



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE**  
**MATERIAIS**

**LUIS PAULO MOURÃO DOS SANTOS**

**AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO AÇO MARAGING 300**

**FORTALEZA – CE**

**2014**

**LUIS PAULO MOURÃO DOS SANTOS**

**AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO AÇO MARAGING 300**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

Coorientador: Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

**FORTALEZA**

**2014**

**LUIS PAULO MOURÃO DOS SANTOS**

**AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO AÇO MARAGING 300**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva  
Coorientador: Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

Aprovado em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

**BANCA AVALIADORA**

---

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará – UFC

---

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará – UFC

---

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos  
Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro

---

Dr. Luciano Pagano Júnior  
Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

**FORTALEZA**

**2014**

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho a minha mãe.*

## AGRADECIMENTOS

A minha mãe pela educação, amor e dedicação. Minha fonte de inspiração.

Aos meus irmãos (Jéssica, Rafaela e João Victor) pelo companheirismo.

A minha namorada (Eva Jordana) pelo amor, apoio e compreensão nos momentos difíceis.

Aos meus demais familiares, pai, avôs (os), tios (as) e primos (as) em especial as minhas tias Lurdes e Lúcia que muito contribuíram para minha formação acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva pelos conselhos e ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela oportunidade de fazer parte do projeto que originou esta dissertação.

Aos professores Dr. Sérgio Souto Maior Tavares e Dr. Juan Manoel Pardal da Universidade Federal Fluminense pelos conselhos e pelas discussões de resultados no período que estive no Rio de Janeiro.

Ao Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos pela gentil maneira que me recebeu em Nova Friburgo, pelos conselhos nos momentos críticos e pelas discussões de resultados que foram fundamentais para elaboração deste trabalho.

Ao meu amigo Karlo David e a sua família pela amizade e incentivo aos estudos.

Aos jocosos e intrépidos companheiros: Paulo Jarbas, Celso Pires, Dimitry Pessoa, Joveniano Júnior, João Rodrigues pela amizade.

A todos que fazem parte do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará.

A Dona Ana por manter o ambiente de trabalho sempre limpo.

A todos que compõem do Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio; Denisar Ismério, Dr. Iuri Bezerra, Danilo, Jorge, Igor, Camille, Alex e Lucas.

Ao Centro Tecnológico da Marinha do Brasil pelas amostras de aço *maraging* 300 usadas nesse trabalho.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia e a Universidade Federal do Espírito Santo pelo uso do microscópio eletrônico de varredura.

Ao todos que compõem o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

A Capes e Secretaria de Assuntos Estratégicos pelo apoio financeiro que possibilitou a elaboração desta pesquisa.

## Sumário

Lista de Figuras .....	i
Lista de Tabelas .....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT .....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	2
2.1.    Objetivo Geral .....	2
2.2.    Objetivos Específicos.....	2
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
3.1.    Metalurgia Física dos Aços <i>Maraging</i> .....	3
3.1.1.    Desenvolvimento e Aplicações .....	3
3.1.2.    A Formação da Martensita .....	6
3.1.3.    Efeito dos Elementos de Liga na Formação da Martensita .....	9
3.1.4.    Tratamentos Térmicos dos Aços <i>Maraging</i> .....	10
3.1.5.    Reações de Precipitação Durante o Envelhecimento.....	10
3.1.6.    A Austenita Revertida em Aços <i>Maraging</i> .....	16
3.2.    Quantificação da Austenita Revertida em Aço <i>Maraging</i> .....	21
3.3.    Propriedades Mecânicas dos Aços <i>Maraging</i> .....	22
3.4.    Fragilização por Hidrogênio.....	27
3.4.1.    Mecanismos de fragilização por hidrogênio.....	30
3.5.    Ensaio Baixa Taxa de Deformação (BTD) .....	31
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1.    Material .....	32
4.2.    Caracterização microestrutural .....	32
4.2.1.    Tratamentos térmicos.....	33
4.2.2.    Caracterização Microestrutural do Aço <i>Maraging 300</i> .....	34
4.2.2.1.    Difração de Raios – X (DRX) .....	35
4.2.2.1.1.    Cálculo dos Parâmetros de Rede.....	35
4.2.2.1.2.    Cálculo da Fração Volumétrica .....	37
4.2.2.2.    Dureza <i>Rockwell</i> na Escala C (HRC).....	39
4.2.2.3.    Estimativa da Austenita por Correntes parasitas .....	39
4.2.2.4.    Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
4.3.    Simulação Termodinâmica .....	40
4.4.    Ensaio de Fragilização por Hidrogênio e de Corrosão.....	41
4.4.1.    Tratamentos Térmicos .....	41

4.4.2.	Corpos-de-Prova.....	42
4.4.3.	Ensaio Eletroquímico .....	42
4.4.3.1.	Preparação das Amostras.....	42
4.4.3.2.	Curvas de Polarização .....	43
4.4.3.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	44
4.4.4.	Ensaio de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD) e Fragilização por Hidrogênio.....	44
4.4.5.	Análise das Superfícies Fraturadas.....	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
5.1.	Análise Termodinâmica .....	48
5.2.	Caracterização Microestrutural.....	51
5.2.1.	Difração de Raios – X.....	51
5.2.2.	Quantificação da Fração Volumétrica de Austenita Revertida e Correntes Parasitas .....	57
5.2.3.	Variação do Parâmetro de Rede da Martensita .....	62
5.2.4.	Dureza <i>Rockwell</i> na escala C .....	64
5.2.5.	Observação Microestrutural .....	65
5.3.	Ensaio com Baixa Taxa de Deformação (BTD) e de Fragilização por Hidrogênio .....	68
5.4.	Ensaio Eletroquímico .....	87
6.	CONCLUSÕES .....	96
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	99
	REFERÊNCIAS .....	100

## Lista de Figuras

Figura 1 – Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza da liga Fe-Ni martensítica. Solubilizada a 1143 K por 3,6 ks, resfriada ao ar e envelhecida a 755 por 36,0 ks. ....	5
Figura 2 – Diagrama de fases para o sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) de equilíbrio. ....	7
Figura 3 – Análise termomagnética do aço <i>maraging</i> 18% Ni 350. ....	9
Figura 4 – Microestrutura martensítica na forma de ripas num aço <i>maraging</i> 18% Ni solubilizado por 3,6 ks a 1088 K. ....	9
Figura 5 – (a) Micrografia de MET do campo escuro da fase $\omega$ formada em aço <i>maraging</i> 300 envelhecido a 693 K por 48 h. (b) SAD para o eixo de zona $\langle 010 \rangle$ da matriz indicando a reflexão correspondendo à fase S e (c) SAD para o eixo de zona $\langle 110 \rangle$ da matriz indicando a reflexão correspondendo à fase $\omega$ . ....	12
Figura 6 – (a) Micrografia de MET de campo escuro mostrando a fase $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ elipsoidal em aço <i>maraging</i> 350 envelhecido a 783 K por 1,8 ks e (b) padrão SAD. ....	13
Figura 7 – Micrografia de MET no campo (a) claro, (b) escuro mostrando a fase $\text{Ni}_3\text{Ti}$ em aço <i>maraging</i> 350, (c) padrão SAD. ....	14
Figura 8 – Diagrama TTT para a o aço <i>maraging</i> . ....	16
Figura 9 – Micrografia de MET do campo (a) claro e do (b) escuro mostrando o crescimento da austenita revertida no contorno e dentro da ripa de martensita. ....	19
Figura 10 – Macla formada dentro das placas de austenita de Widmanstätten em aço <i>maraging</i> 350 aquecido a 250 K/min e resfriado a temperatura ambiente. ....	21
Figura 11 – Limite de resistência e tenacidade à fratura para os aços <i>maraging</i> da classe 18% Ni e outros aços de alta resistência convencionais. ....	23
Figura 12 – Curva de dureza como função do tempo de envelhecimento para o aço <i>maraging</i> 300. ....	24
Figura 13 – Micrografia da superfície fraturada do aço <i>maraging</i> 350 envelhecido (a) após 10,8 ks a 783 K e (b) a 913 K por 7,2 ks. ....	26
Figura 14 – Micrografia da superfície fraturada do aço <i>maraging</i> 350 envelhecido a 913 K por 28,8 ks, mostrando (a) regiões de clivagem e (b) presença de partículas grossas nas intercessões de clivagem e ocorrência de fratura ao longo do contorno de grão da austenita mãe. ....	27
Figura 15 – Possíveis sítios de localização de hidrogênio na estrutura cristalina de materiais metálicos, (a) interstícios, (b) adsorvido (sítios) na superfície e (c) subcamada, (d) nos contornos de grão, (e) nas discordâncias e (f) nas vacâncias. ....	28
Figura 16 – Fractografia mostrando uma região de quase-clivagem na superfície do aço <i>maraging</i> TM210. ....	29
Figura 17 – Desenho ilustrativo de uma máquina de para os ensaios BTB. ....	31
Figura 18 – Diagrama da caracterização microestrutural do aço <i>maraging</i> 300. ....	34
Figura 19 – Corpo-de-prova usado nos ensaios de tração BTB. ....	42
Figura 20 – Máquina de tração utilizada para realizar os ensaios BTB. ....	45
Figura 21 – (a) Ensaio BTB em meio inerte numa amostra solubilizada a $1093 \pm 10\text{K}$ por 3,6 ks (b) suporte para um corpo-de-prova em meio inerte. ....	46



