

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTOS
TÉRMICOS DE UM AÇO MARAGING 350**

JÉSSICA MARINHO OLIVEIRA SILVA

SÃO CARLOS - SP
[2021]

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DE UM AÇO MARAGING 350

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Guilherme Yuuki Koga



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Jessica Marinho Oliveira Silva

RA: 727387

TÍTULO: Avaliação da influência dos parâmetros dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento na reversão da martensita à austenita, dureza e microestrutura de um aço maraging da classe 350

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

CO-ORIENTADOR(A): Me. Cristiane Sales Gonçalves

DATA/HORÁRIO: 19/11/2021, 09h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga	10,0	10,0
Dr. Lucas Barcelos Otani	10,0	10,0
Média	10,0	10,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga e Dr. Lucas Barcelos Otani e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

DEDICATÓRIA
À minha mãe, Cristina.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cristina e Marcos, por sempre acreditarem nos meus sonhos e permanecerem ao meu lado por toda a minha trajetória.

Ao Lucas, pelo incentivo, palavras de carinho e companheirismo durante a realização deste trabalho e tantos anos anteriores.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Koga pelos conselhos, apoio e sugestões ao longo deste trabalho.

À estimada equipe da Engenharia de Aplicação e Assessoria Técnica da Villares Metals S.A. À Ms. Cristiane Gonçalves pela importante orientação e lições que geraram grande aprendizado. Ao Ms. Carlos Sartori, pelos ensinamentos valiosos e por ser um exemplo de profissional admirável. Ao Mateus Clementino, pela parceria, incentivo e enorme auxílio neste trabalho.

Aos queridos colaboradores da Villares Metals S.A., em especial aos dos laboratórios metalográfico e de pesquisa da Villares Metals, que auxiliaram diretamente nas etapas experimentais do trabalho: Alexsandro Brandão, Edilson Vesco, Vinícius Freire, José Carlos, Paulo Henrique, Reginaldo Silva, Roberto Tibúrcio e Alexandre Farina. Ao Rodrigo Perez, pela grande ajuda na reta final do trabalho.

Às grandes amigadas: Juliana Rêgo, Maria Carolina Lapa e Vanessa Carvalho por todo o apoio que perdura há longos anos e pela amizade que nunca foi enfraquecida pela distância. À Julia Nojima, por ter sido a melhor companheira nos anos de universidade e por ser uma pessoa que eu sempre pude contar quando mais precisei.

À Villares Metals S.A. pela oportunidade

A todos que indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os aços maraging são ligas de ultra-alta resistência mecânica (1500 – 2450 MPa de resistência à tração) e elevada tenacidade ($50 - 240 \text{ MPa}\sqrt{m}$), aplicados em maior escala nas indústrias aeroespacial e militar. O mecanismo de endurecimento destes materiais não se baseia em reações com o carbono, mas sim na precipitação de compostos intermetálicos de Ni, Mo e Ti, em uma matriz martensítica dúctil de Fe-Ni, durante o tratamento térmico de envelhecimento. O superenvelhecimento, definido como a exposição a tempos prolongados ou temperaturas excessivas de envelhecimento, pode levar ao coalescimento e crescimento exacerbados dos intermetálicos, além da reversão parcial da martensita à austenita, uma das fases de equilíbrio à temperatura ambiente. Estas reações afetam diretamente propriedades mecânicas do material, tais como limite de resistência, ductilidade e tenacidade, o que torna extremamente relevante a compreensão dos fenômenos que ocorrem durante os tratamentos térmicos de aços maraging. Neste trabalho, foi avaliada a influência dos parâmetros dos tratamentos térmicos – temperatura de solubilização, temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento – na microestrutura, dureza e reversão da martensita em um aço maraging da série 350. O teor de austenita das amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos foi avaliado pela técnica de difração de raios-X (DRX), complementada pela técnica de ferritoscopia. Temperaturas de solubilização maiores do que 900 °C resultaram em intenso crescimento de grão da austenita primária, redução da dureza e redução do teor de austenita revertida. A cinética da reversão da austenita se mostrou dependente do tempo e da temperatura de envelhecimento. O envelhecimento a 600 °C durante 12 h resultou em um teor de austenita revertida da ordem de 40 %, o mais elevado entre as condições avaliadas. O pico do endurecimento – condição com 60 HRC de dureza e 5 % de austenita revertida – foi obtido para temperatura de envelhecimento de 480 °C durante 5 h, com retenção do nível de dureza para tempos de pelo menos 50 h. Este comportamento aponta para a possibilidade do emprego de um ciclo térmico mais curto do que o comercialmente utilizado para este aço, além da sua potencial aplicação em temperatura para tempos prolongados sem que ocorra o superenvelhecimento.

Palavras-chave: Aços maraging. Reversão da martensita. Austenita revertida. Solubilização. Envelhecimento. Tratamentos térmicos.

ABSTRACT

Maraging steels combine ultra-high strength (1500 – 2450 MPa of tensile strength) with excellent toughness ($50 - 240 \text{ MPa}\sqrt{m}$) and are widely used in aerospace and military applications. Unlike other high strength steels hardened by reactions involving carbon, maraging steels achieve great hardness by the precipitation of intermetallic compounds of Ni, Mo and Ti on a soft martensitic matrix, during aging heat treatment. The exposure of these materials to extended times or excessive temperatures (overaging) leads to the excessive coarsening and growth of the precipitates and the partial reversion of the martensite to austenite, one of the equilibrium phases at room temperature. These reactions have great effect on the material's mechanical properties, such as tensile strength, ductility and toughness, hence the comprehension of the phenomena which occur during heat treatment operations becomes extremely relevant. In the present work, the influence of the heat treatment's parameters – solution treatment temperature, aging temperature and aging time – on the microstructure, hardness and martensite reversion was evaluated for a class 350 maraging steel. The austenite content of the samples was estimated by X-ray diffraction (XRD) technique, supported by ferritoscope results. Solution temperatures over 900 °C resulted in intense grain growth of the previous austenite, hardness reduction and reversed austenite content reduction. Aging at 600 °C for 12 h resulted in 40 % of reversed austenite, highest level amongst the conditions evaluated. Austenite reversion kinetics was proven to be dependent on aging temperature and time. Peak hardness – condition with hardness of 60 HRC and 5 % of reverted austenite – was achieved by aging at 480 °C for 5 h, with hardness retention level for at least 50 h of aging time. This behavior indicates the possibility of usage of a shorter thermal cycle than the commercially applied for this steel, as well as the potential application at this temperature for prolonged times without overaging.

Key-words: Maraging steels. Martensite reversion. Reverted austenite. Aging. Solution treatment. Heat treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tenacidade à fratura dos aços maraging comparada a dos aços convencionais de alta resistência endurecidos por reações que envolvem carbono, em função do limite de resistência. Adaptado de (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014)... 4	4
Figura 2: (a) Representação ilustrativa da microestrutura da martensita em ripas formada nos aços maraging (CARVALHO, 2016); (b) Micrografia obtida com a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para um aço 18Ni (350) solubilizado. Adaptado de (FEITOSA, 2020). 11	11
Figura 3: (a) Diagrama metaestável de transformação do sistema Fe-Ni; (b) Diagrama estável de transformação do sistema Fe-Ni. Adaptado de (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990)..... 13	13
Figura 4: Variação da dureza, de acordo com o tempo de envelhecimento para temperaturas de envelhecimento de 315, 370, 425, 480 e 540 °C em um aço maraging da série 250. Adaptado de (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). 14	14
Figura 5: (a) Precipitados intermetálicos em um aço maraging da série 350, em micrografia eletrônica de transmissão. Adaptado de (FEITOSA, 2020); (b) Distorção no plano (111) da matriz martensítica CCC causado pela presença do precipitado Ni ₃ Mo. Adaptado de (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014)..... 15	15
Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura de um aço maraging da série 350, envelhecido a 520°C por 18h. As regiões mais claras da figura correspondem à austenita (CARVALHO, 2016)..... 17	17
Figura 7: Micrografias ópticas da amostra C7, material como recebido, apenas solubilizado (a) Aumento de 200x; (b) Aumento de 500x; (c) Aumento de 1000x.... 25	25
Figura 8: Difratogramas da amostra C7; (a) Pico referente ao plano {220} da martensita; (b) Pico referente ao plano {221} da austenita. 26	26
Figura 9: Curva de dilatométrica obtida para o aço maraging 350 recebido, na condição apenas solubilizada. Aquecimento de 3 °C/min até 500 °C, e 0,05 °C/min até 820 °C, seguido de resfriamento de 50 °C/min até a temperatura ambiente. Fonte: Próprio autor..... 27	27
Figura 10: (a) Curvas de transformação em resfriamento contínuo (TRC) da liga investigada neste trabalho; (b) Micrografia do corpo de prova resfriado a 50 °C/s; (c) Micrografia do corpo de prova resfriado a 0,03 °C/s. 28	28
Figura 11: Fração de fases em equilíbrio presentes no aço maraging deste trabalho,	

de acordo com a temperatura.	30
Figura 12: (a) Micrografias da fase Ti(C,N); (b) Difractogramas da fase Ti(C,N).	31
Figura 13: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência da temperatura de solubilização; (a) C2; (b) C1; (c) C3; (d) C4; (e) C5; (f) C6. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	33
Figura 14: Micrografias das condições com diferentes temperaturas de solubilização, evidenciando contornos de grão da austenita primária; (a) C2; (b) C1; (c) C3; (d) C4; (e) C5; (e) C6. Imagens com aumento de 200x. Temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	34
Figura 15: (a) Variação do teor de austenita revertida e da dureza de acordo com a temperatura de solubilização; (b) Variação do tamanho de grão da austenita primária com a temperatura de solubilização. Temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	35
Figura 16: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência da temperatura de envelhecimento (a) C1; (b) C13; (c) C16; (d) C19. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e tempo de envelhecimento constantes em 820 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	37
Figura 17: (a) Variação do teor de austenita revertida pela técnica de DRX e da dureza de acordo com a temperatura de envelhecimento; (b) Variação intensidade medida por ferritoscopia com a temperatura de envelhecimento. Temperatura de solubilização e tempo de envelhecimento constantes em 820°C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	38
Figura 18: Imagens de microsonda, por elétrons secundários da amostra C17; (a) Aumento 1500x; (b) Aumento de 2500x; (c) Aumento de 5000x; (d) Aumento de 10000x.	40
Figura 19: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência do tempo de envelhecimento (a) C8; (b) C9; (c) C1; (d) C10; (e) C11; (f) C12. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e temperatura de envelhecimento constantes em 820 °C e 480 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	41
Figura 20: Variação do teor de austenita revertida e da dureza de acordo com a temperatura de envelhecimento, com temperatura de solubilização e temperatura de	

envelhecimento constantes de 820 °C e 480 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	42
Figura 21: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência do tempo de envelhecimento (a) C14; (b) C15; (c) C16. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e temperatura de envelhecimento constantes em 820 °C e 540 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	43
Figura 22: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência do tempo de envelhecimento (a) C17; (b) C18; (c) C19. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e temperatura de envelhecimento constantes em 820 °C e 600 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.	44
Figura 23: (a) Variação da dureza de acordo com o tempo de envelhecimento; (b) Variação do teor de austenita revertida de acordo com o tempo de envelhecimento; (c) Variação da medida de ferritoscopia de acordo com o tempo de envelhecimento.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição nominal das ligas comerciais de aços maraging. Adaptado de (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).	5
Tabela 2: Comparação das sequências de produção entre aços maraging e aços de alta resistência convencionais. Adaptado de (DECKER, 1979).	8
Tabela 3: Composição química do material recebido e do aço maraging 18Ni (350). Fonte: Próprio autor.	19
Tabela 4: Ciclos de tratamentos térmicos avaliados. Fonte: Próprio autor.	21

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DOS AÇOS MARAGING	3
2.2. METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING.....	8
2.2.1. Influência dos elementos de liga	8
2.2.2. O sistema Fe-Ni e a formação da martensita	10
2.2.3. Intermetálicos formados no envelhecimento	13
2.2.4. Reversão da martensita em austenita	16
2.3. APLICAÇÕES E VANTAGENS	Erro! Indicador não definido.
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1. MATERIAIS	19
3.2. MÉTODOS	19
3.2.1. Dilatometria e curva de transformação por resfriamento contínuo (TRC)	19
3.2.2. Simulação termodinâmica	20
3.2.4. Análises microestrutural	22
3.2.5. Ensaio de dureza	22
3.2.6. Quantificação do teor de austenita revertida	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RECEBIDO	25
4.2. DILATOMETRIA E CURVAS TRC.....	26
4.3. SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	29
4.4. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO.....	32
4.5. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENVELHECIMENTO	37
4.6. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO.....	40
5. CONCLUSÕES	47

1. INTRODUÇÃO

O fim da década de 1950 marca o desenvolvimento de uma nova classe de aços de ultra-alta resistência mecânica: os aços denominados maraging. Inicialmente desenvolvidos para aplicações em cascos de submarinos (DECKER, 1979), os aços maraging encontraram amplas oportunidades nos segmentos militar, aeronáutico e aeroespacial por alcançarem altíssimos níveis de limite de resistência, da ordem de 2450 MPa, mantendo-se boa tenacidade à fratura ($50 - 240 \text{ MPa}\sqrt{m}$) (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

As elevadas resistências mecânica e tenacidade foram atingidas a partir de um histórico de otimização da composição das ligas maraging até as classes encontradas atualmente, com 18% de Ni e adições de Co, Mo, Ti e Al. O carbono, por sua vez, é mantido tão baixo quanto industrialmente possível nesta classe de aços, de maneira a melhorar a usinabilidade, formabilidade e soldabilidade, além de minimizar a formação de carbeto de titânio (TiC), composto fragilizador do aço (SHA; GUO, 2009; ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Após o tratamento térmico de solubilização – elevação da temperatura do material até a completa formação da austenita, seguida de resfriamento rápido até a temperatura ambiente –, os aços maraging apresentam uma microestrutura composta por uma matriz martensítica cúbica de corpo centrado, com alta densidade de discordâncias e de baixa dureza. O endurecimento nesta classe de aços é efetivamente obtido através do tratamento térmico de envelhecimento, com elevação de temperatura entre 455 – 510 °C durante um certo período de tempo, promovendo a precipitação de compostos intermetálicos de tamanho nanométrico na matriz martensítica (SHA; GUO, 2009). A baixa variação dimensional após o tratamento térmico de precipitação garante aos aços maraging uma vantagem estratégica, dada a possibilidade de serem usinados produtos complexos em suas dimensões finais após a solubilização do aço, condição em que o material possui baixa dureza.

Tempos prolongados ou altas temperaturas de envelhecimento levam ao coalescimento e crescimento dos compostos intermetálicos e à decomposição parcial da martensita metaestável para a austenita, uma das fases de equilíbrio em temperatura ambiente para os aços maraging. Tal processo é conhecido como superenvelhecimento. Apesar deste processo levar ao aumento da elongação total e da ductilidade e tenacidade nos estágios iniciais do superenvelhecimento, é

observada uma drástica redução no limite de resistência e na tenacidade do aço conforme o decorrer do fenômeno (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). Ao mesmo tempo, há aplicações que se utilizam do superenvelhecimento do aço visando algum tipo de melhoria no processamento ou propriedade atingida em serviço. Assim, torna-se importante o entendimento a respeito das reações que ocorrem durante os tratamentos térmicos dos aços maraging e como tais reações influenciam as propriedades do material.

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar o teor de austenita revertida, a dureza e as alterações microestruturais em um aço maraging da classe 350 submetido a diferentes condições de tratamentos térmicos, variando-se a temperatura de solubilização, a temperatura de envelhecimento e o tempo de envelhecimento.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DOS AÇOS MARAGING

As primeiras pesquisas no âmbito do desenvolvimento comercial de aços maraging datam do fim da década de 1950 pela *International Nickel Company* e resultaram nas duas primeiras classes destes aços: o 25% Ni e o 20% Ni. O endurecimento por precipitação durante o tratamento térmico de envelhecimento em ambas as classes dependia da combinação de elementos como Ti, Al e Ni (FLOREEN, 1968).

Devido a sua temperatura de início da formação de martensita (M_i) estar abaixo da temperatura ambiente, o aço 25% Ni permanecia austenítico após o tratamento térmico de solubilização e resfriamento. A sua efetiva transformação à martensita era obtida primeiramente através do aquecimento da liga em temperaturas próxima a 700 °C, visando a precipitação de compostos intermetálicos ricos em Ni na austenita, em um processo conhecido como *ausaging* (envelhecimento da austenita). Como consequência deste tratamento, há um aumento do valor de M_i , visto que há a remoção de uma quantidade suficiente de elementos de liga da solução sólida. O resfriamento desta liga a -77 °C após o envelhecimento da austenita garantia a completa formação de martensita (FLOREEN, 1968). A liga 20% Ni, por sua vez, possuía M_i de aproximadamente 200 °C e, assim, tornava-se completamente martensítica após solubilização e resfriamento. Neste caso, o endurecimento era obtido pelo envelhecimento da martensita. Ambas as ligas 25% Ni e 20% Ni dispunham de boa combinação de resistência e ductilidade para níveis de dureza entre 53 e 65 HRC. Contudo, estas ligas apresentavam alta fragilidade quando utilizadas em condições de dureza mais elevadas e acabaram sendo desprezadas em estudos posteriores (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

O expressivo endurecimento produzido em ligas Fe-Ni pela combinação dos elementos Co e Mo foi descoberto apenas em 1960 por Decker, Eash e Goldman (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962). O resultado foi o desenvolvimento das ligas maraging 18Ni (200), 18Ni (250), 18 Ni (300) e 18 Ni (350) denominadas a partir do seu teor de Ni e limite de resistência no estado envelhecido em ksi: 200 (1500 MPa), 250 (1800 MPa), 300 (2050 MPa) e 350 (2450 MPa), respectivamente. Nesta nova

concepção, entre as ligas desenvolvidas houve variações apenas nos teores de Co, Mo e Ti. O teor de Ni foi otimizado para 18% em todas as ligas, com o objetivo de minimizar a formação de austenita retida presente em ligas com teores mais elevados deste elemento. Após a solubilização e resfriamento, as ligas possuem microestrutura completamente composta por martensita, a qual é endurecida por precipitação de compostos intermetálicos no envelhecimento. O termo maraging, então, advém de “*martensite*” e “*age hardening*”, que evidencia a presença de uma microestrutura martensítica, endurecida no processo de envelhecimento. Ademais, tratam-se das principais ligas maraging utilizadas até o presente momento, com boa soldabilidade, por consequência da quase ausência de carbono, além de elevada tenacidade e resistência, superiores em comparação a outros aços convencionais de alta resistência endurecidos por reações que envolvem carbono (Figura 1) (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962). De fato, o tamanho sucesso devido às excelentes propriedades mecânicas destas ligas levou ao desenvolvimento em 1963 de uma adaptação da 18Ni (250) para aplicações em fundição (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

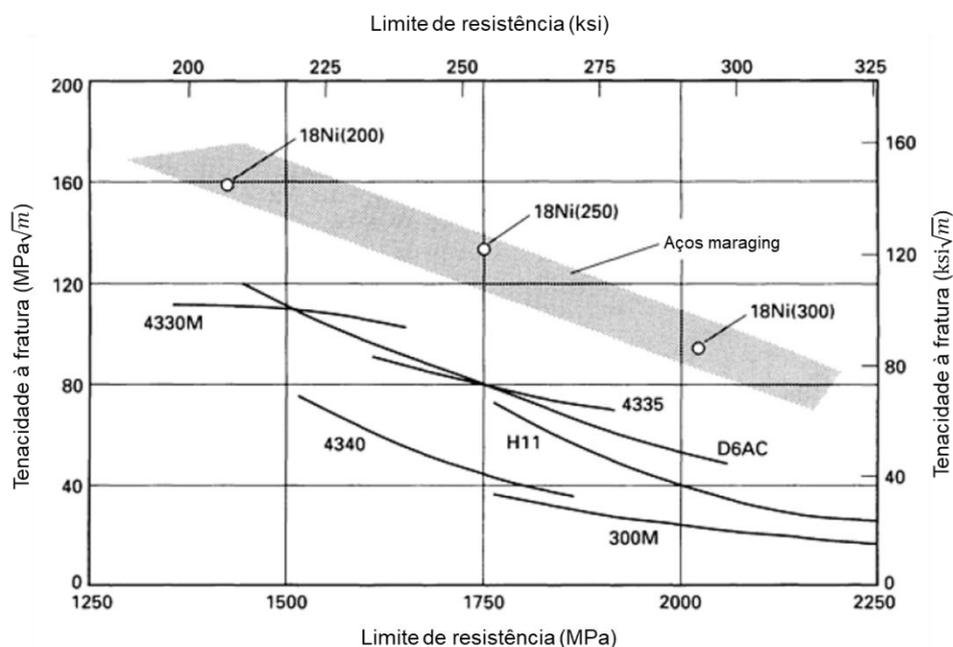


Figura 1: Tenacidade à fratura dos aços maraging comparada a dos aços convencionais de alta resistência endurecidos por reações que envolvem carbono, em função do limite de resistência. Adaptado de (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

Outras classes especiais de aços maraging foram desenvolvidas nas décadas seguintes, incluindo ligas com resistência à corrosão, outras especiais para processamento por fundição, para utilização em peças com seções espessas e com características magnéticas superiores (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

O desenvolvimento histórico subsequente dos aços maraging também foi fortemente influenciado pela disponibilidade e custo dos elementos de liga presentes na sua composição química. Dessa forma, extensivos estudos foram conduzidos na década de 1970 com o objetivo de desenvolver-se uma classe de aços maraging sem Co, visto o intenso aumento de custo deste elemento à época (SHA; GUO, 2009). A Tabela 1 apresenta as ligas comerciais de aços maraging e suas respectivas composições químicas. O efeito dos elementos de liga mais relevantes dos aços maraging será discutido no tópico a seguir.

