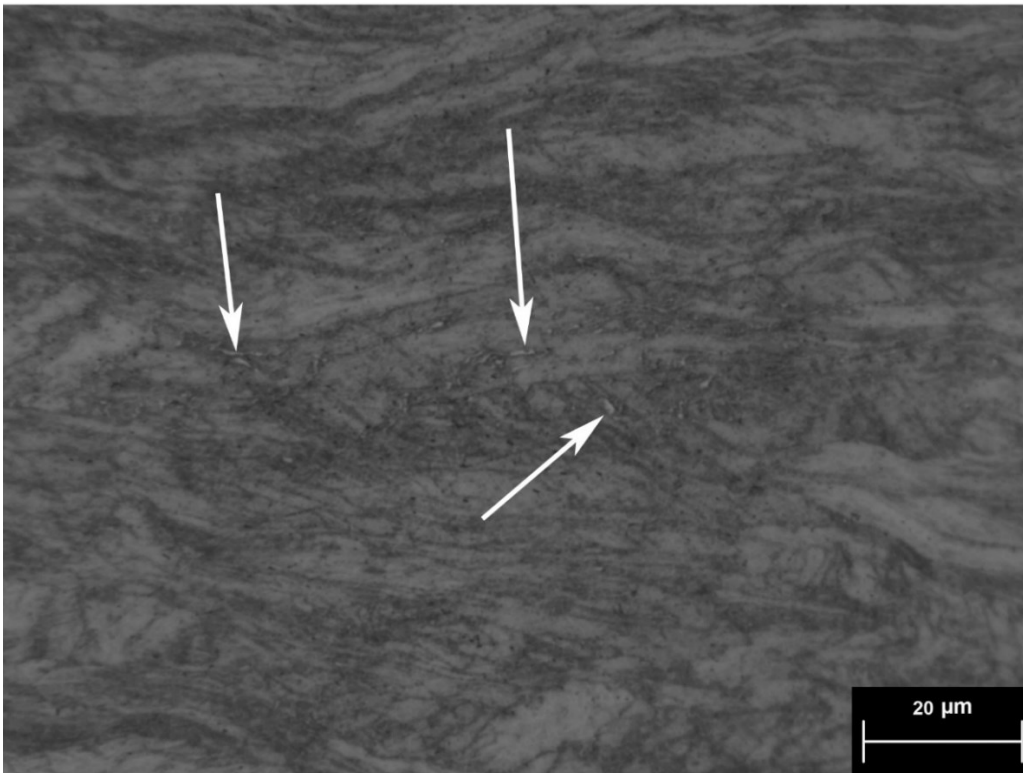


Figura 5.17: Micrografia da condição L50%50% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

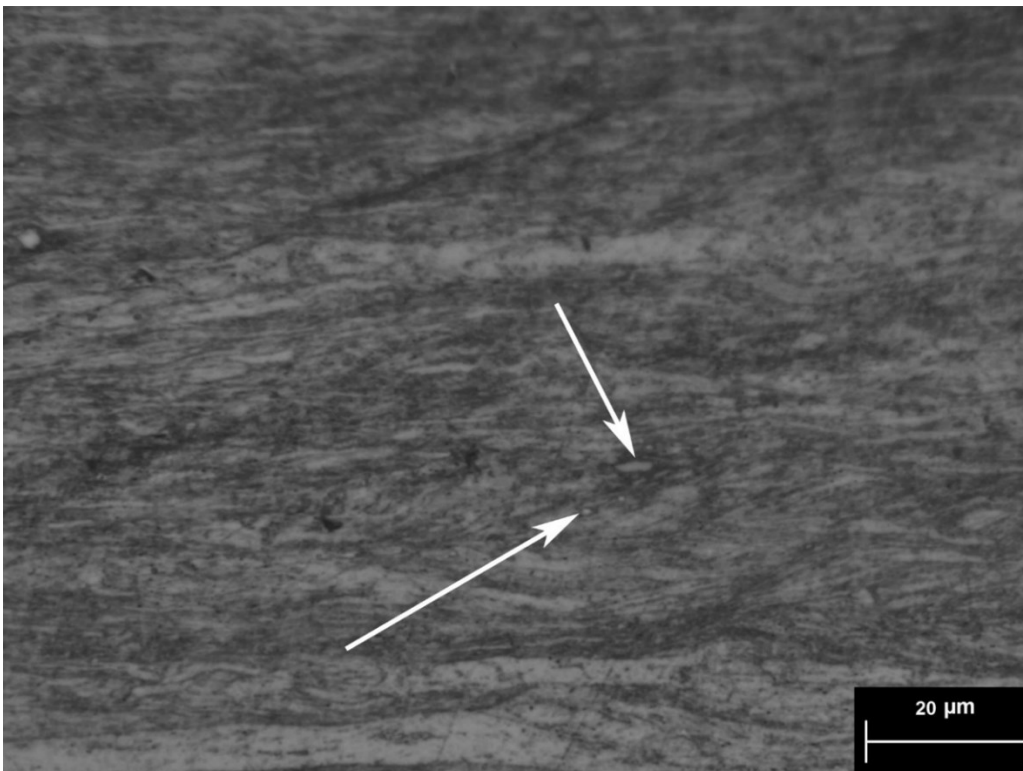


Figura 5.18: Micrografia da condição F50%50% após 50 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

Ao aumentar o tempo de envelhecimento para 200 h a 500 °C, figura 5.19, observou-se em todas as amostras uma heterogeneidade no ataque químico, semelhante ao observado na figura 5.9(a). Observou-se que a formação da austenita reversa ocorreu preferencialmente nestas regiões de maior ataque, figura 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23, para as condições 0%, F50%, L50%50% e F50%50%, respectivamente.

Não foi possível, por MO ou MEV, verificar um aumento significativo nas regiões de formação da austenita reversa quando comparada as amostras envelhecidas por 50 h e 200 h a 500 °C. Contudo, foi possível verificar o coalescimento da austenita após 200 h de envelhecimento e que esta continuou nucleando preferencialmente nos contornos de blocos e pacotes da martensita. Após 200 h de envelhecimento a 500 °C também foi observado um maior refino da microestrutura, o qual acredita-se ter ocorrido de forma semelhante ao descrito por Bilmes et al (2001), seção 3.4, onde a transformação de parte da austenita novamente em martensita durante o resfriamento, acarreta em uma estrutura mais refinada.

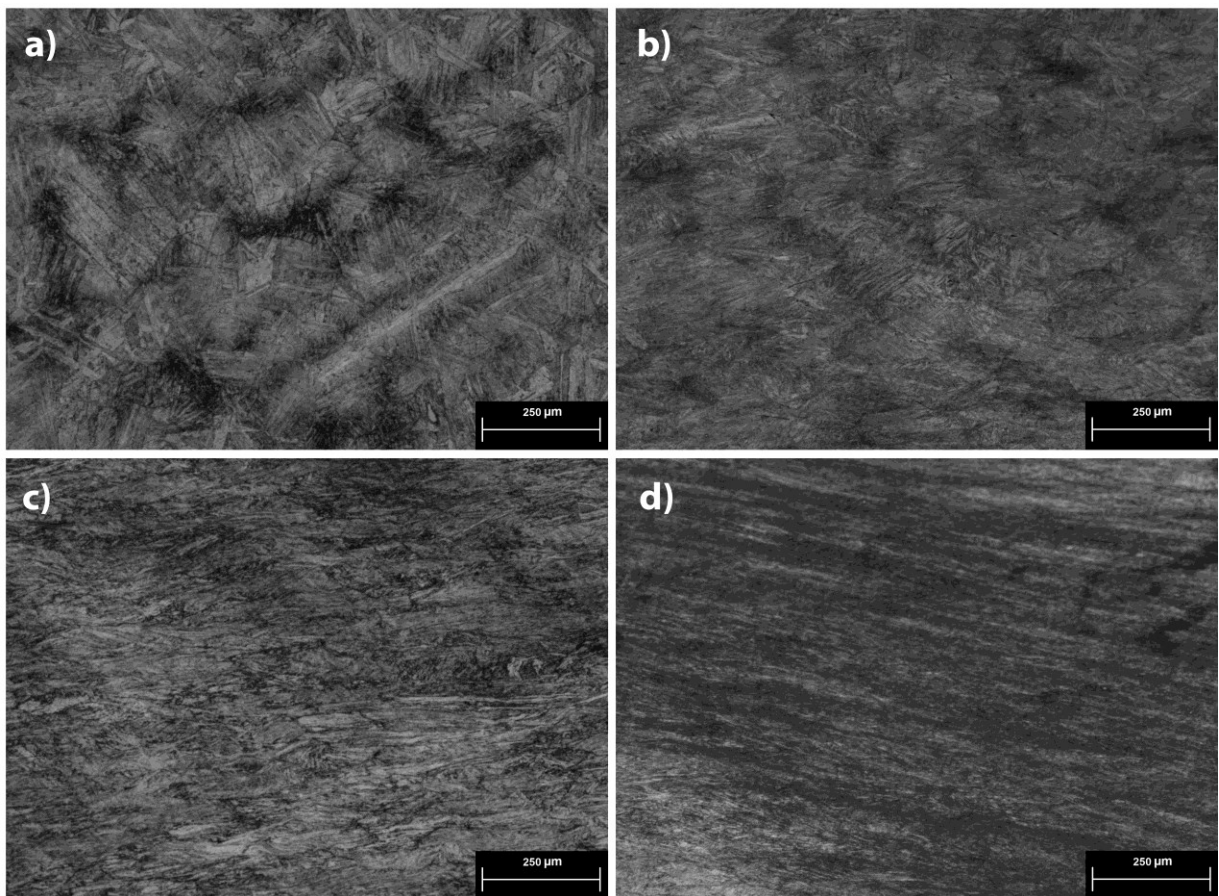


Figura 5.19: Micrografia das amostras envelhecidas por 200 h a 500 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.

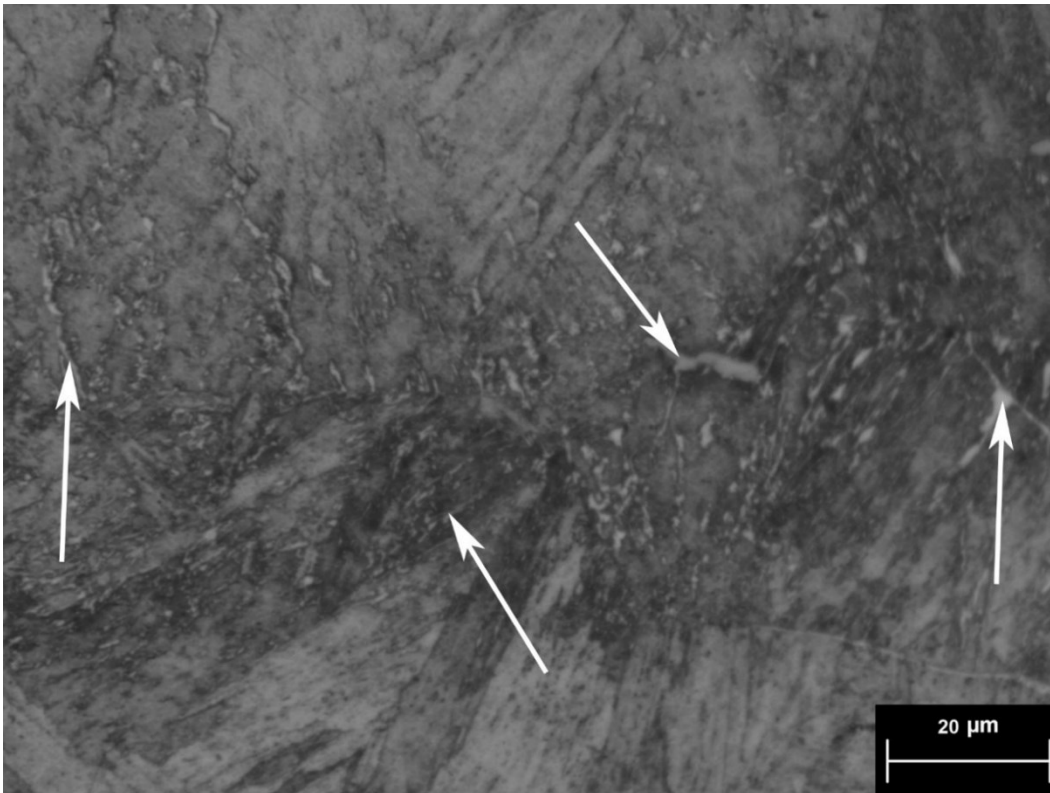


Figura 5.20: Micrografia da condição 0% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

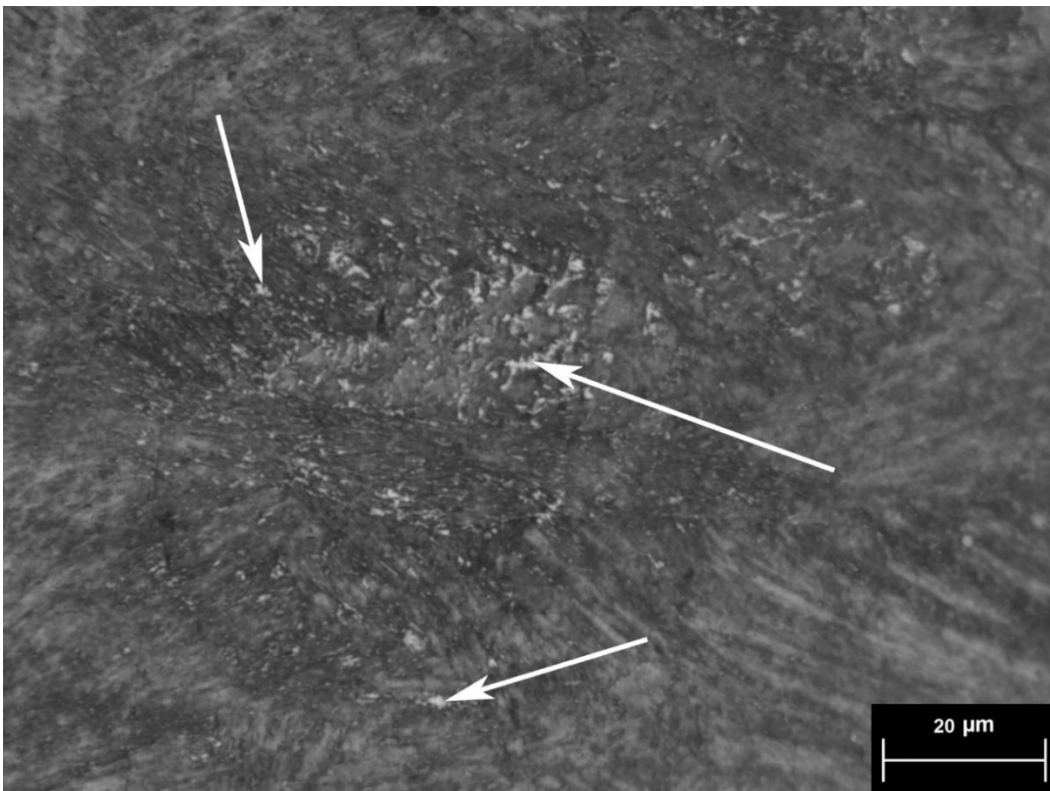


Figura 5.21: Micrografia da condição F50% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

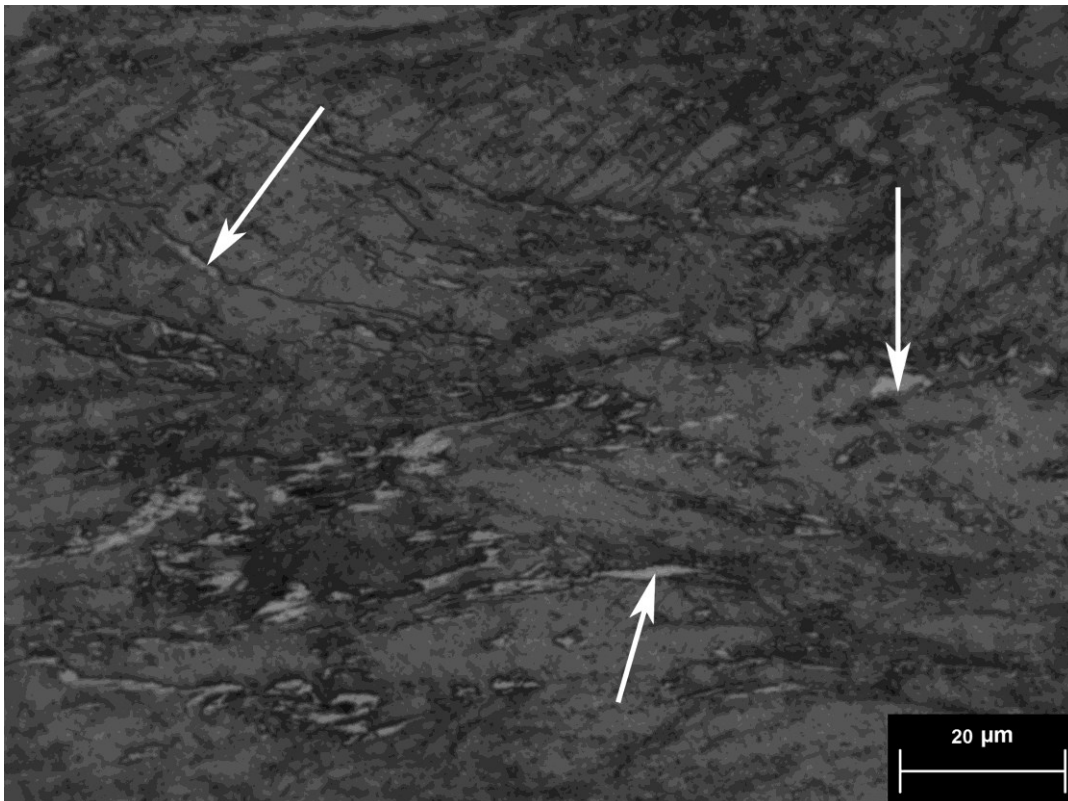


Figura 5.22: Micrografia da condição L50%50% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

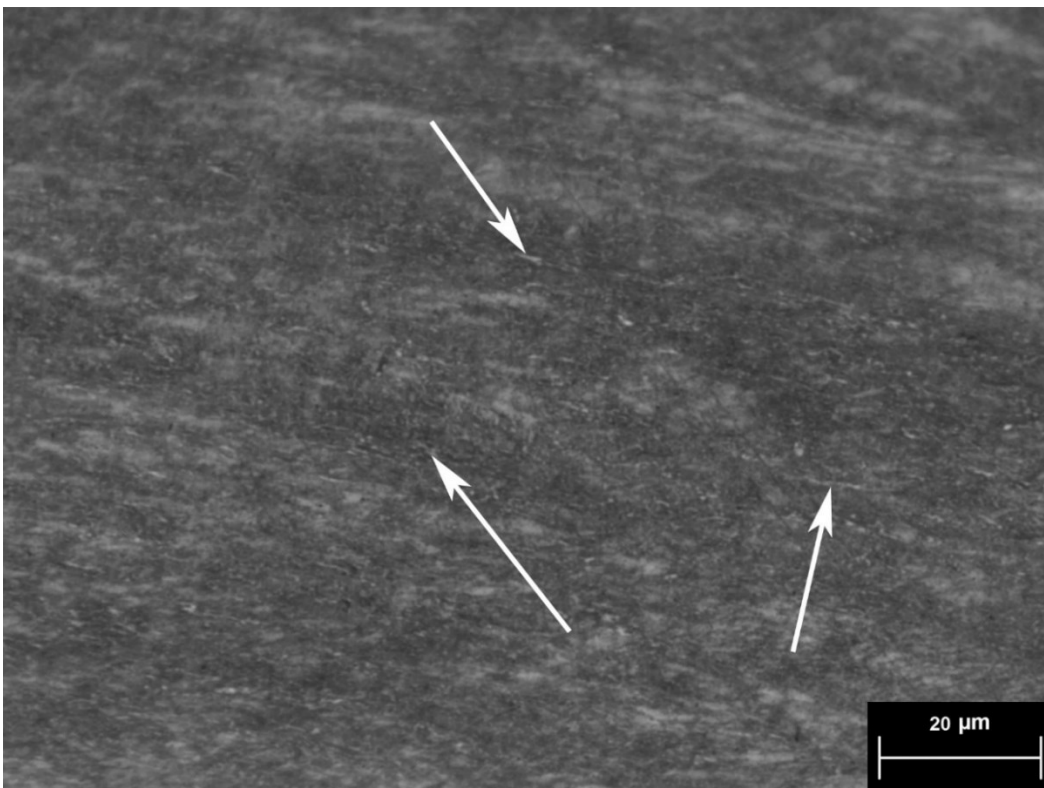


Figura 5.23: Micrografia da condição F50%50% após 200 h de envelhecimento a 500 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

A figura 5.24 mostra a micrografia das amostras envelhecidas a 600 °C por 0,5 h nas condições 0% (a), F50% (b), L50%50% (c) e F50%50% (d), onde foi observado, além de uma heterogeneidade no ataque químico, a formação de austenita reversa em todas as condições, como mostrado nas figuras 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28. É possível perceber uma forte semelhança no tamanho e morfologia da austenita reversa obtida nessa condição com as obtidas após 200 h de envelhecimento a 500 °C, mostrando a forte influência da temperatura de envelhecimento na cinética de formação desta.