Figura 22 – (a) Ensaio BTD em meio de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de -1,2 V <sub>ECS</sub> numa amostra solubilizada a 1093 ±10K por 3,6 ks (b) célula de carregamento de hidrogênio. ....	46
Figura 23 – Diagrama de fases para o aço <i>maraging</i> 300 calculado pelo <i>software</i> Thermo-Calc <sup>®</sup> baseado na composição química apresentada na Tabela 8. ....	48
Figura 24 – Frações volumétricas das fases martensita, austenita, Ni <sub>3</sub> Ti e fase-μ em equilíbrio em função da temperatura de envelhecimento. ....	49
Figura 25 – Resultado da difração de raios – X para as amostras solubilizadas a 1113 ±10K resfriadas em N <sub>2(l)</sub> e ao ar. Anodo de cobalto (Co <sub>Kα</sub> = 0,1789 nm). ....	51
Figura 26 – Resultado da difração de raios – X para das amostras envelhecidas a 753 ±10K por 10, 8, 36,0 e 90,0 ks. Anodo de cobre (Cu <sub>Kα</sub> = 0,15406 nm). ....	52
Figura 27 – Difrátograma para da amostra envelhecida a 753 ±10K por 180,0 ks. Anodo de cobalto (Co <sub>Kα</sub> = 0,1789 nm). ....	53
Figura 28 – Resultado da difração de raios – X para das amostras envelhecidas a 843 ±10K por 10, 8, 36,0, 90,0 e 180,0 ks. Anodo de cobre (Cu <sub>Kα</sub> = 0,15406 nm). ....	55
Figura 29 – Quantificação da fração de austenita revertida e variação da impedância das correntes parasitas em função do tempo de envelhecimento a 843 ±10K. ....	57
Figura 30 – Fração de austenita revertida em função do tempo de envelhecimento a 843 ±10K. Ajustada por uma função quadrada. ....	59
Figura 31 – Gráfico de Arrhenius para a austenita revertida em aço <i>maraging</i> 300. ....	61
Figura 32 – Variação da impedância das correntes parasitas em função do tempo de envelhecimento a 843 ±10K. Ajustado por uma função quadrada. ....	62
Figura 33 – Variação no parâmetro de rede da martensita em função do tempo de envelhecimento a 753 e 843 ±10K. ....	63
Figura 34 – Curva de dureza em função do tempo de envelhecimento para o aço <i>maraging</i> 300 envelhecido a 753 e 843 ±10K. ....	64
Figura 35 – Micrografia óptica das amostras envelhecidas a (a) 753 ±10K por 180,0 ks e (b) 843 ±10K por 90,0 ks. Aumento de 1000x. ....	66
Figura 36 – Micrografia do MEV da amostra envelhecida a 843 ±10K por 36,0 ks. Aumento de 5000x. ....	67
Figura 37 – Curva tensão-deformação para as amostras solubilizadas a 1093 ±10K por 3,6 ks a partir do ensaio BTD ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob o potencial de -1,2 V <sub>ECS</sub> . ε = 1,0 x 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> e temperatura de 298 K. ....	68
Figura 38 – Macrografia, 10x. (a) e (b) seção longitudinal e (c) e (d) seção transversal da região fraturada para uma amostra solubilizada a 1093 ±10K por 3,6 ks e submetida ao ensaio BTD ao ar (M2). ....	70
Figura 39 – Macrografia, 10x. (a), (b), (c) e (d) trincas secundárias perpendiculares à direção da carga em amostras submetidas ao ensaio BTD em solução de 3,5% NaCl (M5). ....	70
Figura 40 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostras solubilizada a 1093 ±10K por 3,6 ks submetidas ao ensaio BTD ao (a) ar (2000x) (M3) e em (b) solução de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de -1,2 V <sub>ECS</sub> (3000x) (M4). ....	71
Figura 41 – Trincas induzidas pelo hidrogênio em regiões distintas da fratura frágil no aço <i>maraging</i> solubilizado a 1093 ±10K por 3,6 ks (M4). ....	72

Figura 42 – Curva tensão-deformação para as amostras envelhecidas a $753 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks tracionadas ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de $-1,2 V_{\text{ECS}}$ . $\epsilon = 1,0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ e temperatura de 298 K.....	73
Figura 43 – Macrografia, 10x. (a) e (b) seção transversal e (c) e (d) seção longitudinal da região fraturada para uma amostra envelhecida a $753 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks, submetida ao ensaio BTB. ....	74
Figura 44 – Macrografia, 10x. (a) e (c) seção transversal e (b) e (d) seção longitudinal da região fraturada para amostras envelhecidas a $753 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks submetida ao ensaio BTB em solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de $-1,2 V_{\text{ECS}}$ (M10 e M12).....	75
Figura 45 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostras solubilizada a $753 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks submetidas ao ensaio BTB ao (a) ar (M7) e em (b) solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de $-1,2 V_{\text{ECS}}$ ampliação de 1000x (M12).....	77
Figura 46 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M10 mostrando trincas induzidas pelo hidrogênio (a) ampliação 47x e (b) ampliação de 1500x. ....	78
Figura 47 – Curva tensão-deformação para as amostras envelhecidas a $843 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks tracionadas ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico de $-1,2 V_{\text{ECS}}$ . $\epsilon = 1,0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ e temperatura de 298 K.....	79
Figura 48 – Macrografia com aumento de 10x, seções transversais e longitudinais, respectivamente para as amostras M13 (a) e (b) e M14 (c) e (d). ....	81
Figura 49 – Macrografia com aumento de 10x, para a amostra M18. (a) seção transversal e (b) seção longitudinal da região fraturada.....	81
Figura 50 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M14 mostrando uma fratura dúctil com (a) ampliação 50x e (b) ampliação de 1000x. ....	81
Figura 51 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M18 mostrando uma fratura frágil com trincas induzidas pelo hidrogênio (a) ampliação 47x e (b) ampliação de 500x. ....	83
Figura 52 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M17 mostrando regiões de quase-clivagem, microcavidades e trincas induzidas pelo hidrogênio.....	84
Figura 53 – Comparação das curvas tensão-deformação para as três condições tratamento térmicos para o ensaio BTB ao ar em solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de $-1,2 V_{\text{ECS}}$ . S: solubilizada a $1093 \pm 10\text{K}$ por 3,6 ks, H: hydrogenada. O número após as siglas indica a temperatura de envelhecimento. $\epsilon = 1,0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ e temperatura de 298 K. ....	85
Figura 54 – (a) Deformação, (b) tensão máxima e (c) redução de área para as três condições de tratamento térmico estudadas. ....	87
Figura 55 – Curvas de polarização anódica e catódica para o aço <i>maraging</i> 300 no estado solubilizado a $1093 \pm 10\text{K}$ na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura $288-338 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de 1,0 mV/s.....	88
Figura 56 – (a) Curvas de polarização anódica limitada a $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para aço <i>maraging</i> 300 no estado solubilizado a $1093 \pm 10\text{K}$ na solução de 3,5% NaCl aerada na temperatura $298 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de 1,0 mV/s. (b) micrografia óptica mostrando pites formados após o ensaio de polarização.....	89

Figura 57 – Curva de potenciodinâmica anódica e catódica para o aço <i>maraging</i> 300 envelhecido a $753 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura entre $288\text{-}338 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de 1,0 mV/s. ....	90
Figura 58 – Micrografia óptica mostrando o filme formado durante a curva de potenciodinâmica anódica a temperatura de (a) 288, (b) 298, (c) 308 e (d) $328 \pm 0,2\text{K}$ em na solução de 3,5% NaCl aerada. ....	91
Figura 59 – Curva de potenciodinâmica anódica e catódica para o aço <i>maraging</i> 300 envelhecido a $843 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura entre $288\text{-}338 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de 1,0 mV/s. ....	92
Figura 60 – Micrografia óptica mostrando o filme formado durante a curva de potenciodinâmica anódica a temperatura de (a) 298, (b) 308, (c) 318 e (d) $328 \pm 0,2\text{K}$ em na solução de 3,5% NaCl aerada. ....	92
Figura 61 – Comparação das curvas de polarização para o aço <i>maraging</i> nas condições de solubilizado e envelhecido a 753 e $843 \pm 10\text{K}$ com aço carbono 1020 e 304. ....	93
Figura 62 – Diagrama de Nyquist para diferentes temperaturas para amostras (a) solubilizadas a $1093 \pm 10\text{K}$ por 3,6 ks e envelhecidas a (b) $753 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks e (c) $843 \pm 10\text{K}$ por 10,8 ks em solução de 3,5% NaCl. ....	95

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química das ligas de aço <i>maraging</i> 20 e 25%Ni. ....	4
Tabela 2 – Composição química limite dos aços <i>maraging</i> 18% Ni 200, 250, 300 e 350.....	4
Tabela 3 – Principais precipitados encontrados nos aços <i>maraging</i> da classe 18% Ni.....	16
Tabela 4 – Composição química da austenita revertida a 773, 843 e 913 K.....	18
Tabela 5 – Composição química da austenita revertida a 783 após 14,4, 28,8 e 460,8 ks de envelhecimento. ....	18
Tabela 6 – Composição química da austenita revertida formada ao longo dos contornos (inter-ripa) e no interior das ripas de martensita (intra-ripa). ....	20
Tabela 7 – Propriedades mecânicas do aço <i>maraging</i> 350 nas condições solubilizadas, no pico de dureza e superenvelhecidas.....	25
Tabela 8 – Composição química do <i>maraging</i> 300 em % em massa. ....	32
Tabela 9 – Técnicas experimentais usadas na caracterização microestrutural deste estudo. ....	33
Tabela 10 – Tratamentos térmicos realizados na etapa de caracterização estrutural. ....	33
Tabela 11 – Composição química da austenita e da martensita a 843 K.....	37
Tabela 12 – Fator de multiplicidade para o método do pó para um sistema cristalino cúbico. ....	38
Tabela 13 – Identificação das amostras usadas nos ensaios BTB. ....	45
Tabela 14 – Frações volumétricas das fases; martensita, austenita, Ni <sub>3</sub> Ti e fase-μ a 753 e 843K para o aço <i>maraging</i> 300. ....	49
Tabela 15 – Composição química de equilíbrio para as fases encontradas a 843 K. ....	50
Tabela 16 – Comparação da composição química da austenita. ....	50
Tabela 17 – Comparativo entre as posições dos picos de difração obtidos com o esperado. Anodo de cobalto ( $Co_{K\alpha} = 0,1789$ nm). ....	52
Tabela 18 – Comparativo entre as posições dos picos de difração obtidos com o esperado. Anodo de cobre ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406$ nm). ....	53
Tabela 19 – Comparativo entre as posições dos picos de difração obtidos com o esperado. Anodo de cobre ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406$ nm). ....	56
Tabela 20 – Comparação da fração de austenita revertida calculada pela equação de Johnson–Mehl, técnica de difração de raios – X e pela equação (10). ....	59
Tabela 21 – Propriedades mecânicas do aço <i>maraging</i> 300 obtidas a partir dos ensaios BTB ao ar e em solução de 3,5% NaCl. S: solubilizada a $1093 \pm 10K$ por 3,6 ks. RA: redução de área e Tempo: Tempo de falha do material. ....	86
Tabela 22 – Comparação entre as propriedades mecânicas do aço <i>maraging</i> 300 e TM210 em ambiente rico em hidrogênio. S: solubilizada a $1093 \pm 10K$ por 3,6 ks, O número após a sigla S indica a temperatura de envelhecimento. ....	86