Tabela 1: Composição nominal das ligas comerciais de aços maraging. Adaptado de (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Classe	Composição em peso (%)						
	Ni	Mo	Co	Ti	Al	Nb	Fe
Classes convencionais							
<i>18Ni (200)</i>	18,0	3,3	8,5	0,2	0,1	-	Bal.
<i>18Ni (250)</i>	18,0	5,0	8,5	0,2	0,1	-	Bal.
<i>18Ni (300)</i>	18,0	5,0	9,0	0,7	0,1	-	Bal.
<i>18Ni (350)</i>	18,0	4,2	12,5	1,6	0,1	-	Bal.
<i>18Ni(250) fundição</i>	17,0	4,6	10,0	0,3	0,1		Bal.
Classes sem Co							
<i>18Ni (200)</i>	18,5	3,0	-	0,7	0,1	-	Bal.
<i>18Ni (250)</i>	18,5	3,0	-	1,4	0,1	-	Bal.
<i>18Ni (300)</i>	18,5	4,0	-	1,85	0,1	-	Bal.
Classe com baixo Co							
<i>18Ni (250)</i>	18,5	2,6	2,0	1,2	0,1	0,1	Bal.

2.2. APLICAÇÕES E VANTAGENS

Os grandes esforços no desenvolvimento dos aços maraging advém do cenário de “corrida espacial” dos anos 1960, que gerou uma elevada demanda por componentes de foguetes de baixo peso. É neste contexto que as propriedades singulares desta classe de aço os tornaram estratégicos para aplicações nas indústrias aeroespacial e aeronáutica, as quais exigem alta razão resistência-peso, boa tenacidade à fratura e excelente soldabilidade como principais características do material a ser utilizado (DECKER, 1979; HALL; SLUNDER, 1968).

Assim, em 1962, foi iniciado um programa conjunto entre a Air Force e a NASA que previa a seleção de aços maraging para a fabricação de cárteres de motor de foguetes de 260 polegadas de diâmetro (HALL; SLUNDER, 1968). Além das características supracitadas, a simplicidade do tratamento térmico destes aços foi um fator decisivo de seleção para estes componentes de grande porte. Não obstante, cárteres de motores de foguete de menor porte, desenvolvidos para aplicações especiais de alta performance, também representam um segmento que absorve os aços maraging. Outras aplicações nas indústrias aeronáutica e aeroespacial incluem células de carga, eixos de transmissão de helicópteros, eixos de motores de jatos e trens de pouso (DECKER, 1979; HALL; SLUNDER, 1968). O segmento militar também corresponde a um significativo mercado dos aços maraging, em especial da classe 350, o que faz com que a sua comercialização seja controlada.

Paralelamente, outro segmento relevante que absorve estes materiais é o de ferramentas. Neste caso, as características que tornam os aços maraging atrativos são as suas excelentes propriedades mecânicas, baixa distorção durante o endurecimento por precipitação e ausência de descarbonetação durante o tratamento térmico (HALL; SLUNDER, 1968). Neste segmento, são utilizados por exemplo em eixos-pinhão para prensas de extrusão de plásticos, matrizes de forjamento a quente, matrizes de fundição de alta pressão de alumínio e engrenagens em ferramentas de usinagem (DECKER, 1979). Dentre estas, os aços maraging se destacam em aplicações de fundição de alta pressão, em que promovem alta resistência ao aparecimento de trincas térmicas e à erosão causada pelo contato com metal líquido. Nestas aplicações, as temperaturas atingem valores de até 1000 °C, e os aços maraging podem alcançar vida útil até 25 vezes maior do que outros aços convencionalmente aplicados em fundição de alta pressão (HALL; SLUNDER, 1968).

Um ponto fundamental na seleção de aços maraging é que a sua ultra alta resistência mecânica é acompanhada por custos de produção elevados quando comparados aos de outras ligas de engenharia, devido à grande quantidade de elementos de liga adicionados à composição química destes materiais (SHA; GUO, 2009). Assim, a utilização desta classe de aços está associada a aplicações que justifiquem o emprego de ligas de alto custo, por demandarem níveis de propriedades dificilmente alcançados por outros materiais, como no caso das indústrias aeronáutica e aeroespacial, ou quando o aumento de vida útil pode compensar o alto custo, como no caso do segmento de ferramental.

Apesar do custo elevado do material, os aços maraging oferecem outras vantagens de produção que elevam sua competitividade. De acordo com a Tabela 2, observa-se que a utilização de um aço maraging reduz em ao menos três etapas a sequência do processamento de um produto em comparação à utilização de aços de alta resistência convencionais. Como consequência, há menor dispêndio financeiro em operações de tratamentos térmicos e usinagem de material em condição de alta dureza, além de menor tempo total do processo quando há aplicação de aços maraging.

Tabela 2: Comparação das sequências de produção entre aços maraging e aços de alta resistência convencionais. Adaptado de (DECKER, 1979).

Etapa	Aços maraging	Aços de alta resistência convencionais
1	Armazenamento como forjado ou como laminado (dureza entre 280 – 320 HV)	Armazenamento como forjado ou como laminado (dureza entre 260 – 650 HV)
2	Usinagem de desbaste	Recozimento para dureza entre 230 – 320 HV
3	Tratamento térmico de alívio de tensões	Usinagem de desbaste
4	Usinagem para dimensões finais	Tratamento térmico de alívio de tensões
5	Endurecimento por aquecimento a 450 – 500°C, para dureza entre 500 – 800 HV e resfriamento ao ar	Usinagem considerando sobremetal para acomodar distorções ou decarbonetação
6	Acabamento de superfície	Endurecimento por aquecimento a 800 – 1050 °C e resfriamento em velocidade controlada
7	-	Recozimento em temperaturas entre 200 – 600 °C, para dureza entre 500 – 600 HV
8	-	Usinagem de acabamento para dimensões finais
9	-	Acabamento de superfície

2.3. METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING

2.3.1. Influência dos elementos de liga

Cada elemento de liga adicionado na composição do aço influencia diretamente em sua metalurgia física. Os principais elementos de liga presentes nos aços maraging são Ni, Co, Mo, Ti e Al.

O Ni está presente em solução sólida com o ferro, participando da transformação martensítica, e é o principal formador de compostos intermetálicos durante a precipitação (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

O Mo é o principal agente endurecedor. Em conjunto com o Ni, está presente no intermetálico metaestável Ni₃Mo, o qual é formado inicialmente por ter melhor compatibilidade com a estrutura cristalina da matriz. O superenvelhecimento resulta

na transformação do Ni_3Mo para a fase de equilíbrio Fe_2Mo (fase de Laves). Adicionalmente, o Mo age minimizando a precipitação localizada em contornos de grão da martensita ao reduzir o coeficiente de difusão de alguns elementos em solução sólida, o que afetaria negativamente a tenacidade do material (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

O Ti participa do endurecimento formando o intermetálico estável Ni_3Ti . Ademais, o Ti retarda reversão da austenita por interagir com o Ni, retirando-o da matriz e prevenindo a nucleação da austenita (SHA; CERESO; SMITH, 1993). Em ligas maraging sem Co, a precipitação de compostos contendo Mo é muito lenta, e por isso, para tempos de envelhecimento comercialmente empregados, o endurecimento destas ligas é quase inteiramente relacionado à precipitação de compostos de Ti. Assim, teores mais elevados de Ti são requeridos nestes materiais para se atingir o mesmo nível de endurecimento das classes que contém Co (SHA; CERESO; SMITH, 1993).

O Co não participa efetivamente do endurecimento. O seu efeito é sinérgico e cooperativo com o Mo, já que o Co limita a solubilidade do Mo na matriz, favorecendo precipitação de compostos contendo Mo, colaborando para o endurecimento da liga (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990; FLOREEN, 1968). Outro ponto relevante relacionado ao amplo emprego do Co em aços maraging é que alguns elementos de liga como Ni, Mo e Ti, apesar de participarem do endurecimento durante o envelhecimento, são elementos que reduzem a temperatura de início da transformação martensítica (M_i), podendo levar à formação de austenita retida durante o resfriamento (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Para teores de Ni acima de 17,5% em peso, o efeito de redução de M_i torna-se ainda mais pronunciado, e por este motivo, ligas com teores muito superiores de Ni não são comumente utilizadas (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014). Por este motivo, o Co torna-se um elemento de liga estratégico, já que aumenta M_i e M_f , mantendo-os entre 200 – 300 °C, permitindo que os elementos endurecedores possam ser adicionados em maior quantidade, de maneira que a transformação martensítica ocorra integralmente acima da temperatura ambiente (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Na maioria dos aços maraging são feitas adições de até 0,2% de Al, elemento que possui propriedade de desoxidação e resulta em leve aumento de M_i (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

O carbono, por sua vez, é mantido em baixo teor – inferior à 0,005% em peso –

para minimizar a formação de carbeto de titânio (TiC) na austenitização do aço, uma vez que a presença deste não-metálico pode afetar negativamente a tenacidade e ductilidade do material (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Outras vantagens do reduzido teor de carbono incluem melhor usinabilidade, formabilidade e soldabilidade.

2.3.2. O sistema Fe-Ni e a formação da martensita

A martensita presente nos aços maraging, assim como nos aços do sistema Fe-C, é formada adifusionalmente a partir da austenita, em uma transformação fora do equilíbrio a partir do tratamento térmico de solubilização seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. A diferença fundamental dos aços maraging é que o teor de carbono é mantido tão baixo quanto possível, o que confere ao aço boa usinabilidade e conformabilidade, mantendo-se resistência e tenacidade. A martensita formada é relativamente macia (~ 30 HRC), cúbica de corpo centrada (CCC), com alta densidade de discordâncias, e composta por Fe e Ni (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

O teor de Ni influencia diretamente no tipo de fase que pode ser formada em ligas Fe-Ni. Para teores de até aproximadamente 10% de Ni em massa, é formada a ferrita equiaxial para baixas taxas de resfriamento e martensita para altas taxas de resfriamento. A estrutura totalmente martensítica, mesmo para baixas taxas de resfriamento, ocorre para teores de níquel na faixa entre 10 e 25% em massa. Para estes teores, a martensita tem formato de ripas alongadas e é comumente classificada como “martensita massiva”. Teores maiores que 26% de Ni levam a uma redução de M_i , propiciando a formação da martensita lenticular, também conhecida como martensita maclada. Geralmente, a martensita na forma de ripas é preferível em aços maraging, já que após o envelhecimento esta estrutura é conseguida atingindo uma melhor combinação entre tenacidade e resistência do que a martensita maclada (CHEN et al, 2018; FLOREEN, 1968; SCHMIDT; ROHRBACH, 2014). Além disso, o baixo valor de M_i das ligas com teor de Ni acima de 26% pode resultar na formação de austenita retida, fase instável e normalmente indesejada (FLOREEN, 1968)

A martensita em ripas presente na microestrutura dos aços maraging convencionais está na forma de diversos pacotes distribuídos no interior de cada grão da austenita primária. Cada pacote contém, ainda, numerosos blocos, os quais aparecem em áreas discretas dentro deste pacote. De maneira geral, os pacotes e

blocos são planares, paralelos, e se encontram ao longo de uma direção. A estrutura individual de cada bloco consiste em sub-blocos, dentro dos quais há um conjunto de finas e paralelas ripas de martensita (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014). Estas ripas de martensita possuem uma alta densidade de discordâncias emaranhadas e uniformemente distribuídas, as quais produzem uma ótima resposta ao tratamento térmico de envelhecimento, ao proporcionar um grande número de sítios preferenciais para nucleação de precipitados intermetálicos. Adicionalmente, estas discordâncias presentes em alta quantidade nas ripas de martensita propiciam a uniforme distribuição de finos precipitados ao aumentar a taxa de difusão de átomos de soluto, já que oferecem caminhos preferenciais de difusão para estes átomos (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014). A Figura 2a apresenta uma ilustração esquemática da microestrutura em ripas da martensita dos aços maraging, enquanto a Figura 2b apresenta uma micrografia obtida com a técnica de difração de elétrons retroespalhados para um aço maraging da série 350, evidenciando que cada pacote possui uma orientação preferencial, visto que há predominância de uma ou duas cores em cada um dos pacotes (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014; FEITOSA, 2020).

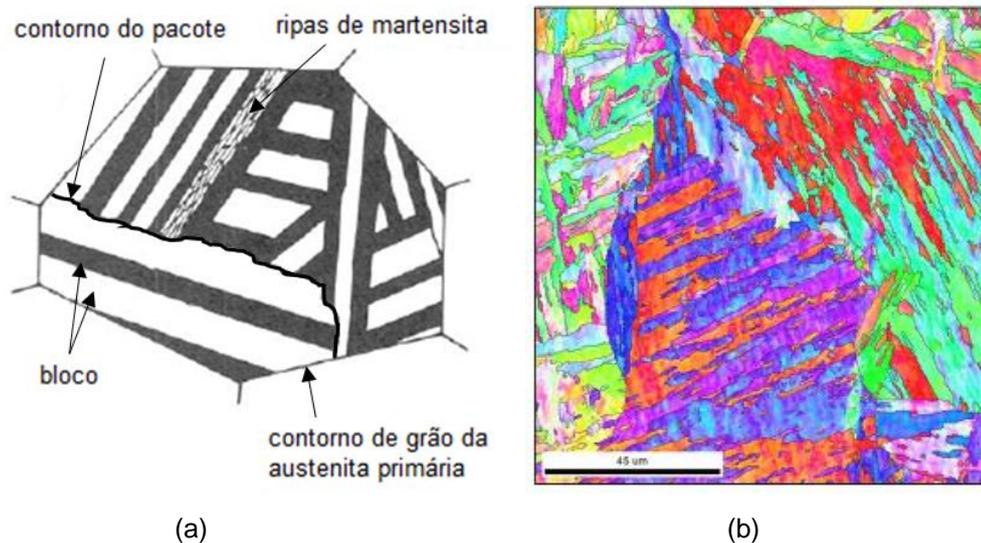


Figura 2: (a) Representação ilustrativa da microestrutura da martensita em ripas formada nos aços maraging (CARVALHO, 2016); (b) Micrografia obtida com a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para um aço 18Ni (350) solubilizado. Adaptado de (FEITOSA, 2020).