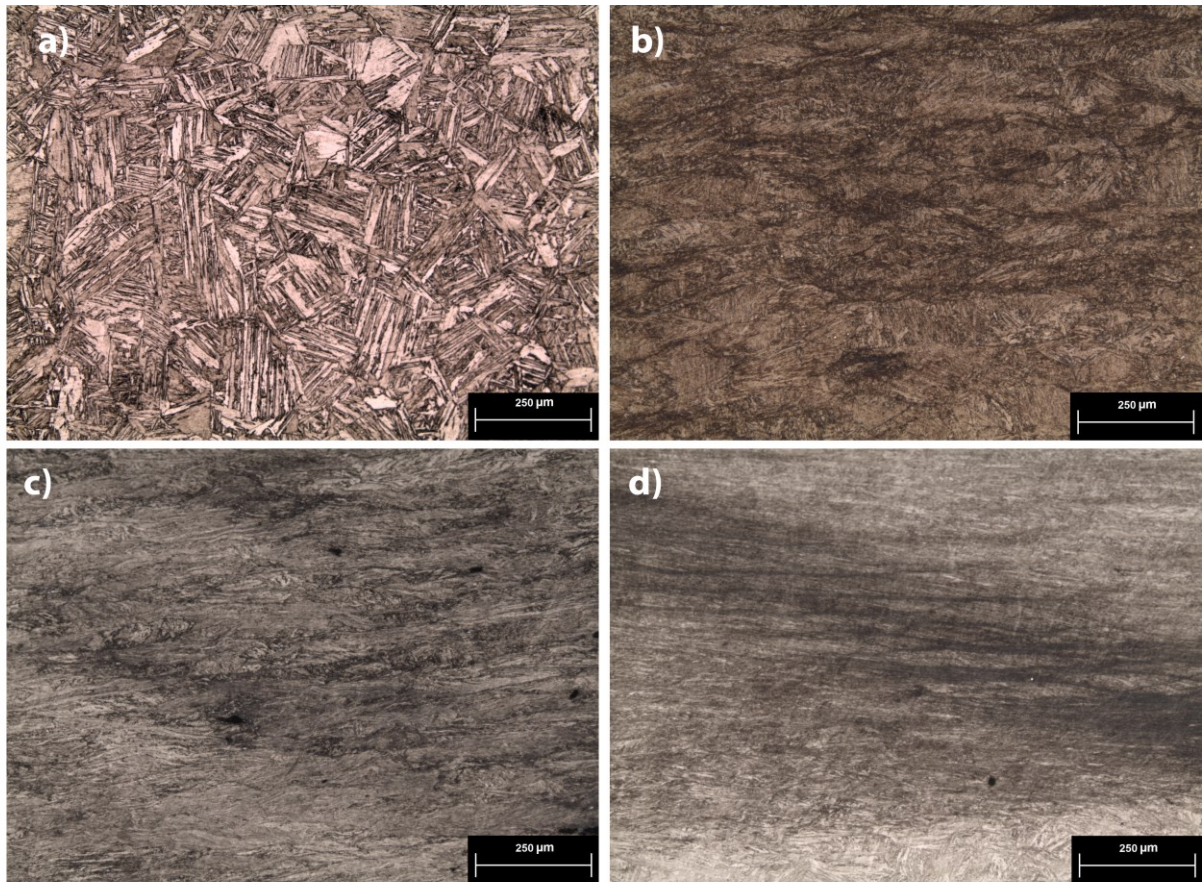


Figura 5.24: Micrografia das amostras envelhecidas por 0,5 h a 600 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.

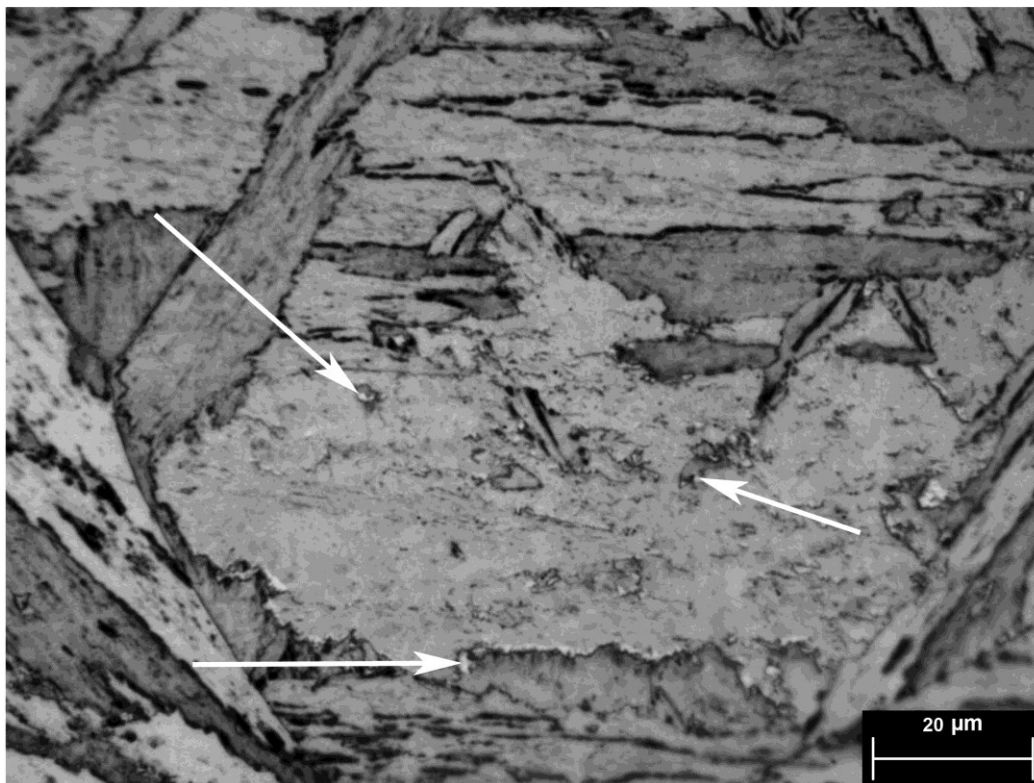


Figura 5.25: Micrografia da condição 0% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

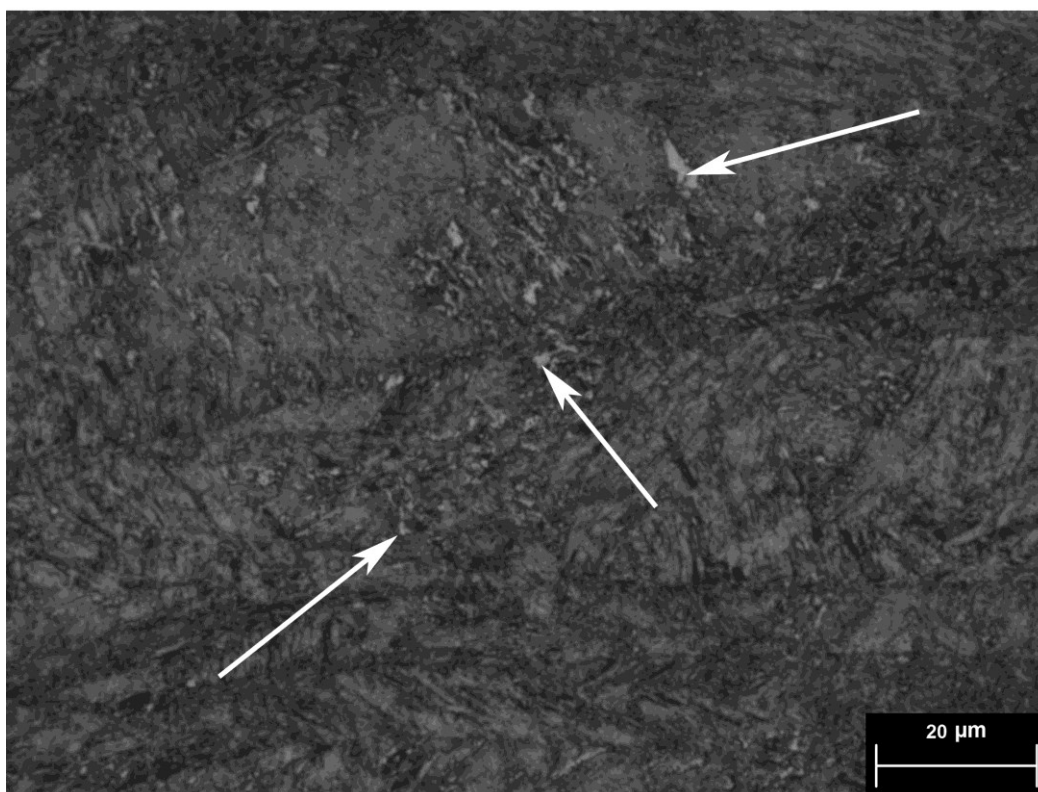


Figura 5.26: Micrografia da condição F50% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

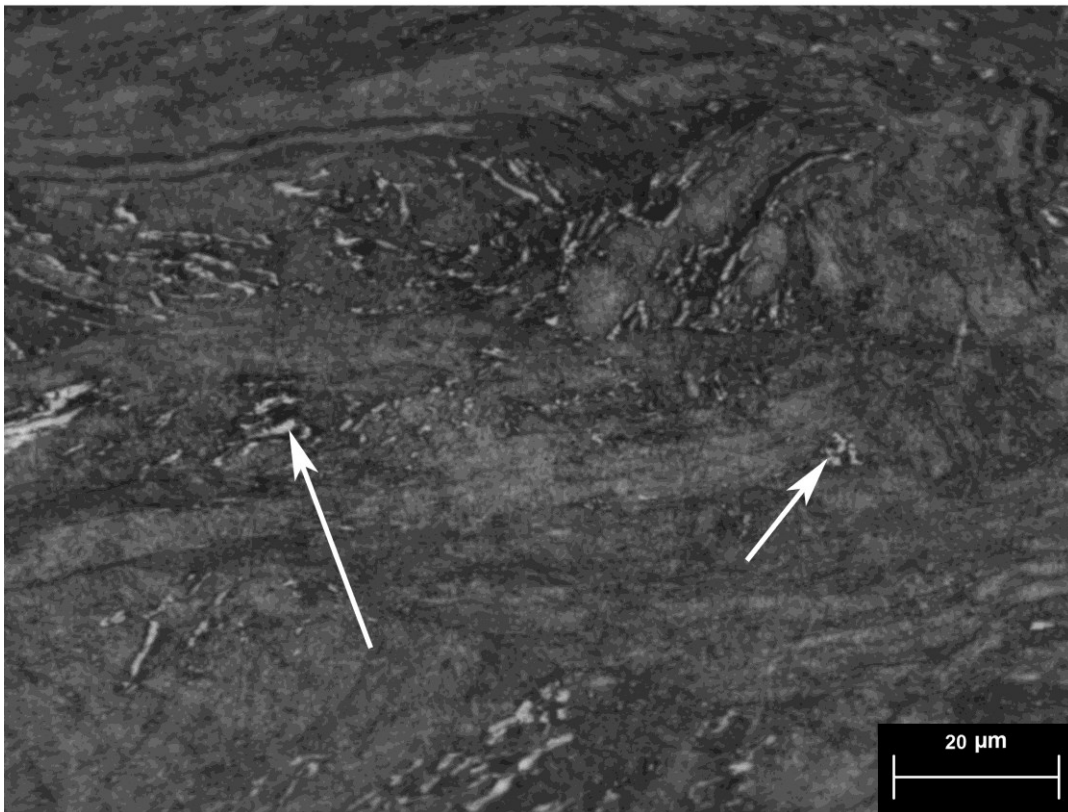


Figura 5.27: Micrografia da condição L50%50% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.



Figura 5.28: Micrografia da condição F50%50% após 0,5 h de envelhecimento a 600 °C. A seta branca indica a austenita reversa.

Quando envelhecidas por 200 h a 600 °C, figura 5.29, é possível perceber regiões mais claras em todas as condições. Estas regiões são análogas as regiões escuras observadas na figura 5.19, onde ocorreu o refino da microestrutura decorrente da formação da austenita reversa. Contudo, o aumento da temperatura de envelhecimento de 500 °C para 600 °C acarretou em uma fração volumétrica de austenita reversa muito maior, o que gera essa região esbranquiçada na imagem. Dessa forma, esta região é caracterizada pela intensa formação de austenita reversa decorrente da segregação de elementos de liga devido a dissolução de $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$.

As figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33 mostram que em todas as condições e em todas as regiões há elevada presença de austenita reversa, indicada pelas setas brancas. A austenita reversa se formou preferencialmente nos contornos de baixo ângulo das ripas e nos contornos dos blocos e pacotes da martensita.

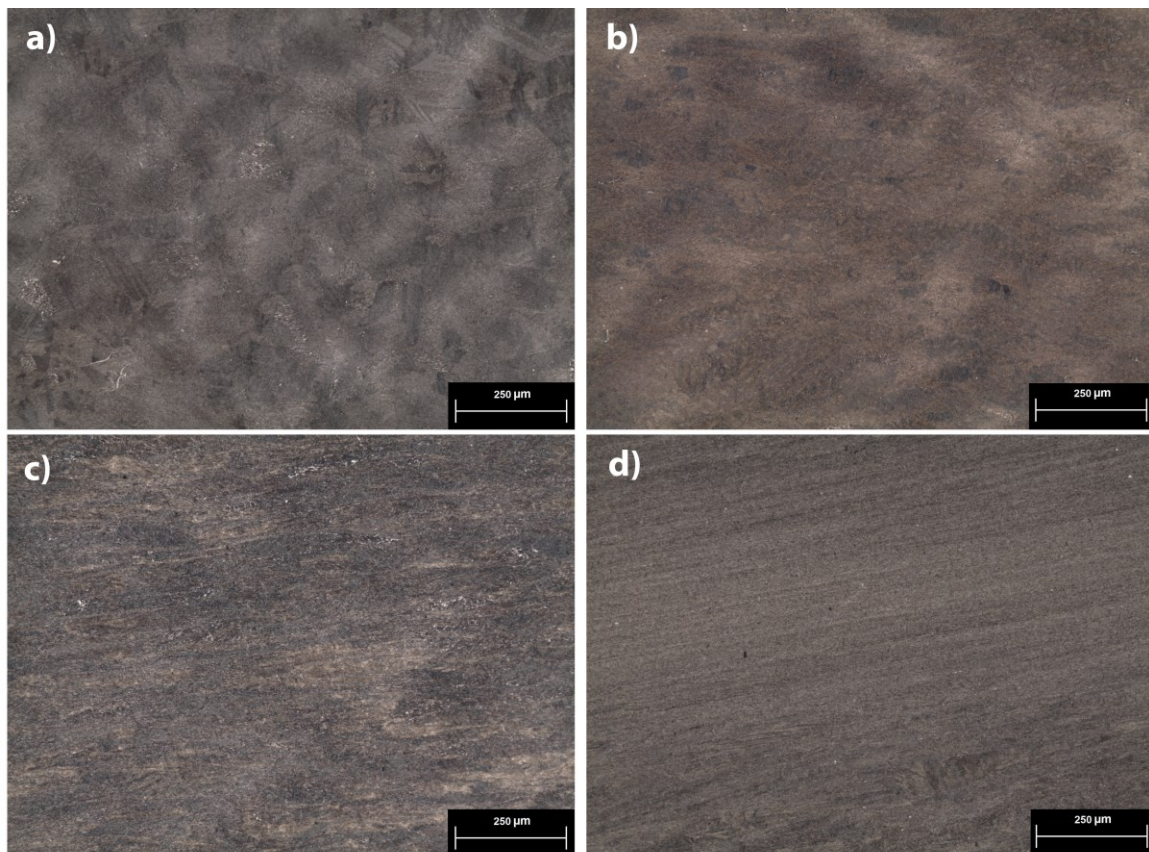


Figura 5.29: Micrografia das amostras envelhecidas por 200 h a 600 °C nas condições: a) 0%, b) F50%, c) L50%50% e d) F50%50%.

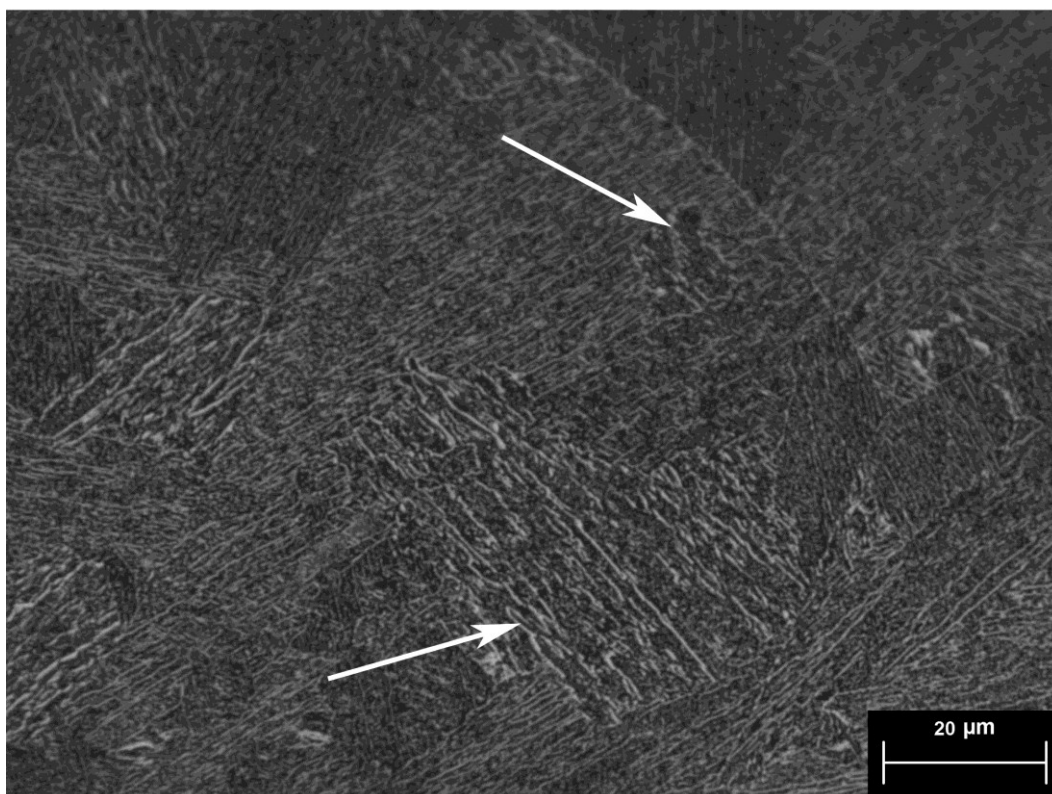


Figura 5.30: Micrografia da condição 0% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

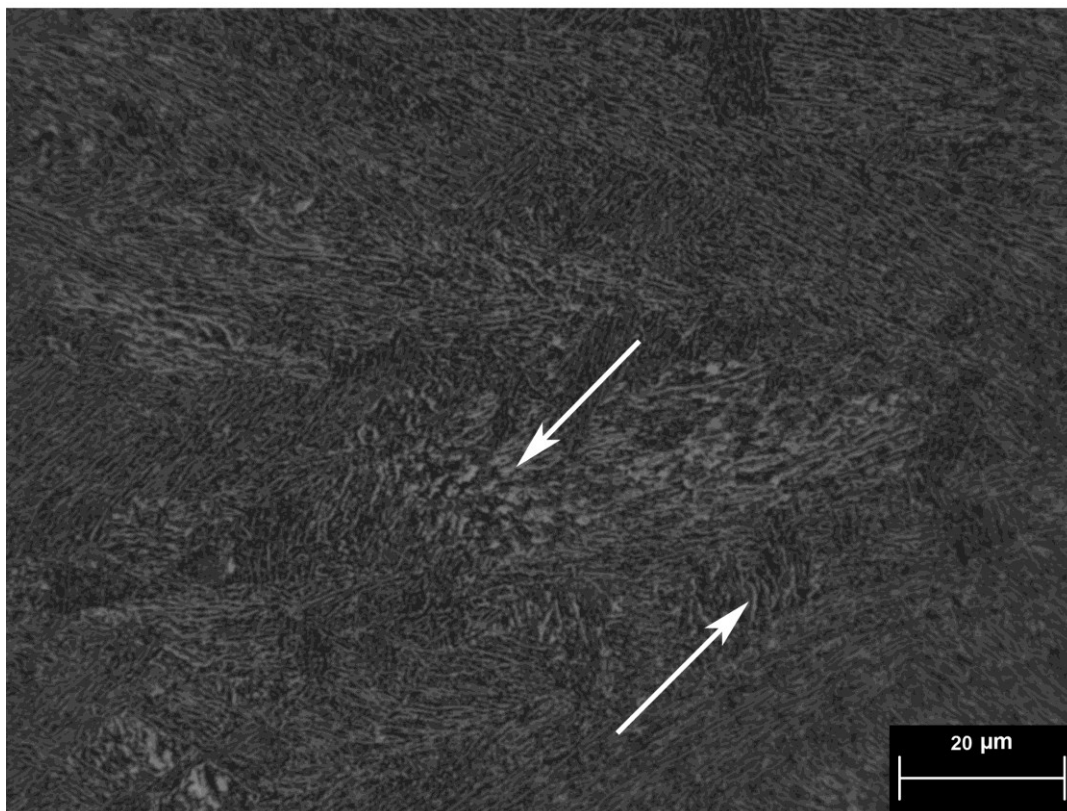


Figura 5.31: Micrografia da condição F50% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

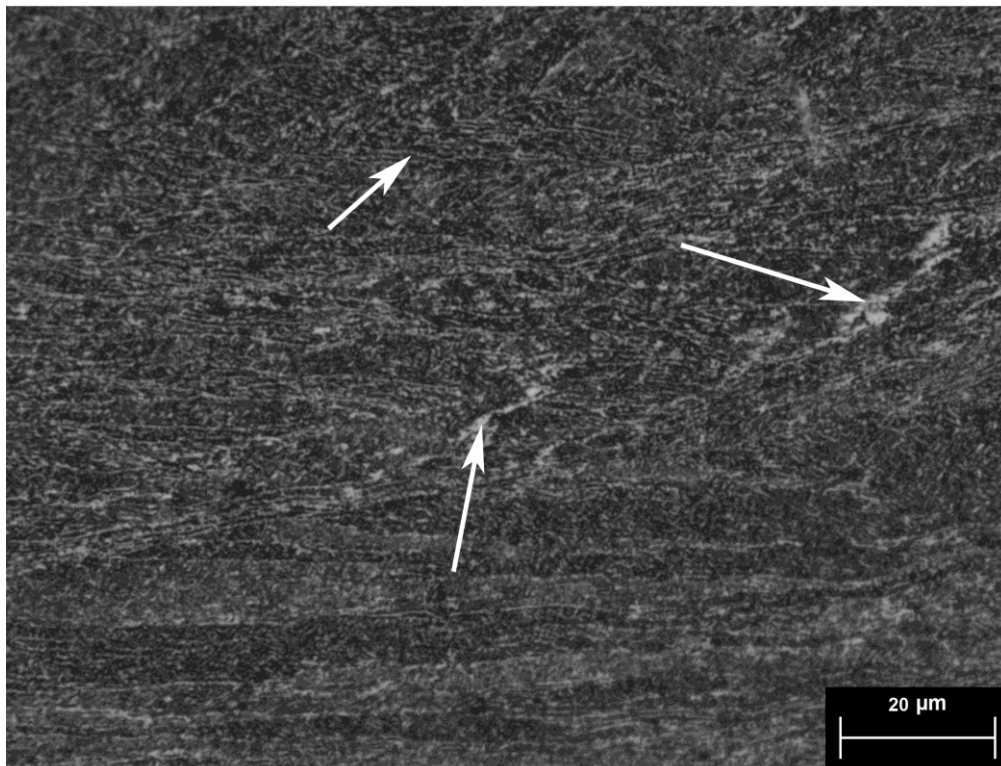


Figura 5.32: Micrografia da condição L50%50% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

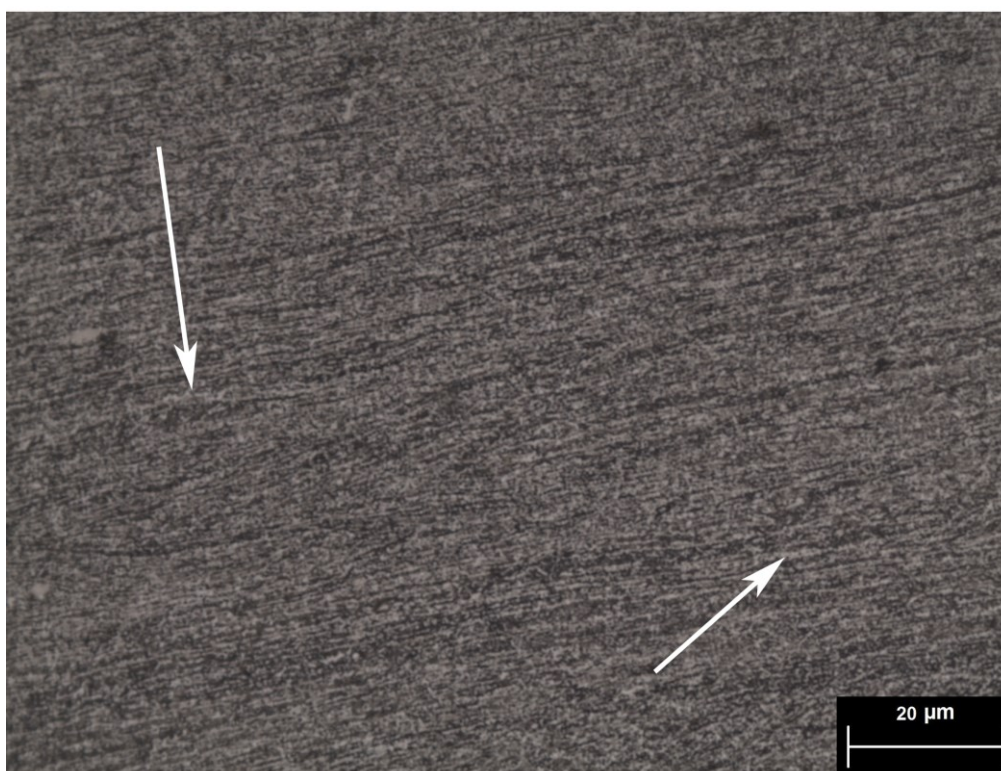


Figura 5.33: Micrografia da condição F50%50% após 200 h de envelhecimento a 600 °C. As setas brancas indicam a austenita reversa.