## RESUMO

Os aços *maraging* são ligas de ultra-alta resistência com vasta aplicação na engenharia, desde vasos de alta pressão de operação em processos críticos, componentes aeronáuticos, aplicações militares até equipamentos esportivos. O presente trabalho buscou avaliar os efeitos da fragilização por hidrogênio no aço *maraging* 18% Ni da classe 300, nas condições solubilizada e envelhecida. As amostras foram solubilizadas a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks, seguido de um resfriamento ao ar e envelhecidas a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, respectivamente e resfriadas ao ar. Foi realizada uma caracterização microestrutural por difração de raios-X, correntes parasitas, medidas de dureza *Rockwell* e microscopia eletrônica e óptica. Para avaliar os efeitos do ingresso de hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 18% Ni da classe 300 foram realizados ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD). A taxa de deformação aplicada foi  $1,0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados ao ar (meio inerte) e em solução de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de  $-1,2 V_{\text{ECS}}$ . Foi observada uma redução de 11,06 para 3,89% no alongamento e de 61,28 para 10% na redução de área para as amostras solubilizadas. As amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks apresentaram maior redução nessas propriedades. Nesta condição a redução observada foi de 1929,26 MPa para amostras ensaiadas ao ar para 447,64 MPa para amostras ensaiadas em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico no limite de resistência e de 7,30 para 1,62 % no alongamento. As amostras envelhecidas a  $843 \pm 10\text{K}$ , as quais apresentaram de cerca de 10% de austenita sofreram fragilização similar as amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$ . Trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada foram observadas nas amostras solubilizadas e ensaiadas em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico. Os resultados indicam que a presença de precipitados e de austenita revertida impedem a propagação de trincas secundárias na seção longitudinal nas condições envelhecidas. A análise da superfície de fratura revelou característica de uma fratura dúctil nas amostras ensaiadas ao ar com *dimples* de diferentes tamanhos e profundidades, enquanto que nas amostras ensaiadas em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico foram observadas trincas induzidas pelo hidrogênio e microcavidades e regiões de quase-clivagem para todas as condições estudadas.

Palavras-chave: Aço *maraging*. Fragilização por hidrogênio. Ensaio baixa taxa de deformação (BTD).

## ABSTRACT

Maraging steels are ultra high strength alloys widely used in engineering applications from high pressure vessels operating in critical processes, aircraft components, military applications to sports equipment. This work assessed the effects of hydrogen embrittlement in 18% Ni maraging grade 300 steel in the solution annealed and aged conditions. Samples were solution annealed at  $1093 \pm 10\text{K}$  for 3.6 ks, followed by air cooling and aging at  $753$  and  $843 \pm 10\text{K}$  for 10.8 ks, respectively, and cooled by air. The microstructure was characterized by X-ray diffraction, eddy current, hardness measurement and optical and electron microscopy. To assess the effects of hydrogen ingress on the mechanical properties of 18% Ni maraging grade 300 steel, slow strain rate tests (SSRT) were performed. A strain rate of  $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  was applied. The tests were carried out in air (middle inert) and the samples immersed in the electrolyte at a simultaneous potential of  $-1.2 \text{ V}_{\text{SEC}}$ . The results showed the reduction elongation from 11.06 to 3.89% and from 61,28 to 10% in reduction of area for samples in the solution annealed condition. The greatest reductions were observed in the samples aged at  $753 \pm 10\text{K}$  for 10.8 ks. In this condition the reduction from 1929.26 MPa in air tests to 447.64 MPa in ultimate tensile strength and from 7.30 to 1.62% in elongation under cathodic polarization in the 3,5% NaCl solution was observed. The samples aged at  $843 \pm 10\text{K}$  for 10.8 ks, where about 10% of reverted austenite was identified, showed evidence of hydrogen embrittlement as seen in the samples treated at different conditions. Secondary cracks, perpendicular to the loading direction at the longitudinal surface of the solution annealed fractured samples immersed in 3,5% NaCl solution under cathodic potential were seen. The results evidence that the precipitates and reverted austenite difficult secondary crack propagation in longitudinal section on aged samples. Scanning electron examination showed a change in fractographic features from ductile dimples to quasi-cleavage and microvoid modes when comparing samples without (air tested) and with hydrogen ingress.

Key-words: Maraging steels. Hydrogen embrittlement (HE). Slow strain rate testing (SSRT).

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços *maraging* são ligas cujos principais elementos de são Ni, Co, Mo e Ti. Estes materiais apresentam estrutura martensítica cúbica de corpo centrado (CCC) com baixo teor de carbono e cujas excelentes propriedades mecânicas são obtidas por meio um tratamento térmico de envelhecimento (MAGNÉE *et al*, 1974). Durante o tratamento térmico de envelhecimento há a formação e precipitação de compostos intermetálicos na matriz martensítica tais como;  $Ni_3(Mo,Ti)$ ,  $Ni_3Ti$  e  $Fe_2Mo$  (VASUDEVAN, 1990; TEWARI *et al*, 2000). Os aços *maraging* apresentam limite e resistência mecânica entre 200 a 350 ksi. A grande vantagem destes aços é a excelente conformabilidade no estado solubilizado ou temperado, grande capacidade de endurecer por envelhecimento, além da alta tenacidade a fratura. Estas ligas de ultra-alta resistência têm vasta aplicação na engenharia, desde vasos de alta pressão de operação em processos críticos, componentes aeronáuticos, cascos de células a combustível, aplicações militares até equipamentos esportivos (MAGNÉE *et al*, 1974).

Contudo, as condições e o ambiente de trabalho podem alterar significativamente as excelentes propriedades mecânicas dos aços *maraging*. Trabalhos recentes têm mostrado que ambiente ricos em hidrogênio induz efeitos significativos na redução de área, alongamento, limite de resistência e nas características da superfície de fratura em aço *maraging*. (WANG *et al*, 2013; TSAY *et al*, 2006; POUND *et al*, 2000).

O presente trabalho buscou avaliar os efeitos da fragilização por hidrogênio no aço *maraging* 18% Ni da classe 300, nas condições solubilizada a  $1093 \pm 10K$  por 3,6 ks e envelhecida 753 e  $843 \pm 10K$  por 10,8 ks em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica de -1,2 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como principal objetivo investigar a fragilização por hidrogênio do aço *maraging* da classe 300 nas condições solubilizado a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e envelhecido a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, respectivamente, em solução aquosa de 3,5% NaCl sob polarização catódica de -1,2 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado ( $-1,2 V_{\text{ECS}}$ ).

### 2.2. Objetivos Específicos

1. Estimar as fases presentes nas temperaturas de 753 e 843 K por meio de simulação de termodinâmica computacional, utilizando o *software* Thermo-Calc<sup>®</sup>.
2. Realizar a caracterização microestrutural do aço *maraging* da classe 300 na condição de solubilizado a 1113 e  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks (resfriados ao ar e em nitrogênio líquido) e envelhecido a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8, 36,0, 90,0 e 180,0 ks, respectivamente, subsequentemente resfriamento ao ar.
3. Quantificar a fração volumétrica de austenita revertida no aço *maraging* da classe 300 em função do tempo de envelhecimento a partir da técnica de difração de raios-X.
4. Identificar a presença de austenita revertida no aço *maraging* da classe 300 em função do tempo de envelhecimento a partir da técnica de correntes parasitas.
5. Acompanhar a variação do parâmetro de rede da fase martensita em função do tempo de envelhecimento para o aço *maraging* da classe 300 envelhecido a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$ .
6. Avaliar os efeitos da polarização catódica,  $-1,2 V_{\text{ECS}}$ , em solução de 3,5% NaCl nas propriedades mecânicas do aço *maraging* da classe 300 no estado solubilizado  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e envelhecido a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, respectivamente, durante os ensaios de baixa taxa de deformação.
7. Investigar o comportamento eletroquímico do aço *maraging* da classe 300 no estado solubilizado  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e envelhecido a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, respectivamente na solução aquosa de 3,5% NaCl entre as temperaturas de  $288-338 \pm 0,2\text{K}$ .



### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Metalurgia Física dos Aços *Maraging*

Nesta seção será discutido o desenvolvimento e aplicações dos aços *maraging*, a metalurgia física desses materiais, propriedades mecânicas e o efeito dos principais elementos de liga na microestrutura e propriedades desses aços.

##### 3.1.1. Desenvolvimento e Aplicações

Os aços *maraging* são uma família de materiais de ultra-alta resistência mecânica. As excelentes propriedades mecânicas desses aços são obtidas a partir de um mecanismo de endurecimento por precipitação. Esses aços possuem combinações únicas de resistência mecânica e alta tenacidade à fratura. Os aços *maraging* são caracterizados por apresentarem baixos teores de carbono e alta quantidade de elementos de ligas que precipitam compostos intermetálicos durante o envelhecimento na matriz martensítica Fe-Ni (MAGNÉE *et al*, 1974).

Os aços *maraging* foram desenvolvidos por C.G. Bieber na *International Nickel Company* (Inco) no final dos anos 50. Inicialmente foram produzidos dois tipos de aços *maraging* chamados de aço 20 e 25% níquel (Ni) (FLOREEN, 1968). A composição química desses aços é apresentada na Tabela 1. Na liga com 25% Ni a temperatura de início transformação martensítica ( $M_s$ ) está abaixo da temperatura ambiente, desta forma, a liga permanece austenítica após a solubilização, sendo então necessário realizar um tratamento térmico posterior para obter a estrutura martensítica. Este tratamento consiste de um aquecimento a 973 K, assim empobrecendo a matriz em Ni e elevando a temperatura  $M_s$ , seguido de um resfriamento a 193 K, este tratamento é chamado de *ausaging* (FLOREEN, 1968). Enquanto que na liga com 20% Ni a temperatura  $M_s$  é em torno de 473 K e é totalmente martensítica à temperatura ambiente. O endurecimento dessa liga era obtido realizando o tratamento térmico de envelhecimento entre 698-758 K (FLOREEN, 1968). Contudo essas ligas foram abandonadas, pois apresentaram baixa tenacidade após atingirem altos níveis de dureza (MAGNÉE *et al*, 1974).

Tabela 1 – Composição química das ligas de aço *maraging* 20 e 25%Ni.