Quando a martensita formada nos aços maraging é reaquecida, dependendo da

temperatura, duas reações podem ocorrer. Caso a temperatura de reaquecimento esteja acima da temperatura de início do campo austenítico (A_i), haverá a reversão adifusional por cisalhamento da martensita à austenita inicial. Por outro lado, caso a temperatura de reaquecimento esteja abaixo de A_i , haverá o envelhecimento da martensita, a partir da precipitação de compostos intermetálicos, levando ao endurecimento do aço. Neste contexto, além do crescimento e coalescimento dos intermetálicos, a exposição do aço a tempos excessivos ou altas temperaturas, processo denominado superenvelhecimento, pode levar à decomposição parcial e difusional da martensita metaestável à ferrita e austenita, fases de equilíbrio do material à temperatura ambiente. De maneira geral, os dois principais objetivos do tratamento térmico de envelhecimento dos aços maraging consistem em formar uma distribuição uniforme de finos precipitados intermetálicos e minimizar a reversão da martensita à austenita e ferrita (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

Os princípios que regem a metalurgia física dos aços maraging podem ser explicados a partir de dois diagramas de transformação de fase do sistema Fe-Ni. O primeiro é o diagrama metaestável, que mostra a reversão da martensita à austenita durante o aquecimento e formação da martensita no resfriamento (Figura 3a). O segundo é o diagrama de equilíbrio (Figura 3b), que mostra que para teores elevados de Ni, as fases de equilíbrio à temperatura ambiente são ferrita (α) e austenita (γ). De acordo com a Figura 3a, uma liga com 18% de Ni tem temperaturas de início e fim da transformação martensítica (M_i e M_f , respectivamente) entre 200 e 300 °C, aproximadamente. No entanto, a temperatura de reversão da martensita à fase de equilíbrio austenita para a mesma liga é cerca de 595 °C. Esta histerese térmica permite o emprego do tratamento térmico de envelhecimento para o endurecimento da matriz em temperaturas em torno de 480 °C, sem que ocorra a reversão da martensita. De maneira geral, durante o envelhecimento é possível obter um endurecimento de aproximadamente 20 HRC em relação à condição apenas solubilizada antes do início da reação de reversão da martensita à austenita (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

A maioria dos aços maraging possui M_i e M_f entre 200 e 300 °C, sendo completamente martensíticos à temperatura ambiente. Devido ao elevado teor de Ni, mesmo em lentas taxas de resfriamento e no caso de peças com seções espessas, a transformação martensítica é completa e a presença de austenita retida não é esperada (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

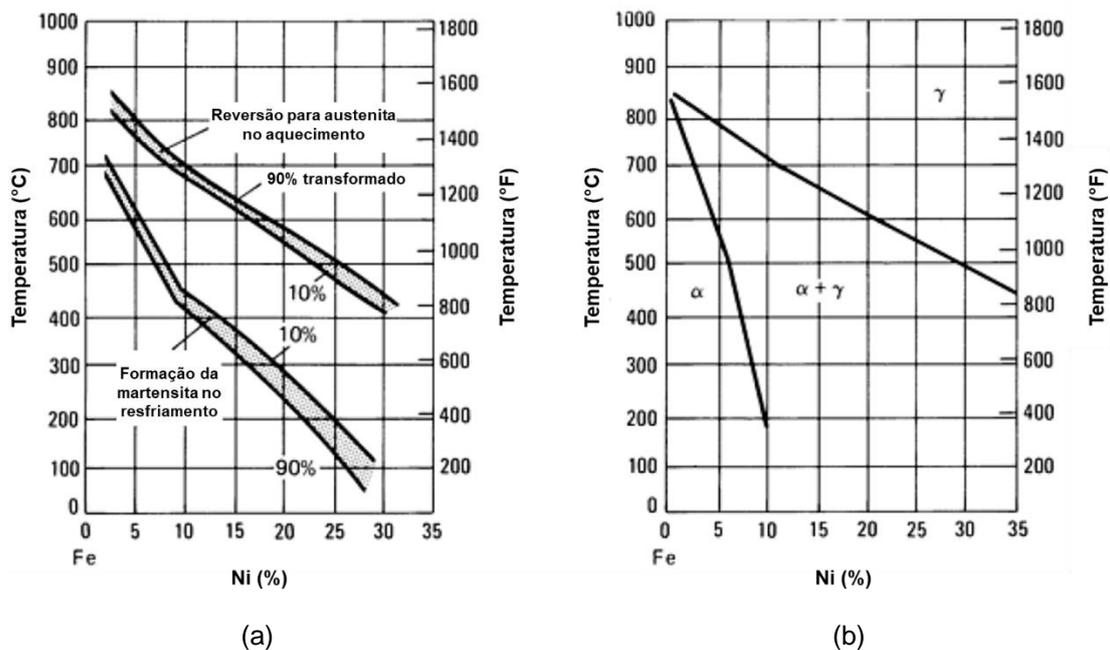


Figura 3: (a) Diagrama metaestável de transformação do sistema Fe-Ni; (b) Diagrama estável de transformação do sistema Fe-Ni. Adaptado de (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

2.3.3. Envelhecimento da martensita

A combinação de excelente resistência mecânica e tenacidade dos aços maraging advém do endurecimento por precipitação, durante o envelhecimento, de finos compostos intermetálicos de tamanho nanométrico, coerentes ou semi-coerentes, uniformemente distribuídos em uma matriz martensítica (FONSECA et al, 2021). Os parâmetros temperatura e tempo de envelhecimento exercem grande influência nas propriedades mecânicas finais do aço. De acordo com a Figura 4, é possível perceber que, de maneira geral, para tempos excessivos, a dureza atinge um valor máximo e começa a decrescer. Temperaturas intermediárias tendem a garantir o endurecimento máximo, atingido antes do início da reversão da martensita.

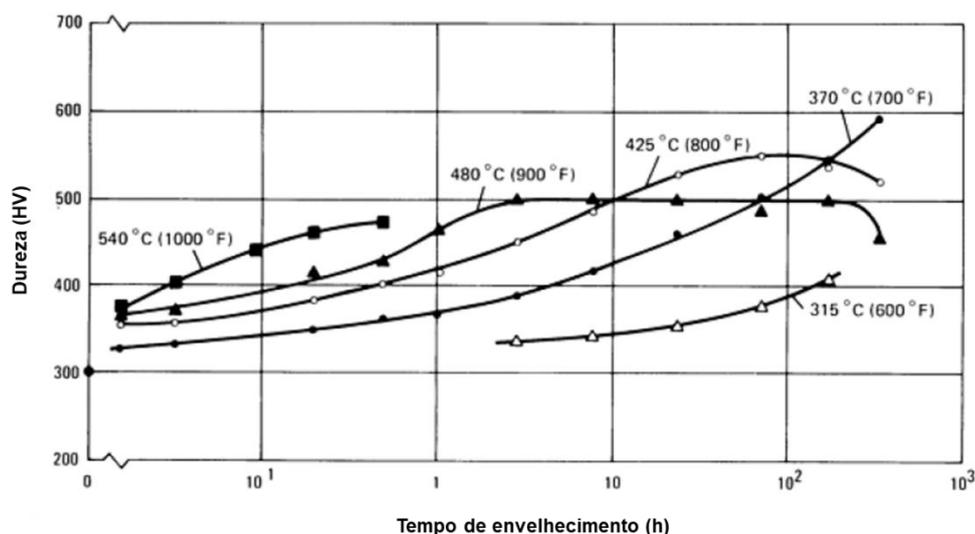


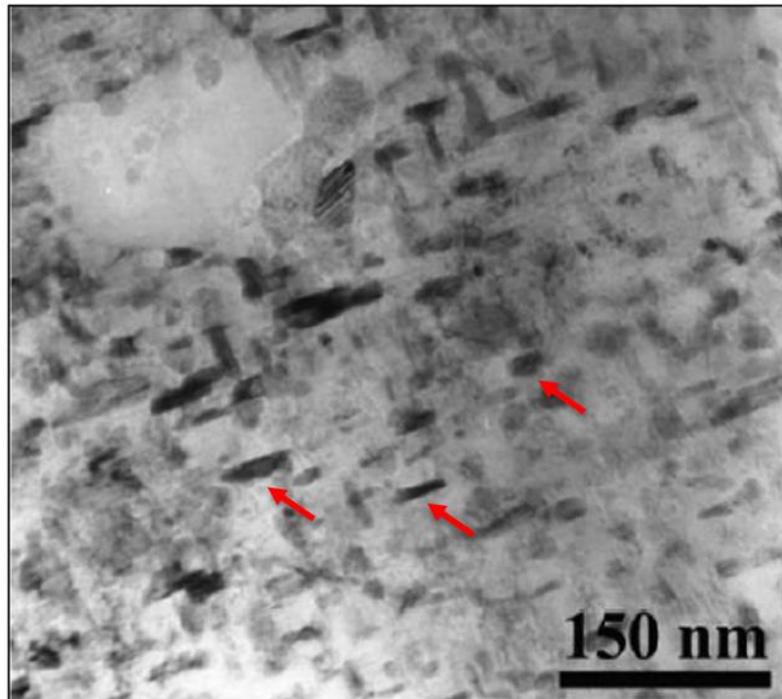
Figura 4: Variação da dureza, de acordo com o tempo de envelhecimento para temperaturas de envelhecimento de 315, 370, 425, 480 e 540 °C em um aço maraging da série 250. Adaptado de (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

As reações de precipitação que ocorrem nos aços maraging são complexas e continuam sendo um relevante objeto de estudo pela comunidade científica. A precipitação dos intermetálicos endurecedores do aço (Figura 5a) ocorre na densa concentração de discordâncias alocadas entre as ripas de martensita, as quais atuam como sítios preferenciais de nucleação.

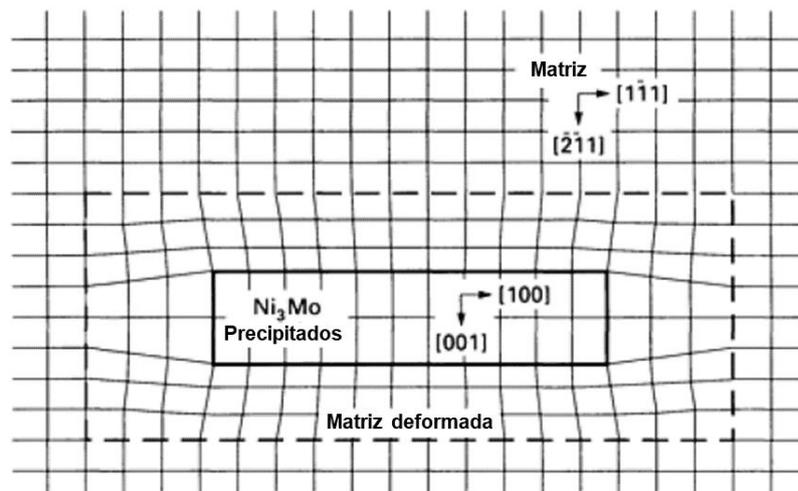
O endurecimento obtido no envelhecimento da martensita do sistema Fe-Ni pode ser produzido por diversos elementos de liga substitucionais, podendo ser da mesma maneira influenciado pela combinação de elementos, como o efeito sinérgico entre Co e Mo anteriormente citado. Assim, pode-se classificar os elementos de liga de acordo com o efeito endurecedor por eles produzido: fortes (Be e Ti), moderados (Al, Nb, Mn, Mo, Si, Ta, V e W) e fracos (Co, Cu e Zr) (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

O Mo forma o intermetálico coerente instável Ni_3Mo , com estrutura ortorrômbica do tipo Cu_3Ti e boa compatibilidade com a estrutura cristalina CCC da matriz. Os precipitados de Ni_3Mo possuem formato de haste e, no pico de endurecimento no envelhecimento, têm tamanho de 25 Å de largura por 500 Å de comprimento, de maneira que esta última dimensão é paralela às direções $\langle 111 \rangle$ da matriz CCC. O crescimento deste precipitado é restringido por tensões de coerência, e por isso, a continuação do envelhecimento resulta na transformação do Ni_3Mo na fase de Laves Fe_2Mo , a qual possui estrutura do tipo C-14, hexagonal. O Ti participa do

endurecimento pela formação do intermetálico coerente e estável Ni_3Ti , com estrutura hexagonal do tipo DO_{24} . Ambos os precipitados resultam distorção na matriz em seus arredores, endurecendo-a (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014). Este efeito é ilustrado pela Figura 5b.



(a)



(b)

Figura 5: (a) Precipitados intermetálicos em um aço maraging da série 350, em micrografia eletrônica de transmissão. Adaptado de (FEITOSA, 2020); (b) Distorção no plano (111) da matriz martensítica CCC causado pela presença do precipitado Ni_3Mo . Adaptado de (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

Alguns autores como Rack e Kalish atribuíram o endurecimento gerado durante o envelhecimento dos aços maraging a dois mecanismos diferentes, porém interligados: o ordenamento de curto alcance em soluções sólidas contendo Co e as reações de precipitação (RACK; KALISH, 1971).

Primeiramente, acredita-se que ocorre o fenômeno de ordenamento em curto alcance de átomos de Co, que resulta na formação de zonas ricas em Fe e Co, e outras ricas em Ni (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Este ordenamento influencia diretamente nas reações de precipitação subsequentes, visto que os precipitados Ni_3Mo e Ni_3Ti aparecem preferencialmente nas regiões ricas em Ni, anteriormente formadas. Além disso, as regiões ricas em Fe e Co tendem a estabilizar estes precipitados, uma vez que a forte atração interatômica entre o Fe e o Co inibe a difusão do Fe para as regiões ricas em Ni. Tal fenômeno atrasa a decomposição do precipitado metaestável Ni_3Mo , rico em Ni, ao precipitado de equilíbrio Fe_2Mo , rico em Fe. O resultado é o aumento na temperatura e/ou tempo necessário para o precipitado Fe_2Mo ser formado, de maneira que o aumento de um ou ambos esses parâmetros promoveria a energia de ativação necessária para a difusão de Fe para as regiões ricas em Ni (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014).

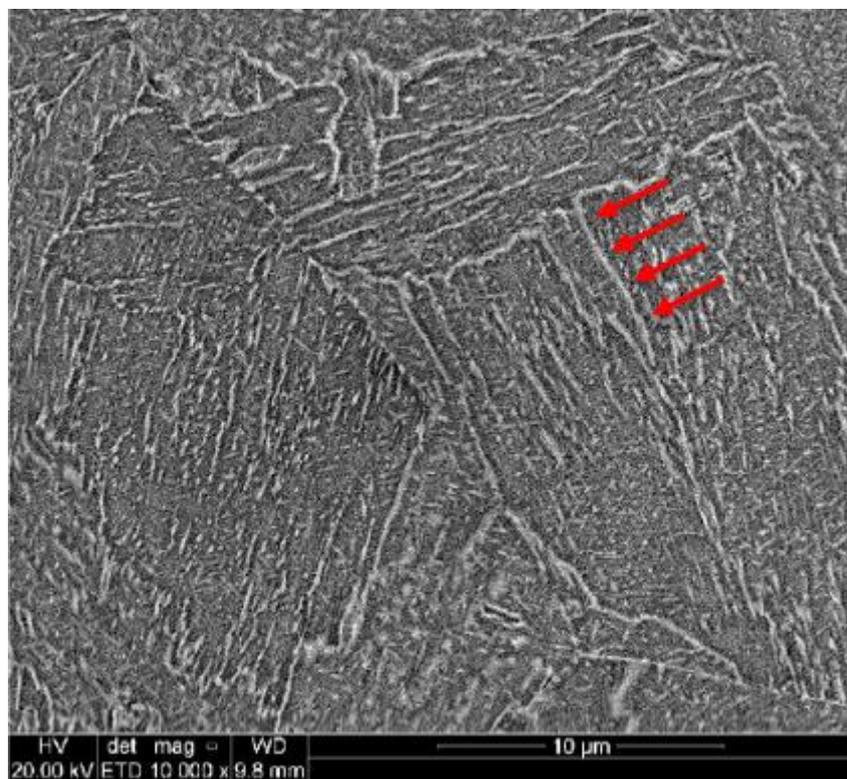
2.3.4. Reversão da martensita em austenita

A reversão da martensita em austenita é uma transformação amplamente estudada devido ao seu importante efeito nas propriedades mecânicas dos aços maraging. Diferentemente da formação da martensita, a reversão à austenita é um processo difusional, relacionado à decomposição e dissolução de precipitados, e por este motivo depende fortemente da temperatura e do tempo de tratamento.

Dessa maneira, a exposição destes aços a temperaturas excessivas, entre 500 e 700 °C, e/ou períodos prolongados – processo conhecido como superenvelhecimento – pode levar ao crescimento e coalescimento dos precipitados intermetálicos e decomposição da martensita metaestável para as fases de equilíbrio.

A morfologia da austenita revertida a partir da martensita nos os aços maraging, assim como o seu teor, depende da temperatura e do tempo de envelhecimento. Três morfologias de austenita revertida já foram reportadas. A austenita inter-ripas, é

formada em temperaturas mais baixas ou tempos mais curtos e é nucleada nos contornos de grão das ripas de martensita ou nos contornos de grão da austenita primária. A austenita intra-ripas também se forma nos contornos de grão da austenita primária, mas cresce dentro das ripas de martensita, com maclas. A austenita recristalizada é originada a partir dos contornos entre os pacotes de martensita quando é atingida a temperatura de recristalização do aço (FAROOQUE et al, 1998; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993; CARVALHO, 2016). A Figura 6 mostra uma micrografia de um aço maraging da série 350 após envelhecimento a 520 °C por 18 h, evidenciando a presença de austenita revertida inter-ripas (regiões claras), nas regiões de contornos das ripas e dos pacotes de martensita.



(a)

Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura de um aço maraging da série 350, envelhecido a 520°C por 18h. As regiões mais claras da figura correspondem à austenita (CARVALHO, 2016).

Os precipitados do tipo Ni_3Ti são formados no início do processo de envelhecimento e são ricos em Mo, o qual co-segrega com o Ni para a formação destes precipitados (SHA; CERZO; SMITH, 1993). Paralelamente, os precipitados

de Ni_3Ti podem servir como sítios para a nucleação de austenita intra-ripas, a qual possui composição química rica em Mo e Ni. Assim, a dissolução do Ni_3Ti ao longo do processo de envelhecimento gera regiões pontuais com alta concentração de Ni, elemento estabilizador da austenita, o que favorece a sua nucleação (FAROOQUE et al, 1998). Ao mesmo tempo, o Ti é reportado como um elemento que retarda a reversão da austenita, já que a formação do precipitado Ni_3Ti remove Ni da solução sólida da matriz (FLOREEN, 1968); contudo, a dissolução deste precipitado resulta em locais preferenciais para a formação da austenita revertida.

Adicionalmente, acredita-se que há a decomposição do intermetálico instável Ni_3Mo à fase de Laves estável Fe_2Mo , o que leva ao enriquecimento local de Ni na matriz martensítica e à redução da temperatura M_i para temperaturas abaixo da temperatura ambiente, estabilizando a austenita nestas regiões (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Desta maneira, tanto a dissolução dos precipitados de Ni_3Ti e a decomposição dos precipitados de Ni_3Mo já foram reportados a servirem como precursores à formação da austenita revertida.

Durante o superenvelhecimento, quantidades de austenita revertida da ordem de 50% podem ser formadas. Em consequência, o limite de resistência do material é severamente reduzido, enquanto a sua ductilidade e tenacidade aumentam consideravelmente nos estágios iniciais do superenvelhecimento. Em contrapartida, há estudos que apontam para uma drástica queda na tenacidade do material conforme ocorre a progressão do superenvelhecimento. Este comportamento é atribuído ao coalescimento dos precipitados, os quais tornam-se incoerentes com a matriz e servem como sítios para iniciação de trincas em solicitações de impacto. Além disso, há mudança de morfologia observada para a austenita, a qual começa a nuclear nos contornos de grão pré-austeníticos, locais por onde ocorre a propagação preferencial de trincas (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005).

Dessa forma, os aços maraging possuem pouca ou nenhuma quantidade de austenita revertida após os tratamentos térmicos usualmente aplicados. Paralelamente, há aplicações em que o superenvelhecimento é realizado intencionalmente. Em moldes para injeção sob pressão de alumínio, por exemplo, o superenvelhecimento em serviço é esperado, e por isso é realizado previamente para minimizar a sua ocorrência durante o uso, o que poderia gerar tensões na superfície em serviço e reduzir a resistência do material ao aparecimento de trincas térmicas (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O material utilizado neste trabalho foi o aço maraging 18Ni (350), fornecido pela Villares Metals S.A. (VMSA), sob nome comercial de VART350QA. O material é produzido pela aciaria especial da VMSA, em forno de indução a vácuo (VIM), o qual permite o vazamento de ligas metálicas em atmosferas controladas com baixa pressão parcial de oxigênio e outros gases, garantindo baixo nível de inclusões e estreitas faixas de composição química para as ligas produzidas. Em etapa posterior, é realizada a refusão à vácuo por arco elétrico (VAR) do tarugo produzido, o que resulta em baixo nível de segregação, excelente microestrutura bruta de solidificação, alta isotropia e baixos teores de gases dissolvidos. O material avaliado é proveniente de uma barra redonda de 25,4 mm de diâmetro e foi fornecido no estado apenas solubilizado. A Tabela 3 mostra a composição química do material conforme recebido.

Tabela 3: Composição química do material recebido e do aço maraging 18Ni (350). Fonte: Próprio autor.