A figura 5.34 mostra a microestrutura da condição L50%50% por MEV após 200 h de envelhecimento a 600 °C. Observa-se a nítida distinção da região da austenita e da martensita nesta amostra. Nas análises de composição química realizada por EDS foram selecionados, nas condições analisadas, ao menos dois pontos sobre a martensita e dois pontos sobre a austenita escolhidos visualmente, com exceção da solubilizada que, por não conter austenita reversa, só foram realizadas duas medições na martensita. A média dos pontos estão mostrados na Tabela 5.4.

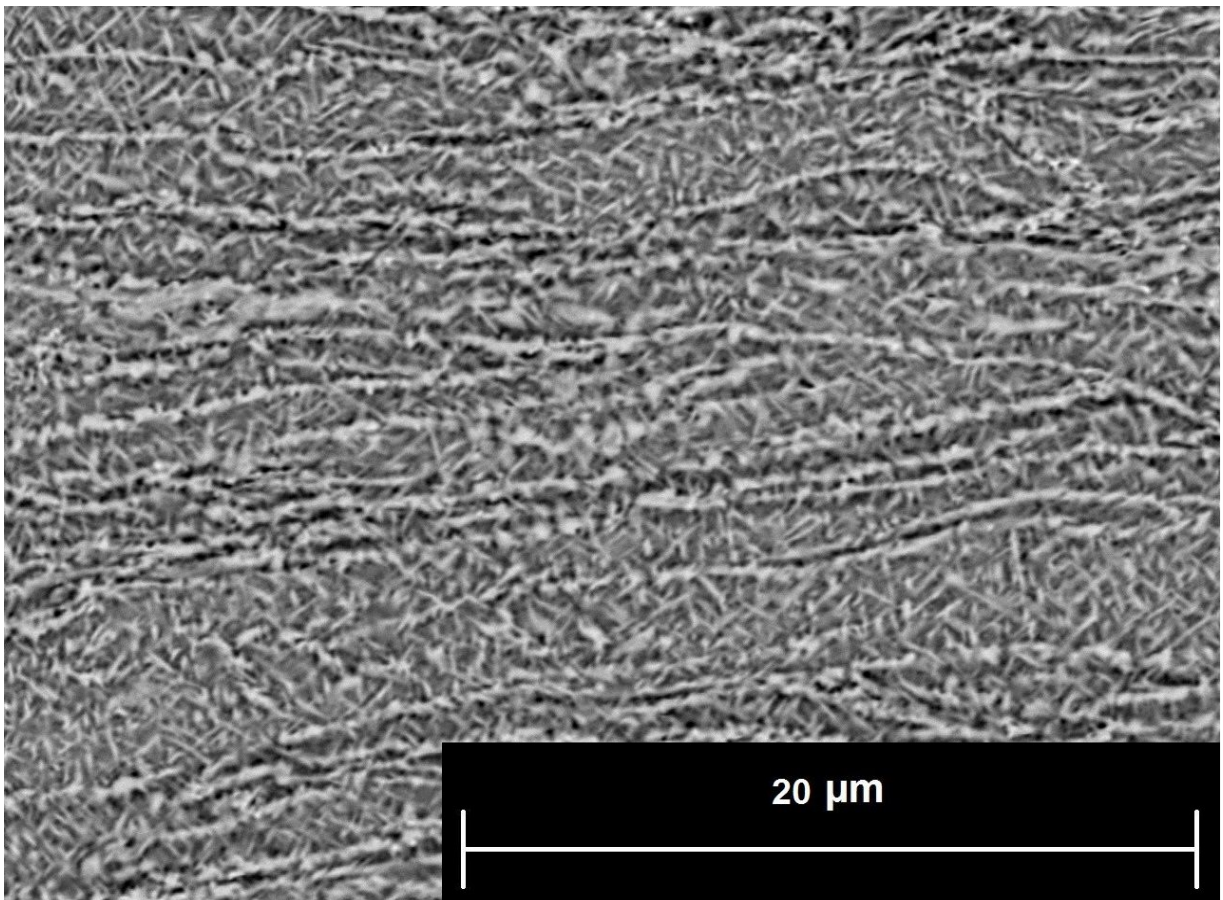


Figura 5.34: Análise por MEV da amostra envelhecida por 200 h a 600 °C na condição F50%50%.

Antes de analisar os resultados mostrados na Tabela 5.4, é importante observar que, embora as seleções da região de interesse terem sido pontuais, a análise por EDS é uma análise volumétrica. O círculo tracejado azul na figura 5.35 mostra a região verdadeiramente analisada em uma medida pontual no EDS. Dessa forma, os resultados fornecidos na Tabela 5.4 são uma média de toda a região analisada, e não da fase pontualmente selecionada.

Tabela 5.4: Composição química em função da temperatura e tempo de envelhecimento obtida por EDS.

Deformação	Temperatura	Tempo	Fase	Fe	Co	Ni	Ti	Mo
0%	Solubilizado	-	α'	63,429	12,797	17,719	1,749	4,325
	500	200	α'	64,260	9,613	18,541	2,055	5,481
			γ	60,193	10,831	20,696	1,937	6,324
	600	0.5	α'	62,100	12,686	17,775	1,958	4,616
			γ	58,938	11,788	20,530	2,312	6,441
		200	α'	63,660	12,043	16,682	1,993	5,014
γ			60,750	11,163	19,704	2,067	5,788	
F50%	500	200	α'	59,535	11,756	19,081	1,913	7,714
			γ	60,330	11,758	19,154	1,812	6,944
	600	0,5	α'	61,808	11,621	17,926	1,6787	6,9657
			γ	60,514	11,624	18,447	1,6893	7,7247
		200	α'	59,058	11,742	22,422	2,055	4,787
			γ	57,340	10,090	24,496	2,142	5,964
L50%50%	500	200	α'	62,695	11,746	17,970	1,387	6,201
			γ	63,084	11,881	17,629	1,410	5,995
	600	0,5	α'	61,074	11,298	19,080	1,535	7,012
			γ	60,965	11,530	19,097	1,662	6,745
		200	α'	59,624	10,784	21,426	1,519	6,645
			γ	59,540	10,141	21,314	1,630	7,373

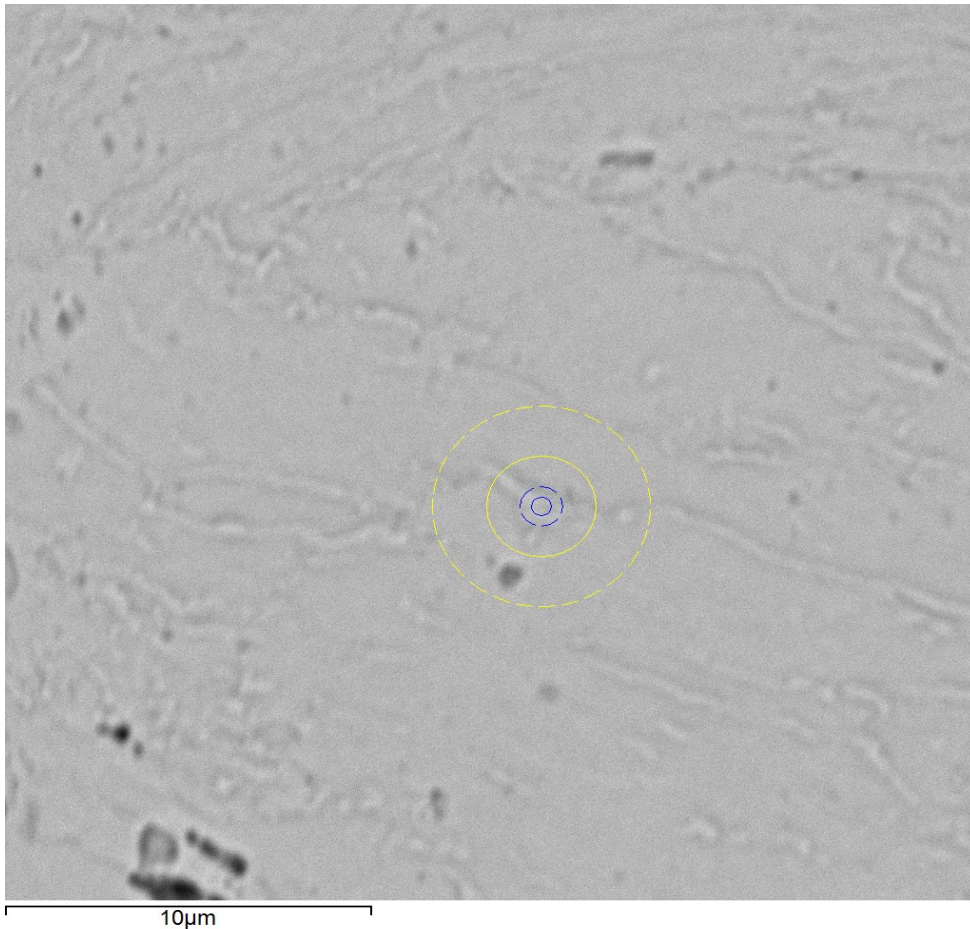


Figura 5.35: Imagem obtida por MEV mostrando a região de análise por EDS. Os círculos contínuos e tracejados correspondem a análises realizadas com Raio-X de alta (10 keV) e baixa energia (1 keV), respectivamente, e os círculos amarelos e azuis são as regiões de análise esperada para materiais de baixa (2 g/cm^3) e alta (10 g/cm^3) densidade.

Na Tabela 5.4 observa-se que em todas as amostras na condição 0%, ocorreu um enriquecimento de Ni na fase austenita quando comparada com a matriz martensítica, indicando a difusão deste elemento de liga para a matriz martensítica. O mesmo ocorreu com o Mo após ser envelhecido por 200 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e 0,5 h a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que este elemento pode ser importante no início da formação da austenita reversa, visto que o Mo reduz a temperatura M_s . Contudo, a diferença da concentração entre matriz e austenita reduziu com 200 h de envelhecimento a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta redução pode ter ocorrido devido a migração do Mo para os precipitados Fe-Mo que se formam em maiores tempos de envelhecimento, e/ou devido ao grande volume transformado de austenita reversa, as medições por EDS acabam por não conseguirem uma região 100 % austenita ou martensita, causando uma redução na diferença entre as medidas.

Com a aplicação da deformação, observa-se que a variação da composição química entre a matriz e a austenita é fortemente reduzida, dificultando a comparação entre elas. Essa

redução pode ter ocorrido devido ao maior volume de discordâncias decorrentes da deformação atuarem como sumidouros de elementos de liga, aumentando a concentração destes localmente na matriz, reduzindo a variação da composição química no volume analisado.

É possível observar na Tabela 5.4 a ocorrência da segregação de elementos de liga, caracterizada pelo aumento das suas porcentagens em ambas as fases quando comparado com o estado solubilizado. Como a composição química nominal do material não foi alterada, isso indica que algumas regiões estão sendo enriquecidas em elementos de liga em detrimento de outras. Esse processo foi mais intenso nas amostras deformadas, pois a geração de discordâncias possibilita uma maior difusão atômica.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os aços maraging, após solubilização a 1050 °C por 1h, apresentam uma matriz totalmente martensítica (GÜIZA; OLIVEIRA, 2016). O difratograma obtido na condição 0% sem envelhecimento apresentou os picos (200) e (211) deslocados para a direita quando comparados com a estrutura CCC do ferro- α , como usualmente é atribuída aos aços maraging (CABEZA et al., 2012; LIAN et al., 2018; MASOUMI et al., 2016; SHA; CERESO; SMITH, 1993d; TARIQ et al., 2009; VENKATA RAMANA; MADHUSUDHAN REDDY; MOHANDAS, 2008). Este deslocamento foi possível de ser corrigido quando considerada a estrutura da martensita como sendo TCC (ALVES et al., 2017, 2018a; NUNES et al., 2017). Acredita-se que o motivo dessa distorção é a forte supersaturação da matriz em Ni, Co, Mo e Ti, os quais, devido aos seus distintos raios atômicos, geram uma deformação na rede cristalina da martensita.

A figura 5.36 mostra a variação da intensidade dos picos de difração em função da deformação nas amostras sem envelhecimento. A única fase observada em todas as amostras foi a martensita, α' , onde se verificou, devido à pequena variação entre os parâmetros de rede 'a' e 'c', uma sobreposição dos picos dos planos (110)/(011), (020)/(002) e (112)/(211)/(121), os quais serão indicados apenas como (110), (020) e (112), respectivamente. Observou-se que a deformação alterou a intensidade relativa dos picos, indicando uma mudança da textura do material, resultado também observado no ensaio de dilatométrica. Outra mudança acarretada pela deformação foi a formação do pico 1° antes da formação na amostra não deformada.

Quanto a textura, ao deformar o material, ocorre um aumento na densidade de discordâncias e a geração de uma textura cristalográfica que depende do tipo de deformação. Nos aços maraging, a martensita sem deformação possui uma orientação preferencial (110)[001] e (001)[100] (BEREZOVSKAYA et al., 2001), contudo, ao laminar o material a frio ocorre uma textura preferencial nos planos e direções $\{111\}\langle 110\rangle$ paralela ao eixo normal de laminação (ABREU et al., 2004).

Observou-se também que a deformação reduziu o ângulo dos picos de difração, levando a um aumento dos parâmetros de rede conforme verificado na Tabela 5.5. Esta tabela também apresenta o percentual de fase e os parâmetros de rede, calculados através do método de Rietveld, além da microdeformação e do tamanho de cristalito, calculado pela equação de W-H, para as condições 0%, F50% e L50%50%, respectivamente.

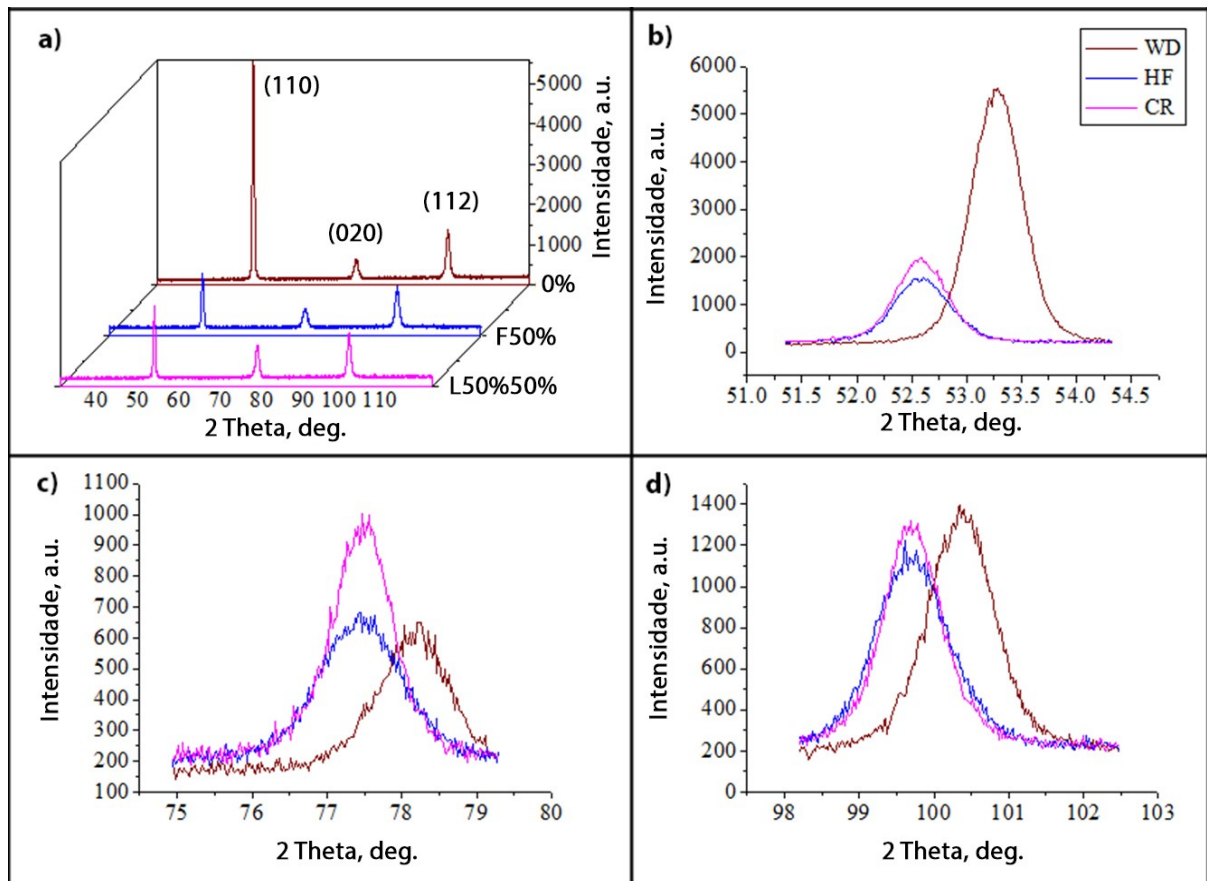


Figura 5.36: Variação da intensidade dos picos de difração das condições 0%, F50% e L50%50% em todo o padrão de 2θ (a) e apenas nos picos (110) (b), (020) (c) e (211) (d).

Tabela 5.5: Parâmetro de rede, porcentagem de fase, microdeformação e tamanho de cristalito obtido pelo método de Rietveld e W-H para todas as condições 0%, F50% e L50%50%

0%							
Tempo	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	%	Microdeformação	Cristalito (Å)
0 h	α'	2.8708	2.8708	2.8539	100	0.00286	590
10 h	α'	2.8667	2.8667	2.8495	90	0.00223	328
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.0635	4.0538	4.4803	10	-	-
50 h	α'	2.8673	2.8673	2.8535	89	0.00332	422
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.0645	4.0238	4.4781	11	-	-
200 h	α'	2.8590	2.8590	2.8464	86	0.0018	258
	Ni ₃ (Ti, Mo)	4.9886	4.0009	4.4490	14	-	-
	γ	3.5150	3.5150	3.5150	-	-	-
F50%							
Tempo	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	%	Microdeformação	Cristalito (Å)
0 h	α'	2.8595	2.8595	2.8797	100	0.00197	245
10 h	α'	2.8575	2.8575	2.8710	87	0.00328	312
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.0538	4.2230	4.4753	13	-	-
50 h	α'	2.8552	2.8552	2.8541	81	0.00529	2017
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.0688	4.1277	4.4093	19	-	-
	γ	3.5804	3.5804	3.5804	-	-	-
200 h	α'	2.8659	2.8659	2.8525	89	0.00156	228
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.1049	4.1606	4.3800	11	-	-
	γ	3.5899	3.5899	3.5899	-	-	-
L50%50%							
Tempo	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	%	Microdeformação	Cristalito (Å)
0 h	α'	2.8750	2.8750	2.8603	100	0.00086	227
10 h	α'	2.8700	2.8700	2.8529	84	0.00116	227
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.1259	4.1819	4.3748	16	-	-
50 h	α'	2.8641	2.8641	2.8483	81	0.00313	581
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.1178	4.2240	4.3608	19	-	-
200 h	α'	2.8512	2.8512	2.8664	83	0.00033	169
	Ni ₃ (Ti, Mo)	5.1225	4.1465	4.3569	17	-	-
	Fe ₃ Mo ₂	10.926	10.926	19.325	-	-	-

As figuras 5.37, 5.38 e 5.39 mostram a influência do tempo de envelhecimento à 500 °C nos difratogramas das condições 0%, F50% e L50%50%, respectivamente.

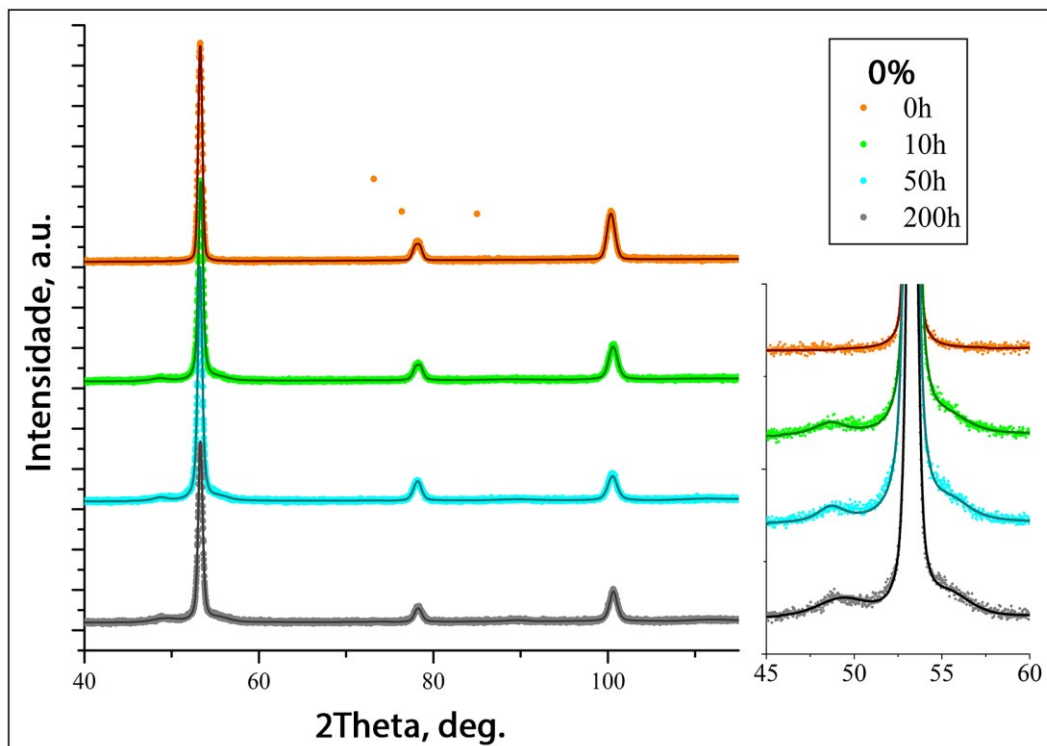


Figura 5.37: Padrão de difração experimental da condição 0% envelhecida por 0, 10, 50 e 200 h a 500 °C.