Liga	Fração em massa (%)				
	Ni	Al	Ti	Nb	Fe
20%Ni	20	0,3	1,4	0,4	Bal.
25%Ni	25	0,3	1,4	0,4	Bal.

Fonte: Floreen, 1968.

As ligas *maraging* atuais foram desenvolvidas após a adição de molibdênio (Mo) e cobalto (Co) ao sistema Fe-Ni martensítico (DECKER *et al*, 1979). A Figura 1 mostra o efeito do Mo e do Co no endurecimento de uma liga Fe-Ni. A partir desse estudo foi desenvolvida uma série de aços *maraging* da classe 18% Ni conhecidos comercialmente como 18% Ni (200), 18% Ni (250) e 18% Ni (300), onde os números entre parênteses referem-se ao limite de resistência em ksi (MAGNÉE *et al*, 1974). Estes valores de limite de escoamento correspondem a 1300, 1700 e 2000 MPa no sistema internacional (SI). Nessa série de aços *maraging* o percentual de Ni foi mantido fixo com variações nos percentuais de Mo e Co e quantidades pequenas de titânio (Ti) foram adicionadas como elemento endurecedor suplementar (DECKER *et al*, 1979; NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE, 1976).

Segundo Sha e Guo (2009), os aços *maraging* atuais apresentam um número grande de elementos de liga tais como Ni, Co, Mo e Ti, assim a microestrutura martensítica formada durante o tratamento térmico de solubilização é rica em Ni (~18%) e Co (~9%). O carbono presente nesses materiais é considerado como impureza e estas são projetadas para resistir limites de resistência entre 1300-2400 MPa (MAGNÉE *et al*, 1974). A Tabela 2 apresenta a composição química limite dos aços *maraging* da classe 18% Ni 200, 250, 300 e 350 comerciais.

Tabela 2 – Composição química limite dos aços *maraging* 18% Ni 200, 250, 300 e 350

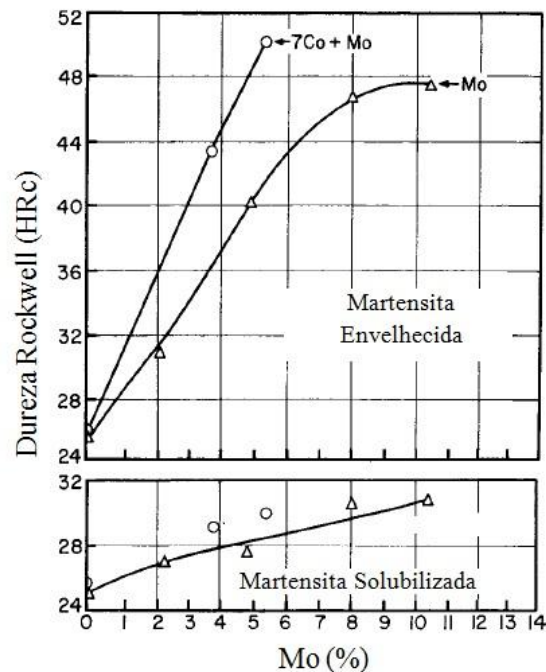
Tipo	Elementos (%)					
	Ni	Co	Mo	Al	Ti	Fe
200	17,0 – 19,0	8,0 – 9,0	3,0 – 3,5	0,05 – 0,15	0,15 – 0,25	Bal.
250	17,0 – 19,0	7,0 – 8,5	4,6 – 5,2	0,05 – 0,15	0,3 – 0,5	Bal.
300	17,0 – 19,0	8,5 – 9,5	4,6 – 5,2	0,05 – 0,15	0,5 – 0,8	Bal.
350	17,5 – 18,5	12,0 – 12,5	3,8 – 4,6	0,10 – 0,15	1,4 – 1,7	Bal.

Fonte: ASTM A538/A538M, 1987; Magnée *et al*, 1974; Nickel Development Institute, 1976.

Os aços *maraging* são caracterizados por apresentar baixo teor de carbono (~0.02%) e uma estrutura martensítica cúbica de corpo centrado (CCC) no estado solubilizado ou temperado (MAGNÉE *et al*, 1974). Nessa condição os aços *maraging* são macios e facilmente deformáveis, uma vez que, há uma alta densidade de discordância na matriz martensítica (SHA; GUO, 2009), apresentando valor dureza *Rockwell* na escala C entre 28 e 35 HRC (MAGNÉE *et al*, 1974).

As excelentes propriedades mecânicas dos aços *maraging* são obtidas por precipitação de compostos intermetálicos formados durante o tratamento térmico de envelhecimento entre 753-783 K por várias horas (SHA; GUO, 2009). Segundo Tewari *et al.* (2000) o efeito de endurecimento no aço *maraging* 18% Ni é causado pela formação de pequenos precipitado de  $Ni_3(Mo,Ti)$ , fase -  $\omega$  e  $Fe_2Mo$ .

Figura 1 – Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza da liga Fe-Ni martensítica. Solubilizada a 1143 K por 3,6 ks, resfriada ao ar e envelhecida a 755 por 36,0 ks.



Fonte: Decker *et al*, 1979.

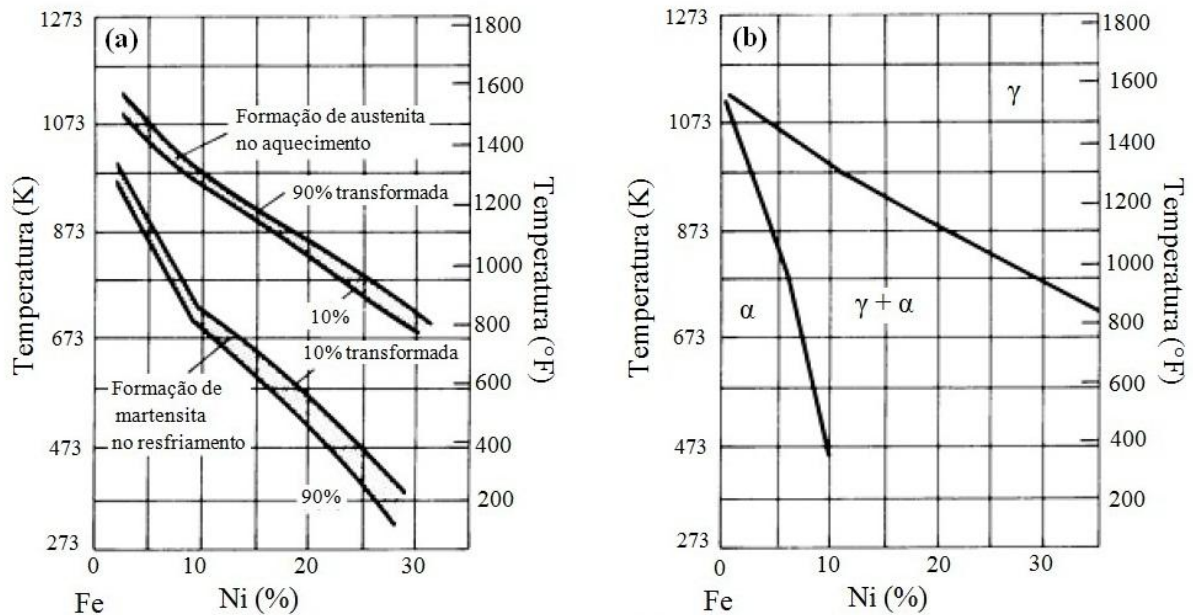
Os aços *maraging* são amplamente aplicados nas indústrias aeroespacial, aeronáutica e bélicas como, por exemplo, na fabricação de pinos e eixos de transmissão em lançadores de mísseis, trens de pouso de aeronaves e cápsulas para combustíveis em foguetes. Estes aços são ainda usados na produção de ferramentas, tais como moldes de fundição e equipamentos esportivos, além de outras aplicações críticas onde é necessária a combinação de alta resistência e baixo peso das ligas. Dentre estas aplicações destacam-se a fabricação de vasos de pressão, molas e componentes mecânicos para trabalho em temperaturas criogênicas (MAGNÉE *et al*, 1974).

### 3.1.2. A Formação da Martensita

Os aços *maraging* da classe 18% Ni pertencem a uma família de aços martensíticos que são endurecidas por precipitação durante o tratamento térmico de envelhecimento. Daí vem o termo *maraging* (*mar* = martensita e *aging* = envelhecimento em inglês) (MAGNÉE *et al*, 1974). Muitas das características básicas dos aços *maraging* são diretamente relacionadas com as características do lado rico em ferro do diagrama de fases do sistema Fe-Ni. Portanto as transformações de fases que acontecem nesses aços podem ser descritas com o auxílio do diagrama de fases do sistema Fe-Ni.

A Figura 2(a) apresenta o diagrama de fase metaestável para este sistema indicando a transformação da austenita para a martensita durante o resfriamento e a transformação reversa da martensita para a austenita no aquecimento. Enquanto a Figura 2(b) mostra o diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-Ni, onde para as regiões ricas em Ni indicam a presença austenita e ferrita a baixas temperaturas (FLOREEN, 1968; MAGNÉE *et al*, 1974; SCHMIDT; ROHRBACH, 1991).

Figura 2 – Diagrama de fases para o sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) de equilíbrio.



Fonte: Schmidt e Rohrbach, 1991.