Elemento	Ni	Mo	Co	Ti	Al	Fe
VART350 recebido	18,27	5,01	11,93	1,35	0,08	Bal.
18Ni (350) (SHA; GUO, 2009)	18,00	4,20	12,50	1,60	0,10	Bal.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Dilatometria e curva de transformação por resfriamento contínuo (TRC)

A técnica de dilatometria foi utilizada para a avaliação qualitativa das reações que ocorrem no estado sólido durante o aquecimento e resfriamento do aço maraging da série 350. O equipamento utilizado foi da marca Bähr Thermo analyse, tipo 805. O ensaio prevê a utilização de corpos de provas usinados em formato cilíndrico, com medidas aproximadas de 4,0 mm de diâmetro e 11,0 mm de comprimento, que são encaixados entre tubos de vidro, sendo um deles móvel e o outro fixo. Assim, ocorre

a movimentação do tubo móvel devido à dilatação do corpo de prova, quando este é submetido a diferentes taxas de aquecimento e resfriamento. A movimentação do tubo é detectada pelo equipamento e é transformada em sinais elétricos, os quais são utilizados para a construção de curvas de dilatação em função da temperatura, para cada taxa de aquecimento e resfriamento. É possível, portanto, identificar as temperaturas de início e fim de fenômenos e transformações nos materiais analisados. Em geral, é empregada uma taxa de 3 °C/s para aquecimento até temperaturas próximas a 500 °C, ponto em que a taxa passa a ser de 0,05 °C/s, visando melhor detecção de fenômenos perto do campo austenítico.

A partir dos dados encontrados, é possível construir a curva de transformação por resfriamento contínuo de cada material, a qual consiste essencialmente em um diagrama de fases obtido experimentalmente para um material com composição química definida, em que são inseridos os parâmetros tempo e temperatura.

3.2.2. Cálculos termodinâmicos

Levando-se em consideração a composição química do material recebido (Item 3.1), foram realizados os cálculos termodinâmicos das fases presentes na liga em diferentes temperaturas, utilizando-se o software Thermo-Calc® com a base de dados TTNI8.

3.2.3. Tratamentos térmicos

O material recebido foi cortado em amostras de 20 mm de largura para condução dos ciclos de tratamentos térmicos, variando-se os parâmetros temperatura de solubilização (T_S), temperatura de envelhecimento (T_E) e tempo de envelhecimento (t_E), conforme a Tabela 4. O ciclo C1 representa a condição de tratamento térmico padrão para esta liga, com solubilização a 820 °C durante 1 h e envelhecimento a 480 °C durante 12 h. A partir deste ciclo, foram avaliados:

- Efeito da temperatura de solubilização: T_S de 800 °C, 820 °C, 860 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C, mantendo-se T_E e t_E e constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente.

- Efeito da temperatura de envelhecimento: T_E de 480 °C, 500 °C, 540 °C e 600 °C, mantendo-se T_S e t_E e constantes em 820 °C e 12 h, respectivamente.
- Efeito do tempo de envelhecimento: t_E de 1 h, 5 h, 12 h, 20 h, 30 h e 50 h, e condição sem envelhecimento, para T_S e T_E e constantes em 820 °C e 480 °C, respectivamente. Para T_E de 540 °C e 600 °C, t_E de 1 h, 5 h, 12 h, mantendo-se T_S constante em 820 °C.

Tabela 4: Ciclos de tratamentos térmicos avaliados. Fonte: Próprio autor.

Ciclo	Temperatura de solubilização (°C)	Temperatura de envelhecimento (°C)	Tempo de envelhecimento (h)
C1	820	480	12
C2	800	480	12
C3	860	480	12
C4	900	480	12
C5	1000	480	12
C6	1100	480	12
C7	820	Sem envelhecimento	Sem envelhecimento
C8	820	480	1
C9	820	480	5
C10	820	480	20
C11	820	480	30
C12	820	480	50
C13	820	500	12
C14	820	540	1
C15	820	540	5
C16	820	540	12
C17	820	600	1
C18	820	600	5
C19	820	600	12

Os tratamentos térmicos foram conduzidos em forno do tipo mufla, marca Lindberg, modelo Sola Basic, sem atmosfera controlada. Os tratamentos de solubilização foram realizados durante 1 h e com resfriamento em água. Após o envelhecimento, foi realizado o resfriamento ao ar.

3.2.4. Análises microestrutural

Após condução dos ciclos de tratamentos térmicos, os corpos de prova foram cortados em máquina cut-off, embutidos em equipamento Buehler SimpliMet 1000 e posteriormente lixados e polidos em máquina Struers MAPS-2, finalizando-se com polimento manual em pasta de diamante de 1 μm . A análise metalográfica foi realizada com o analisador de imagens Zeiss Observer Z1M e auxílio do software AxioCamMR3. As medidas de tamanho de grão da austenita prévia foram realizadas neste último equipamento, com o auxílio do software ZEN Module Grain Size Analysis, método de interceptos, com classificação de acordo com a norma ASTM E112-13 (ASTM INTERNACIONAL, 2013).

A análise da composição da fase Ti(C, N) foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca FEI, modelo Aspex Explorer com a técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS).

A microestrutura das amostras foi revelada por ataque químico com reagente Villela (5 ml de HCl, 1 g de ácido pícrico e 90 mL de álcool etílico), em tempos variados entre 5 segundos e 3 minutos, dependendo do ciclo térmico empregado. Os contornos de grão da austenita primária foram revelados com reagente de ácido crômico em solução aquosa com concentração de 10%, com ataque eletrolítico em 10 V em tempos variando entre 2 e 6 minutos.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em microssonda eletrônica de marca JEOL, modelo JXA-8230, com tensão de 15 kV no modo de elétrons secundários.

3.2.5. Ensaios de dureza

A medição da dureza em cada amostra foi realizada em equipamento Wilson Hardness, modelo Rockwell 574 com carga de 150 kgf, escala Rockwell C. O

resultado de dureza foi obtido a partir da média aritmética entre 3 medições realizadas em cada amostra na região do núcleo.

Em particular, foram realizadas medições de microdureza Vickers para as amostras de dilatométrica, em equipamento da marca Struers, modelo Duramin, com carga de 1 kgf. Os resultados traduzem a média aritmética entre cinco medições.

3.2.6. Quantificação do teor de austenita revertida

A quantificação do teor de austenita revertida após cada condição de tratamento térmico foi realizada a partir da técnica de difratometria de raios-X em equipamento Strainflex MSF-3M/PSF-3M da marca Rigaku, com radiação $\text{CrK}\alpha$. O teor de austenita em uma amostra martensítica neste equipamento é estimado a partir da relação entre a intensidade integrada, ou seja, a área abaixo do pico de difração de um certo plano para duas diferentes fases, considerando-se que a intensidade do pico é proporcional à fração volumétrica da fase correspondente, caso a amostra não possua textura cristalográfica (FEITOSA, 2020). No presente trabalho, foram medidas as intensidades integradas dos picos de difração do plano $\{220\}$ da austenita, com 2θ entre $120^\circ - 140^\circ$, e do pico de difração do plano $\{211\}$ da martensita, com 2θ entre $140^\circ - 170^\circ$, considerando-se que a soma das frações volumétricas destas fases é igual a 1 e desconsiderando-se o *background* das medições. O teor de austenita revertida de cada amostra foi determinado a partir da média aritmética entre duas medições do equipamento. O equipamento utilizado consegue estimar com certa precisão teores de austenita maiores do que 3%. Valores inferiores podem ser considerados nulos.

A técnica de ferritoscopia foi utilizada como método complementar de análise do teor de austenita revertida das amostras. O método é utilizado para a quantificação do teor de fase ferromagnética em materiais paramagnéticos, em aços inoxidáveis austeníticos e duplex e para determinação do teor de martensita induzida por deformação nesta última classe de aços. Outra aplicação da técnica de ferritoscopia, a qual já foi utilizada em trabalhos anteriores, é a quantificação do teor de austenita proveniente da reversão da martensita em aços maraging, visto que a austenita é uma fase paramagnética e a martensita é ferromagnética (FEITOSA, 2020; CARVALHO, 2016). O funcionamento do equipamento baseia-se no método de

indução magnética, em que um campo magnético de baixa frequência é gerado por uma bobina, o qual interage com a parcela magnética da amostra em análise. Assim, a variação no campo magnético gerado produz uma corrente induzida proporcional ao conteúdo de material magnético da amostra em uma segunda bobina no equipamento. Por esta tensão induzida, o teor de fase ferromagnética é calculado (MARÉCHAL, 2011). O equipamento utilizado foi da marca Fischer, modelo FMP30. Foram realizadas 10 medições em cada amostra, e calculada a média aritmética para determinação do resultado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RECEBIDO

A Figura 7 apresenta micrografias da amostra na condição C7, estado do material conforme recebido, apenas solubilizado a 820 °C.

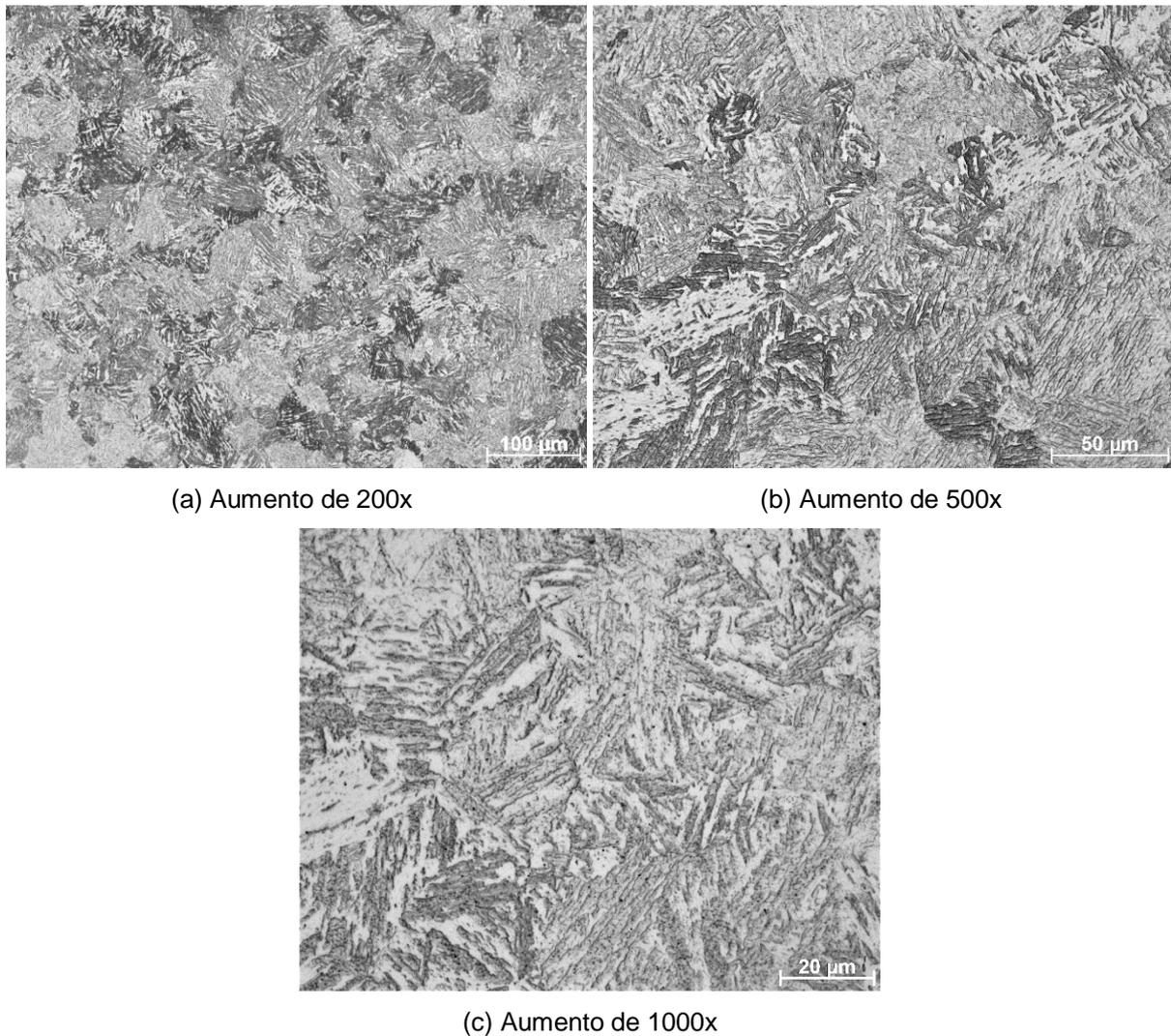


Figura 7: Micrografias ópticas da amostra C7, material como recebido, apenas solubilizado (a) Aumento de 200x; (b) Aumento de 500x; (c) Aumento de 1000x.

A amostra C7 apresentou estrutura completamente martensítica, em ripas (Figura 7). O ataque químico realizado revelou a estrutura de blocos e sub-blocos da martensita. Cada sub-bloco ainda possui numerosas ripas de martensita, apenas

visíveis por técnicas de microscopia eletrônica (SCHMIDT; ROHRBACH, 2014). É possível perceber diferenças de coloração claro e escuro dos blocos dentro dos pacotes de martensita na Figura 7, devido à diferença de orientação cristalográfica dos blocos. Assim, os blocos que são atacados mais intensamente pelo reagente utilizado aparecem na micrografia com coloração escurecida (FEITOSA, 2020).

A dureza obtida para a amostra C7 foi de 35,1 HRC e teor de austenita encontrado pela técnica de DRX foi de até 1,5 % \pm 0,8 %, valor que pode ser considerado nulo, dada a precisão do equipamento utilizado. Os difratogramas da amostra C7 estão apresentados na Figura 8. A literatura prevê estrutura completamente martensítica para a condição apenas solubilizada, com dureza entre 30 – 35 HRC (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Portanto, resultado encontrado está em conformidade com o previsto pela literatura.

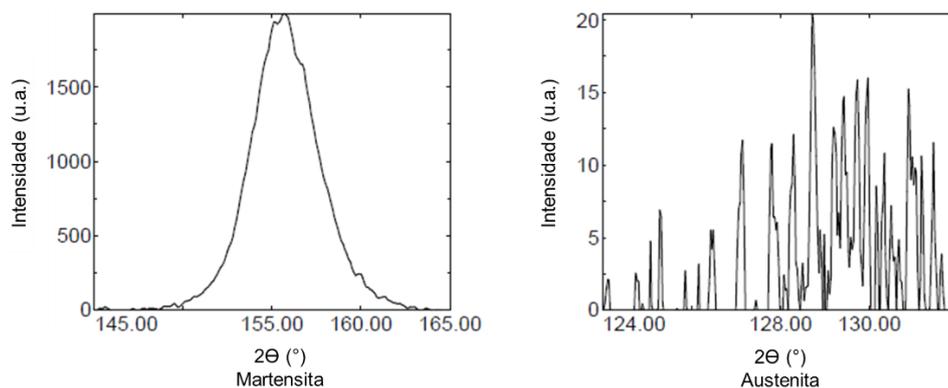


Figura 8: Difratogramas da amostra C7; (a) Pico referente ao plano {220} da martensita; (b) Pico referente ao plano {221} da austenita.

4.2. DILATOMETRIA E CURVAS TRC

A Figura 9 apresenta a curva de Dilatometria obtida para um ciclo completo de aquecimento e resfriamento do aço maraging 350 na condição como recebida, em que as inflexões indicam as transformações que ocorrem no estado sólido para esta liga.

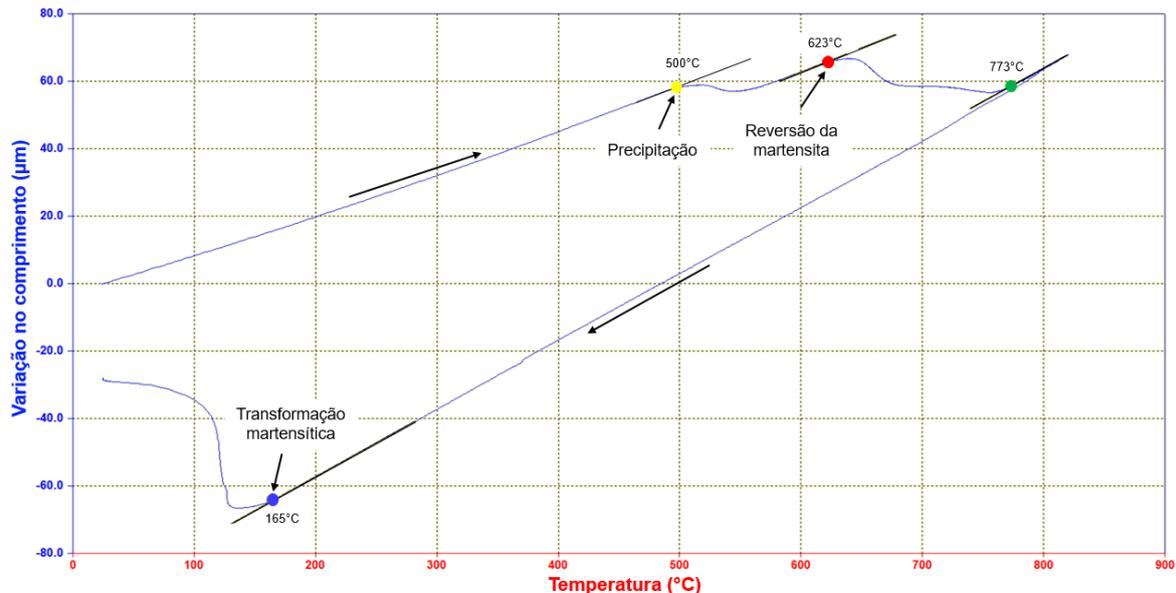
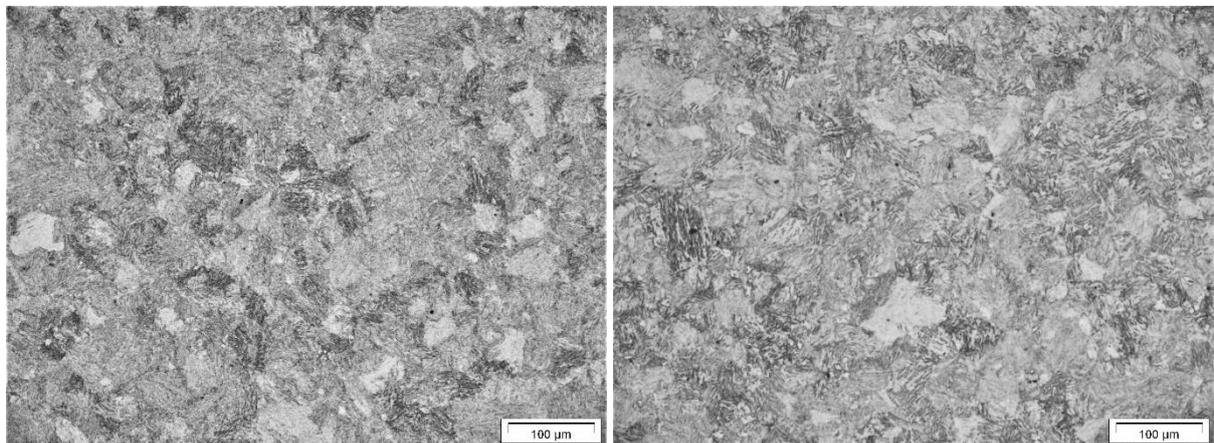
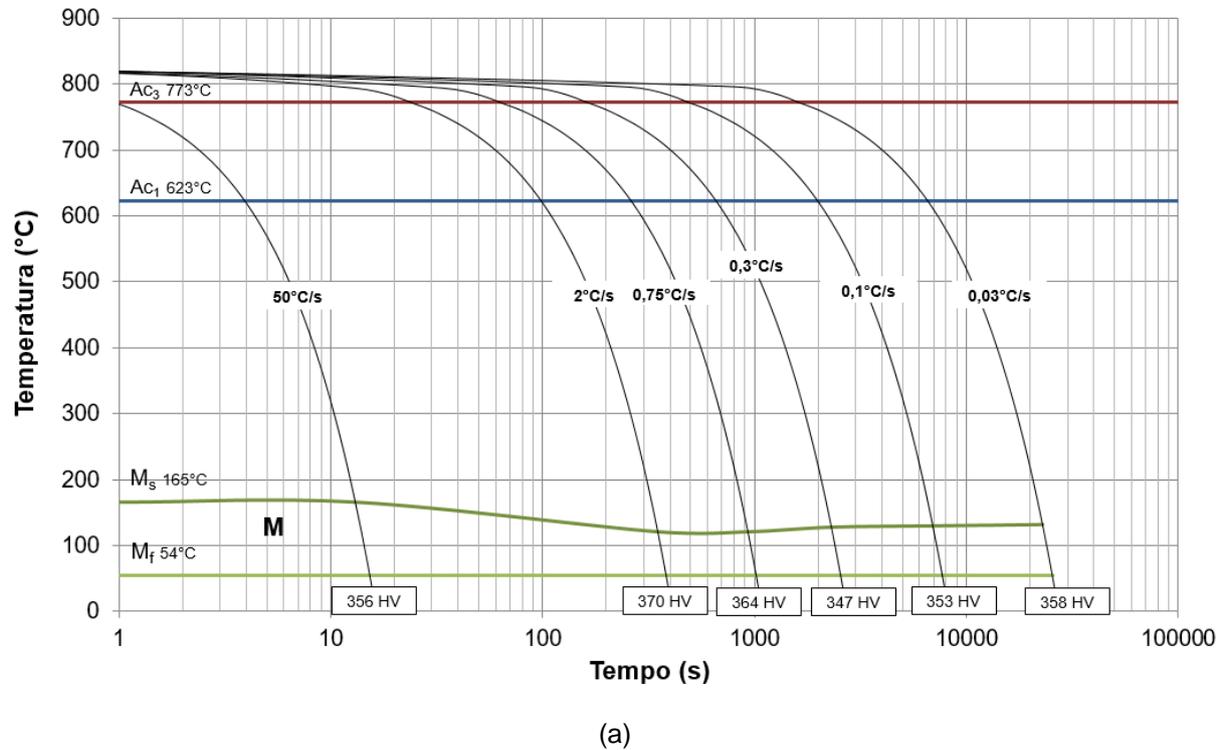