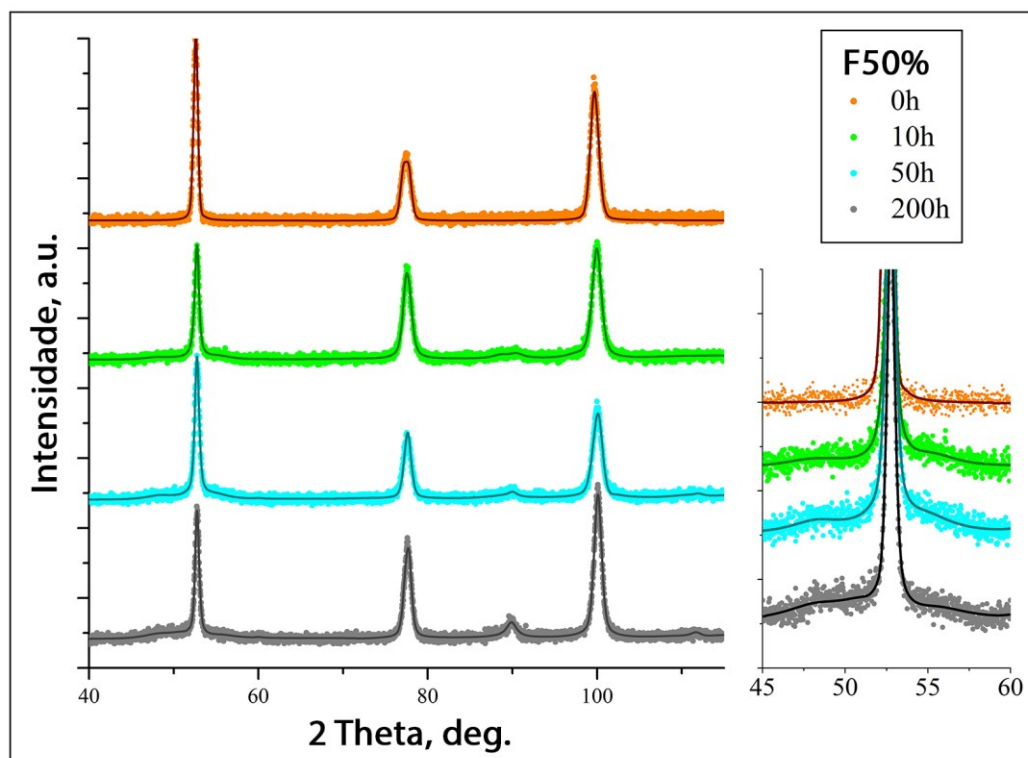


Figura 5.38: Padrão de difração experimental da condição F50% envelhecida por 0, 10, 50 e 200 h a 500 °C.

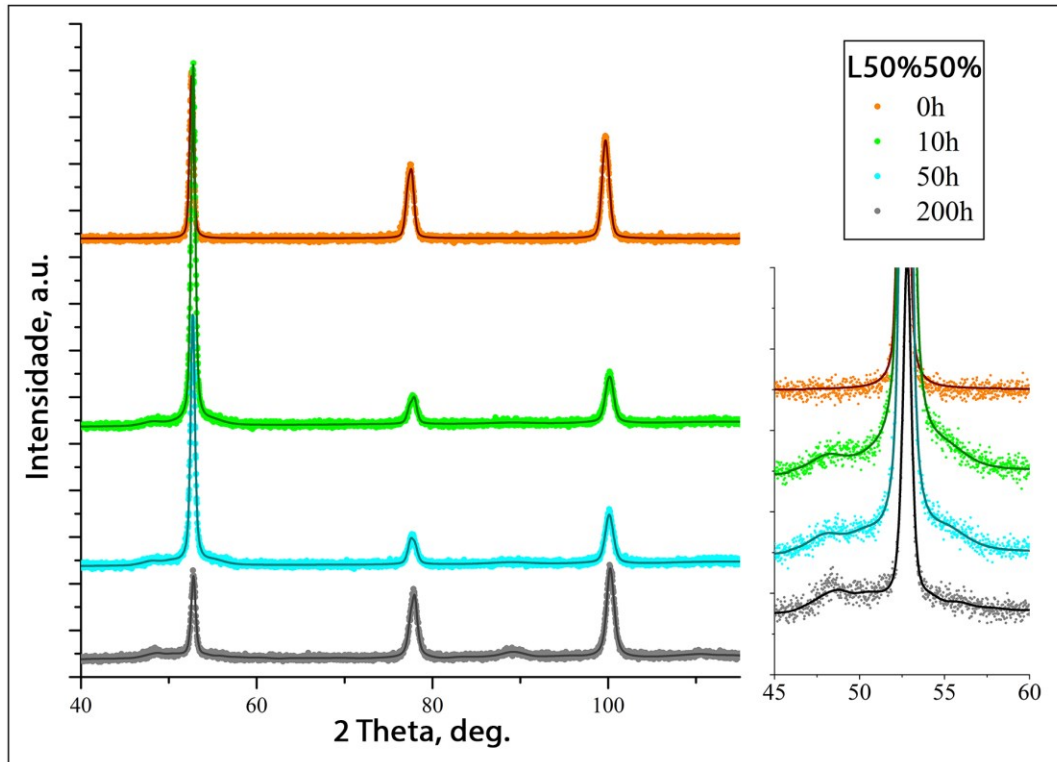


Figura 5.39: Padrão de difração experimental da condição L50%50% envelhecida por 0, 10, 50 e 200 h a 500 °C.

Observou-se que o parâmetro de rede de α' reduziu após envelhecimento de 10 h a 500 °C em todas as condições. Quando envelhecido por 50 h, houve um aumento dessa redução nas condições F50% e L50%50% enquanto para a condição 0% se observou uma estabilização do parâmetro de rede. Com 200 h de envelhecimento o parâmetro de rede nas condições F50% e L50%50% aumentou quando comparado com 50 h, enquanto que o da amostra 0% reduziu, Tabela 5.5.

No envelhecimento de 10 h, observou-se, além de α' , a formação de 10, 13 e 16 % de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ nas condições 0%, F50% e L50%50%, respectivamente. Como consequência dessa precipitação, o Ti é quase totalmente removido da matriz, seguido pelo Mo (SHA; CEREZO; SMITH, 1993b). Essa precipitação ocorre preferencialmente por nucleação heterogênea em discordâncias (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993), o que faz com que o aumento da densidade de discordâncias devido a deformação acarrete em uma aceleração na cinética de precipitação, verificado pela maior fração de precipitados formados nas condições F50% e L50%50%. Este resultado está em acordo com o observado por MET, que, embora não seja um bom método para comparar fração volumétrica de fases, mostrou uma grande quantidade de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ formada em todas as condições analisadas. Freitas (FREITAS; OLIVEIRA, 2018), que também estudou um aço maraging C300 com alto teor de Ti, também observou esse padrão

de difração, contudo, devido ao envelhecimento ter sido realizado a 550 °C, a presença de Ni₃(Ti, Mo) observada foi menor e sobrepostas pelos picos de austenita reversa.

Embora as análises por MEV tenham mostrado a presença de austenita reversa nas amostras envelhecidas por 10 h a 500 °C, a fração volumétrica é muito pequena para ser detectada por difração de Raios-X.

O aumento do tempo de envelhecimento para 50 h gerou um contínuo acréscimo na fração de Ni₃(Ti, Mo) que passou para 11, 19, 19 % para as condições 0%, F50% e L50%50%, respectivamente. Contudo, como a tendência da cinética de precipitação é reduzir com a redução da supersaturação e dos sítios de nucleação, este aumento foi menos significativo entre 10 e 50 h do que entre 0 e 10 h.

Embora tenha sido observado por MEV austenita reversa em todas as amostras envelhecidas por 50 h a 500 °C, a condição F50% foi a única que apresentou, por difração de Raios-X, a presença da austenita reversa, γ . Isto indica que, embora em baixa quantidade, nesta condição ocorreu uma maior formação de austenita reversa, assim como também foi verificado por Guiza (GÜIZA; OLIVEIRA, 2016) e Freitas (FREITAS; OLIVEIRA, 2018), que mostraram que o forjamento a quente acelera a formação desta fase.

Após 200 h de envelhecimento ocorreu uma redução da fração de Ni₃(Ti, Mo) nas condições F50% e L50%50% para 11 e 17 %, respectivamente, enquanto que na condição 0% a fração desta fase subiu para 14 %. Com 200 h de envelhecimento se observou a presença de γ nas condições 0% e L50%50% e da fase μ (ALVES et al., 2018b) na condição L50%50% , contudo, à baixa fração volumétrica observada impossibilitou a quantificação destas fases. Observou-se por MO, MEV, que, mesmo após 200 h de envelhecimento a 500 °C, a formação de austenita reversa foi pouca e heterogeneamente distribuída na matriz e, a ausência de austenita e da fase μ nas amostras analisadas em MET também indicam que a fração volumétrica dessas fases é muito baixa nestas amostras, justificando assim o baixo sinal de difração observado.

Ao aplicar os valores experimentais na equação W-H se obteve um bom ajuste de reta, indicando coerência entre os dados e método de análise utilizado. Todavia, este ajuste não foi verificado por Mahadevan et al (2008) ao analisar um aço maraging C250. Mahadevan et al (2008) justificaram a falta de ajuste pela contribuição de discordâncias no alargamento da zona de deformação, contudo isto também deveria ter disso verificado neste trabalho. Sendo assim, das possíveis causas para essa divergência podem ser listadas: Diferença da supersaturação da matriz entre os aços maraging C300 e C250, temperatura e taxa de resfriamento usadas na

têmpera, ou mesmo a diferença no refino dos difratogramas ao considerar uma matriz cúbica ou tetragonal.

Os valores de σ_p e D_a foram obtidos a partir da equação de W-H, equação 37, conforme mostrado na figura 5.40. O termo $K\lambda/D$ é igual ao valor da interseção da reta com o eixo Y e fornece o valor de D_a , enquanto σ_p é obtido pelo coeficiente angular da reta.

Observou-se que a deformação reduziu o tamanho do cristalito e o tamanho da microdeformação. Na condição sem envelhecimento estas reduções foram máximas na condição L50%50% que apresentou um tamanho de cristalito e microdeformação 62 e 70 % menor do que a condição 0%, respectivamente. O aumento do tempo de envelhecimento para 10 h aumentou os valores de D_a e σ_p nas condições F50% e L50%50% e reduziu ambos valores na condição 0% quando comparado com as amostras sem envelhecimento. Aumentando o tempo de envelhecimento para 50 h ambos valores de D_a e σ_p aumentaram em todas as condições, contudo com o aumento do tempo para 200 h, observou-se uma forte queda em σ_p e D_a .

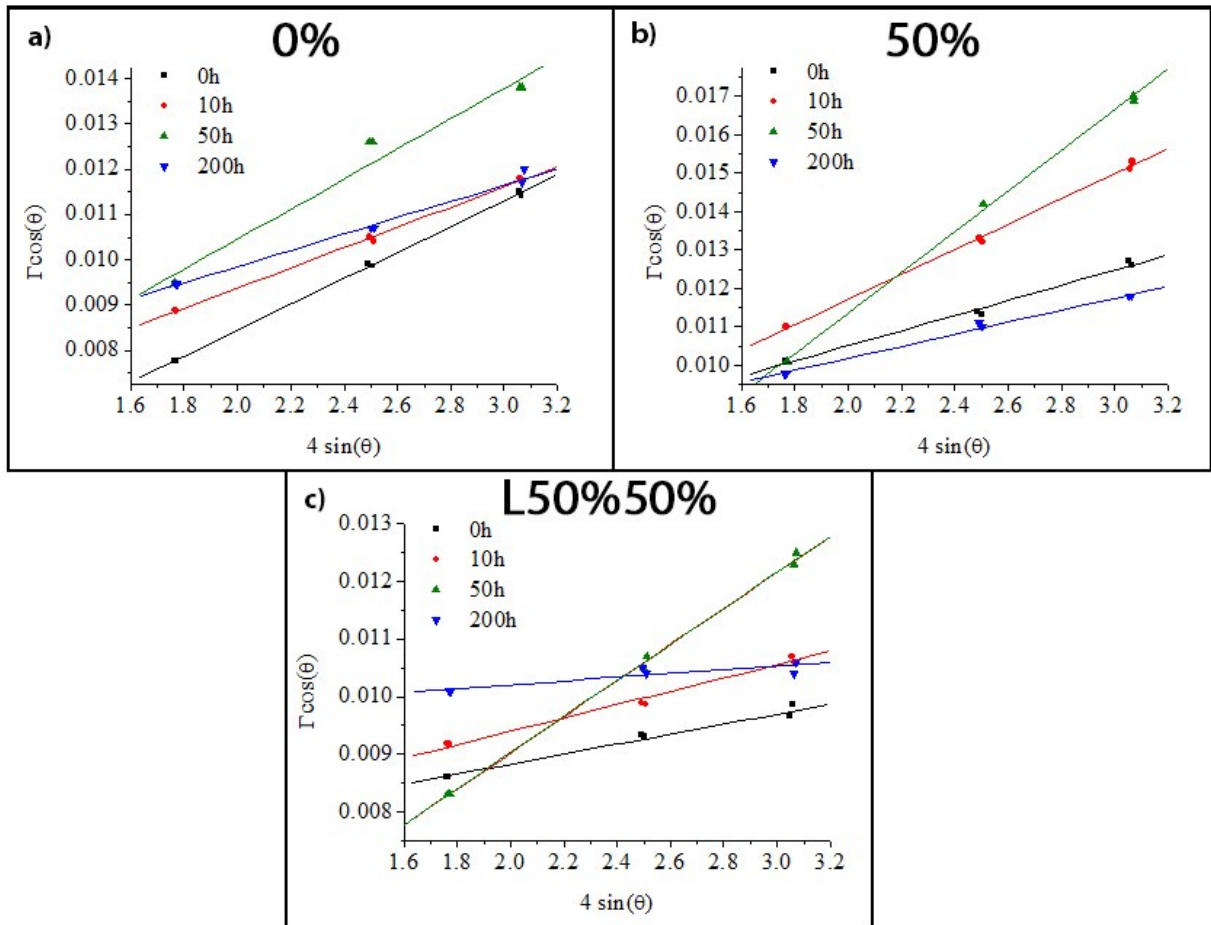


Figura 5.40: Gráfico da equação 37, W-H, usado para o cálculo do tamanho do cristalito e da microdeformação.

Quanto ao tamanho do cristalito, este tende a reduzir com o aumento da deformação até um ponto de saturação, onde deformações a partir desta tendem a afetar de forma pouco significativa seu tamanho (GUBICZA et al., 2005). Dessa forma, observou-se que a deformação reduziu mais de 50 % o tamanho do cristalito, contudo, quando comparadas as condições deformadas essa diferença foi muito menos significativa, sendo que a F50% apresentou um tamanho de cristalito um pouco maior devido a recristalização que ocorreu durante a deformação a quente da amostra.

Quanto a microdeformação esta é influenciada por diversos fatores: densidade e disposição das discordâncias, variação dos parâmetros de rede de grão a grão, inclusões, relaxação de superfície (SCARDI; LEONI, 2002), presença de precipitados coerentes, semicoerentes e incoerentes (MAHADEVAN et al., 2016). Dessa forma, separar e quantificar os fatores que influenciam a microdeformação nos aços maraging, tanto no estado solubilizado, como no envelhecido, se torna difícil, contudo os resultados verificados nas amostras sem

envelhecimento mostram que a microdeformação reduz significativamente com a deformação, sendo que nas condições F50% e L50%50% foram, respectivamente, 31 e 66 % menores do que na condição 0%.

É sabido também que a formação de precipitados coerentes com a matriz aumentam a microdeformação (MAHADEVAN et al., 2016). Dessa forma, a formação de $Ni_3(Ti, Mo)$ em conjunto com a recuperação da microestrutura, geraram um aumento na microdeformação nas condições F50% e L50%50%. Já a condição 0%, mesmo com a presença de precipitados ocorreu uma redução na microdeformação, indicando a presença de um terceiro fator atuando significativamente sobre esta. Acredita-se que este fator esteja relacionado com a supersaturação pois, com a redução da supersaturação, ocorre uma redução da distorção na rede cristalina da matriz.

Mahadevan et al (MAHADEVAN et al., 2016) mostraram que quando um precipitado metaestável coerente com a matriz perde sua coerência com o coalescimento e/ou dissolução, ocorre a formação de uma *misfit dislocation*, levando a uma redução aparente no tamanho do subgrão e na microdeformação. Dessa forma, a forte redução no tamanho de cristalito e microdeformação observada em todas as condições mostra que, entre 50 e 200 h de envelhecimento a 773 K ocorreu uma intensa desestabilização do precipitado $Ni_3(Ti, Mo)$, também indicada pela formação das fases estáveis μ e austenita

5.4 MET

As análises por MET foram realizadas para identificar as fases presentes no material quando envelhecido a 500 °C e quantificar a influência da deformação no raio médio dos precipitados.

Para isso foram calculadas as distâncias interplanares, d , para a martensita tetragonal e para o precipitado $Ni_3(Ti, Mo)$ ortorrômbico conforme as equações 38 e 39, respectivamente. Os parâmetros de rede utilizados foram retirados da Tabela 5.5 para a condição 0% envelhecida por 10 h a 500 °C.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (38)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (39)$$

Da mesma forma, a verificação dos ângulos, φ , formados entre os planos atômicos foram calculados conforme equações 40 e 41 para a martensita tetragonal e para o precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ ortorrômbico, respectivamente.

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (40)$$

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (41)$$

Para uma melhor visualização, a figura 5.41 mostra o padrão de difração da condição 0% envelhecida por 10 h a 500 °C. Este padrão foi o mais encontrado nas amostras analisadas e por isso está sendo utilizado como padrão de análise. Nele estão indicadas as difrações referentes a martensita (a) e de $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ (b). É importante ressaltar que devido a área de análise ser superior do que a do precipitado, a difração de elétrons observada é uma mistura entre a difração destas duas fases. A Tabela 5.6 mostra os valores das distâncias e ângulos interplanares calculados para a figura 5.41.

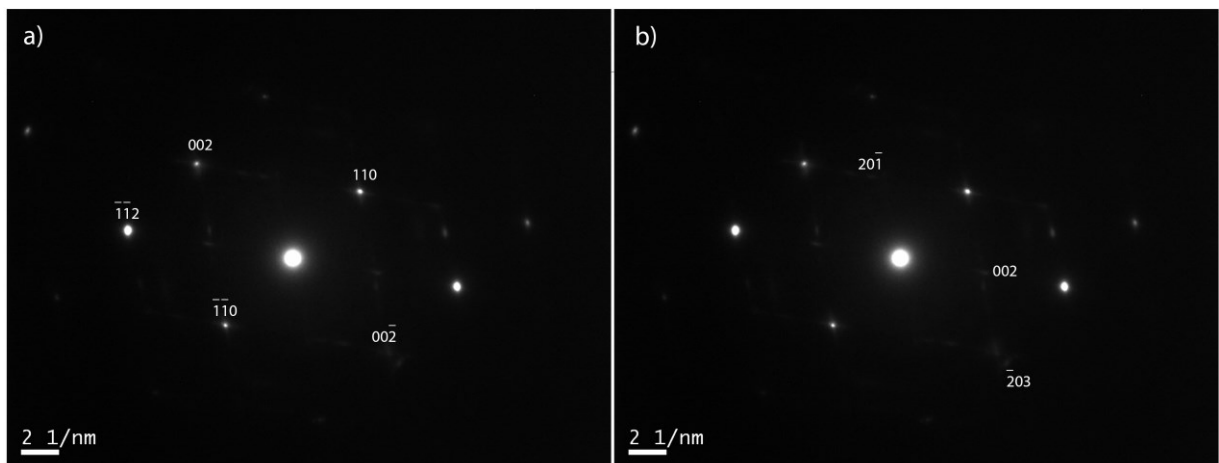


Figura 5.41: Padrão de difração de elétrons da condição 0% envelhecida por 10 h a 500 °C distinguindo as difrações referentes da matriz (a), e do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ (b).

Comparando os resultados calculados a partir da difração de Raios-x com os de difração de elétrons no MET verifica-se que ambos estão de acordo tanto para a matriz quando para a precipitação, confirmando que os picos de difração obtidos na difração de Raios-x são do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$.

Tabela 5.6: Distâncias e ângulos interplanares experimentais e calculados da matriz e $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.41 na condição 0% envelhecido por 10 h a 500 °C

	Distância Interplanar			Ângulo Interplanar		
	Plano	Calculado	Experimental	Plano1/Plano2	Teórico	Experimental
Martensita	110	2.027	1.989	110/002	90,0	90,0
	002	1.424	1.404	002/$\bar{1}12$	35,1	34,5
	112	1.166	1.141			
$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$	002	2.240	2.208	20$\bar{1}$/002	119.5	118.5
	20$\bar{1}$	2.204	2.165	002/$\bar{2}03$	30.5	33.8
	$\bar{2}03$	1.286	1.262			

Este precipitado e a matriz apresentaram coerência entre os planos $\{111\}_M/(002)_{\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})}$, verificada pela sobreposição da difração de elétrons da matriz e do precipitado nestas direções.

A figura 5.42 mostra o campo claro, a difração de elétrons e o campo escuro do plano $(2\bar{1}1)$ obtidos por MET da condição 0% envelhecida por 10 h a 500 °C e a Tabela 5.7 os valores das distâncias e ângulos planares teóricos e experimentais.

Na figura 5.42c é possível verificar a presença de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ finamente dispersa na matriz e a figura 5.42d mostra a mesma imagem em uma maior ampliação, onde é possível verificar a morfologia de agulha do precipitado.

Uma série de imagens, algumas mostradas na figura 5.43, foram obtidas e tratadas no software ImageJ para o cálculo do tamanho médio do precipitado. Este valor foi de $7,3 \pm 0,7$ nm para a condição 0% envelhecida por 10 h a 500 °C.