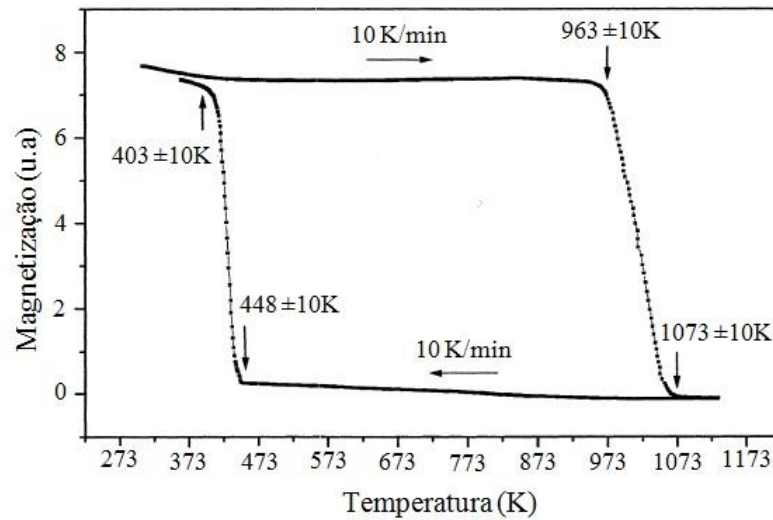
A Figura 2(a) indica um comportamento típico dos aços *maraging* durante o resfriamento após o tratamento de solubilização. Não ocorre transformação de fases até a temperatura  $M_s$ , ou seja, até atingir a temperatura que se inicia a formação da martensita a partir da austenita (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991). Durante o resfriamento a transformação de fases a partir da austenita cúbica de fase centrada (CFC) para a martensita cúbica de corpo centrado (CCC) ocorre por mecanismo adifusional, ou seja, por cisalhamento da rede cristalina e não por difusão (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991). A histerese térmica de transformação entre o aquecimento e o resfriamento origina uma faixa de temperatura que corresponde a martensita e a austenita, respectivamente, ver Figura 2(a). Esta histerese térmica de formação de martensita no resfriamento e de reversão de austenita no aquecimento nas ligas Fe-Ni aumenta com o aumento do teor de Ni (MAGNÉE *et al*, 1974). Na faixa correspondente ao resfriamento a indicação de 10% e 90% transformada corresponde as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  (final da transformação martensítica), já na faixa de aquecimento essas indicações apontam o início e o final da transformação austenita  $A_s$  e  $A_f$ , respectivamente (FLOREEN, 1968). De acordo com Magnée *et al* (1974), a reversão da austenita a partir da martensita no aquecimento acima da temperatura  $A_s$  também ocorre por mecanismo de cisalhamento.

Segundo Schmidt e Rohrbach (1991) a presença de elementos de liga assim como as taxas de resfriamento alteram significativamente a temperatura  $M_s$ , contudo, não alteram as características dessa transformação que é independente da taxa de resfriamento para os aços *maraging*. A temperatura  $M_s$  para esses aços diminui com o aumento do teor de Ni na liga, um aumento de 20 para 25% a temperatura  $M_s$  diminui de 473 para 277 K.

Para os aços *maraging* da classe 18% Ni esta transformação de fase ocorre entre 473-573 K (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991). Tavares *et al* (2003) realizaram uma análise termomagnética (TMA) no aço *maraging* 18% Ni 350 a partir do estado solubilizado a taxas de aquecimento e resfriamento constante igual 10 K/min. Os resultados desse estudo podem ser vistos na Figura 3. Na Figura 3, observa-se que não há mudanças significativas na magnetização com a temperatura até  $963 \pm 10K$ . A partir de então, a magnetização diminui até atingir valores próximos de zero em  $1073 \pm 10K$ . Durante o resfriamento a magnetização volta a aumentar em  $448 \pm 10K$  atingindo valores próximos do estado solubilizado em  $403 \pm 10K$ . Tavares e seus colaboradores (2003) concluíram que as temperaturas  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  e  $M_f$  são  $963 \pm 10K$ ,  $1073 \pm 10K$ ,  $448 \pm 10K$  e  $403 \pm 10K$ , respectivamente para o aço *maraging* 18% Ni 350.

O diagrama de equilíbrio da Figura 2(b) mostre que em regiões ricas em Ni e baixas temperaturas há um equilíbrio entre fases austenita e ferrita. Floreen (1968), no entanto, mostra que na faixa de 0 a 10%Ni a ferrita forma-se a taxas muito baixas de resfriamento, enquanto a martensita pode forma-se a taxas mais altas. Com o aumento do teor de Ni abaixa-se a taxa de resfriamento necessário para forma-se a martensita, desta forma, numa liga do sistema Fe-Ni com 10%Ni a estrutura é toda martensítica até mesmo com taxas de resfriamento muito lentas Floreen (1968). Contudo, com teores entre 10-25%Ni, a temperatura  $M_s$  encontra-se acima da temperatura ambiente, portanto, a estrutura formada é totalmente martensítica (MAGNÉE *et al*,1974). A martensita formada com esses teores de níquel tem morfologia de ripas como apresentado na Figura 4.

Figura 3 – Análise termomagnética do aço *maraging* 18% Ni 350.



Fonte: Tavares *et al.*, 2003.

Figura 4 – Microestrutura martensítica na forma de ripas num aço *maraging* 18% Ni solubilizado por 3,6 ks a 1088 K.



Fonte: Floreen e Decker, 1979.

### 3.1.3. Efeito dos Elementos de Liga na Formação da Martensita

Os elementos de liga tem efeito significativo na temperatura  $M_s$ . A maioria dos elementos de ligas (Ni, Mo, Ti) dos aços *maraging*, com exceção do Co, diminuem a temperatura  $M_s$ . Os aços *maraging* da classe 18% Ni apresentam temperatura  $M_s$  na ordem de 473-573 K e são complemente martensíticos a temperatura ambiente. Quanto à morfologia, altas temperaturas  $M_s$  favorecem formação da martensita na forma de ripas (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991), como visto na Figura 4. Um dos papéis do Co nos aços *maraging* é aumentar a temperatura  $M_s$  de modo que grandes quantidades de Ni, Mo e Ti possam ser

adicionados permitindo que a transformação martensítica ocorra acima da temperatura ambiente.

#### 3.1.4. Tratamentos Térmicos dos Aços *Maraging*

Os principais tratamentos térmicos recomendados para os aços *maraging* da classe 18% Ni (200, 250, 300 e 350) são a solubilização e o envelhecimento. A solubilização normalmente é feita acima da temperatura  $A_s$  (campo austenítico), a 1088 K por 3,6 ks para colocar os elementos de liga em solução sólida e permitir um alívio de tensões residuais desenvolvido durante o trabalho a frio ou a quente realizados anteriormente. Seguido de um resfriamento ao ar até a temperatura ambiente para obter uma estrutura completamente martensítica como sugerido por Schmidt e Rohrbach (1991). O envelhecimento desses aços geralmente é feito a 753 K por tempo entre 10,8 a 21,6 ks, com exceção do aço *maraging* 18% Ni 350 que é envelhecido a temperaturas da ordem de 773 K. Estes ciclos térmicos são determinados como ótimos para a máxima tenacidade a fratura e limite de resistência (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991; MAGNÉE *et al*, 1974; FLOREEN, 1968).

#### 3.1.5. Reações de Precipitação Durante o Envelhecimento

O envelhecimento realizado a baixas temperaturas, ou seja, entre 673–723 K produz a formação de finos precipitados nos contornos das ripas de martensita e nas discordâncias da matriz martensítica, tais como: fase  $\omega$ , fase S e  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti (MAGNÉE *et al*, 1974). Muitos esforços têm sido realizados na busca de identificar a natureza desses precipitados.

Lecomte *et al* (1985) relata a presença de fase  $\omega$  em aço *maraging* 300 após 172,8 ks de envelhecimento a 693 K. A fase  $\omega$  é uma fase rica em Fe, Ni e Mo que apresenta estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede  $a = 0,390$  e  $c = 0,248$  nm. A fase  $\omega$  tem forma globular com diâmetro médio de aproximando de 5,0 nm e aumenta com o tratamento térmico (LECOMTE *et al*, 1985). A Figura 3.5 (a) apresenta a distribuição dos precipitados de fase  $\omega$  em aço *maraging* 300 envelhecido a 693 K por 48 h. Contudo, no estudo realizado por estes pesquisadores não foi observado a presença da fase  $\omega$  ao analisar os resultados da microscopia eletrônica de transmissão (MET) no eixo de zona  $\langle 001 \rangle$  da matriz. Nessa região



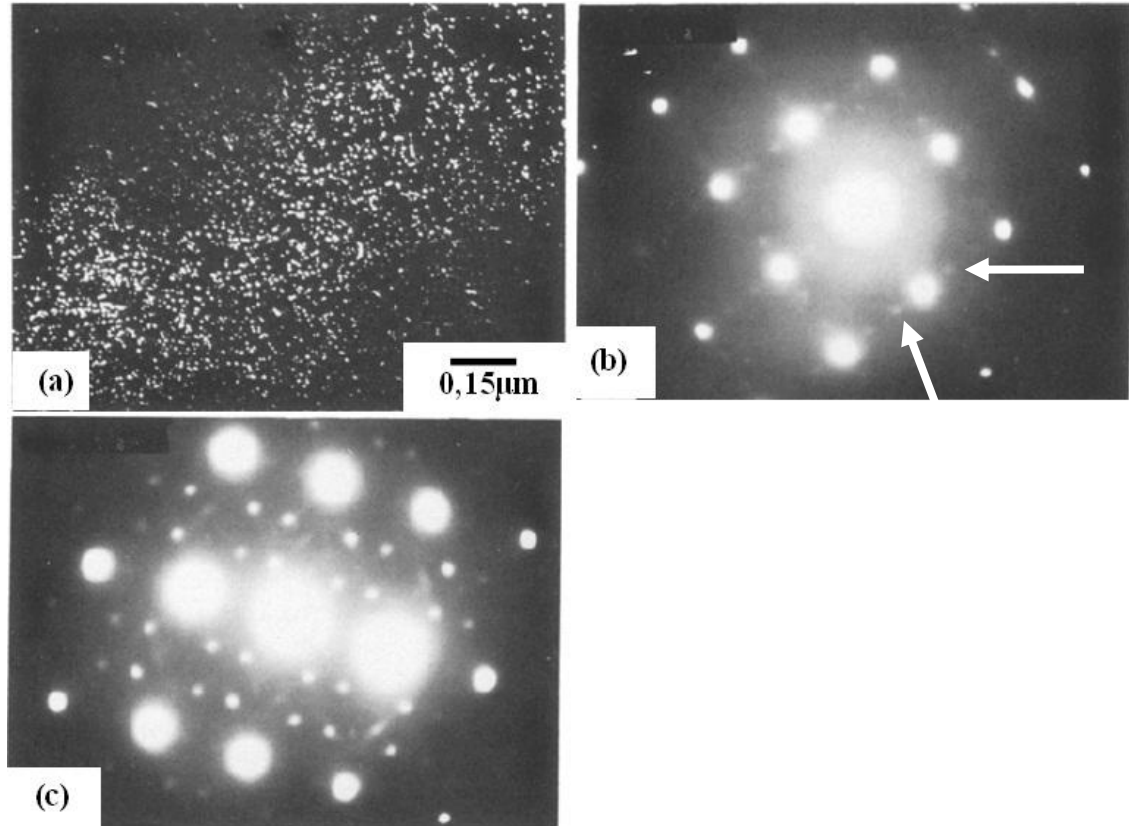
foi verificada a presença de pontos de difração com baixa intensidade na área correspondente ao padrão de difração de elétrons (SAD), as setas em vermelho na Figura 5 (b) indicam esses pontos de difração. Os pontos de difração na Figura 5 (b) correspondem à fase S. Lecomte *et al* (1985) concluíram que a fase  $\omega$  evolui a partir da fase S por uma contínua mudança na composição química. A Figura 5 (c) apresenta a SAD para o eixo de  $\langle 110 \rangle$  da matriz, indicando a reflexão correspondendo à fase  $\omega$ .