Figura 9: Curva de dilatométrica obtida para o aço maraging 350 recebido, na condição apenas solubilizada. Aquecimento de 3 °C/min até 500 °C, e 0,05 °C/min até 820 °C, seguido de resfriamento de 50 °C/min até a temperatura ambiente. Fonte: Próprio autor.

Em geral, podem ocorrer três principais reações durante o aquecimento e resfriamento dos aços maraging: precipitação, reversão da martensita à austenita e transformação martensítica. No aquecimento, observa-se a primeira inflexão da curva (Figura 9), em que o ponto amarelo corresponde à precipitação dos intermetálicos na matriz martensítica, em aproximadamente 500 °C, com contração do corpo de prova. Em 623 °C (ponto vermelho), há a segunda inflexão, correspondente ao início da reversão da martensita à austenita, transformação a qual termina em 773 °C (ponto verde), com contração do corpo de prova, relacionada à transformação de parte da estrutura de CCC para CFC, sendo esta última mais compacta. No resfriamento, a transformação martensítica é observada em 165 °C, sinalizada pelo ponto azul, acompanhada de expansão do corpo de prova, relacionada à mudança de estrutura cristalina de CFC para CCC. As temperaturas encontradas para o início da transformação martensítica no presente trabalho são inferiores à encontrada por Carvalho et al (2013) para um aço maraging também da classe 350. Uma hipótese para justificar este comportamento é que o material do presente trabalho possui maiores teores de Ni, Mo e Ti, elementos que reduzem a M_i do material, e mesmo teor de Co.

A partir dos resultados obtidos em curvas de dilatométrica com diferentes taxas de resfriamento, foi elaborado o diagrama com as curvas de transformação em resfriamento contínuo (TRC), apresentado na Figura 10a.



(b)

(c)

Figura 10: (a) Curvas de transformação em resfriamento contínuo (TRC) da liga investigada neste trabalho; (b) Micrografia do corpo de prova resfriado a 50 °C/s; (c) Micrografia do corpo de prova resfriado a 0,03 °C/s.

De acordo com as Figura 10b e 10c, observa-se que o material avaliado é

completamente martensítico até para taxas de resfriamento mais baixas, da ordem de 0,03 °C/s, com microdureza média de 358 HV. Ainda, a temperatura de início da transformação martensítica é da ordem de 165 °C para taxas mais altas de resfriamento e decresce ligeiramente para taxas de resfriamentos mais baixas (Figura 10a). Este comportamento pode estar relacionado à presença de zonas de segregação de elementos de liga ricas em Fe e Co formadas no processo de envelhecimento no aquecimento, as quais podem não ter sido totalmente homogeneizadas na solubilização da liga, levando à permanência destas zonas na etapa de resfriamento. Dessa forma, as taxas de resfriamento mais elevadas não permitiriam a difusão dos elementos de liga de maneira a reduzir a segregação mencionada, o que leva a transformação martensítica a se iniciar nas zonas ricas em Co, elemento que eleva M_i .

O comportamento observado neste trabalho foi diferente do encontrado por alguns autores, os quais relacionaram o aumento de M_i para taxas baixas de aquecimento ao crescimento de grão austenítico (DE SOUZA; MOREIRA; DE FARIA, 2019; DE CARVALHO; ANDRADE; PADILHA, 2013; VILELA et al, 2019). Sabendo-se que as fases formadas de maneira difusional como perlita e ferrita nucleiam nos contornos de grão austeníticos, uma granulação de austenita grosseira resulta em menor quantidade de sítios preferenciais para a nucleação, o que leva a formação dos compostos difusionais para tempos mais longos e facilita a transformação martensítica, elevando M_i .

4.3. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

A Figura 11 apresenta o gráfico de fração de fases em equilíbrio da liga maraging deste estudo, o qual indica a fração mássica de cada fase presente no material para temperaturas entre 400 °C e 1500 °C.

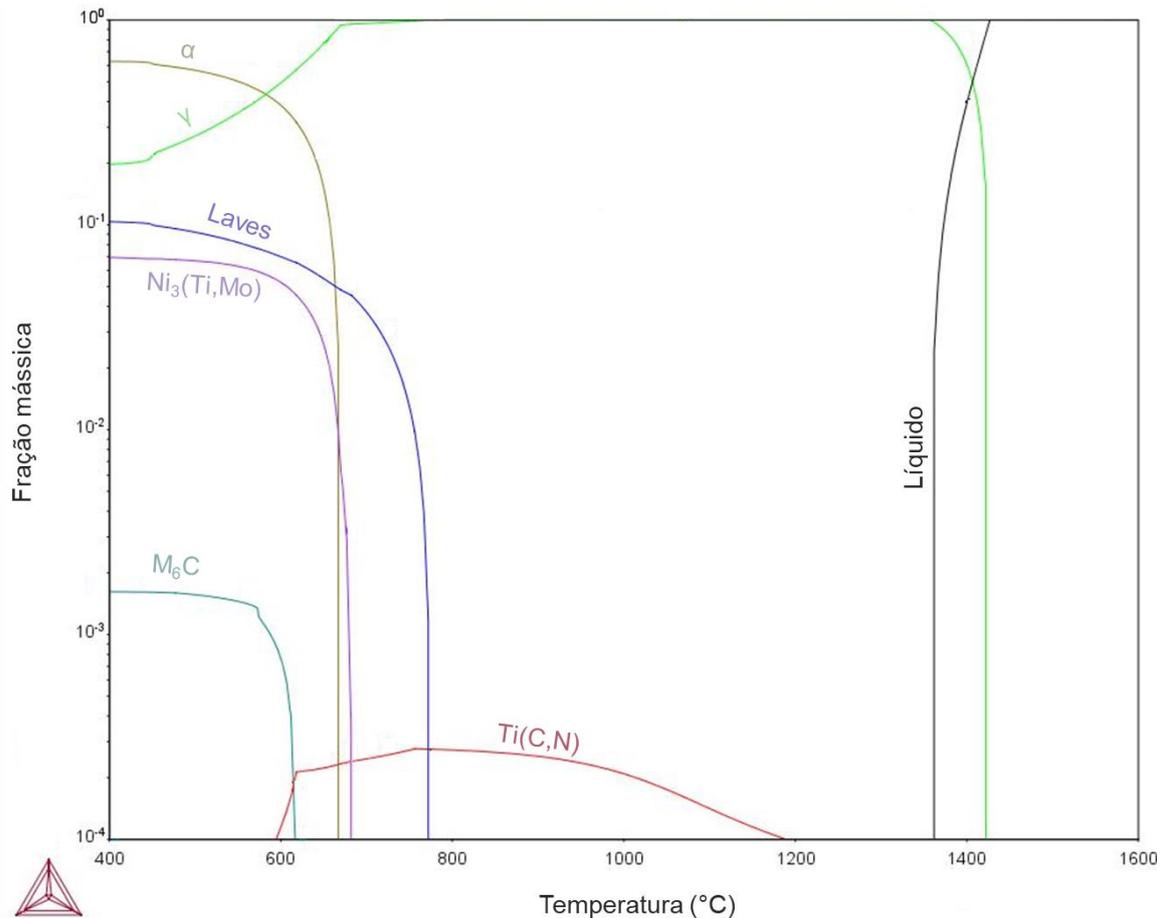
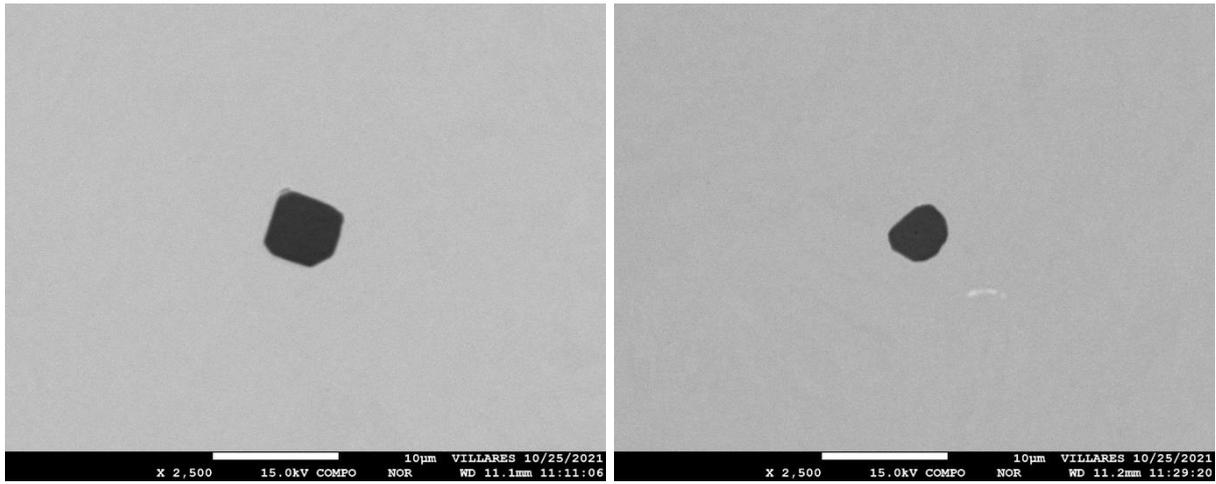
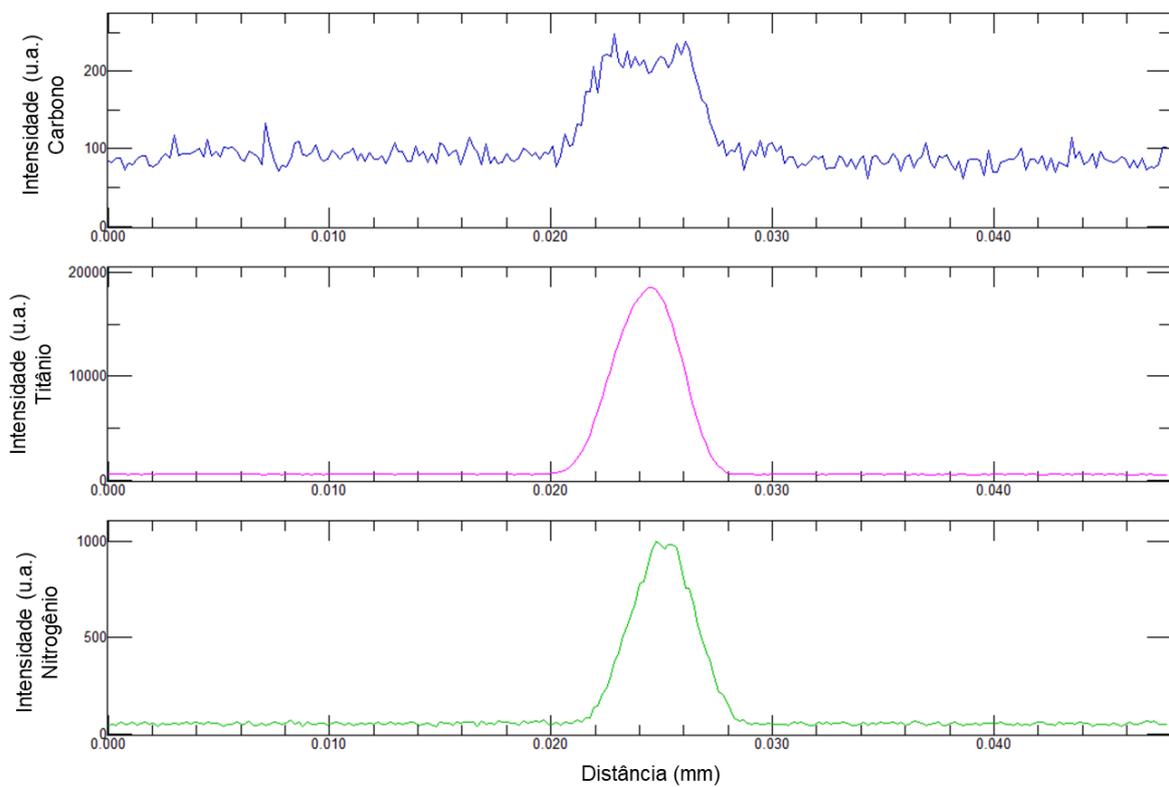


Figura 11: Fração de fases em equilíbrio presentes no aço maraging deste trabalho, de acordo com a temperatura.

Na faixa de temperaturas avaliada (Figura 11), as fases encontradas pelo software Thermo-Calc[®] são ferrita (α), austenita (γ), fase de Laves, $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, carboneto do tipo M_6C rico em Fe e Mo, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ e líquido. Como o diagrama encontrado prevê a presença de fases no equilíbrio termodinâmico, há a presença de α e γ e não de martensita, sendo esta última a fase efetivamente encontrada em condições comerciais fora do equilíbrio. A fase $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$, responsável pelo endurecimento do material, é completamente dissolvida em temperaturas próximas a 700 °C. Para temperaturas entre 820 °C e 1100 °C, faixa de temperaturas de solubilização avaliada neste estudo, o diagrama prevê a presença da fase $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, um carbonitreto de titânio, que começa a ser dissolvido de maneira mais intensa a partir do 900 °C. A Figura 12 apresenta micrografias eletrônicas de varredura da morfologia desta fase e difratogramas para identificação dos elementos que a compõem.



(a)



(b)

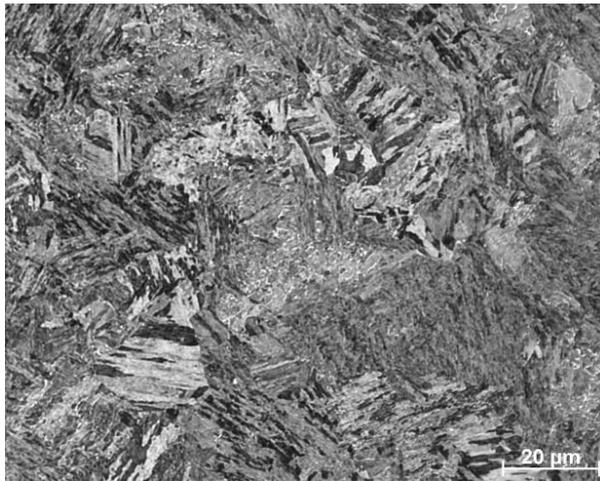
Figura 12: (a) Micrografias da fase Ti(C,N); (b) Difrátogramas da fase Ti(C,N).

A fase Ti(C, N) aparece de forma dispersa no material, com formato quadrado ou esférico e tamanho aproximado de 5 μm (Figura 12a). Os difratogramas encontrados para a identificação dos elementos presentes nesta fase (Figura 12b) indicam intensa presença de Ti, seguida de N e traços da presença de C. A presença deste tipo de fase no material pode ser extremamente deletéria para o seu comportamento mecânico, decorrente da fragilização térmica relacionada à precipitação de compostos de TiC e Ti(C, N) em contornos de grão (SINHA et al 1992).

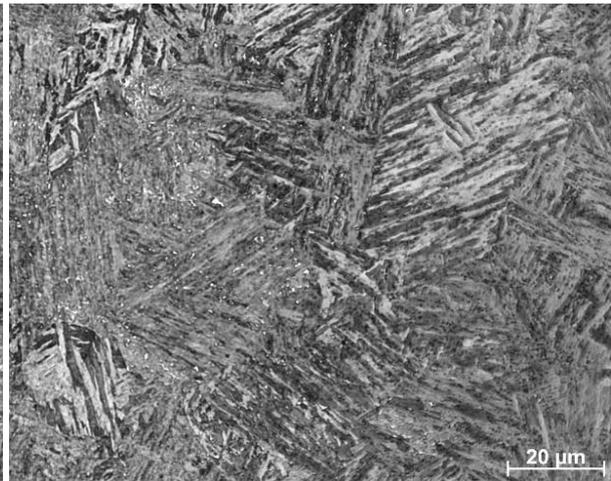
4.4. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO

A Figura 13 apresenta micrografias das condições para avaliação da influência da temperatura de solubilização: C2 – 800 °C, C1 – 820 °C, C3 – 860 °C e C4 – 900 °C, com temperatura e tempo de envelhecimento constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente.