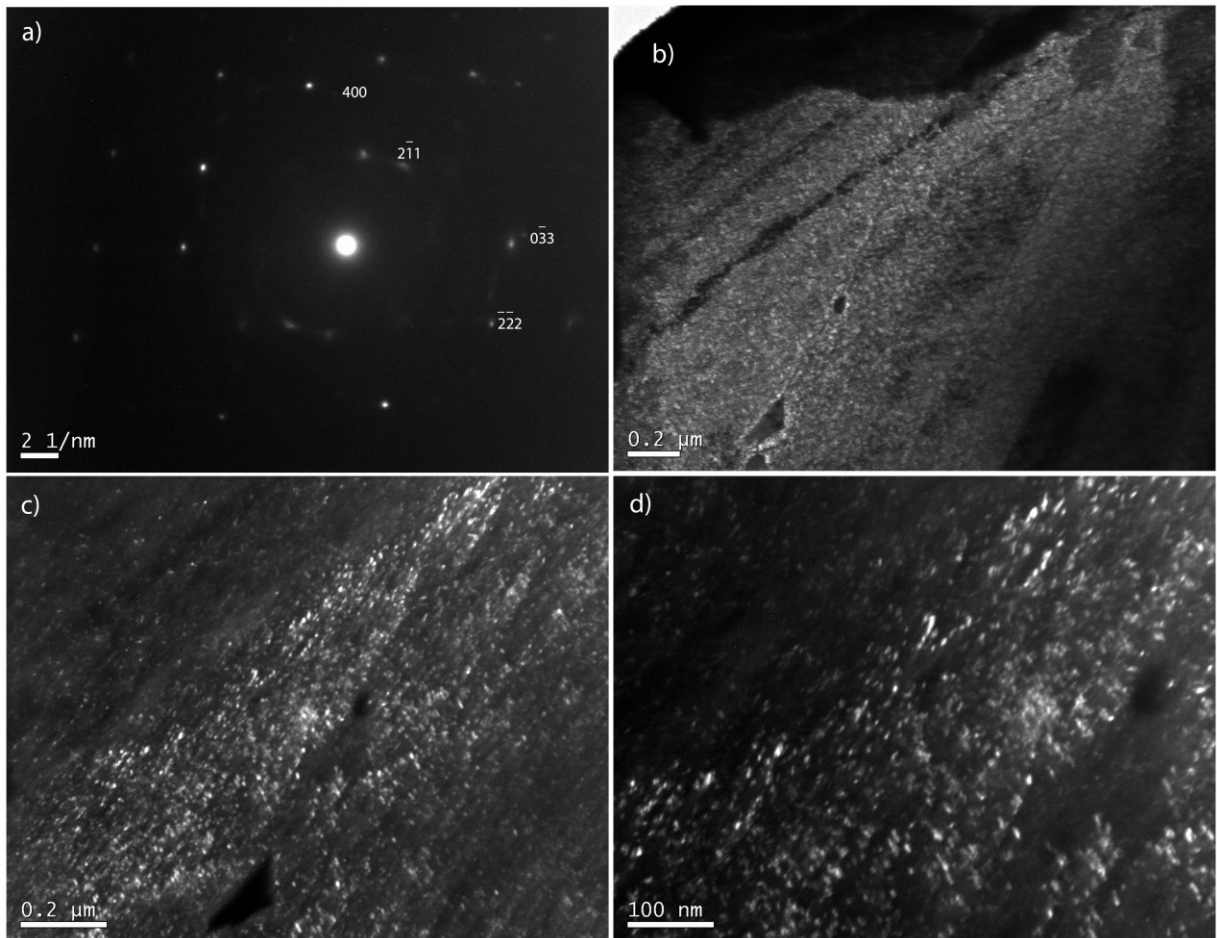


Figura 5.42: (a) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (b) o campo claro, (c) o campo escuro da difração ($2\bar{1}1$) e (d) ampliação do campo escuro mostrando a morfologia do precipitado da amostra na condição 0% envelhecida por 10 h a 500 °C.

Tabela 5.7: Distâncias e ângulos interplanares experimentais e calculados do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$ medido conforme a figura 5.42 na condição 0% envelhecido por 10 h a 500 °C

	Distância Interplanar			Ângulo Interplanar		
	Plano	Calculado	Experimental	Plano1/Plano2	Teórico	Experimental
$\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$	$2\bar{1}1$	1,936	1,937	$400/2\bar{1}1$	40,1	39,9
	$0\bar{3}3$	1,002	1,070	$2\bar{1}1/0\bar{3}3$	49,9	50,2
	$2\bar{2}2$	1,292	1,148	$0\bar{3}3/2\bar{2}2$	30,7	31,7
	400	1,120	1.259			

Como as variações dos parâmetros de rede foram pequenas tanto para a matriz, quanto para o precipitado, todas as distâncias e ângulos interplanares das demais condições analisadas foram realizadas utilizando os valores calculados para a condição 0% envelhecida por 10 h a 500 °C.

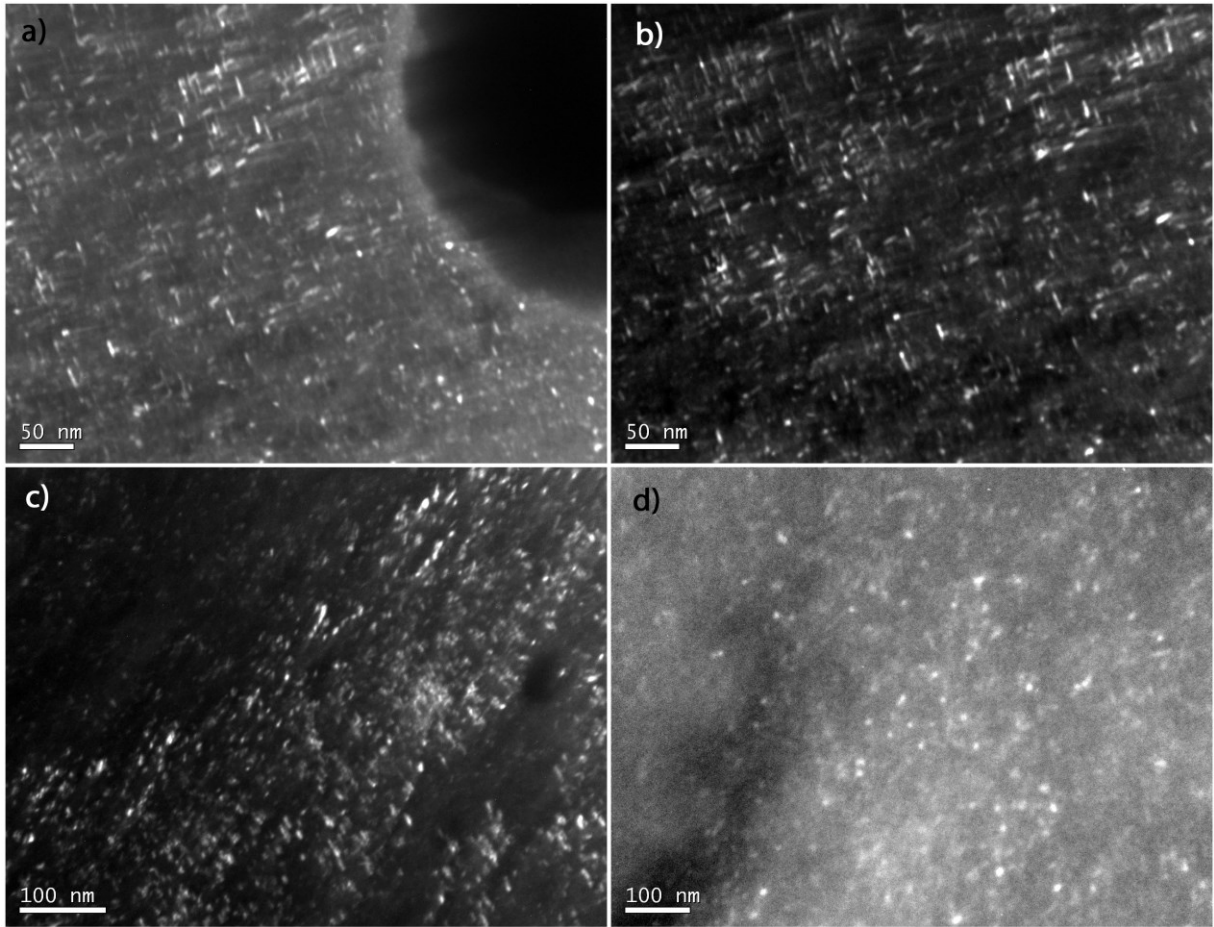


Figura 5.43: Exemplo de imagens de campos escuros utilizadas para o cálculo do tamanho do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$.

A figura 5.44 mostra o campo claro, a difração de elétrons e o campo escuro da difração do plano (013) e a Tabela 5.8 as distâncias e os ângulos interplanares da condição 0% envelhecida por 50 h a 500 °C. Embora não seja possível diferenciar nenhuma estrutura no campo claro da amostra, o que indica uma recuperação e recristalização da microestrutura, o campo escuro mostra a presença de precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e diâmetro médio igual a $10,0 \pm 0,5$ nm.

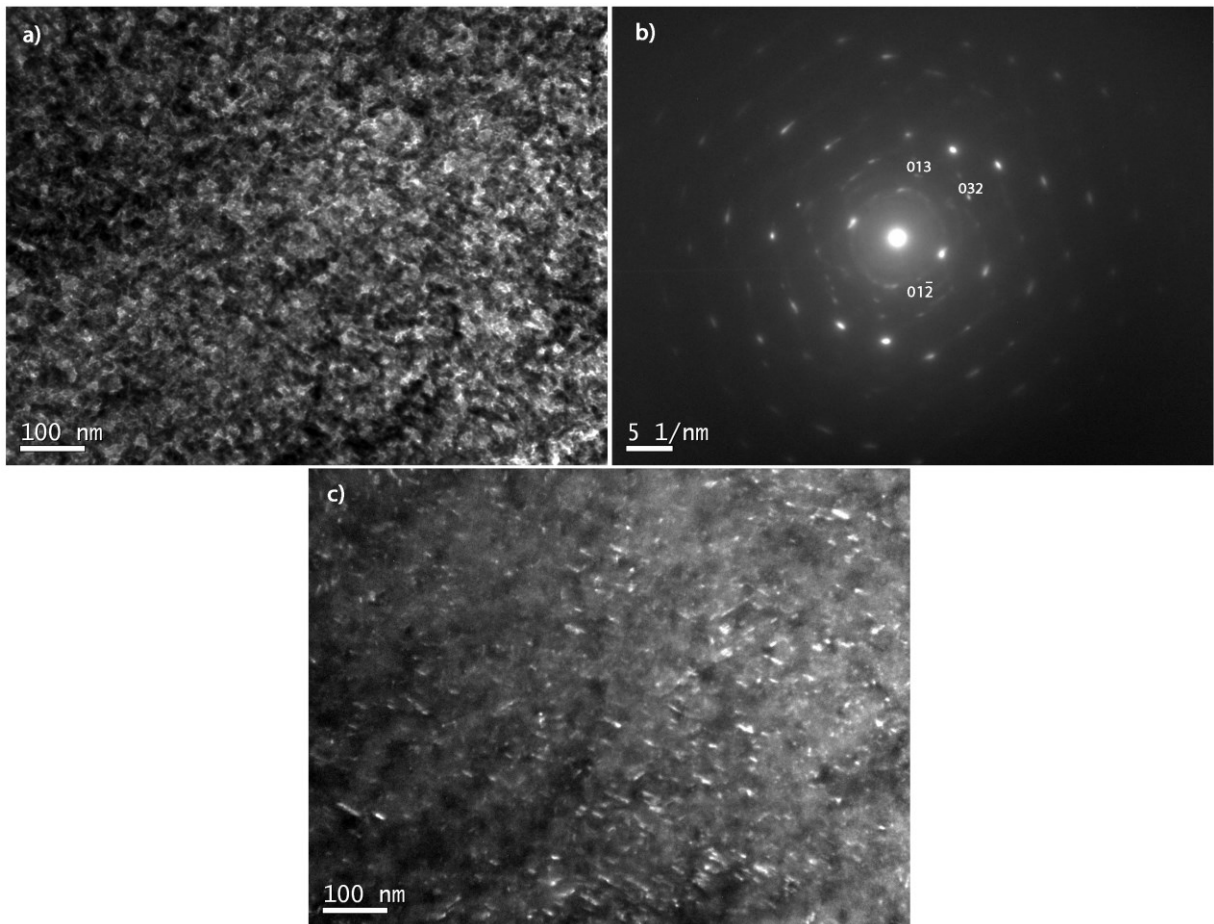


Figura 5.44: (a) Campo claro, (b) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (c) o campo escuro da difração (013) da amostra na condição 0% envelhecida por 50 h a 500 °C.

Tabela 5.8: Distâncias e ângulos interplanares experimentais e calculados do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.44 na condição 0% envelhecido por 50 h a 500 °C

		Distância Interplanar		Ângulo Interplanar			
		Plano	Calculado	Experimental	Plano1/Plano2	Teórico	Experimental
$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$	013		1,396	1,401	$013/01\bar{2}$	130,8	135,0
	$01\bar{2}$		1,980	1,961	$01\bar{2}/023$	92,17	94,0
	023		1,148	1,202			

A figura 5.45 mostra o campo claro, a difração de elétrons e o campo escuro da difração do plano ($01\bar{2}$) e a Tabela 5.9 as distâncias e os ângulos interplanares na condição 0% envelhecida por 200 h a 500 °C. O diâmetro médio calculado do precipitado foi de $9,3 \pm 1,2$ nm. A partir do campo escuro foi possível verificar que mesmo após 200 h de envelhecimento a precipitação se manteve homogeneamente distribuída, contudo, o aumento do diâmetro médio dos precipitados sinaliza o coalescimento e dissolução destes.

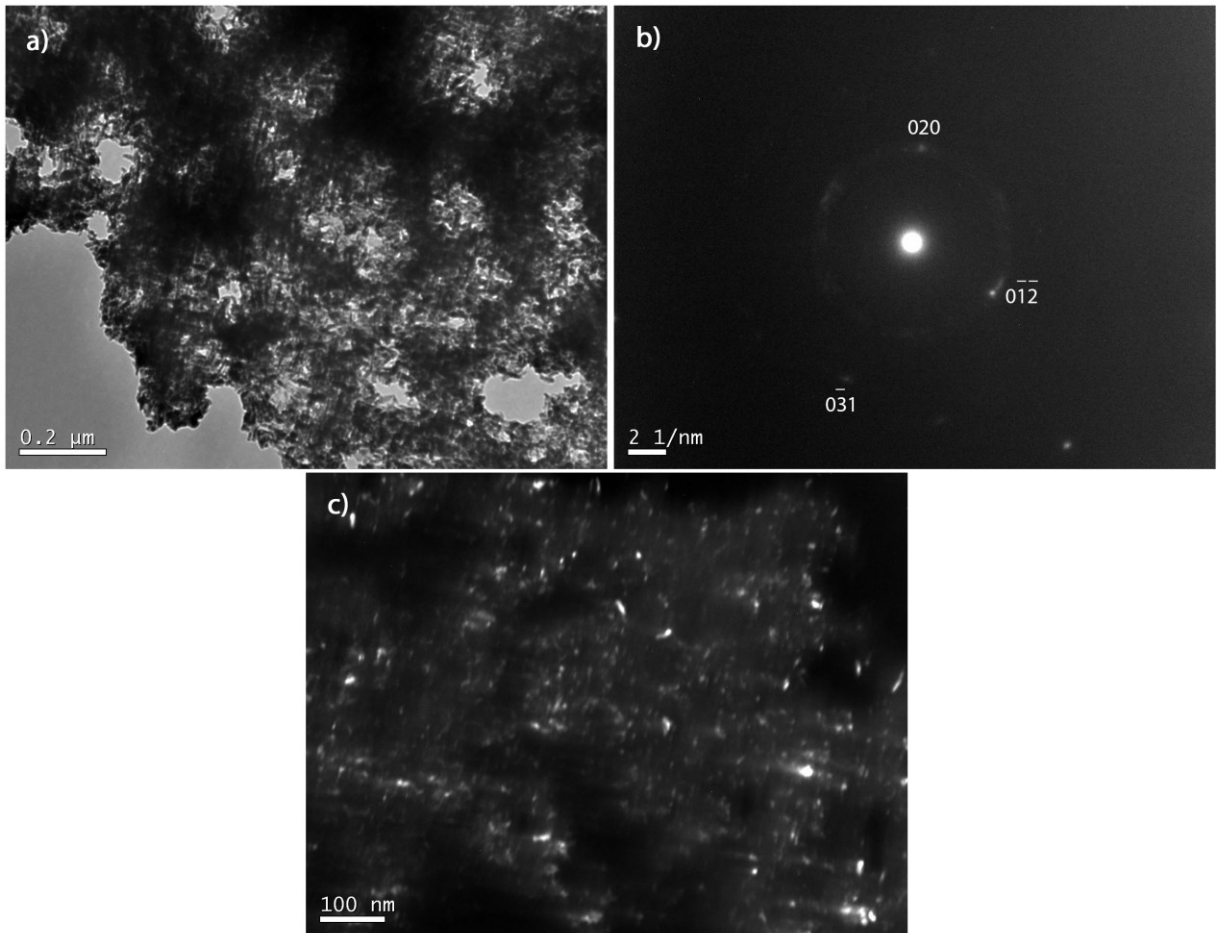


Figura 5.45: (a) Campo claro, (b) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (c) o campo escuro da difração ($0\bar{1}\bar{2}$) da amostra na condição 0% envelhecida por 200 h a 500 °C.

Tabela 5.9: Distâncias e ângulos interplanares experimentais e calculados do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.45 na condição 0% envelhecido por 200 h a 500 °C

	Distância Interplanar			Ângulo Interplanar		
	Plano	Calculado	Experimental	Plano1/Plano2	Teórico	Experimental
$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$	020	2,027	1,996	020/$0\bar{1}\bar{2}$	118,9	117,0
	$0\bar{1}\bar{2}$	1,961	1,984	020/$0\bar{3}1$	163,2	161,3
	$0\bar{3}1$	1,294	1,252			

A figura 5.46 mostra o campo claro, a difração por elétrons o campo escuro da direção ($10\bar{2}$) e a Tabela 5.10 as distâncias e os ângulos interplanares referentes a condição F50% envelhecida por 50 h a 500 °C. A partir do campo claro é possível distinguir de forma nítida o precipitado da matriz. Foi observado que os precipitados apresentaram a morfologia de agulha e esfera, indicando a presença de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e Fe_2Mo , respectivamente, contudo a difração de elétrons e o campo escuro indicaram apenas a presença de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, indicando que os

precipitados de morfologia esférica são estes precipitados alinhados perpendicularmente com a superfície da amostra. O diâmetro médio calculado foi de $11,8 \pm 0,7$ nm.

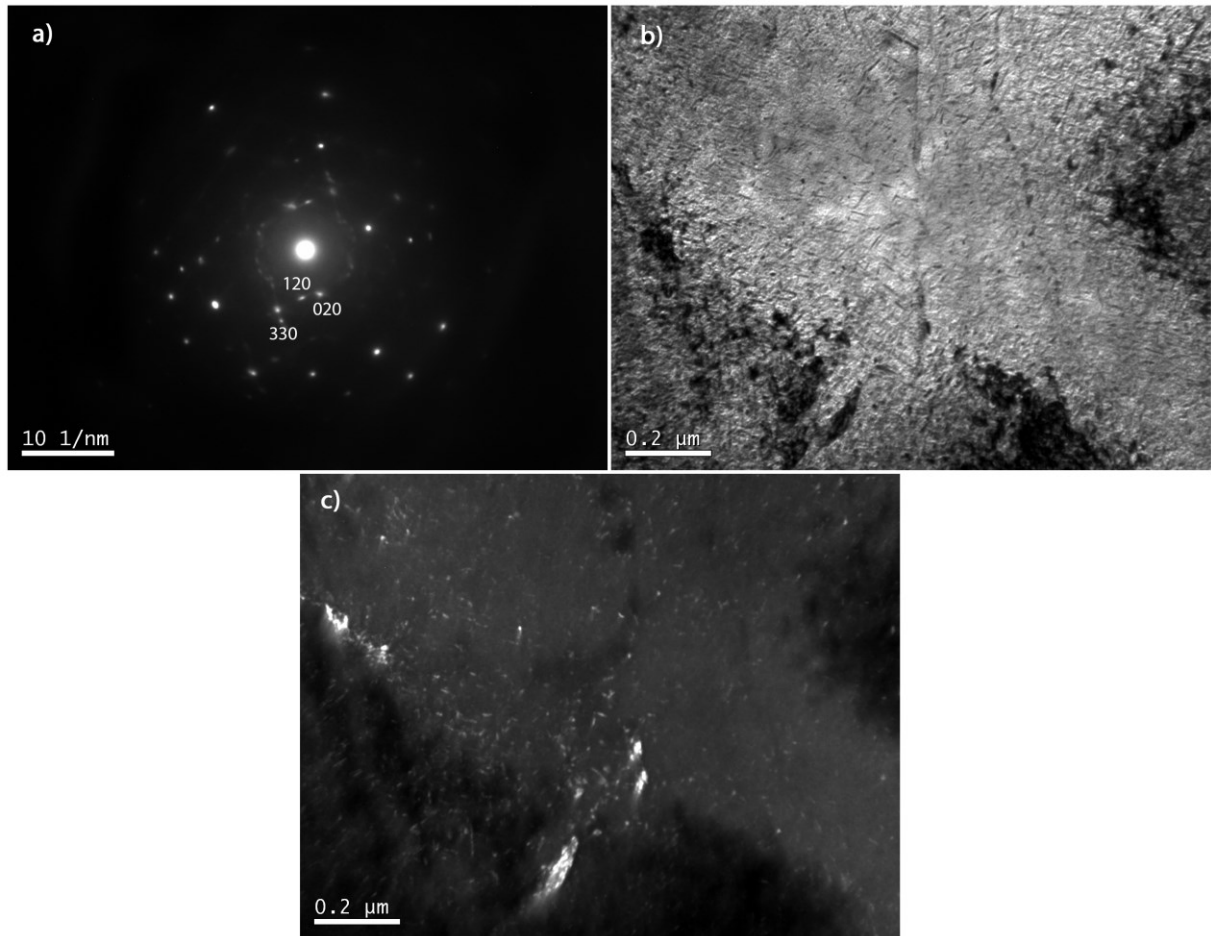


Figura 5.46: (a) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (b) campo claro, (c) o campo escuro da difração $(0\bar{1}\bar{2})$ da amostra na condição F50% envelhecida por 50 h a 500 °C.

Tabela 5.10: Distâncias e ângulos interplanares experimentais e calculados do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.46 na condição F50% envelhecido por 50 h a 500 °C

	Distância Interplanar			Ângulo Interplanar		
	Plano	Calculado	Experimental	Plano1/Plano2	Teórico	Experimental
$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$	020	2,027	2,079	020/120	21,8	22,4
	120	1,882	1,930	020/330	38,7	35,8
	330	1,055	1,097			

A figura 5.47 mostra o campo claro, a difração por elétrons o campo escuro da direção $(2\bar{1}\bar{1})$ referente a condição F50% envelhecida por 200 h a 500 °C. O campo escuro mostra a precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ com morfologia de agulha e esférica com diâmetro médio igual a $10,3 \pm 0,8$ nm. Não foi verificado o padrão de difração referente a austenita ou Fe_2Mo o que não

significa que estas não se formaram na amostra, apenas não estavam presentes na região analisada.