Tewari *et al* (2000) encontraram resultados similares ao estudar as reações de precipitação que ocorrem no aço *maraging* 350. Foram identificaram finos precipitados formados nos instantes iniciais de envelhecimento na matriz supersaturada, cujos parâmetros de redes a e c são 0,705 e 0,249 nm, respectivamente, seguido da formação da fase  $\omega$  bem definida (TEWARI *et al*, 2000). Estes valores para os parâmetros de rede estão próximos dos valores encontrados por Lecomte *et al* (1985) para a fase S em aço *maraging* 300 que são a = 0,704 e c = 0,248 nm.

O precipitado  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti foi identificado no aço *maraging* 300 livre de Co envelhecido a 713 K por vários instantes de tempo (HE *et al*, 2005). Este precipitado cresce na forma de agulhas com diâmetro 3,0 nm e comprimento de 15,0 nm após 4,32 ks de envelhecimento a 713 K (HE *et al*, 2005). A fase Ni<sub>3</sub>Ti é o principal endurecedor desse tipo de aços *maraging*, sendo o responsável pela alta dureza e resistência mecânica (HE *et al*, 2005; HE *et al*, 2006), uma que a ausência de Co aumenta a solubilidade de Mo na matriz martensítica e precipitados contendo Mo não são encontrados nesses materiais (VASUDEVAN *et al*, 1990).

O envelhecimento realizado em altas temperaturas, ou seja, em temperaturas acima de 723 K é mais intenso e mais rapidamente ocorre à precipitação de compostos intermetálicos tais como: Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo),  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Mo, fase  $\mu$ , Fe<sub>2</sub>(Ti,Mo), Fe<sub>2</sub>Mo nas discordâncias e contornos das ripas de martensita da matriz (MAGNÉE *et al*, 1974).

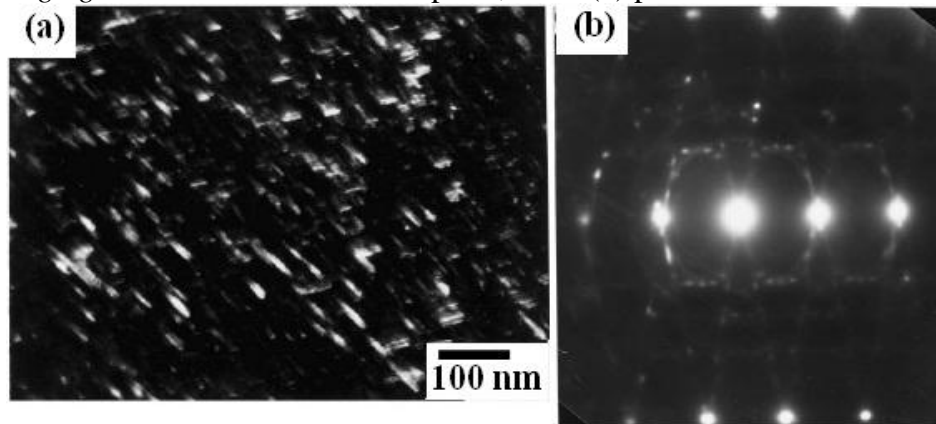
Figura 5 – (a) Micrografia de MET do campo escuro da fase  $\omega$  formada em aço *maraging* 300 envelhecido a 693 K por 48 h. (b) SAD para o eixo de zona  $\langle 010 \rangle$  da matriz indicando a reflexão correspondendo à fase S e (c) SAD para o eixo de zona  $\langle 110 \rangle$  da matriz indicando a reflexão correspondendo à fase  $\omega$ .



Fonte: Lecomte *et al*, 1985.

Os compostos intermetálicos  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ ,  $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  são os precipitados mais comuns encontrados nos aços *maraging* da classe 18% Ni. De acordo com o estudo realizado por Tewari *et al* (2000) em aço *maraging* 350, a fase  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  tem forma elipsoidal e seu mecanismo de precipitação acontece por nucleação e crescimento para envelhecimento acima de 723 K. Viswanathan *et al* (1993) concluiu que precipitado o  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  é formado nos instantes iniciais de envelhecimento e nucleiam nas discordâncias. A Figura 6 mostra precipitados da fase  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  uniformemente distribuído no aço *maraging* 350 envelhecido a 783 K por 1,8 ks.

Figura 6 – (a) Micrografia de MET de campo escuro mostrando a fase  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  elipsoidal em aço *maraging* 350 envelhecido a 783 K por 1,8 ks e (b) padrão SAD.



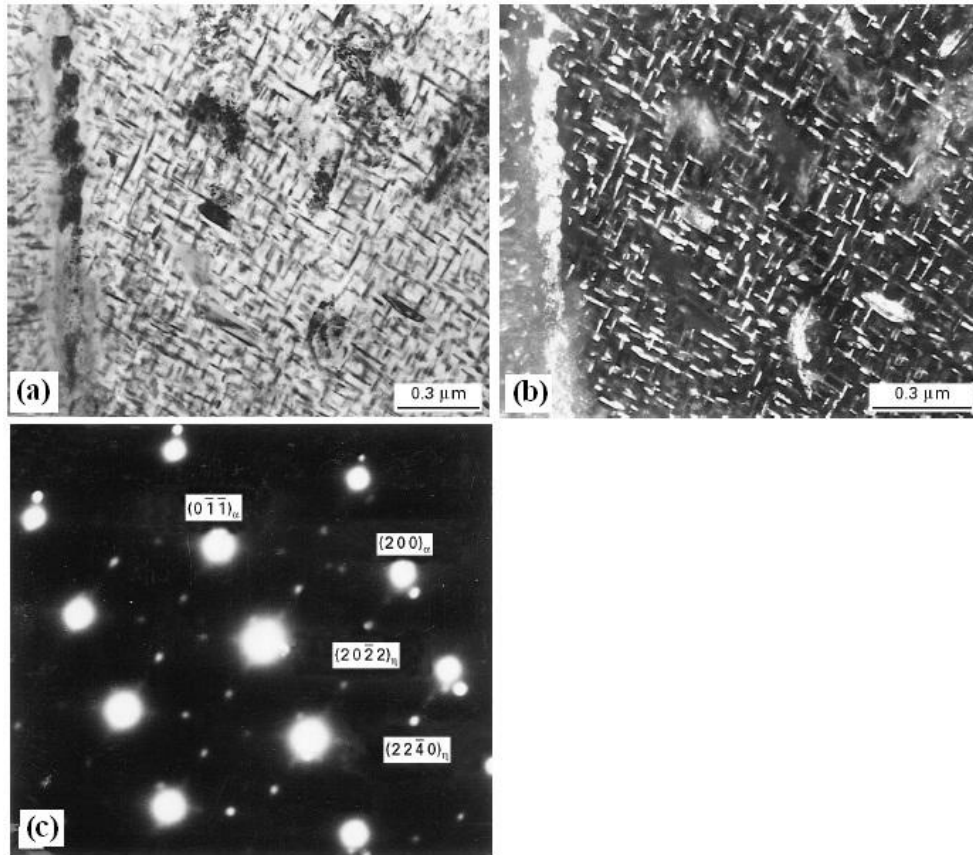
Fonte: Tewari *et al*, 2000.

Vasudevan *et al* (1990) estudaram a composição química e a estrutura dos precipitados nos aços *maraging* 250 e 250 livre de Co. A fase  $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$  foi identificada em ambos os materiais, contudo, no aço livre de cobalto, este precipitado foi o principal responsável por elevar a dureza. Enquanto no aço contendo cobalto, o responsável por manter a dureza elevada após longos tempo de envelhecimento é a fase  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  (VASUDEVAN, 1990). Resultados similares foram encontrados por He *et al* (2005) e He *et al* (2006). A fase  $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$  obedece à seguinte relação de orientação com a matriz martensítica (FAROOQUE *et al*, 1998; VASUDEVAN *et al*, 1990):

$$\begin{aligned} (011)_\alpha // (0001)_\eta \\ [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [11\bar{2}0]_\eta \end{aligned}$$

Uma micrografia de transmissão de campo claro e campo escuro para o precipitado da fase  $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$  uniformemente distribuídos na matriz martensita do aço *maraging* 350 pode ser visto na Figura 7 (a) e (b), respectivamente. A área correspondente ao padrão de difração de elétrons da matriz é apresentada na Figura 7 (c).

Figura 7 – Micrografia de MET no campo (a) claro, (b) escuro mostrando a fase  $Ni_3Ti$  em aço *maraging* 350, (c) padrão SAD.



Fonte: Farooque *et al*, 1990.

A fase  $Ni_3Mo$  tem forma lamina com 2,5 nm de largura e 50 nm de comprimento no pico de dureza. Este precipitado apresenta estrutura cristalina ortorrômbica e a seguinte relação de orientação com a matriz (MAGNÉE *et al* 1974).

$$(011)_\alpha // (010)_{Ni_3Mo}$$

$$[1\bar{1}1]_\alpha // [110]_{Ni_3Mo}$$

De acordo com Magnée *et al* (1974) a fase  $Ni_3Mo$  é metaestável e durante o envelhecimento a altas temperaturas e por longos período de envelhecimento é substituído pela fase larves ( $Fe_2Mo$ ). Esta é o principal responsável pela elevada dureza do aço *maraging* 250 e 300 em longos períodos de envelhecimento (LECOMTE *et al*, 1985; VASUDEVAN *et al*, 1990). Este precipitado tem a forma globular (esferoidal) e estrutura cristalina hexagonal apresentando os seguintes valores para os parâmetros de redes;  $a = 0,4745$  e  $0,7734$  (VASUDEVAN *et al*, 1990). Lecomte *et al* (1985) determinou a relação de orientação entre a matriz e o  $Fe_2Mo$  :

$$(011)_\alpha // (2\bar{1}\bar{1}2)_{Fe_2Mo}$$

$$[111]_\alpha // [162]_{Fe_2Mo}$$

Numa série de estudos sobre transformação de fases em aços *maraging* da classe 18% Ni, Sha *et al* (1993) identificaram que a formação da fase  $\mu$  ( $Fe_7Mo_6$ ) em longos períodos de envelhecimento é precedida pela a decomposição do  $\eta$ - $Ni_3Ti$  formado nos instantes iniciais de envelhecimento. Cálculos termodinâmicos também foram realizados para prever estes precipitados em aço *maraging* 300 (SHA *et al*, 1993). A fase  $\mu$  é rica em Fe, Mo e Ni e apresenta forma esferoidal com diâmetro entre 10-30 nm a 783 K. Sha *et al* (1993) e seus colaboradores observaram ainda que a fase  $\mu$  nucleia nos contornos do composto intermetálico  $Ni_3Ti$  e das ripas de martensita.