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 13, é possível observar que as microestruturas das diferentes condições em que foram variadas as temperaturas de solubilização são martensíticas. Com o aumento da temperatura de solubilização, a martensita gradativamente torna-se cada vez mais grosseira, até que para a condição de maior temperatura de solubilização (Figura 13f – C6), os contornos de grão da austenita primária, fase formada na austenitização para solubilização, tornam-se visíveis. A mudança de morfologia da martensita formada para diferentes temperaturas de solubilização foi reportada na literatura como dependente do tamanho de grão da austenita prévia. Os autores concluíram que para uma temperatura baixa de solubilização e austenita primária com granulação fina, a morfologia da martensita aparece com formato de blocos, enquanto para uma temperatura de solubilização elevada e austenita primária com granulação grosseira, a martensita adquire formato de tiras, assim como o observado no presente estudo. Adicionalmente, foi verificado que, apesar das evidentes alterações previamente discutidas, as ripas da martensita de ambas as condições de temperatura possuíam espessuras similares (MAXWELL; GOLDBERG; SHYNE, 1970). A Figura 14 apresenta as micrografias das condições solubilizadas a diferentes temperaturas com ataque de ácido crômico eletrolítico, com o objetivo de verificar a influência da temperatura de solubilização no tamanho de grão da austenita previamente formada.



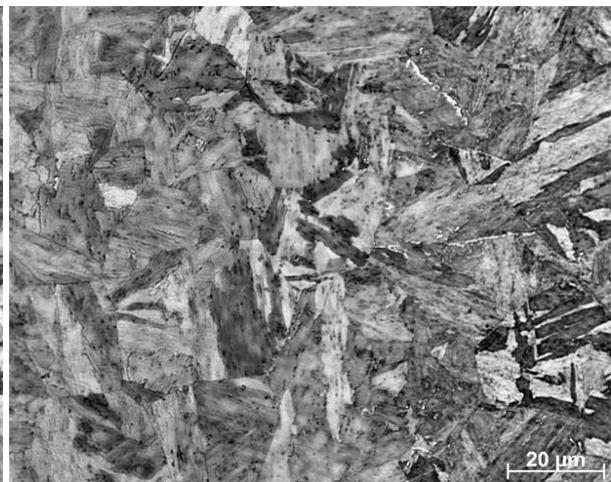
(a) C2 – solubilização a 800 °C



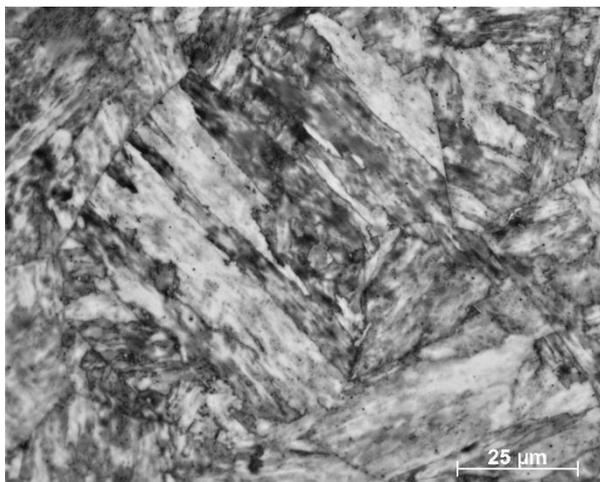
(b) C1 – solubilização a 820 °C



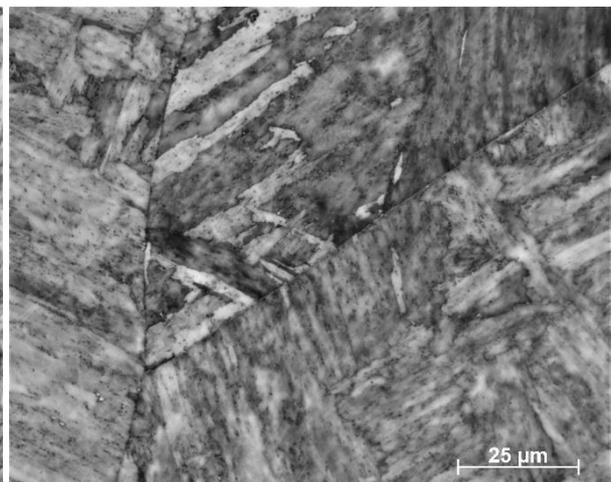
(c) C3 – solubilização a 860 °C



(d) C4 – solubilização a 900 °C



(e) C5 – solubilização a 1000 °C

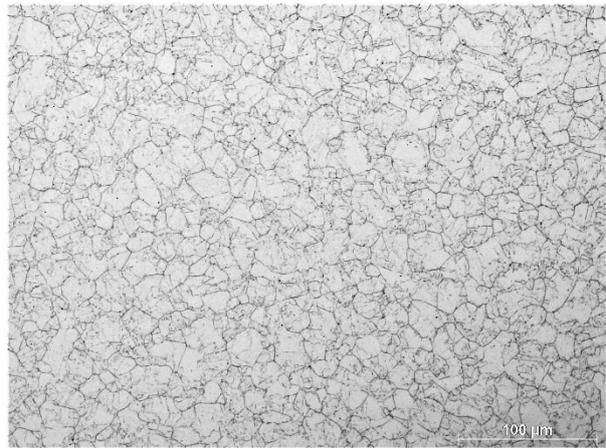


(f) C6 – solubilização a 1100 °C

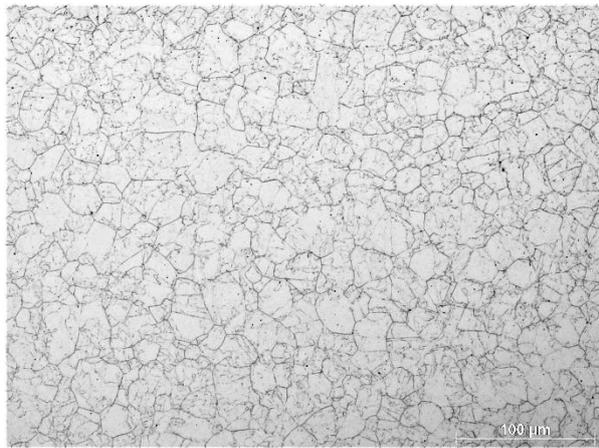
Figura 13: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência da temperatura de solubilização; (a) C2; (b) C1; (c) C3; (d) C4; (e) C5; (f) C6. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.



(a) C2 – solubilização a 800 °C



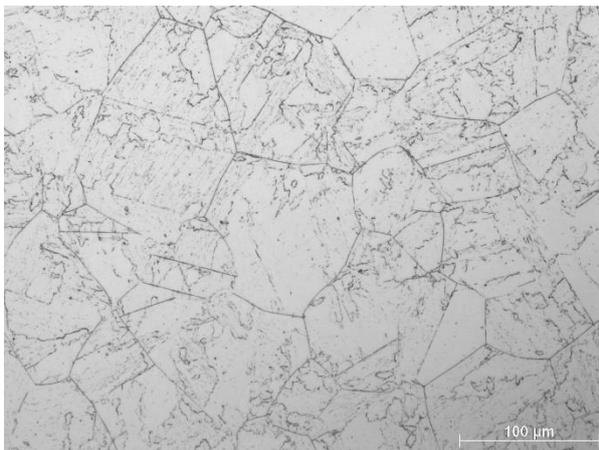
(b) C1 – solubilização a 820 °C



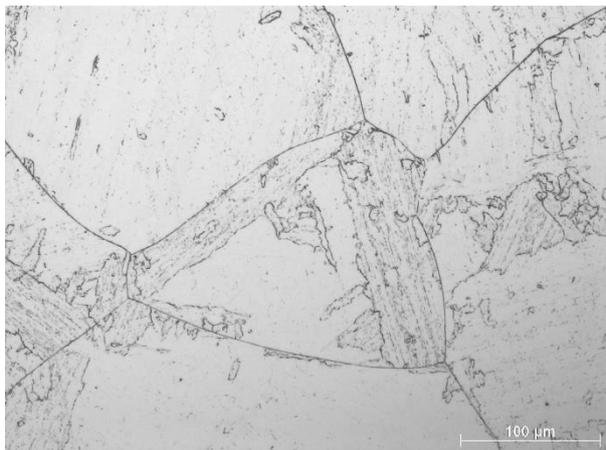
(c) C3 – solubilização a 860 °C



(d) C4 – solubilização a 900 °C



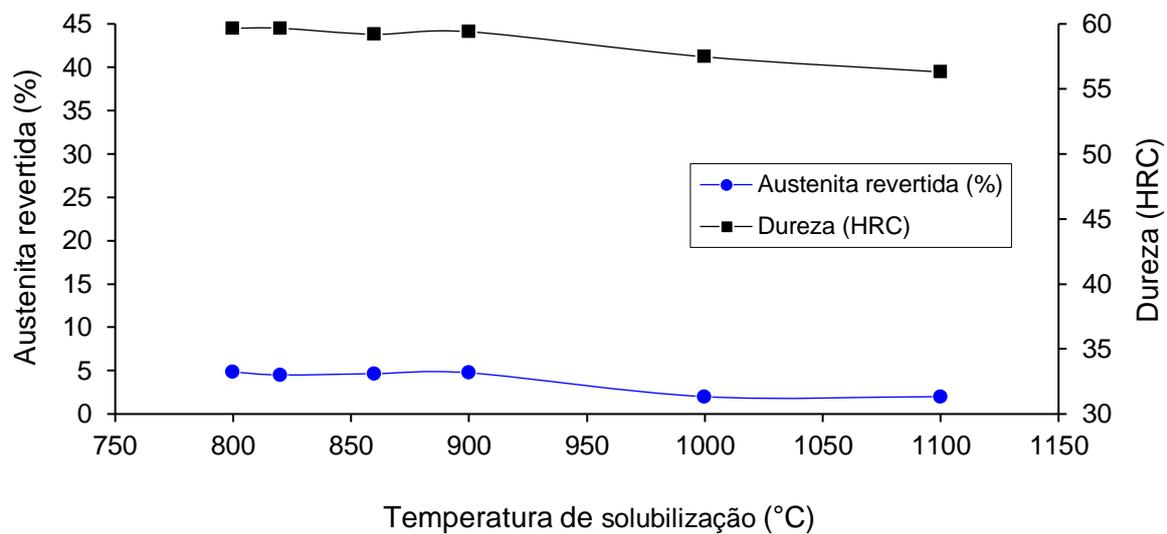
(e) C5 – solubilização a 1000 °C



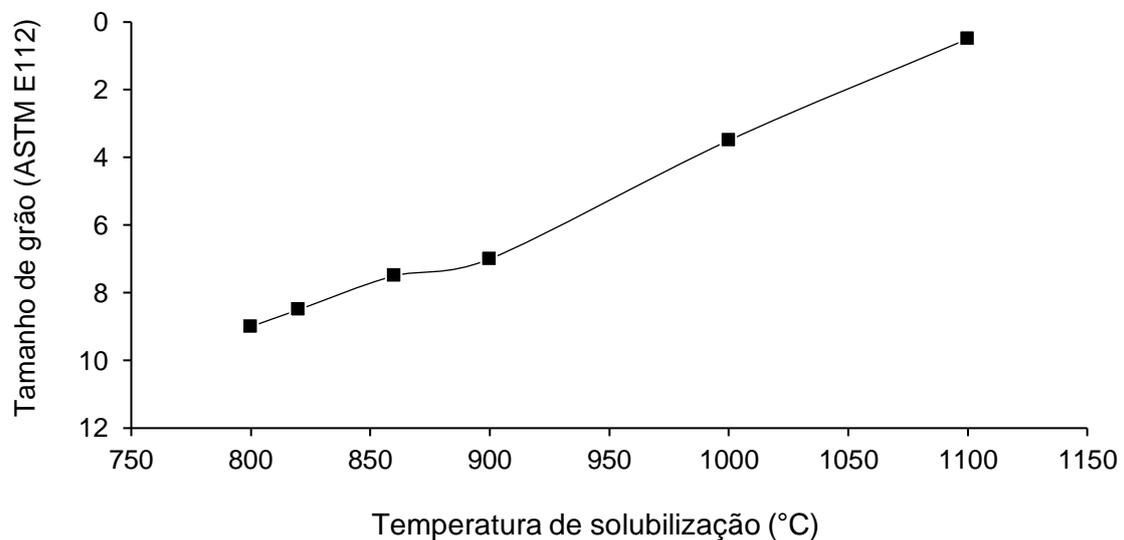
(f) C6 – solubilização a 1100 °C

Figura 14: Micrografias das condições com diferentes temperaturas de solubilização, evidenciando contornos de grão da austenita primária; (a) C2; (b) C1; (c) C3; (d) C4; (e) C5; (e) C6. Imagens com aumento de 200x. Temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

Qualitativamente, é possível perceber que com aumento da temperatura de solubilização, houve crescimento de grão, o qual tornou-se mais intenso para as temperaturas mais altas de solubilização, 1000 °C e 1100 °C (Figura 15). O efeito do aumento da temperatura de solubilização no teor de austenita revertida, na dureza e no tamanho de grão é apresentado na Figura 15.



(a)



(b)

Figura 15: (a) Variação do teor de austenita revertida e da dureza de acordo com a temperatura de solubilização; (b) Variação do tamanho de grão da austenita primária com a temperatura de solubilização. Temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento constantes em 480 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 15a, a dureza das amostras se manteve praticamente constante em aproximadamente 60 HRC até a temperatura de solubilização de 900 °C, a partir da qual decresce para 57 HRC à 1000 °C e 56 HRC à 1100 °C. Esta redução da dureza para as temperaturas de solubilização mais elevadas está relacionada ao excessivo crescimento de grão que ocorreu para estas temperaturas, o qual partiu de 9 ASTM para 800 °C e chegou a 0,5 ASTM para 1100 °C. Apesar do expressivo aumento no tamanho de grão, a dureza não decresceu de maneira analogamente intensa, fenômeno que pode estar associado à maior dissolução de elementos de liga na matriz martensítica e consequente maior potencial de endurecimento por precipitação no envelhecimento. Com resultados em conformidade com o presente trabalho, LIMA FILHO (2018) avaliou a influência de temperaturas de solubilização na faixa entre 820 °C e 1100 °C nas propriedades mecânicas de um aço maraging da classe 300. Este estudo concluiu que não houve variação significativa da dureza com a temperatura de solubilização, com exceção para a temperatura de 1100 °C, em que a dureza é significativamente reduzida por consequência do expressivo aumento do tamanho de grão da austenita primária. O crescimento de grão é relacionado pelo autor à dissolução da fase Ti(C,N), que ancora os contornos de grão, dificultando o seu crescimento (LIMA FILHO, 2018). Este resultado está em concordância com o presente trabalho, uma vez que a fase Ti(C, N) encontrada pelo diagrama de fases da liga deste estudo (Figura 11) começa a ser mais intensamente dissolvida a partir de 900 °C, temperatura a partir da qual o crescimento de grão é acentuado.

O teor de austenita revertida teve comportamento similar ao observado para a dureza, mantendo-se em 5 % até a temperatura de 900 °C, a partir da qual decresce para valores insignificantes. A redução do teor de austenita revertida para as temperaturas de solubilização elevadas pode estar relacionada à maior dissolução dos elementos de liga do material, o que promove a homogeneidade química do material e reduz a presença de regiões com gradientes composicionais, ricas em Ni e Mo, que poderiam favorecer a nucleação da austenita.

4.5. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENVELHECIMENTO

A Figura 16 apresenta micrografias das condições para avaliação da influência da temperatura de envelhecimento: C1 – 480 °C, C13 – 500 °C, C16 – 540 °C, C19 – 600 °C, com temperatura de solubilização e tempo de envelhecimento constantes a 820 °C e 12 h, respectivamente.

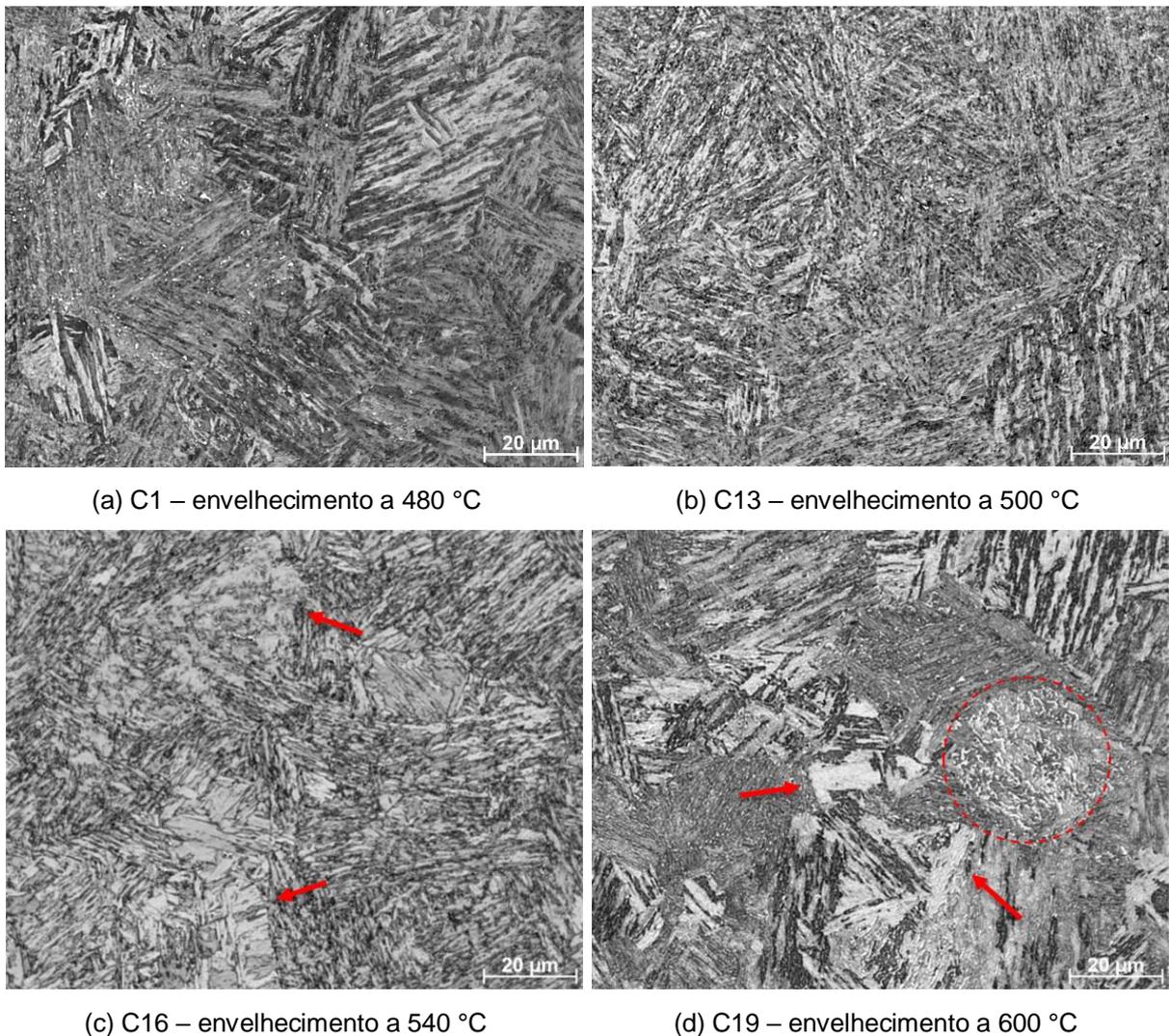
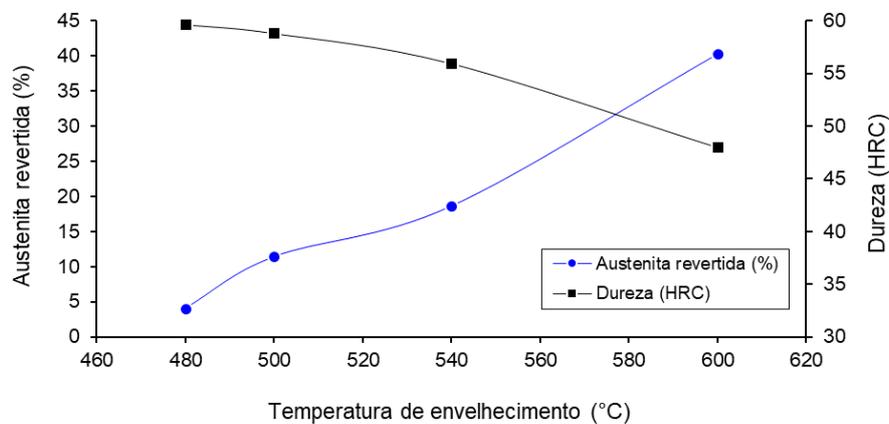
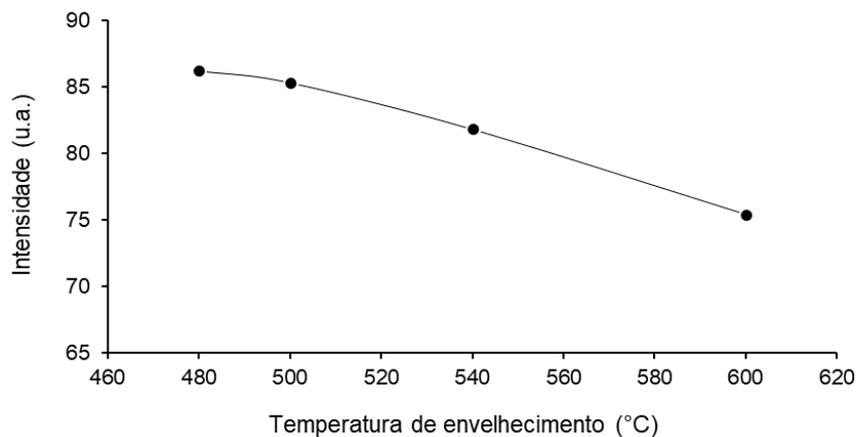