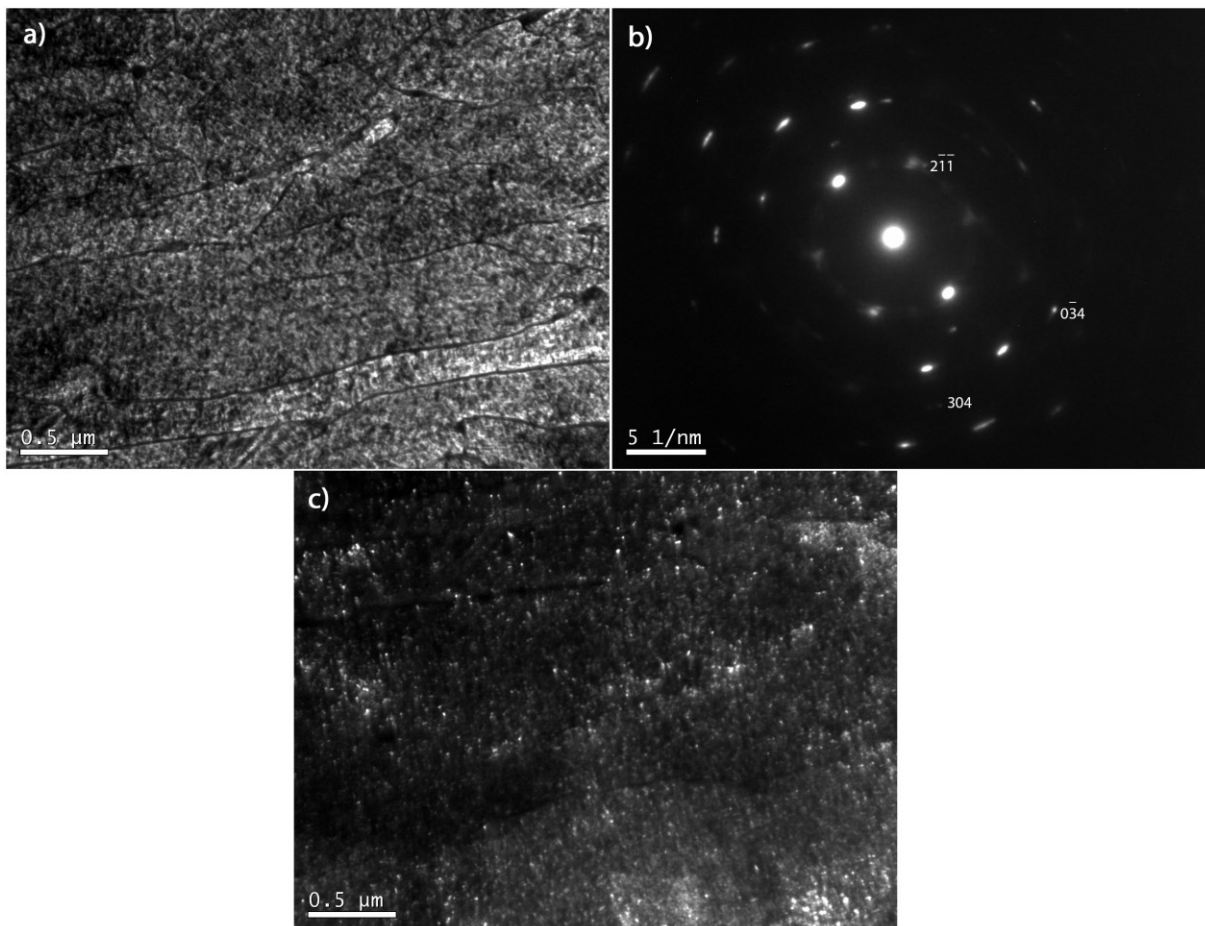


Figura 5.47: (a) Campo claro, (b) Padrão de difração de elétrons indicando a difração do precipitado, (c) o campo escuro da difração ($2\bar{1}\bar{1}$) da amostra na condição F50% envelhecida por 200 h a 500 °C.

Tabela 5.11: Distâncias e ângulos interplanares experimentais e calculados do precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ medido conforme a figura 5.47 na condição F50% envelhecido por 200 h a 500 °C

	Distância Interplanar			Ângulo Interplanar		
	Plano	Calculado	Experimental	Plano1/Plano2	Teórico	Experimental
$\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$	304	0,933	0,905	304/$0\bar{3}4$	50,1	50,0
	$0\bar{3}4$	0,862	0,900	$0\bar{3}4/2\bar{1}\bar{1}$	90,4	91,6
	$2\bar{1}\bar{1}$	1,936	1,987			

5.5 DUREZA

A figura 5.48 mostra a dureza das amostras sem envelhecimento. É possível observar que o aumento da deformação gera um aumento da dureza do material devido ao aumento da densidade de discordância. Esse aumento foi menos significativo na condição F50% em consequência da recristalização que ocorreu durante a deformação a quente. A condição L50%50%, embora tenha sofrido a mesma redução de altura que a amostra F50%50%, apresentou uma dureza inferior devido a apresentar uma deformação muito mais homogênea. A condição F50%50% foi a que teve maior dureza, apresentando um aumento de 13,8% na dureza quando comparado com a condição 0%.

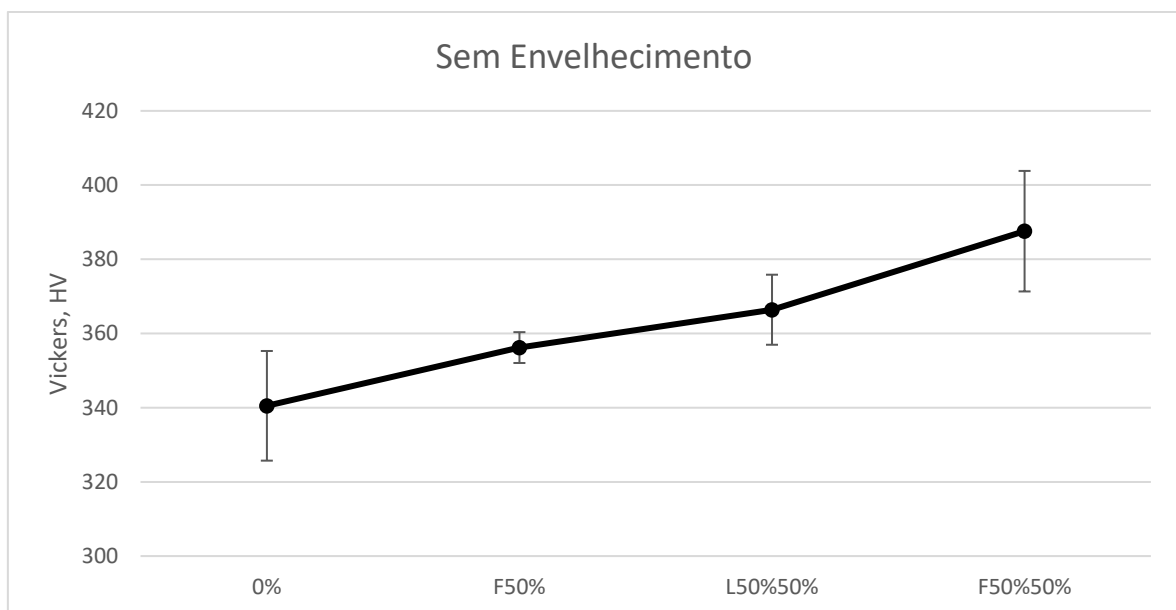


Figura 5.48: Dureza das amostras sem envelhecimento.

A figura 5.49 mostra a curva de dureza das amostras envelhecidas a 450 °C em todas as condições. Observa-se que com 5 h de envelhecimento as amostras deformadas mantiveram uma dureza superior a amostras não deformadas. Isso ocorre pois, como os precipitados se formam por nucleação heterogênea preferencialmente nas discordâncias, o aumento da fração volumétrica dessas acarreta em uma aceleração cinética de precipitação e, conseqüentemente, uma maior elevação da dureza.

Observou-se que esta aceleração na cinética de precipitação foi mais acentuada na condição F50%50% que apresentou o pico de dureza após 50 h, enquanto as demais condições formaram um patamar de dureza após 75 h de envelhecimento a 450 °C. Os resultados contendo o tempo de pico de dureza pode ser visto na Tabela 5.12, onde é possível observar que a variação da dureza máxima em todas as condições envelhecidas a 450 °C não é estatisticamente

significante, indicando que a quantidade de precipitados formados no pico de dureza não é afetada pela deformação, apenas a sua cinética.

Também foi observado na figura 5.49 que as curvas de dureza das condições 0%, F50% e L50%50% apresentaram uma queda na taxa de aumento da dureza entre 10 e 50 h de envelhecimento, que após esse tempo voltou a elevar até a formação do patamar de dureza em 75 h. Acredita-se que este comportamento foi devido as duas zonas de precipitação verificadas no ensaio de dilatométrica, seção 5.1, T1 e T2. Dessa forma, o ganho de dureza inicial ocorre devido formação das fases S e ω até o tempo de aproximadamente 10 h e em sequência ocorre a formação de $Ni_3(Ti, Mo)$ que fornece a dureza para que se atinja o pico de dureza. Devido à baixa temperatura, os efeitos do coalescimento dos precipitados na dureza não foram verificados até 200 h de envelhecimento.

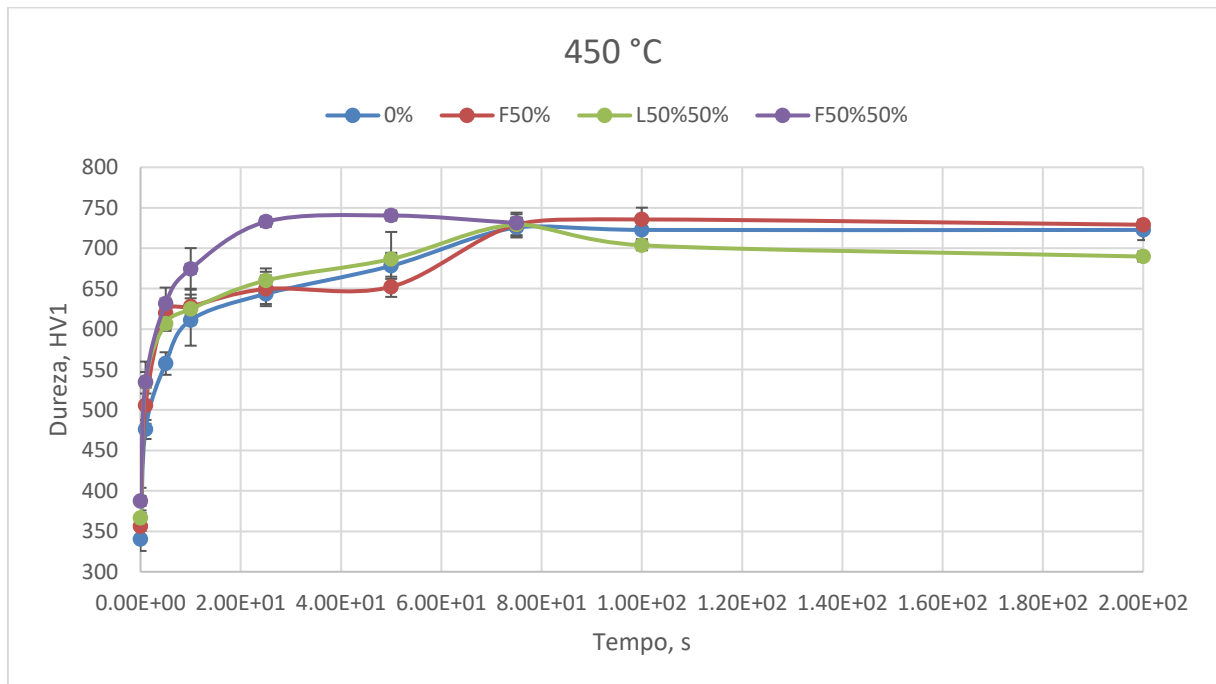


Figura 5.49: Curva de dureza das amostras envelhecidas a 450 °C por diversos tempos.

Tabela 5.12: Tempo e dureza de pico de dureza para toda as condições analisadas.

Condição	Temperatura, °C	Tempo, h	Dureza, HV
0%	450	75*	723 ± 13
	500	25	685 ± 20

	600	15 s	644 ± 18
F50%	450	75*	729 ± 9
	500	10	686 ± 11
	600	0.5	629 ± 6
L50%	450	75*	729 ± 33
	500	10	722 ± 14
	600	0.5	643 ± 18
F50%50%	450	50	740 ± 10
	500	10	697 ± 12
	600	0.5	638 ± 21

*Tempo de estabilização da dureza.

As figuras 5.50 e 5.51 apresentam as curvas de dureza das amostras envelhecidas a 500 °C. Foi possível observar, em todas as condições, o aparecimento de um patamar de dureza entre 10 min e 2,5 h, a qual acredita-se ser consequente da formação da fase S e ω . Após este tempo de envelhecimento, ocorreu novamente um aumento da dureza até o pico de dureza do material, que ocorreu após 25 h na amostra sem deformação e após 10 h nas demais condições, Tabela 5.12. Este resultado está de acordo com o verificado no ensaio de dilatométrica, onde o aumento da cinética de precipitação resultante da deformação resultou na aceleração da formação do pico de dureza.

Nas condições 0%, F50% e L50%50%, após a formação do pico de dureza ocorreu uma redução desta, resultante do coalescimento e dissolução de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e da formação de austenita reversa, que foi verificada por MEV após 10 h de envelhecimento a 500 °C em todas as condições.

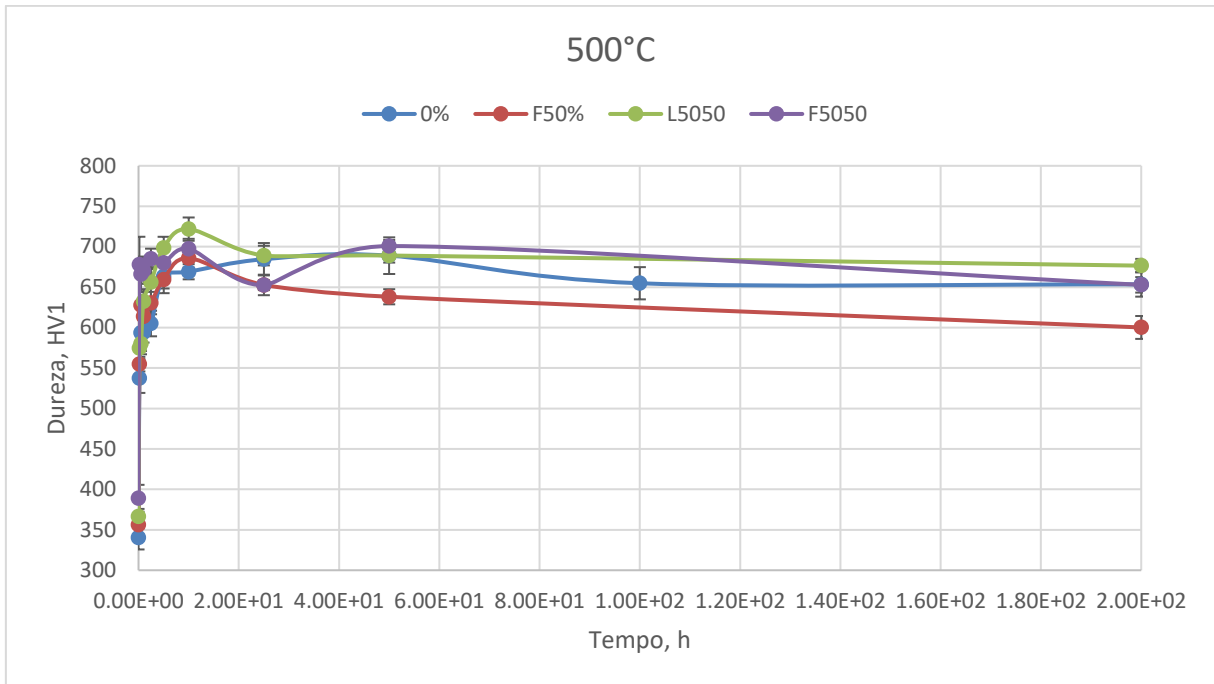


Figura 5.50: Curva de dureza das amostras envelhecidas a 500 °C por diversos tempos.

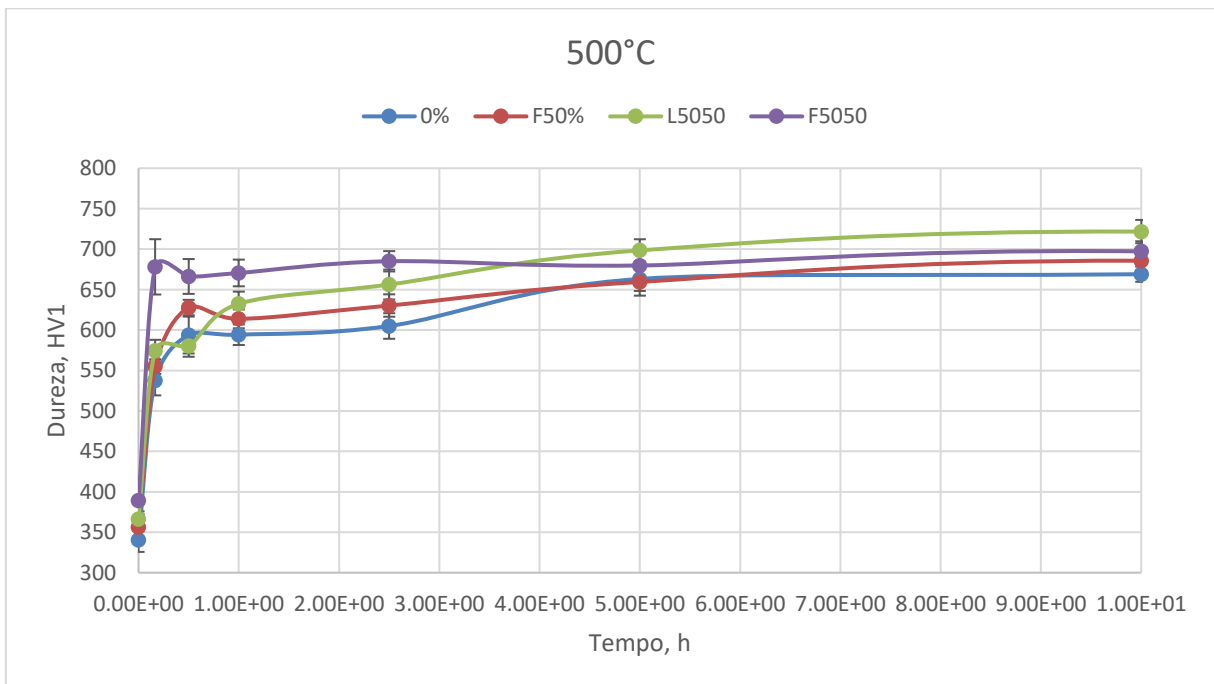


Figura 5.51: Dureza ampliada em tempos iniciais de envelhecimento a 500 °C.

As figuras 5.52 e 5.53 apresentam as curvas de dureza da amostra envelhecida a 600 °C. Nesta temperatura todas as condições apresentaram um pico inicial antes dos primeiros 30 s de envelhecimento, seguido por uma queda acentuada da dureza nos 30 s seguintes. Nas condições com deformação, F50%, L50%50% e F50%50%, após o primeiro minuto de envelhecimento a dureza voltou a subir, formando um patamar de dureza entre 600 e 1800 s (10 e 30 min) seguido

um decréscimo da dureza até 200 h de envelhecimento. A condição 0%, após os primeiros 30 s de envelhecimento, manteve sua dureza até aproximadamente 1 h, quando então passou a cair significativamente com o aumento do tempo. A Tabela 5.12 apresenta o pico de dureza e tempo de sua formação.

Novamente se observou dois picos de dureza nas amostras com deformação. Assim como nos envelhecimentos a 450 e 500 °C, a formação do primeiro pico, de menor intensidade, foi atribuída à precipitação das fases S e ω , enquanto que o segundo à precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$. A queda da dureza entre os picos é justificada pela dissolução de S e ω , além da formação de austenita reversa, que foi verificada por MEV e MO após os primeiros segundos de envelhecimento a 600 °C.

Acredita-se que o segundo pico não foi verificado na condição 0% devido a dois fatores principais: a menor densidade de discordância, quando comparada com as demais condições, resultou em uma menor cinética de precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$; e o aumento da temperatura de envelhecimento possibilita a formação da austenita reversa nos contornos dos blocos e pacotes martensíticos sem que haja necessariamente a dissolução de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$.

Dessa forma a queda de dureza causada pela formação da austenita reversa em conjunto com o aumento de dureza causado pela precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, manteve a dureza constante entre 30 min e 1 h de envelhecimento. Após esse tempo ocorreu uma redução da cinética de precipitação e se iniciou o coalescimento e dissolução de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, que adicionado a continua formação e coalescimento da austenita reversa, resultou em uma redução da dureza com o aumento do tempo de envelhecimento.

Em todas as condições envelhecidas a 450, 500 e 600 °C se observou um aumento acentuado de dureza no início do envelhecimento, seguido por uma redução no aumento de dureza até a formação do pico de dureza. Essa redução ocorreu, pois, com o aumento do envelhecimento, os elementos de liga saem da solução sólida para formação dos precipitados, causando uma redução da supersaturação da matriz e, conseqüentemente, uma redução na força motriz de precipitação, conforme também foi verificado na difração por Raios-X, Tabela 5.5.

Durante o superenvelhecimento nos envelhecimentos a 500 e 600 °C, a cinética de formação da austenita reversa também foi reduzida com o aumento do tempo de envelhecimento. Contudo, embora cinética de formação da austenita reversa esteja ligada a disponibilidade de elementos de liga na matriz, esta disponibilidade depende da velocidade de precipitação, coalescimento e dissolução dos precipitados.