Servant e Bouzid (1988) foram os primeiros a reportar a presença da fase X em aço *maraging* 300 com alto teor de Mo envelhecido a 773 por 4,6 ks. Eles mostram que a fase X é quase-esférica e estar distribuída uniformemente na matriz. Análise a partir de espectroscopia Mössbauer permitiu concluir que esta fase X é rica em Fe. Esta fase X foi diferenciada do  $Fe_2Mo$  a partir do deslocamento isomérico próprio de cada fase. O deslocamento isomérico para a fase X é; -0,44 mm/s enquanto para fase  $Fe_2Mo$  é; -0,20 mm/s (SERVANT; BOUZID, 1988; MARCUS *et al*, 1966). Segundo Servant e Bouzid (1988) a relação orientação entre a fase X com matriz é dada por:

$$(1\bar{1}1)_\alpha // (0001)_X$$

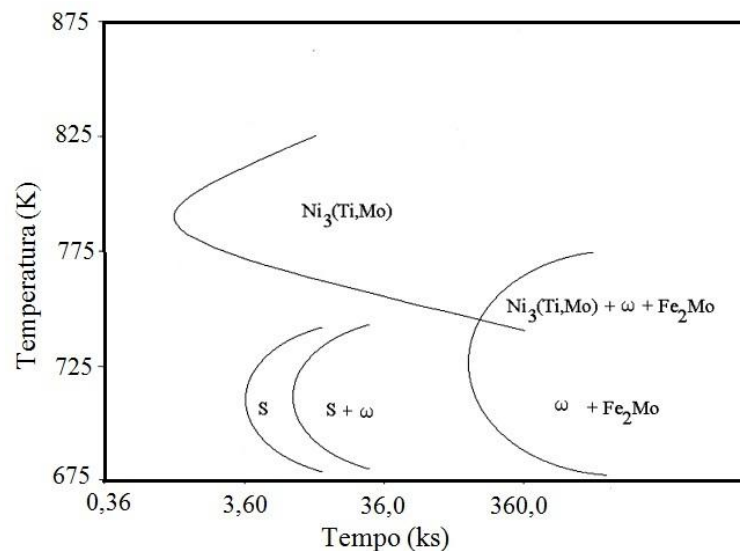
$$[110]_\alpha // [\bar{2}110]_X$$

A Tabela 3 apresenta as características cristalográficas dos principais precipitados encontrados nos aços *maraging* da classe 18% Ni. Baseado em estudos experimentais de transformação de fases em aços *maraging*, Tewari *et al* (2000) sugeriu um diagrama TTT (Tempo–Temperatura–Transformação) para a precipitação de várias fases. A Figura 8 apresenta o diagrama TTT para a precipitação de várias fases em aços *maraging*. Observa-se na Figura 8 que a fase S é metaestável e é substituída pela fase  $\omega$  ordenada em temperaturas abaixo de 725 K. Enquanto a  $Ni_3(Ti,Mo)$  nucleia e cresce em temperaturas acima de 725 K. Para longos períodos de tratamento térmico pode ser observada a formação da fase  $Fe_2Mo$  estável.

Tabela 3 – Principais precipitados encontrados nos aços *maraging* da classe 18% Ni.

Fase	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (nm)
$\omega$	A <sub>2</sub> B	Hexagonal	a = 0,390 – 0,405 e c = 0,239 – 0,248
S	A <sub>8</sub> B	Hexagonal	a = 0,704 e c = 0,248
X	A <sub>3</sub> B	Hexagonal	a = 0,255 e c = 0,830
$\mu = \text{Fe}_7\text{Mo}_6$	A <sub>7</sub> B <sub>6</sub>	Romboédrica	a = 0,4751 e $\alpha = 30,38^\circ$
Fe <sub>2</sub> Mo	A <sub>2</sub> B	Hexagonal	a = 0,4745 e 0,7734
Ni <sub>3</sub> (Ti,Mo)	A <sub>3</sub> B	Hexagonal	a = 0,5101 e c = 0,8307
$\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$	A <sub>3</sub> B	Hexagonal	a = 0,551 e c = 0,8307
Ni <sub>3</sub> Mo	A <sub>3</sub> B	Ortorrômbica	a = 0,5064 b = 0,4224 c = 0,4448

Fonte: Lecomte *et al.*, 1985; Magée *et al.*, 1974; Sha *et al.*, 1993; Servant e Bouzid, 1988; Tawari *et al.*, 2000; Vasudevan *et al.*, 1990; Viswanathan *et al.*, 1993.

Figura 8 – Diagrama TTT para o aço *maraging*.

Fonte: Tawari *et al.*, 2000.

### 3.1.6. A Austenita Revertida em Aços *Maraging*

Nos aços *maraging* 18% Ni o tratamento térmico de envelhecimento isotérmico acima de 773 K, em geral, promove a dissolução de parte dos precipitados e a promove formação de austenita controlada por difusão em regiões ricas em Ni (PETERS, 1968). A reversão da austenita se dá a partir da seguinte reação de decomposição:



Onde  $\alpha_1$  é a matriz martensítica,  $\alpha_2$  é uma fase cúbica de corpo centrado (CCC) com baixo teor de Ni e  $\gamma$  é a fase cúbica de faces centradas (CFC), austenita, rica em Ni. Esta austenita é conhecida como austenita revertida (PETERS, 1968). Diversos estudos têm sido realizados na tentativa de caracterizar a morfologia, determinar composição química e quantificar a austenita revertida em aços *maraging* (PARDAL *et al*, 2006; FAROOQUE *et al*, 1998; HABIBY *et al*, 1996; LI; YIN, 1995; SHA *et al*, 1993), uma vez que, a presença de austenita tem efeitos significativos nas propriedades mecânicas (RAO *et al*, 2009; PARDAL *et al*, 2007; MAGNÉE *et al*, 1974), elétricas e magnéticas (TAVARES *et al*, 2004; AHMED *et al*, 1994) destes materiais.

Nos aços *maraging*, a austenita revertida nucleia e cresce nas formas de lamina nos contornos das ripas e na forma placas dentro das ripas da martensita, dependendo da temperatura e do tempo de envelhecimento (FAROOQUE *et al*, 1998; LI; YIN, 1995). Li e Yin (1995) reportam a presença de lamina austenita com largura de 5,3 nm após o envelhecimento a 773 K por 28,8 ks em aço *maraging* 350. O parâmetro de rede da austenita foi medido por difração de elétrons, ou seja,  $a = 0,36$  nm e a relação de orientação entre a martensita e as lamina de austenita é dada por paralelismo entre os planos e direções de empacotamento, isto é, relação de orientação de Kurdjumov-Sachs (KS) (LI; YIN, 1995). Os mesmos resultados para o parâmetro de rede da austenita revertida e da relação de orientação entre esta fase e a matriz foram encontrados por Vasudevan *et al* (1990) ao estudar aço *maraging* 250. A relação de orientação de KS entre a matriz e a de austenita revertida é (VISWANATHAN *et al*, 1993):

$$\begin{aligned} & (110)_\alpha // (111)_\gamma \\ & [111]_\alpha // [110]_\gamma \end{aligned}$$

Com o aumento do tempo de envelhecimento as lamina de austenita crescem mais rápido do que os precipitados,  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ , ao redor das ripas de martensita (LI; YIN, 1995). Li e Yin (1995) observaram que o envelhecimento a 843 K por 14,4 ks produziu placas de austenita revertida dentro das ripas de martensita no aço *maraging* 350. As placas de austenita apresentam a mesma relação de orientação das lamina formadas a 773 K, isto é, KS (LI; YIN, 1995).

Li e Yin (1995) determinaram ainda a composição química das laminas e placas de austenita nas temperaturas de 773, 843 e 913 K por espectroscopia dispersão de energia (EDS). A partir desta microanálises Li e Yin (1995) concluíram que a composição química das laminas e placas de austenita são praticamente a mesma. Isto é uma indicação de que as laminas e a placas de austenita são formadas pelo mesmo mecanismo de difusional. O resultado do EDS é apresentado na Tabela 4. De acordo com a Tabela 4 o alto teor de Ni na austenita revertida rica indica que a formação da austenita durante o envelhecimento é devido à segregação de átomos de Ni nos contornos de grão e nas ripas de martensita (LI; YIN, 1995). O teor de Ni na austenita formada a 773 é maior do que nas outras temperaturas estudadas isso porque a força necessária para a transformação da martensita para austenita aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento, desta forma, menos Ni é requerido para a transformação (LI; YIN, 1995).

Tabela 4 – Composição química da austenita revertida a 773, 843 e 913 K.

Temperatura (K)	Elementos (%)				
	Fe	Co	Ni	Mo	Ti
773	51,18	3,32	39,24	3,66	2,60
843	57,74	5,12	32,16	3,02	1,82
913	62,70	9,23	24,21	2,42	1,44

Fonte: Li e Yin, 1995.

Sha *et al.*, (1993) observou a formação austenita revertida após 14,4 ks a 783 K no aço *maraging* 300. A composição química dessa austenita foi determinada por microscopia de campo iônico (SHA *et al.*, 1993). A Tabela 5 apresenta o resultado da composição química da austenita revertida formada a 783 K pelos seguintes tempos de envelhecimento 14,4, 28,8 e 460,8 ks.

Tabela 5 – Composição química da austenita revertida a 783 após 14,4, 28,8 e 460,8 ks de envelhecimento.