Figura 16: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência da temperatura de envelhecimento (a) C1; (b) C13; (c) C16; (d) C19. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e tempo de envelhecimento constantes em 820 °C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 16, é possível observar que apesar das amostras apresentarem microestruturas martensíticas, há alterações microestruturais relacionadas ao aumento da temperatura de envelhecimento. Acredita-se que a austenita revertida aparece de forma heterogeneamente difundida pelo material, e é verificada nas regiões mais claras das micrografias, e pode ser vista com mais definição nas condições C16 e C19 (Figuras 16c e 16d, respectivamente), indicadas pelas setas e círculo vermelhos (CARVALHO, 2016; PARDAL et al, 2016). O efeito da variação da temperatura de envelhecimento sobre o teor de austenita revertida, dureza e medida de ferritoscopia é apresentado na Figura 17.



(a)



(b)

Figura 17: (a) Variação do teor de austenita revertida pela técnica de DRX e da dureza de acordo com a temperatura de envelhecimento; (b) Variação intensidade medida por ferritoscopia com a temperatura de envelhecimento. Temperatura de solubilização e tempo de envelhecimento constantes em 820°C e 12 h, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o teor de austenita revertida aumentou significativamente com o aumento da temperatura de envelhecimento, atingindo um valor da ordem de 40% de austenita para a condição de envelhecimento a 600 °C (Figura 17a). O resultado imediato é a expressiva queda na curva de dureza (Figura 17b), relacionada ao elevado teor de austenita no material, em conjunto com o crescimento dos intermetálicos, evidenciando-se o processo de superenvelhecimento.

A ferritoscopia foi utilizada como análise adicional para a avaliação do teor de austenita revertida de acordo com a temperatura de envelhecimento. Quanto maior o teor de fase paramagnética – austenita, no presente trabalho – menor o valor indicado pelo ferritoscópio. A queda na curva da Figura 17b indica que há maiores teores de fase paramagnética (austenita) com o aumento da temperatura de solubilização, assim como o apontado pela medição do teor de austenita pela técnica de DRX. A microestrutura da condição C17, com aproximadamente 40% de austenita revertida, também foi avaliada por microsonda eletrônica (Figura 18).

De acordo com as micrografias da Figura 18, observa-se a morfologia de martensita em ripas. Percebe-se a elevada quantidade de regiões claras, que podem estar relacionadas à presença da austenita revertida.

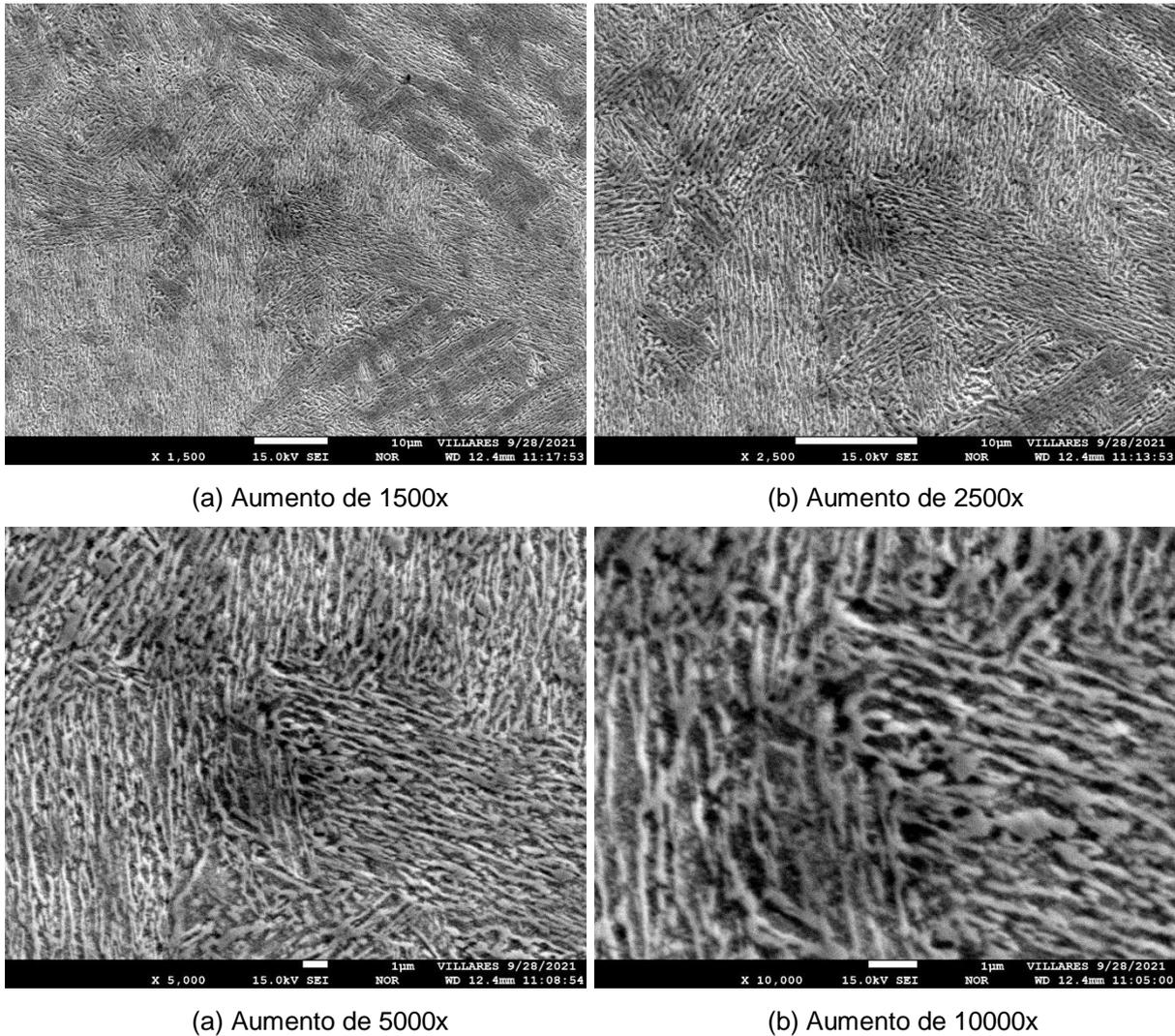
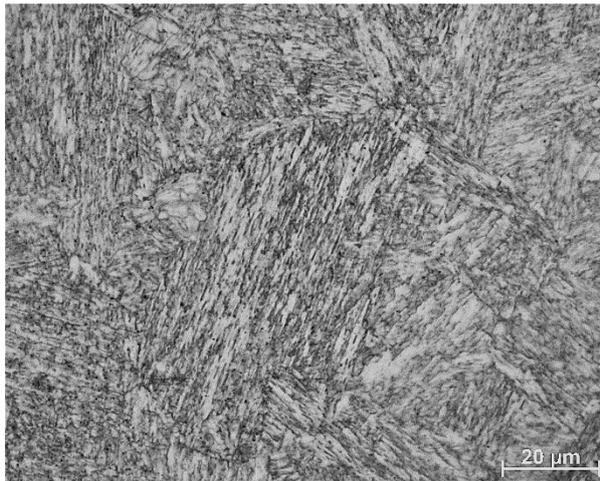


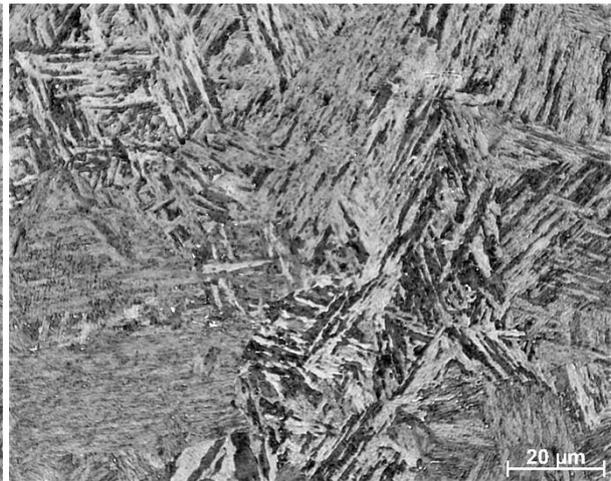
Figura 18: Imagens de microsonda, por elétrons secundários da amostra C17; (a) Aumento 1500x; (b) Aumento de 2500x; (c) Aumento de 5000x; (d) Aumento de 10000x.

4.6. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO

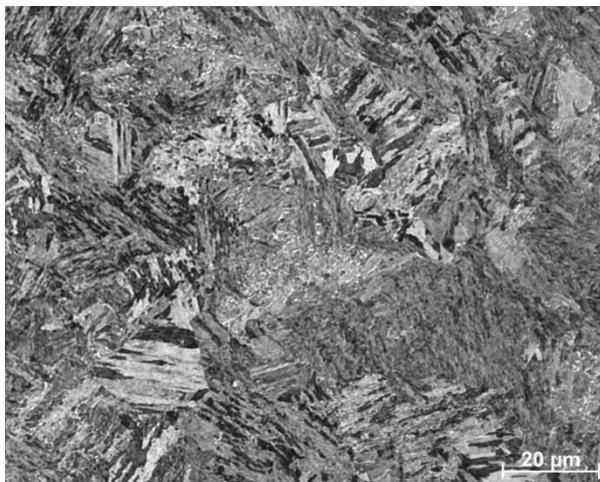
A Figura 19 apresenta micrografias das condições para avaliação da influência do tempo de envelhecimento para temperatura de envelhecimento de 480°C: C8 – 1 h, C9 – 5 h, C1 – 12 h, C10 – 20 h, C16 – 30 h, C12 – 50 h. Temperatura de solubilização constante a 820 para todas as condições.



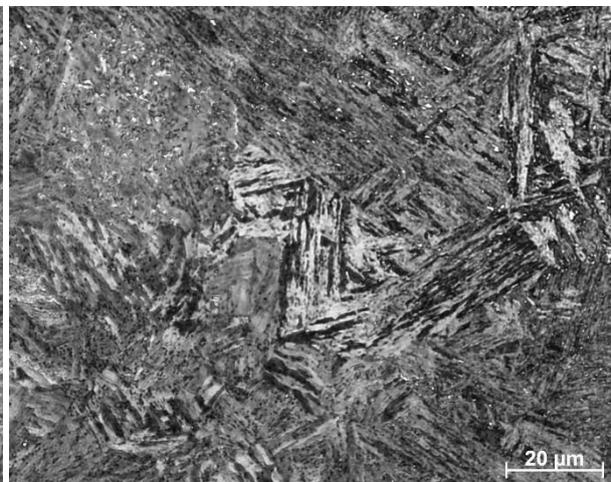
(a) C8 – envelhecimento por 1 h



(b) C9 – envelhecimento por 5 h



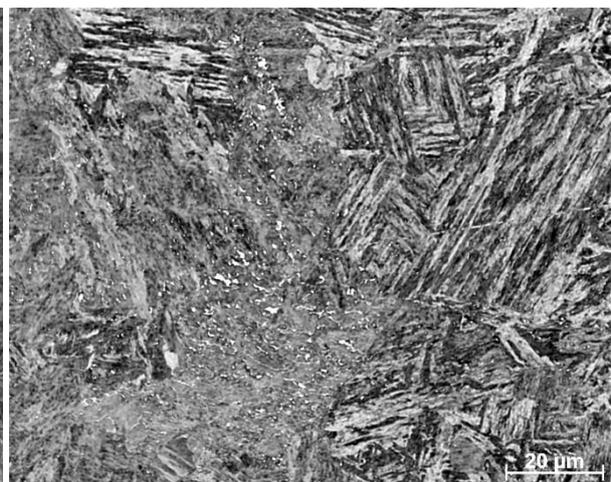
(c) C1 – envelhecimento por 12 h



(d) C10 – envelhecimento por 20 h



(e) C11 – envelhecimento por 30 h



(f) C12 – envelhecimento por 50 h

Figura 19: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência do tempo de envelhecimento (a) C8; (b) C9; (c) C1; (d) C10; (e) C11; (f) C12. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e temperatura de envelhecimento constantes em 820 °C e 480 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 19, observa-se diferença de morfologia considerável apenas para a condição C8, pelo baixo tempo de envelhecimento, permanecendo com estrutura semelhante à condição da amostra como recebida (Figura 7c). As micrografias das demais condições foram similares, com presença de martensita em ripas, com estrutura de pacotes e blocos. O efeito da variação do tempo de envelhecimento sobre o teor de austenita revertida e dureza, para a temperatura de envelhecimento de 820 °C é apresentado na Figura 20.

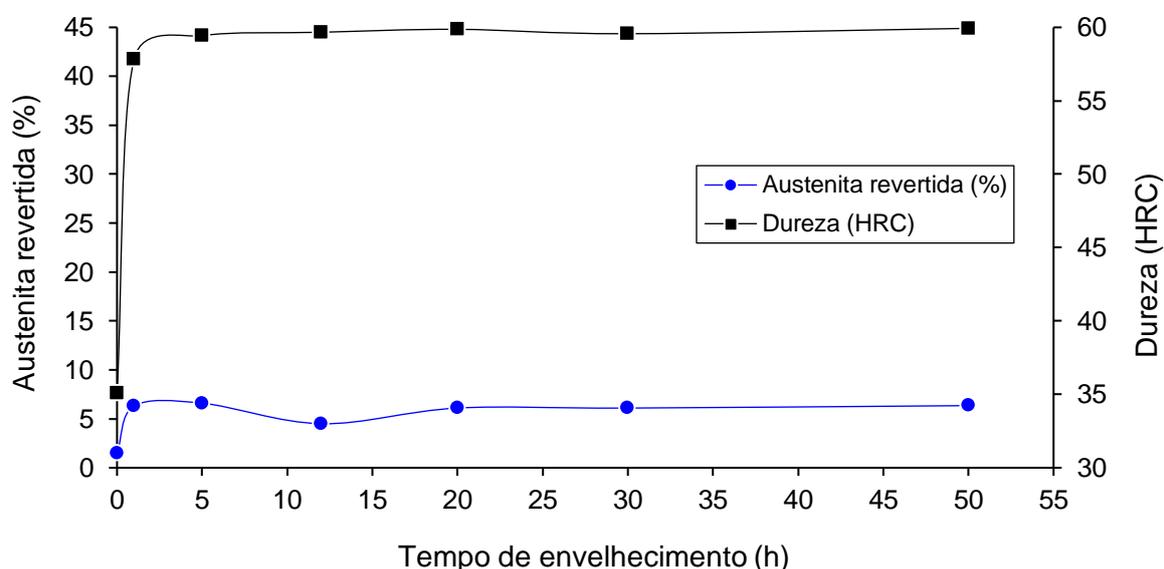
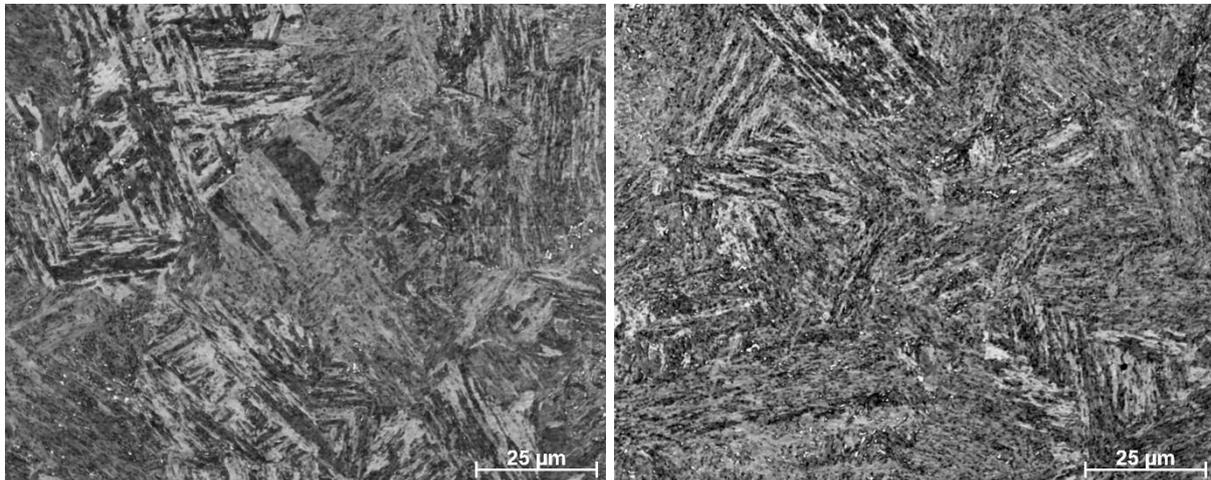


Figura 20: Variação do teor de austenita revertida e da dureza de acordo com a temperatura de envelhecimento, com temperatura de solubilização e temperatura de envelhecimento constantes de 820 °C e 480 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

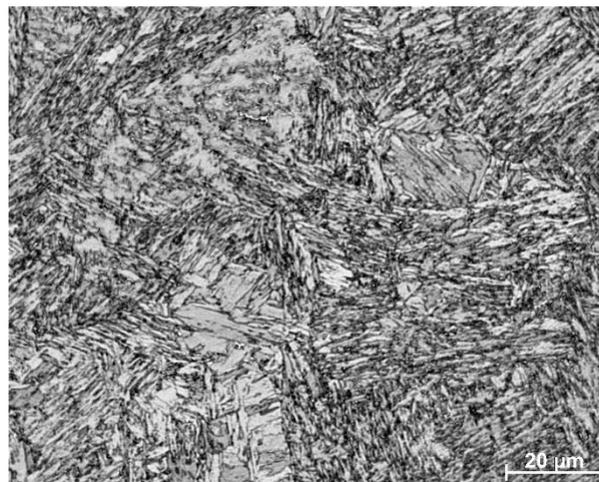
De acordo com a Figura 20, não houve significativa variação da dureza e nem do teor de austenita revertida para os tempos de envelhecimentos acima de 1 h, para as condições com temperatura de envelhecimento de 480 °C. Mesmo para tempos de envelhecimento da ordem de 50 h, a dureza se manteve próxima de 60 HRC e o teor de austenita em aproximadamente 5 %, indicando possibilidade de aplicação do material em temperatura por elevado tempo antes do superenvelhecimento e perda de propriedades mecânicas. Nesta temperatura, um envelhecimento de apenas 5 h já garante a máxima dureza encontrada.