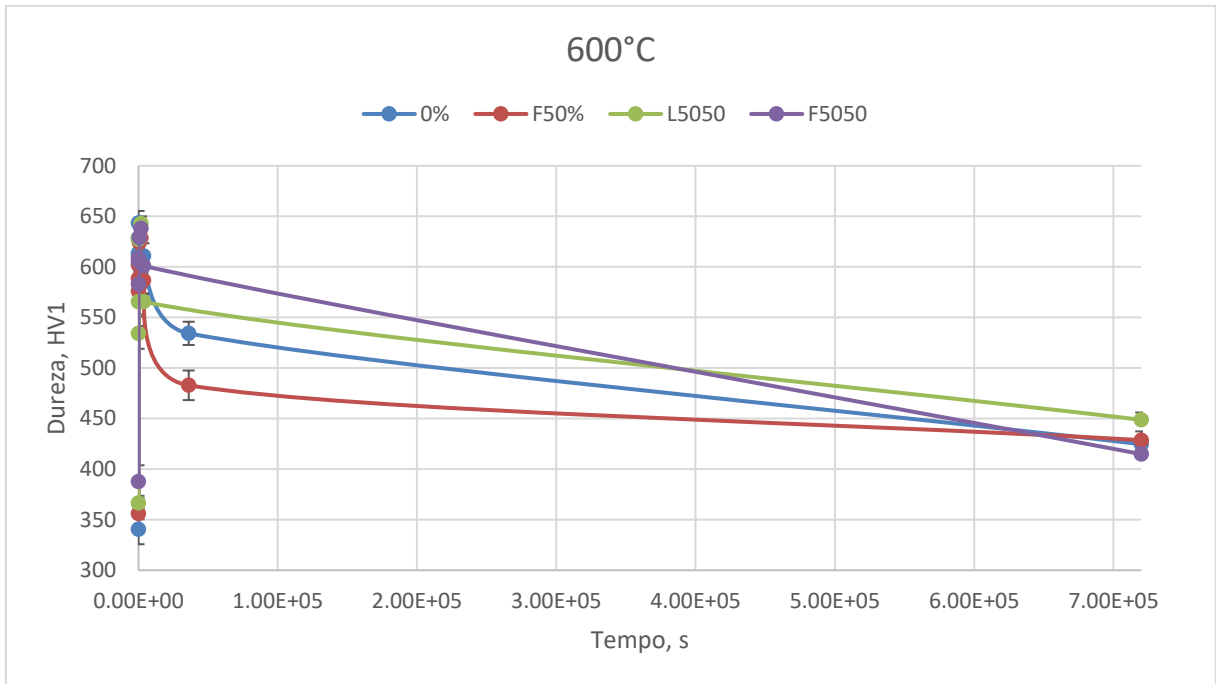


Figura 5.52: Curva de dureza das amostras envelhecidas a 600 °C por diversos tempos.

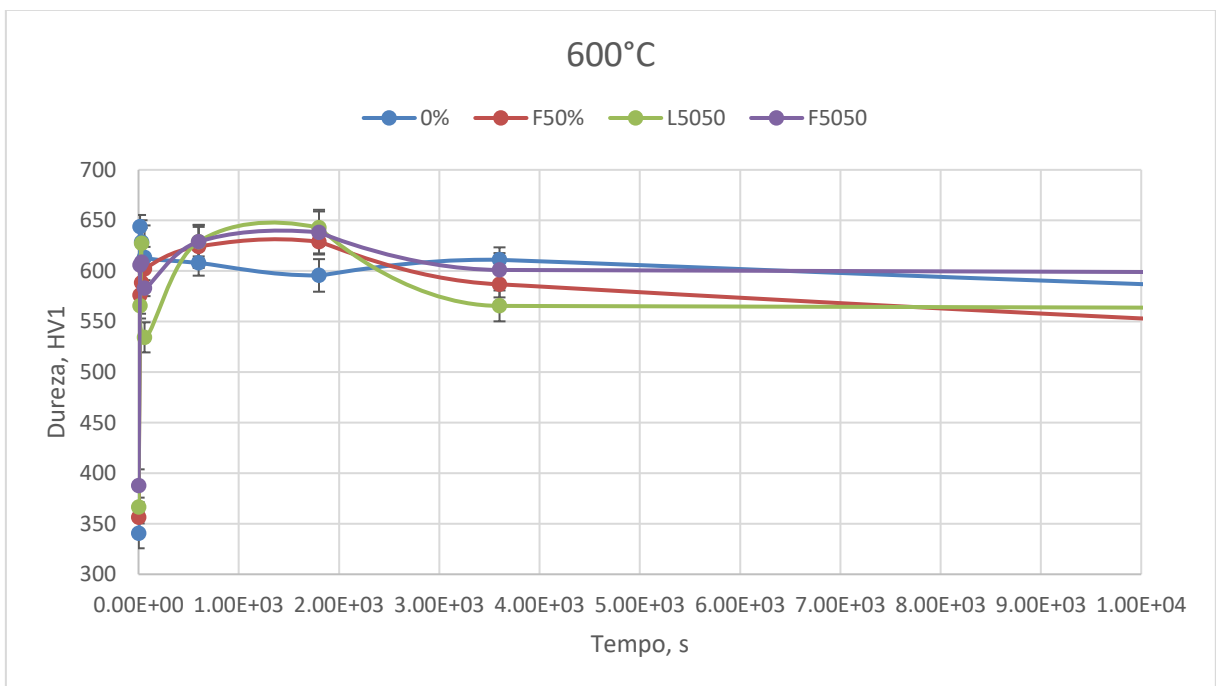


Figura 5.53: Curva de dureza ampliada em baixos tempos de envelhecimento a 600 °C.

Observou-se pelas curvas de dureza que a cinética de precipitação, formação de austenita reversa e o valor de pico de dureza são fortemente influenciadas pelo aumento da temperatura. Isso ocorre pois com o aumento da temperatura, ocorre um aumento da difusão atômica e uma redução da temperatura A_1 , conforme visto na figura 3.2, possibilitando que a austenita se forme nos contornos de pacotes e blocos martensíticos antes da saturação da

precipitação, fazendo com que dois mecanismos ocorram simultaneamente: o aumento de dureza devido a precipitação e a redução de dureza devido a formação da austenita reversa.

Isso pode ser verificado ao observar que após 10 h de envelhecimento a 500 °C todas as condições apresentaram austenita reversa, figura 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, ao mesmo tempo a difração por Raios-X mostrou um aumento da fração de precipitados entre 10 e 50 h de envelhecimento a 500 °C, Tabela 5.5.

5.6 MODELAMENTO MATEMÁTICO

5.6.1 Energia de Ativação

Para o cálculo da energia de ativação utilizou-se dois métodos: Método de Kissinger, para calcular a energia de ativação da precipitação e da austenita reversa, e o método da regressão linear, para o cálculo da energia de ativação dos precipitados.

5.6.1.1 Método de Kissinger

O método de Kissinger correlaciona a taxa de transformação de fases com a taxa de aquecimento em curvas de DSC e/ou de dilatométrica conforme explicado na seção 3.2.2.

A figura 5.54 apresenta as linhas de tendência referentes aos valores da região T2 nas condições 0%, F50% e F50%50% obtidos na Tabela 5.2 e calculados a partir da equação 8. O coeficiente angular destas linhas representa a energia de ativação, Q , de cada condição, as quais são apresentadas na Tabela 5.13. Os valores de Q para as condições 0% e F50% não foram obtidos pois estas não possuíram valor de T_m na região T1 e, embora a curva $d(1/l_0)/dt$ em função da temperatura, figura 5.2, tenha fornecido valores de T_m para a região T4, estes valores não apresentaram uma resposta linear quando plotados no gráfico $\ln(\varphi^2/T_m)$ em função de $1/(RT_m)$, impossibilitando o uso desse método para o cálculo de Q para essa região. Isso ocorre, pois, uma das premissas do método de Kissinger é de que para se obter diferentes valores de T_m , a transformação precisa ser dependente da taxa de aquecimento, ou seja, difusional, o que não ocorre com transformações por cisalhamento, como a que ocorre na região T4. Acredita-se que por esses motivos também não foram observados na literatura a distinção entre as regiões T1 e T2, ou T3 e T4 e os valores estimados de Q para precipitação consistem nos valores da região T2, e da transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ consistem na transformação difusional, região T3.

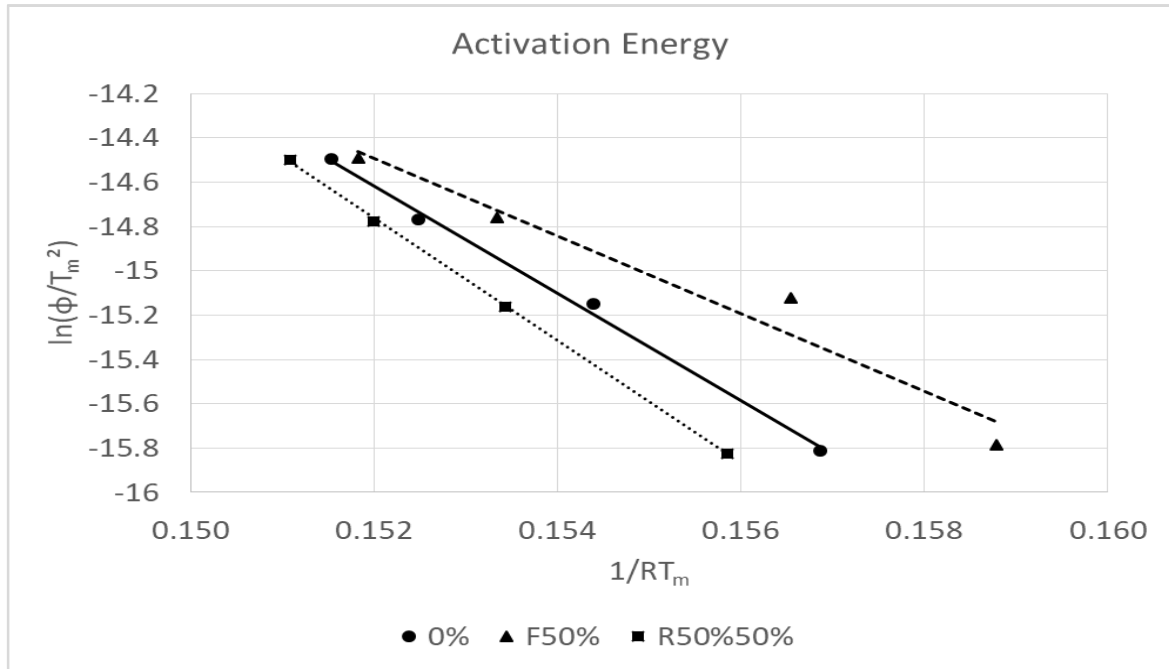


Figura 5.54: Linhas de tendência referentes aos valores de T2 nas condições 0%, F50% e L50%50% obtidos na Tabela 5.2

O valor obtido de Q da região T2 na condição 0%, 242 kJ/mol, está em acordo com valores observados na literatura, Tabela 5.13, e é levemente inferior aos valores de Q para a difusão de Ti, Mo e Ni no ferro α , 293 (KLUGKIST; HERZIG, 1995), 282 (NITTA et al., 2002) e 245 kJ/mol (HIRANO; COHEN; AVERBACH, 1961), respectivamente. Isso indica que nessa região ocorre uma transformação difusional destes três elementos, provavelmente a precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$, Fe_2Mo e/ou Fe_7Mo_6 , onde o valor de Q foi reduzido pela alta densidade de discordância presente na matriz martensítica.

O valor de Q para a região T3, caracterizado pela transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ difusional, é fortemente influenciado pela taxa de aquecimento, passando de 423 kJ/mol, para taxas menores de 2 °C/s (60 K/min), para 828 kJ/mol, para taxas maiores que 2 °C/s (KAPOOR; BATRA, 2004). Neste trabalho, o valor encontrado para a região T3 na condição 0% e taxas de aquecimento inferiores a 0,3333 K/s (20 K/min) foram de 456 kJ/mol, caindo drasticamente com a aplicação de deformação, indo para 304 e 365 kJ/mol, nas condições F50% e L50%50%, respectivamente. Esta queda ocorre devido às transformações precedentes nas regiões T1 e T2, onde, devido a deformação ter propiciado a formação de um maior volume de precipitado metaestáveis S, ω e $\text{Ni}_3(\text{Ti, Mo})$, também acarretou uma maior numa maior velocidade de dissolução destes, enriquecendo localmente a matriz em Mo em tempos

menores. Isso acarreta em um aumento da força motriz para a transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ e, conseqüentemente, uma queda no valor de Q, como verificado e está de acordo com o aumento do teor de Mo verificado por EDS na austenita em seu início de formação.

Tabela 5.13: Energias de ativação obtida nesse trabalho para as regiões T1, T2 e T3 definidas pela dilatométrica e energias de ativação referente as mesmas regiões verificadas na literatura.

Região	Energia de Ativação (kJ/mol)			Fonte	Maraging
	0%	F50%	L50%50%		
T1	-	-	175	O autor	C300
T2	242	175	276	O autor	C300
	205			Guo et al	C250
	145			Viswanathan et al	C300
	265			Kapoor and Batra	C350
	272			Gomes et al	C300
	276			Gomes et al	C350
T3	456	304	365	O autor	C300
	342			Guo et al	C250
	224			Viswanathan et al	C300
	423($\phi < 2$) e 828($\phi > 2$)			Kapoor and Batra	C350
	562			Gomes et al	C300
	569/642			Gomes et al	C350

O valor obtido de Q da região T2 na condição 0%, 242 kJ/mol, está em acordo com valores observados na literatura, Tabela 5.13, e é levemente inferior aos valores de Q para a difusão de Ti, Mo e Ni no ferro α , 293 (KLUGKIST; HERZIG, 1995), 282 (NITTA et al., 2002) e 245 kJ/mol (HIRANO; COHEN; AVERBACH, 1961), respectivamente. Isso indica que nessa região ocorre uma transformação difusional destes três elementos, provavelmente a

precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, Fe_2Mo e/ou Fe_7Mo_6 , onde o valor de Q foi reduzido pela alta densidade de discordância presente na matriz martensítica.

O valor de Q para a região T3, caracterizado pela transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ difusional, é fortemente influenciado pela taxa de aquecimento, passando de 423 kJ/mol, para taxas menores de 2 °C/s (60 K/min), para 828 kJ/mol, para taxas maiores que 2 °C/s (KAPOOR; BATRA, 2004). Neste trabalho, o valor encontrado para a região T3 na condição 0% e taxas de aquecimento inferiores a 0,3333 K/s (20 K/min) foram de 456 kJ/mol, caindo drasticamente com a aplicação de deformação, indo para 304 e 365 kJ/mol, nas condições F50% e L50%50%, respectivamente. Esta queda ocorre devido às transformações precedentes nas regiões T1 e T2, onde, devido a deformação ter propiciado a formação de um maior volume de precipitado metaestáveis S , ω e $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, também acarretou uma maior numa maior velocidade de dissolução destes, enriquecendo localmente a matriz em Mo em tempos menores. Isso acarreta em um aumento da força motriz para a transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ e, conseqüentemente, uma queda no valor de Q , como verificado e está de acordo com o aumento do teor de Mo verificado por EDS na austenita em seu início de formação.

O menor valor de Q para a formação de austenita reversa da amostra F50% em comparação com a amostra L50%50% está em acordo com os resultados obtidos por difração de Raios-X que mostrou uma maior cinética de dissolução dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ na condição F50%. Isto pode ter se dado devido a maior formação de S e ω observada na condição L50%50% resultante da deformação a frio, que, embora acelerado a precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ em comparação a condição 0%, pode ter retardo a formação deste quando comparado com a condição F50%.

5.6.1.2 Regressão linear

O segundo método para o cálculo da energia de ativação é referente a regressão linear a partir da equação 9, conforme explicado na seção 3.2.2, a qual pode ser visto na figura 5.55 para todas as condições de estudadas.

O valor de Q para a precipitação é dado pelo coeficiente angular da linha de tendência e foi igual a 357, 175, 175, 161 kJ/mol para as condições 0%, F50%, L50%50% e F50%50% respectivamente. Observou-se que para as amostras deformadas, o resultado deste método

apresentou uma ótima linearidade, com R^2 maior que 0,99. Além disso, nas condições F50% e L50%50% o valor calculado é compatível com o cálculo a partir do método de Kissinger. Contudo a condição 0% não apresentou boa linearidade, R^2 igual a 0,92. Para uma melhor análise nesta condição deve-se avaliar as curvas de dureza em temperaturas menores de envelhecimento, pois em altas temperaturas, a dureza não distingue aceitavelmente a precipitação das demais transformações nos aços maraging.

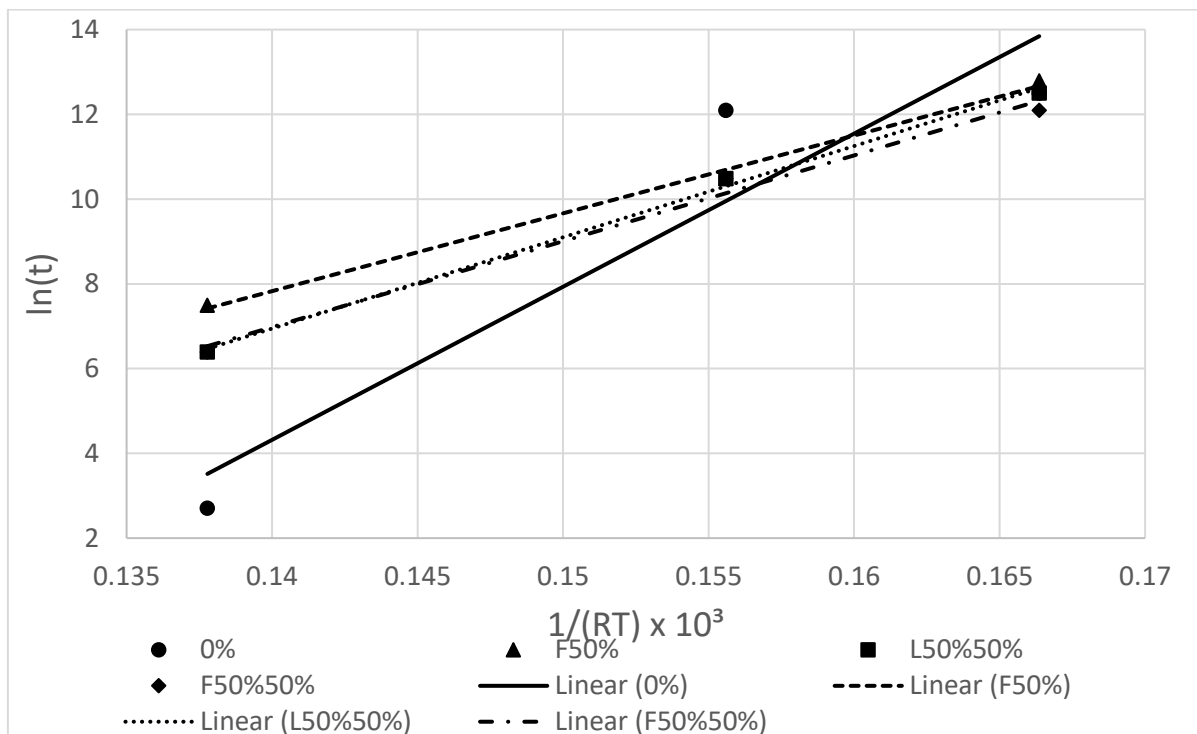


Figura 5.55: Regressão linear da equação 9.

5.6.2 Resistência Mecânica, Fração Volumétrica e Raio do precipitado

O comportamento da dureza durante o envelhecimento nos aços maraging pode ser descrito pela equação 14.

$$\Delta H = k_1 t^{n_2} \quad (14)$$

Os valores de k_1 e n_2 foram obtidos através de uma curva ΔH em função do tempo até o pico de dureza e, utilizando o software Origin, ajustou-se uma curva exponencial do tipo $y=ax^b$. O resultado está mostrado na Tabela 5.14, onde devido à rápida formação do pico de dureza a 600 °C não foi possível obter os valores de k_1 e n_2 em nenhuma condição estudada.

Observa-se que o aumento da temperatura de envelhecimento aumentou o valor de k_1 e teve pouca influência sobre n_2 . Um elevado valor k_1 e baixo de n_2 , indica que um grande

volume de precipitados foi formado no início do envelhecimento, proporcionando um grande aumento da dureza inicial. Contudo, como a maior precipitação reduz a supersaturação da matriz e, conseqüentemente, a cinética de precipitação, a resposta do aumento da dureza com o tempo de envelhecimento é menor, refletindo em uma redução no valor de n_2 .

Tabela 5.14: Valores de k_1 e n_2 referentes a equação 14 obtidos pelo ajuste do gráfico da variação da dureza em função do tempo.

Condição		k_1	n_2	R^2
0%	450	24±10	0,22±0,02	0,99
	500	54±22	0,18±0,05	0,91
F50%	450	46±14	0,18±0,03	0,94
	500	68±24	0,16±0,04	0,89
L50%50%	450	36±9	0,18±0,02	0,98
	500	55±16	0,18±0,03	0,94
F50%50%	450	28±10	0,22±0,03	0,97
	500	74±50	0,17±0,08	0,80

Conforme dito nas seções 3.2.3 e 3.3.1, é possível correlacionar matematicamente o raio médio do precipitado com o valor de m_3 , que é uma função de n_2 , conforme mostrado na equação 16.

$$m_3 = \frac{m_2}{(n_2 - m_1 n)} \quad (16)$$

Considerando m_2 e m_1 iguais a 0,5, n_2 fornecido pela Tabela 5.14, e n sendo o menor valor da Tabela 3.4, 1, o valor de m_3 resultante é negativo, indicando que o aumento da fração volumétrica dos precipitados $Ni_3(Ti, Mo)$, correlacionado com n , é menor que o suposto pela Tabela 3.4.

Supondo que a máxima fração volumétrica encontrada por difração de Raios-X, 19 %, seja igual fração volumétrica em equilíbrio de $Ni_3(Ti, Mo)$ para a temperatura de 500 °C, e substituindo os valores da fração volumétrica formada em função do tempo da condição 0%, fornecida pela Tabela 5.5, na equação 18, obtem-se um valor de n igual a 0,02. A condição 0% foi selecionada devido a ser a única condição de apresentou um crescimento contínuo da fração de precipitação até 200.

Como o valor de n independe da temperatura, este pode ser substituído novamente na equação 16 para se obter os valores de m_3 , Tabela 5.15. Observa-se que para envelhecimentos

entre 450 e 500 °C os valores de m_3 variam entre 2,3 e 3,4, valores muito próximos a 3, que foi observado por SAXS para a precipitação de $Ni_3(Ti, Mo)$ (Wagner, 1961 apud GUO; SHA, 2002; LIFSHITZ; SLYOZOV, 1961).

Tabela 5.15: Valores de m_3 para as diferentes condições de envelhecimento.

Condição		m_3
0%	450	2.3
	500	2.9
F50%	450	2.9
	500	3.4
L50%50%	450	2.9
	500	2.9
F50%50%	450	2.4
	500	3.2

Dessa forma, para definir o crescimento do precipitado pode-se substituir os valores de m_3 . Tabela 5.15, e do raio do precipitado, seção 5.4, onde deve ser considerado que no tempo $t=0$ não há precipitação, ou seja: $r = 0$ e utilizar apenas os valores de r antes do início da dissolução dos precipitados, ou seja, até o tempo em que, tanto a fração volumétrica quanto o raio dos precipitados são crescentes.

Dessa forma, para a condição 0% envelhecida a 500 °C obteve-se:

$$r = 0,0819t^{1/2,9} \quad (38)$$

E o $R^2 = 0,97$.

Estes resultados indicam que os valores obtidos da fração volumétrica de $Ni_3(Ti, Mo)$ por difração de Raios-X e o tamanho do precipitado calculado a partir de imagens do MET estão de acordo com o teórico e podem ser comparados entre si de forma quantitativa.

Contudo a deformação afeta, entre outros, a difusão atômica do material, D , fazendo com que, a constante da equação 6 seja diferente entre as diferentes condições. Por este motivo não foi possível simular de forma aceitável o tamanho médio do precipitado nas amostras deformadas, sendo necessário adquirir mais pontos de fração volumétrica e do raio do precipitado antes do início da dissolução nestas condições.

Nas condições de envelhecimento e deformação que foi possível medir a fração volumétrica e o tamanho médio do precipitado, é possível calcular o aumento da resistência mecânica resultante da precipitação de $Ni_3(Ti, Mo)$ pelos mecanismos citados na seção 3.2.3.

O valor de r_{c4} , raio a partir do qual o mecanismo de Orowan passa a ser vigente, pode ser calculado pelas equações 4 e 5, conforme mostrado na seção 3.2.1, onde b e Ω podem ser

calculados a partir da Tabela 5.5 utilizando os parâmetros de rede da matriz e do precipitado da condição 0% envelhecido por 10 h a 500 °C.

Dessa forma, considerando b a metade da distância planar [111], ou seja, $(a^2+b^2+c^2)^{1/2} = 0,247$ nm, Ω_0 o volume atômico do precipitado ortorrômbico, ou seja, $a*b*c/n^{\circ}\text{atomo} = 7,805*10^{-3}$ nm³/atomo e Ω_{α} o volume atômico da matriz tetragonal, ou seja, $a^2*c/n^{\circ}\text{atomo} = 4,598*10^{-2}$ nm³/atomo e os demais valores sendo considerados: $Q = 175,6$ GPa, $\nu = 0,325$, $K = 167,6$ GPa (LEDBETTER; READ, 1977) r_{c4} é igual a 0,265nm, ou seja, o mecanismo Orowan deve ser utilizado para o cálculo do aumento de resistência mecânica em todas as condições de análise.

Esta afirmação está de acordo com Zhu et al (2011) que afirmam que o mecanismo de endurecimento dominante nos aços maraging é o de Orowan e que o principal responsável pelo aumento de resistência mecânica é o intermetálico metaestável Ni₃(Ti, Mo) somado ao fato de que em nenhuma análise de MET realizada neste trabalho ou na literatura analisada foi observada a presença de precipitados cisalhados.

Dessa forma, acredita-se que nenhum mecanismo de endurecimento por cisalhamento do precipitado ocorra nos aços maraging nas condições estudadas e seu aumento de dureza deva ser calculado utilizando o mecanismo de Orowan, equação 10.

Substituindo na equação 10 o raio do precipitado como sendo o calculado por MET, seção 5.4, a fração volumétrica conforme calculada por difração de Raios-X, Tabela 5.5, $G = 81$ GPa (GUO; SHA; WILSON, 2002), $\nu = 0,325$ e L calculado conforme equação 19, obtém-se o valor de $\Delta\sigma$, Tabela 5.16, que também fornece o valor de ΔH calculado a partir da equação 13 onde q é igual a 9,087 (SOUZA, 2017).

Tabela 5.16: Valores calculados de $\Delta\sigma$ e ΔH resultante do mecanismo de Orowan para a precipitação de Ni₃(Ti, Mo).

Condição	Tempo, h	Orowan		Este Trabalho
		$\Delta\sigma$, MPa	ΔH , HV1	ΔH , HV1
0%	10	1464	161	323
	50	1415	156	348
	200	1789	196	313
F50%	50	2520	277	282

	200	1293	142	244
--	-----	------	-----	-----

A partir da Tabela 5.16 é possível observar que o precipitado $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ é o principal responsável pelo aumento da resistência mecânica durante o envelhecimento nos aços maraging. Contudo a influência deste sobre a dureza total é menos significativa na amostra sem deformação do que na amostra deformada, indicando uma maior precipitação nas amostras deformadas.

Observou-se também na Tabela 5.16 que na condição 0%, ocorre um aumento da dureza referente a precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ mesmo após 200 h de envelhecimento. Embora esse aumento possa ser apenas aparente, devido ao grande espaçamento entre tempo de envelhecimento das condições analisadas, este resultado mostra que nesta condição a precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ ocorreu mesmo após o início da formação da austenita reversa, conforme verificado por MO.

Os resultados obtidos na Tabela 5.16 também indicam que na condição 0% ocorre simultaneamente a presença de diversos mecanismos de endurecimento do material, que deve ser referente a interação das discordâncias com as fases S, ω , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, Fe_2Mo e Fe_7Mo_6 . Este resultado também foi verificado na dilatometria, onde na condição 0% foi verificado uma maior temperatura de início da região T1, referente a precipitação de S e ω , e uma menor temperatura de início de T2, referente a formação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e Fe_6Mo_7 , quando comparado com as demais condições, indicando a possibilidade de uma sobreposição destas regiões.

Esta sobreposição foi reduzida com a aplicação da deformação, que acelerou a formação e dissolução de todas as fases metaestáveis, o que pode ser verificado tanto da formação de um pico bem definido da região T1 na dilatometria, quanto pelo aumento proporcional da dureza resultante da precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ após 50 h de envelhecimento na amostra deformada.

6 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram uma forte influência tanto da deformação a quente e a frio quanto da temperatura de envelhecimento na cinética de transformação de fases e nas propriedades mecânicas dos aços maraging C300 com alto teor de Ti;

Quanto à matriz martensítica, esta apresentou morfologia de ripas. Sua estrutura cristalina é tetragonal (análise realizada por difração de Raios-X) independente do estado de

deformação, o que ocorre devido à supersaturação de elementos substitucionais e não devido ao carbono intersticial, que para os teores presentes neste aço resultaria em uma estrutura CCC. Contudo a deformação gerou uma redução na microdeformação, devido à redução do espaçamento médio entre defeitos cristalinos, e no tamanho de cristalito da matriz, que, entre os motivos possíveis então as mudanças ocasionadas na: densidade e disposição das discordâncias, parâmetros de rede de grão a grão, inclusões, relaxação de superfície.

A deformação também gerou uma orientação preferencial da microestrutura da matriz no sentido da laminação, na condição L50%50%, e perpendicular ao sentido da deformação nas condições F50% e F50%50%. Essa orientação preferencial foi muito mais intensa nas amostras com deformação a frio.

O aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento gerou um refino dos blocos e pacotes da martensita em todas as condições de análise, resultado da recristalização e formação da austenita reversa, esta última sendo verificada apenas nas temperaturas de 500 °C e 600 °C.

Quanto à precipitação de intermetálicos, os ensaios de dilatométrica mostraram que a deformação acelerou a precipitação de S, ω e $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, sendo esta mais intensa na deformação a frio do que na deformação a quente. Este mesmo resultado foi obtido pelos ensaios de dureza, difração de Raios-X e MET e ocorreu devido ao aumento da densidade de discordâncias nas amostras deformadas, a qual é mais intensa na deformação a frio.

A energia de ativação da precipitação, quando calculada pelo método de regressão linear a partir dos resultados de dureza, apresentou uma significativa redução nas amostras deformadas quando comparadas com as amostras sem deformação. Contudo não foi observada uma variação significativa desta energia entre as diferentes condições de deformação. Esta redução na energia de ativação da precipitação ocorreu devido ao aumento de sítios preferencias de nucleação dos precipitados resultante do aumento da densidade de discordâncias.

Embora o método de regressão linear não tenha permitido distinguir a energia de ativação das regiões de precipitação T1 (fases S, ω e Fe_2Mo) e T2 ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ e Fe_7Mo_6), ao calcular o valor da energia de ativação pelo método de Kissinger a partir das curvas de dilatométrica, observou-se que a deformação a quente e a frio afetaram de forma distinta a energia de ativação das regiões T1 e T2. A maior densidade de discordâncias nas amostras deformadas a frio possibilitou um maior volume transformado na região T1. O que não correu nas amostras deformadas a quente, mantendo uma alta supersaturação na matriz, que, junto a

alta densidade de discordâncias, gerou um aumento significativo nas transformações referentes a região T2.

Os resultados da difração de Raios-X mostraram que, em envelhecimentos maiores de 10 h a 500 °C, ocorre a formação de picos referentes a precipitação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, mesmo sendo metaestáveis, o que possibilitou o cálculo dos parâmetros de rede e da fração volumétrica destes precipitados nas diferentes condições de análise. Esta análise mostrou, de forma quantitativa, que a deformação não apenas acelera a formação de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ mas também a sua dissolução. Contudo a deformação a frio manteve estável este precipitado por mais tempo que a deformação a quente, conseqüente do retardo da formação $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ gerado pela maior precipitação de S e ω na condição L50%50% quando comparada com a condição F50%.

Em conjunto com este resultado, as análises de MET indicaram que o $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ foi o principal responsável pelo aumento da resistência e da dureza resultante da precipitação nos aços maraging. Este resultado foi verificado ao utilizar os valores de tamanho médio do precipitado nas condições 0% e F50%, obtido por MET, e da fração volumétrica, obtida por difração de Raios-X, na equação da variação da resistência mecânica pelo mecanismo de Orowan.

Houve a formação de austenita reversa na temperatura de envelhecimento de 500 °C em tempos superiores a 10 h em todas as condições. A baixa fração volumétrica impossibilitou a quantificação desta por difração de Raios-X. Contudo, o conjunto de resultados obtidos pelo MO, MEV e dureza, possibilitaram observar que a formação de austenita reversa é acelerada pela deformação. Esta aceleração é mais intensa na deformação a quente, visto que é nesta condição que a dissolução de $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ ocorre de forma mais acelerada, seguida pela deformação a frio.

O ensaio de dilatométrica também mostrou que a formação da austenita reversa tende a dilatar a amostra de forma heterogênea quando a amostras sofre deformação prévia, o que pode resultar em uma distorção das peças deformadas quando submetidas a envelhecimentos muito prolongados a temperaturas mais elevadas.

REFERÊNCIAS

ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. 4. ed. Stamford: Cengage Learning, 2008.

ABREU, H. F. G. et al. The influence of an intermediate austenitization heat treatment in the texture of cold-rolled and aged 18% Ni maraging steel. **Materials Characterization**, v. 52, n. 3, p. 203–207, 2004.

AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S. W. Influence of nickel and molybdenum on the phase stability and mechanical properties of maraging steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 3, n. 2, p. 248–254, 1994.

ALVES, T. J. B. et al. Crystallographic , hyperfine and magnetic characterization of a maraging-400 alloy. **Hyperfine Interact**, v. 238, n. 45, p. 1–9, 2017.

ALVES, T. J. B. et al. Aging-Induced Transformations of Maraging-400 Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 49, n. 8, p. 3441–3449, 2018a.

ALVES, T. J. B. et al. Aging-Induced Transformations of Maraging-400 Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 49A, p. 3441–3449, 2018b.

ARDELL, A. J. Precipitation Hardening. v. 16, n. December, 1985.

BEREZOVSKAYA, V. V. et al. THE ROLE OF TEXTURE IN THE PROCESSES OF AGING AND DELAYED FRACTURE OF MARAGING STEEL. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 43, p. 65–68, 2001.

BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. Steels: Microstructure and Properties. In: **Steels: Microstructure and Properties**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017. p. 488.

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

BORGES, Z. V. et al. Structural, thermal, optical, and photoacoustic study of mechanically alloyed nanocrystalline SnTe. **Materials Research**, v. 21, n. 4, 2018.

CABEZA, M. et al. Laser surface melting: A suitable technique to repair damaged surfaces made in 14 Ni (200 grade) maraging steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 159–168, nov. 2012.

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

894–902, 2002.

CARDARELLI, F. **Materials Handbook**. 2. ed. London: Springer London, 2008.

CARVALHO, L. G. DE. **ESTUDO DILATOMÉTRICO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM AÇOS MARAGING M300 E M350 ESTUDO DILATOMÉTRICO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM AÇOS MARAGING M300 E M350**. Dissertação (Mestrado em Engenharia)—São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

CARVALHO, L. G. DE et al. A dilatometric study of the phase transformations in 300 and 350 maraging steels during continuous heating rates. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 740–744, 2013.

CASATI, R. et al. Aging Behaviour and Mechanical Performance of 18-Ni 300 Steel Processed by Selective Laser Melting. **Metals**, v. 6, n. 218, p. 1–13, 2016.

DE AGUIAR, D. J. M. **ESTUDO DA FORMAÇÃO E REVERSÃO DE MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO NA AUSTENITA DE DOIS AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX**. Tese (Doutorado em engenharia)—São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

DECKER, R. F. **SOURCE BOOK ON MARAGING STEELS** Ohio American Society for metals, , 1979.

DOHERTY, R. D. Diffusive Phase Transformations in the Solid State. **Physical Metallurgy**, p. 1363–1505, 1996.

DOS SANTOS, C. N. **ASPECTOS CRISTALOGRÁFICOS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DE UMA LIGA Fe-27 % Ni**. Tese (Doutorado em Ciência)—Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008.

FAROOQUE, M. et al. Dimensional anisotropy in 18 pct Ni maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 32, n. 5, p. 1057–1061, 2001.

FLOREEN, S. The Physical Metallurgy of Maraging Steels. **Metallurgical Reviews**, n. 126, p. 115–128, 1968a.

FLOREEN, S. The physical metallurgy marag ing steels. **Metallurgical Reviews**, p. 115–128, 1968b.

FREITAS, G. H. DE O. **EFEITO DA DEFORMAÇÃO A QUENTE E DO CICLO DE ENVELHECIMENTO NA MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO MARAGING C350 COM TI**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia)—Florianópolis:

Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

FREITAS, G. H. DE O.; OLIVEIRA, C. A. S. DE. Effect of Hot Deformation on Microstructure, Hardness and Precipitation Kinetics in a C350 Maraging Steel Modified by Titanium Addition. **Materials Research**, v. 21, n. 6, 2018.

FURUBAYASHI, E.; ENDO, H.; YOSHIDA, H. Summary Electron microscope study has been made on the morphology of AlN particles in early stages of precipitation in a deformed Fe-0.04% Al-0.005% N alloy. Drastic effects of deformation prior to the precipitation annealing upon the pre. v. 14, p. 123–130, 1974.

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

GOLDBERG, A.; O'CONNOR, D. G. **Influence of heating rate on transformations in an 18 per cent nickel maraging steel** *Nature*, 1967.

GUBICZA, J. et al. Dislocation structure and crystallite size in severely deformed copper by X-ray peak profile analysis. **Materials Science and Engineering A**, v. 400–401, n. 1-2 SUPPL., p. 334–338, 2005.

GUIMARÃES, J. R. C. Conceição, Cinética e Morfologia da Transformação Martensítica em Aços. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 1, n. 1, p. 3–9, 1981.

GÜIZA, G. M. C.; OLIVEIRA, C. A. S. Microstructural changes produced by hot forging in a C300 Maraging Steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 655, p. 142–151, 2016.

GUO, Z.; SHA, W. Quantification of Precipitation Hardening and Evolution of Precipitates. **Materials Transactions**, v. 43, n. 6, p. 1273–1282, 2002.

GUO, Z.; SHA, W.; LI, D. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt.% Ni C250 maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, n. 1–2, p. 10–20, 2004.

GUO, Z.; SHA, W.; WILSON, E. A. Modelling of precipitation kinetics and age hardening of Fe-12Ni-6Mn maraging type alloy. **Materials Science and Technology**, v. 18, n. 4, p. 377–382, 2002.

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

HE, Y. et al. Strengthening and toughening of a 2800-MPa grade maraging steel. **Materials Letters**, v. 56, n. 5, p. 763–769, 2002.

HIRANO, K.; COHEN, M.; AVERBACH, B. L. Diffusion of Nickel into Iron. **Acta Metallurgica**, v. 9, n. May, p. 440–445, 1961.

HUALLPA, E. A. **Caracterização da transformação martensítica em temperaturas criogênicas**. Dissertação (Mestrado em engenharia)—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011.

JÄGLE, E. A. et al. Comparison of maraging steel micro- and nanostructure produced conventionally and by laser additive manufacturing. **Materials**, v. 10, n. 1, 2017.

KAPOOR, R.; BATRA, I. S. On the α' to γ transformation in maraging (grade 350), PH 13-8 Mo and 17-4 PH steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 371, n. 1–2, p. 324–334, abr. 2004.

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

KLUGKIST, P.; HERZIG, C. **Tracer diffusion of titanium in α -iron**. [s.l: s.n.]. v. 148

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

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

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1 abr. 1978.

LECOMTE, J. B.; SERVANT, C.; CIZERON, G. A comparison of the structural evolution occurring during anisothermal or isothermal treatments in the case of nickel and manganese type maraging alloys. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 9, p. 3339–3352, 1985.

LEDBETTER, H. M.; READ, D. T. Low-temperature elastic properties of a 300-grade maraging steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 8, n. 11, p. 1805–1808, 1977.

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

LIAN, Y. et al. Effects of cold rolling on the microstructure and properties of Fe-Cr-Ni-Mo-Ti maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 712, n. July 2017, p. 663–670, 2018.

LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, n. 1–2, p. 35–50, 1961.

MACEK, K. et al. Austenite content and dislocation density in electron-beam welds of a stainless maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 208, n. 1, p. 131–138, 1996.

MAGEE, C. L.; DAVIES, R. G. The structure, deformation and strength of ferrous martensites. **Acta Metallurgica**, v. 19, n. 4, p. 345–354, abr. 1971.

MAGNEE, A. et al. **Cobalt-containing high-strength steels**. Brussels: [s.n.].

MAHADEVAN, S. et al. X-ray diffraction profile analysis for characterizing isothermal aging behavior of M250 grade maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39, n. 8, p. 1978–1984, 2008.

MAHADEVAN, S. et al. Precipitation-Induced Changes in Microstrain and Its Relation with Hardness and Tempering Parameter in 17-4 PH Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 3109–3118, 2016.

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

MAZUMDER, S.; SEN, D. Phase-separation kinetics of a multicomponent alloy. v. 60, n. 2, p. 822–830, 1999.

MELO, R. V. DE. **Efeito da deformação à frio da martensita , do tempo e da temperatura de envelhecimento sobre a microestrutura e dureza do aço maraging 300**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

MESHARAM, S. D. et al. Friction stir welding : An alternative to fusion welding for better stress corrosion cracking resistance of maraging steel. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 25, p. 94–103, 2017.

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

NES, E.; THOMAS, G. Precipitation of TiC in thermally embrittled maraging steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 7, p. 967–975, 1976.

NITTA, H. et al. Diffusion of molybdenum in α -iron. **Acta Materialia**, v. 50, n. 16, p. 4117–4125, 2002.

NUNES, G. C. S. et al. Structural and magnetic characterization of martensitic

Maraging-350 steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 321–325, 2015.

NUNES, G. C. S. et al. Maraging-350 steel: Following the aging through diffractometric, magnetic and hyperfine analysis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 421, p. 457–461, 2017.

OLIVEIRA, C. A. S. DE. **TÊMPERA DIRETA DE AÇOS BAIXA LIGA: ASPECTOS CINÉTICOS, MICROESTRUTURAIS E DE PROPRIEDADES MECÂNICAS**. Tese (Doutorado em Ciências)—[s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1994.

PARDAL, J. M. **Propriedades mecânicas e magnéticas do aço maraging classe 300 em diversas condições de tratamento térmico**. [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2004.

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

PETERS, D. T.; CUPP, C. R. The Kinetics of Aging Reactions in 18 Pct Ni Maraging Steels. **Transactions of the metallurgical Society of AIME**, v. 236, p. 1420–1429, 1966.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2. ed. London: CHAPMAN & HALL, 1992.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF**. Disponível em: <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/fps/Microstructural_effects.pdf>.

ROHRBACK, K.; SCHMIDT, M. **ASM Handbook, Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. [s.l.] ASM International, 1990. v. 1

SAUL, G.; ROBERSON, J. A.; ADAIR, A. M. The Effects of Thermal Treatment on the Austenitic Grain Size and Mechanical Properties of 18 Pct Ni Maraging Steels. **Metallurgical Transaction**, v. 1, p. 383–387, 1970.

SCARDI, P.; LEONI, M. Whole powder pattern modelling. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 58, n. 2, p. 190–200, 2002.

SHA, W. QUANTIFICATION OF AGE HARDENING IN MARAGING STEELS AND AN Ni-BASE SUPERALLOY. v. 42, p. 549–553, 2000.

SHA, W.; CERZO, A.; SMITH, G. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part IV. Discussion and conclusions. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, p.

1251–1256, 1993a.

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase Chemistry and Precipitation Reactions in Maraging Steels" Part I. Introduction and Study of Co-Containing C-300 Steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 6, p. 1221–1232, 1993b.

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

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part II. Co-free T-300 steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 6, p. 1233–1239, 1993d.

SHA, W.; GUO, Z. **Maraging Steels : Modelling of Microstructure , Properties and Applications**. 1. ed. Oxford: Woodhead Publishing, 2009.

SHA, W.; LL, Q.; WILSON, E. A. Precipitation, microstructure and mechanical properties of low nickel maraging steel. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 6, p. 983–989, 2011.

SHERCLIFF, H. R.; ASHBY, M. F.; STREET, T. Overview no. 90 a process model for age hardening of aluminium alloys--i. the model. v. 38, n. 10, p. 1789–1802, 1990.

SOUZA, P. H. L. **ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO EM LIGAS DE Al-Zr E Al-Zr-Mg ENVELHECIDAS ARTIFICIALMENTE**. Tese (Doutorado em Ciências)—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of Steel AND. v. 3, n. May, 1972.

STARINK, M. J. Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 32, p. 4061–4070, 1997.

STARKE, E. A. Aluminium Alloys of the 70's: Scientific Solutions to Engineering Problems. An Invited Review. v. 29, p. 99–115, 1977.

STILLER, K.; DANOIX, F.; BOSTEL, A. Investigation of precipitation in a new maraging stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 94–95, p. 326–333, 1996.

TAN, C. et al. Microstructural evolution, nanoprecipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted high-performance grade 300 maraging steel. **Materials and Design**, v. 134, p. 23–34, 2017.

TARIQ, F. et al. Investigation into Microstructures of Maraging Steel 250 Weldments and Effect of Post-Weld Heat Treatments. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 19, n. 2, p. 264–273, 12 maio 2009.

TAVARES, S. S. M. et al. A magnetic study of the maraging 350 steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, p. 785–787, maio 2004.

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

UMEMOTO, M.; YOSHITAKE, E.; TAMURA, I. The morphology of martensite in Fe-C, Fe-Ni-C and Fe-Cr-C alloys. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 10, p. 2893–2904, 1983.

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

VENKATA RAMANA, P.; MADHUSUDHAN REDDY, G.; MOHANDAS, T. Microstructure, hardness and residual stress distribution in maraging steel gas tungsten arc weldments. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 13, n. 4, p. 388–394, 1 maio 2008.

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

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

VITALIJ K. PECHARSKY. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. Boston, MA: Springer US, 2009.

VOORHEES, P. W. The Theory of Ostwald Ripening. v. 38, p. 231–252, 1985.

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

ZENER, C. Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. **Journal of Applied Physics**, v. 20, p. 950–953, 1949.

ZHU, F.; YIN, Y. F.; FAULKNER, R. G. Microstructural control of maraging steel C300. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 395–405, jan. 2011.