A Figura 21 apresenta micrografias das condições para avaliação da influência do tempo de envelhecimento para temperatura de solubilização de 540 °C: C14 – 1 h, C15 – 5 h, C16 – 12 h. Temperatura de solubilização constante a 820 °C para todas as condições.



(a) C14 – envelhecimento a 540 °C por 1 h

(b) C15 – envelhecimento a 540 °C por 5 h



(c) C16 – envelhecimento a 540 °C por 12 h

Figura 21: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência do tempo de envelhecimento (a) C14; (b) C15; (c) C16. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e temperatura de envelhecimento constantes em 820 °C e 540 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

De acordo com as Figura 21a e 21b, respectivamente, observa-se que as condições C14 e C15 mantiveram-se semelhantes, com presença de martensita em ripas, com estrutura de pacotes e blocos. Uma análise visual da condição C16, anteriormente apresentada na Figura 16c, qualitativamente aponta para um maior teor

de austenita revertida entre as três condições avaliadas na Figura 21, dada a maior quantidade de regiões claras na imagem.

A Figura 22 apresenta micrografias das condições para avaliação da influência do tempo de envelhecimento para temperatura de solubilização de 600 °C: C17 – 1 h, C18 – 5 h, C19 – 12 h. Temperatura de solubilização constante a 820 °C para todas as condições.

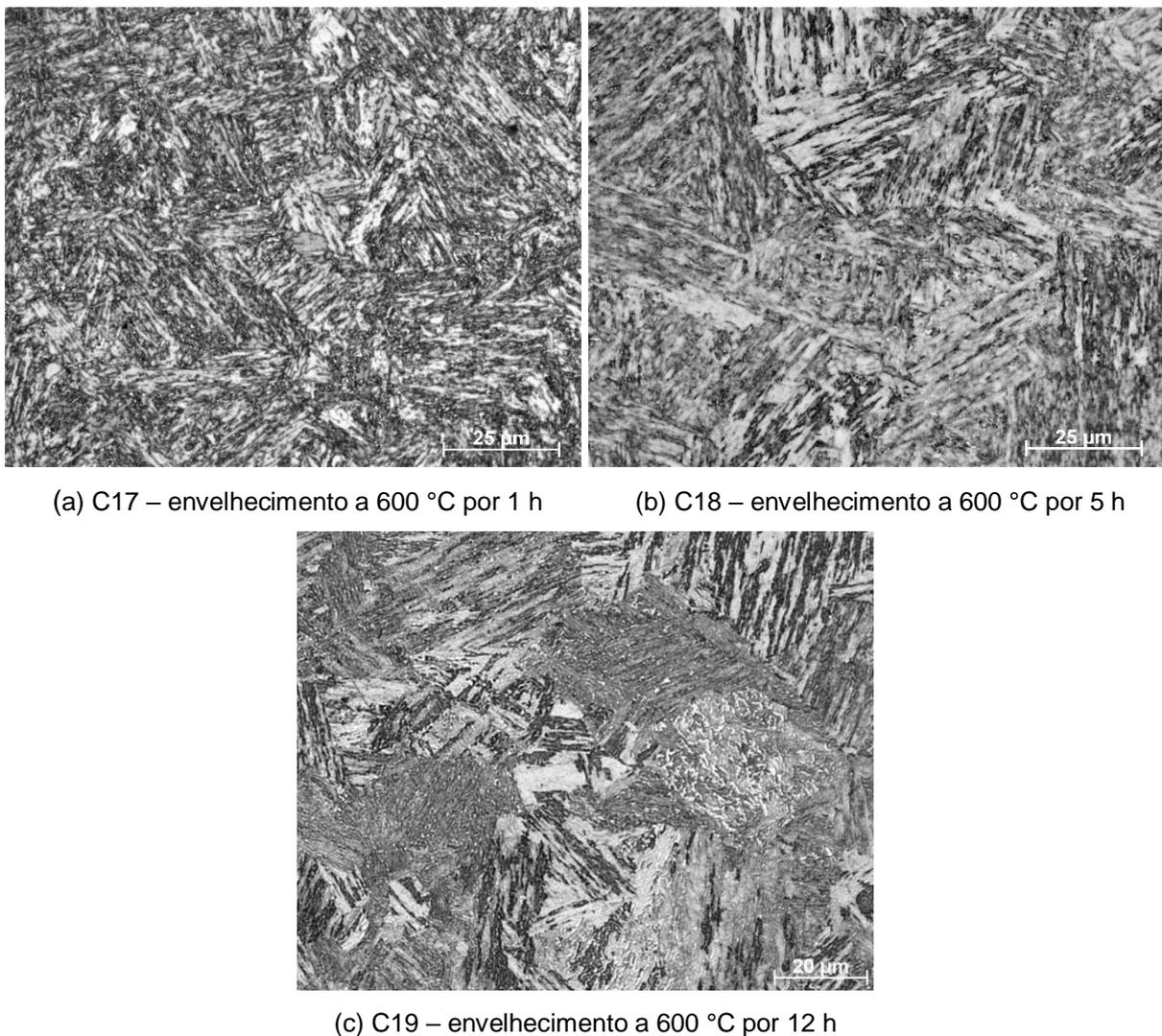
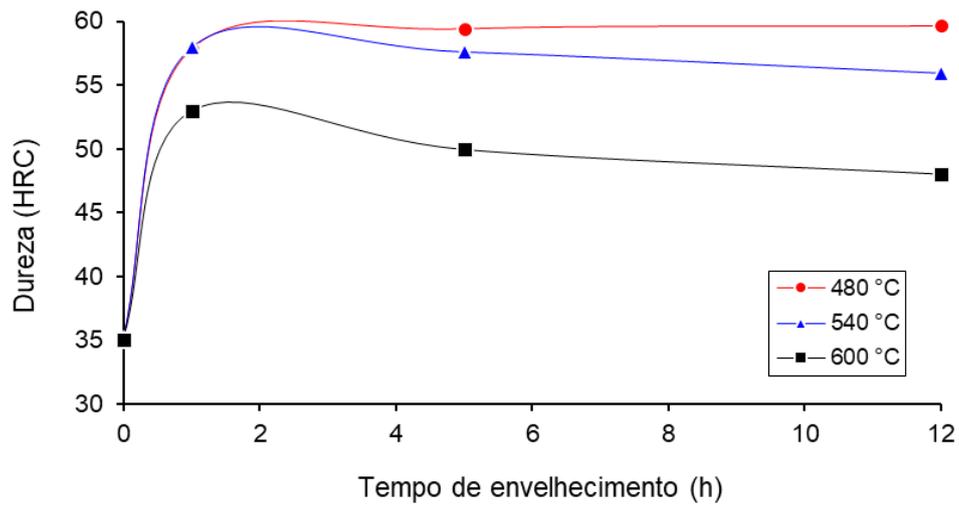


Figura 22: Micrografias ópticas das condições para estudo da influência do tempo de envelhecimento (a) C17; (b) C18; (c) C19. Imagens com aumento de 1000x. Temperatura de solubilização e temperatura de envelhecimento constantes em 820 °C e 600 °C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

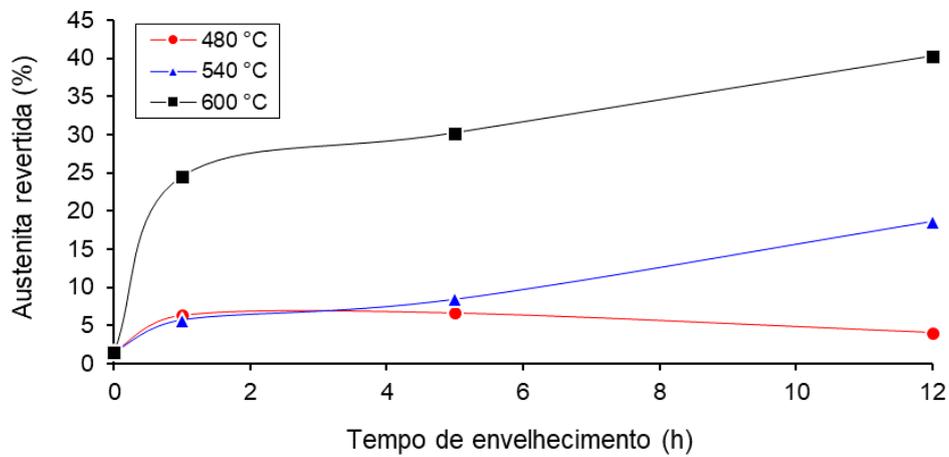
De acordo com a Figura 22, observa-se que a estrutura martensítica formada em cada amostra torna-se mais grosseira com o aumento do tempo de envelhecimento, possivelmente pela elevada temperatura de envelhecimento utilizada. Além disso, percebe-se que há maior teor de austenita revertida na amostra C19, anteriormente apresentada na Figura 16d, entre as amostras avaliadas na Figura 22, dada a maior quantidade de regiões claras na imagem.

A Figura 23 apresenta as curvas de variação da dureza, teor de austenita revertida e medida de ferritoscopia de acordo com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de envelhecimento de 480 °C, 540 °C e 600 °C.

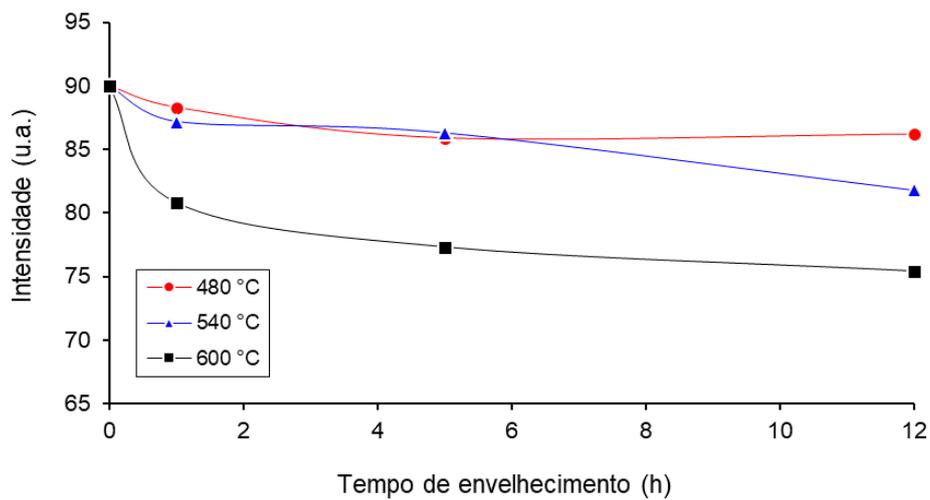
De acordo com a Figura 23a, para as condições de envelhecimento a 480 °C, observa-se que a dureza se mantém constante para tempos de envelhecimento acima de 1 h, diferentemente das condições de 540 °C e 600 °C, nas quais os valores de dureza atingem valores de pico para o tempo de 1 h e decrescem com o aumento do tempo. Este comportamento está atrelado à variação do teor de austenita revertida das amostras avaliadas e ao crescimento dos precipitados intermetálicos durante o superenvelhecimento. A partir dos resultados apresentados na Figura 23b, é possível inferir que quanto maior a temperatura de envelhecimento, mais rápida é a cinética das reações que ocorrem durante o envelhecimento e maior a fração de austenita revertida formada. Este comportamento ocorre pelo mecanismo de reversão da martensita e crescimento dos precipitados ser termicamente ativado, ou seja, depende da difusão dos átomos na rede cristalina do material (FEITOSA, 2020). Estas variações no teor de austenita revertida são corroboradas pelas medidas de ferritoscopia (Figura 23c), em que há comportamento constante para a temperatura de envelhecimento de 480 °C e comportamento decrescente para as temperaturas de 540 °C e 600 °C, indicando aumento do teor de fase paramagnética (austenita).



(a)



(b)



(c)

Figura 23: (a) Variação da dureza de acordo com o tempo de envelhecimento; (b) Variação do teor de austenita revertida de acordo com o tempo de envelhecimento; (c) Variação da medida de ferritoscopia de acordo com o tempo de envelhecimento.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou a influência dos parâmetros dos tratamentos térmicos— temperatura de solubilização, temperatura de envelhecimento e tempo de envelhecimento – na microestrutura, dureza e teor de austenita revertida de um aço maraging da classe 350. Com fundamento nos resultados apresentados no tópico 4, é possível concluir que:

- A maioria dos tratamentos térmicos avaliados resultou em uma microestrutura martensítica em ripas, com estrutura de pacotes e blocos.
- O material avaliado possui M_i de 165 °C para a taxa de resfriamento de 50 °C/min. Nesta taxa de resfriamento, o material apresentou dureza de 356 HV. Mesmo para baixas taxas de resfriamento da ordem de 0,03 °C/min, o material possui microestrutura completamente martensítica.
- O gráfico de fração fases em equilíbrio para diferentes temperaturas prevê a presença da fase Ti(C, N). A presença desta fase ancora os contornos de grão da austenita primária, dificultando o seu crescimento. A partir de 900 °C, temperatura em que esta fase é dissolvida mais intensamente, há grande crescimento de grão da austenita primária. Temperaturas de solubilização acima de 900 °C resultaram em queda na dureza e no teor de austenita revertida no material.
- O envelhecimento a 480 °C por 5 h resultou em maior dureza (60 HRC) e menor teor de austenita revertida (5 %) entre as condições avaliadas. O envelhecimento a 480 °C garantiu manutenção do nível de dureza até tempos de 50 h.
- O envelhecimento a 600 °C por 12 h introduziu ao material um teor de austenita revertida de cerca de 40 %, maior entre as condições estudadas neste trabalho.
- A cinética da reversão da austenita é aumentada pelo aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento.
- Os resultados obtidos têm grande relevância industrial, já que apontam para a possibilidade de redução do tempo de envelhecimento da condição comercial de 12 h para 5 h, sem que haja redução do nível de dureza atingido pelo material. Nesta condição otimizada, há potencial aplicação do material em temperatura para tempos prolongados sem que ocorra o superenvelhecimento. Como investigações complementares, sugere-se a condução de um estudo

contemplando ensaios mecânicos, tais como tração e impacto, visando a obtenção de uma visão completa acerca do comportamento mecânico do material.

REFERÊNCIAS

- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E112-13: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. West Conshohocken: 2013. 28 p.
- CARVALHO, L. G. 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.
- CARVALHO, L. G.; ANDRADE, M. S.; PADILHA, A. F. Análise cinética da transformação martensítica em um aço maraging da série 350. In: 68º CONGRESSO ANUAL DA ABM. 68, 2013, Belo Horizonte. **Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM – Internacional**. Belo Horizonte: 2013. p. 981-990.
- CHEN, H. et al. A novel approach to direct preparation of complete lath martensite microstructure in tool steel by selective laser melting. **Materials Letters**, v. 227, p. 128-131, 2018.
- DECKER, R. F. **Source book on maraging steels**: A comprehensive collection of outstanding articles from the periodical and reference literature. Ohio: American Society for Metals, 1979. 384 p.
- DECKER, R. F.; EASH, J. T.; GOLDMAN, A. J. 18% Ni Maraging Steel. In: DECKER, R. F. **Source book on maraging steels**. Trans. ASM, v. 55, p. 58-76, 1962. Ohio: American Society for Metals, 1979. Seção 1, p. 1-20.
- DE SOUZA, S. S. **Estudo da Cinética de Transformação Martensítica em um Aço Microligado USISAR 80T**. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.
- SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treating of maraging steels. In: MENEZES, R. N. et al. **Heat Treating of Irons and Steels**. V. 4. ASM Handbook, ASM International, 2014, p. 468-480.
- FAROOQUE, M. et al. The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade maraging steel. **Journal of materials science**, v. 33, n. 11, p. 2927-2930, 1998.
- FEITOSA, A. L. M. **Efeito da laminação a frio na reversão parcial da martensita em austenita durante tratamento térmico de envelhecimento de aço maraging 350**. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.
- FONSECA, D. P. M. et al. A Short Review on Ultra-High-Strength Maraging Steels and Future Perspectives. **Materials Research**, v. 24, p. 1-10, 2021.
- FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steels. **Metallurgical Reviews**, v. 13, n. 1, p. 115-128, 1968.

HALL, A. M.; SLUNDER, C. J. **The metallurgy, behavior, and application of the 18-percent nickel maraging steels**. Washington: Battelle Memorial Institute, 1968. 187 p.

LIMA FILHO, V. X. **Influência da temperatura de solubilização nas propriedades mecânicas do aço Maraging 300**. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

MARÉCHAL, D. **Linkage between mechanical properties and phase transformations in a 301LN austenitic stainless steel**. 228 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – University of British Columbia, Vancouver, 2011.

MAXWELL, P. C.; GOLDBERG, A.; SHYNE, J. C. The influence of grain size and stress on the morphology of a 300-grade maraging steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 10, p. 2759-2766, 1970.

PARDAL, J. M. et al. Study of the austenite quantification by X-ray diffraction in the 18Ni-Co-Mo-Ti maraging 300 steel. **Journal of materials science**, v. 41, n. 8, p. 2301-2307, 2006.

RACK, H. J.; KALISH, D. The strength and fracture toughness of 18 Ni (350) maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 2, n. 11, p. 3011-3020, 1971.

ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M. Maraging Steels. In: AGGEN, G. et al. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. Vol 1, ASM Handbook, ASM International, 1990, p. 793–800.

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

SHA, W.; GUO, Z. **Maraging steels: Modelling of microstructure, properties and applications**. Woodhead Publishing Limited, 2009. 203 p.

SINHA, P. P. et al. Development of heat treatment parameters to improve fracture toughness and grain size of an embrittled maraging steel. **Journal of Heat Treating**, v. 9, n. 2, p. 125-131, 1992.

VILELA, L. B. M. et al. Efeito da taxa de resfriamento sobre a formação de martensita em um aço inoxidável ferrítico com 11% Cr e baixos teores de intersticiais. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 24, 2019.

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

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