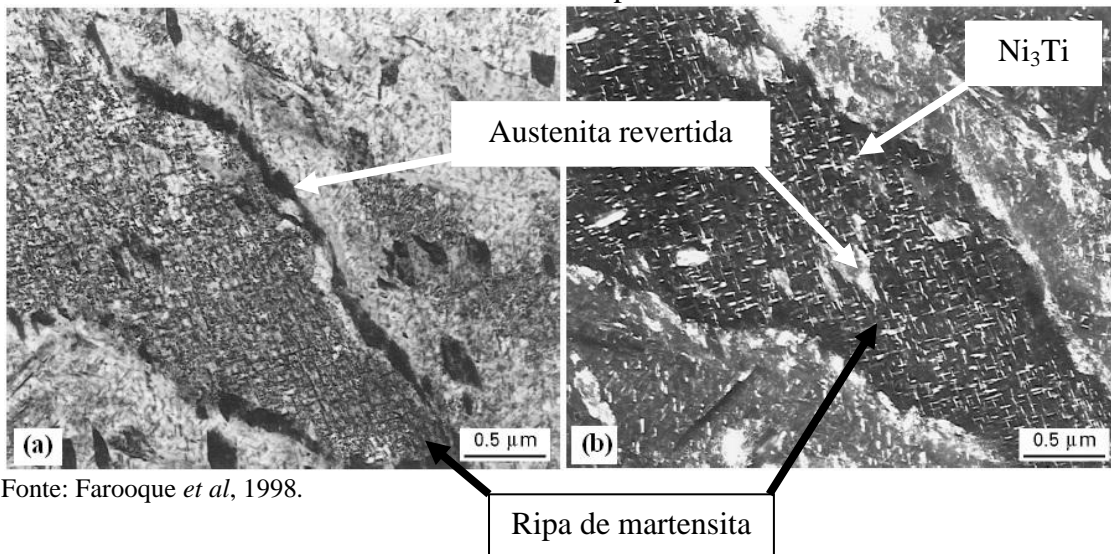
Tempo (ks)	Elementos (%)					
	Fe	Co	Ni	Mo	Ti	Al
14,4	38,3	6,30	49,0	3,20	2,70	0,50
28,8	54,0	5,10	37,3	2,90	0,40	0,30
460,8	53,5	3,50	39,2	2,70	0,30	0,30

Fonte: Sha *et al.*, 1993.



Farooque *et al* (1998) estudaram o efeito da taxa de aquecimento no mecanismo de formação da austenita revertida. O aquecimento a 250 K/min a partir da temperatura ambiente até o campo austenítico e resfriando novamente a temperatura ambiente resultou na formação da austenita revertida com dois tipos morfologias e precipitados elipsoidais de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (FAROOQUE *et al*, 1998). A primeira, a austenita revertida nucleou e cresceu na forma de lamelas ao longo do contorno das ripas de martensita (inter-ripa), enquanto a segunda é formada no interior das ripas de martensita (intra-ripa) na forma de placas de austenita de Widmanstätten, ver Figura 9 (FAROOQUE *et al*, 1998), esta observação é consistente com os resultados descritos por Li e Yin (1995). A Figura 9 mostra uma micrografia de MET do campo claro e campo escuro que identifica o crescimento de austenita revertida dentro e no contorno das ripas de martensita, bem como os precipitados de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . As setas em negrito na Figura 9 indicam estas regiões.

Figura 9 – Micrografia de MET do campo (a) claro e do (b) escuro mostrando o crescimento da austenita revertida no contorno e dentro da ripa de martensita.



Fonte: Farooque *et al*, 1998.

A microanálise por EDS revelou uma pequena diferença na composição química da austenita inter-ripa e da intra-ripa. O resultado do EDS é apresentado na Tabela 6. De acordo com a Tabela 6 a austenita revertida formada dentro das ripas de martensita é rica em Ni e Mo. Isso é uma evidência de que a austenita revertida formada dentro das ripas de martensita surge em sítios do precipitado  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , os quais são regiões ricas em Ni e Mo, esse enriquecimento é uma consequência da dissolução desse precipitado (FAROOQUE *et al*, 1998).

Tabela 6 – Composição química da austenita revertida formada ao longo dos contornos (inter-ripa) e no interior das ripas de martensita (intra-ripa).

Morfologia	Elementos (%)				
	Fe	Ni	Co	Mo	Ti
Inter-ripa	59	21,6	10,0	6,90	1,70
Intra-ripa	57	24,0	9,80	7,00	1,80

Fonte: Farooque *et al*, 1998.

Li e Yin (1995) observaram que a reversão da austenita ocorre quase que ao mesmo tempo da formação do precipitado  $Fe_2Mo$ . Li e Yin (1995) sugerem que reversão de austenita em aços *maraging* é o resultado da dissolução parcial do precipitado  $Ni_3(Ti,Mo)$ , onde o Ni proveniente dessa dissolução é usado para a formação da austenita revertida, enquanto o Mo é usado para a formação  $Fe_2Mo$ .

Placas de austenita de Widmanstätten também foram encontradas por Li e Yin (1995) após 7,2 ks de envelhecimento a 913 K, bem como, laminas de austenita revertida nos contornos de grão da austenita prévia. Tanto nas placas como nas laminas de austenita foram encontradas regiões de maclas, isso indica a presença de cisalhamento na formação austenita (LI; YIN, 1995). Contudo, esses pesquisadores concluíram que reversão de austenita a 913 K obedece a um mecanismo simultâneo de cisalhamento e difusional, ou ainda pro um processo cisalhamento por difusão controlada. A austenita de Widmanstätten e as laminas de austenita formadas nessa condição obedecem à relação de orientação KS (LI; YIN, 1995).

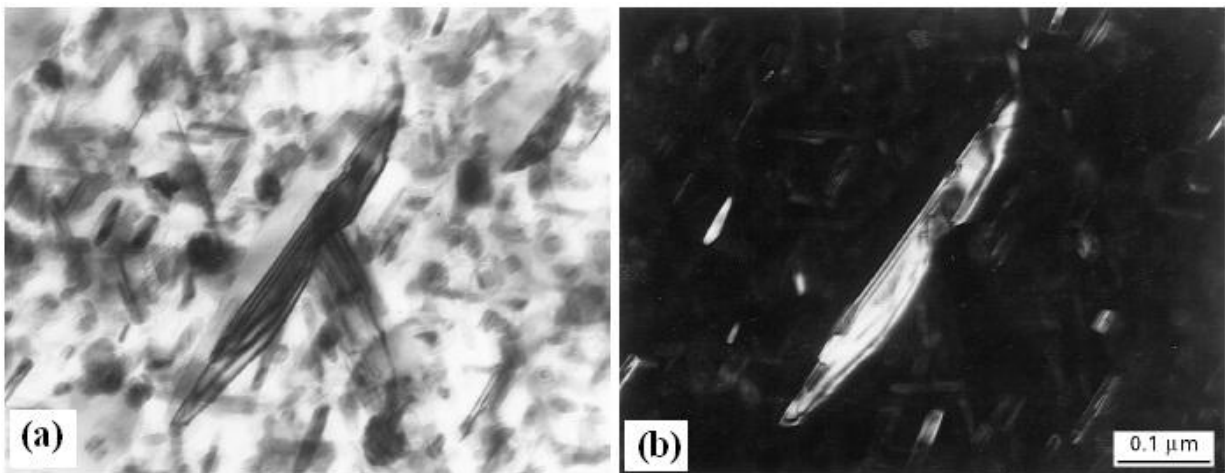
Regiões de maclas nas placas de austenita de Widmanstätten formadas dentro das ripas de martensita foram observadas por Farooque *et al* (1998). A Figura 10 (a) e (b) apresenta micrografias do campo claro e do campo escuro, respectivamente, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão que mostram regiões de macla dentro das placas de austenita de Widmanstätten em aço *maraging* 350 aquecido a 523 K/min. A presença de regiões maclada na austenita de Widmanstätten sugere um mecanismo adifusional para a sua formação (LI e YIN, 1995). Farooque *et al* (1998) concluíram que a as placas de austenita de Widmanstätten nucleia por um mecanismo de transformação adifusional e crescem através de uma mecanismo de transformação cisalhamento por difusão controlada.

Farooque *et al* (1998) e Viswanathan *et al* (1993) sugerem que além da relação de orientação de KS relatada por Li e Yin (1995) a matriz martensítica e a austenita revertida

obedecem a relação de orientação de Nishyama-Wassermann (NW). A diferença entre as relações de orientações de NW e KS é de apenas  $6^\circ$  (FAROOQUE *et al*, 1998). A relação de orientação de NW para a matriz e a austenita revertida é dada por (VISWANATHAN *et al*, 1993):

$$\begin{aligned} (110)_\alpha // (111)_\gamma \\ [100]_\alpha // [110]_\gamma \end{aligned}$$

Figura 10 – Macla formada dentro das placas de austenita de Widmanstätten em aço *maraging* 350 aquecido a 250 K/min e resfriado a temperatura ambiente.



Fonte: Farooque *et al*, 1998.

Contudo, evidência da reversão de austenita em baixas temperaturas foram observadas por Rajkumar *et al* (2007) após 252,0 ks a 755 K. Nesta mesma temperatura Vasudevan *et al* (1990), reporta a presença de regiões que indicam ser de austenita revertida em aço *maraging* 250 com e livre de Co após 180,0 ks de envelhecimento 755K.

### 3.2. Quantificação da Austenita Revertida em Aço *Maraging*

A austenita revertida nos aço *maraging*, tem sido quantificada principalmente pela técnica de difração de raios – X. A partir dos dados de difração o método mais aplicável para o cálculo quantitativo da austenita revertida em chapas de aço é o método da comparação direta (SCHNITZER *et al*, 2010; PARDAL *et al*, 2006; HABIBY *et al*, 1996; SINHA *et al*, 1995; AHMED *et al*, 1994). Este método, o mais importante para os interesses metalúrgicos, pode ser aplicado diretamente em agregados cristalinos (CULLITY; STOCK, 2001).

O método de comparação direta tem sido empregado em alguns trabalhos considerando iguais as composições químicas das fases austenita e martensita, bem como, admitindo a igualdade no fator de espalhamento atômico em ambas as fases (SINHA *et al*, 1995; AHMED *et al*, 1994). Contudo, estudos experimentais têm revelado que as composições químicas destas fases podem sofrer alterações dependendo da condição do tratamento térmico (SHA *et al*, 1993; LI; YIN, 1995; FAROOQUE *et al*, 1998). Pardal *et al* (2006) compararam a quantificação de austenita revertida em aço *maraging* 300 obtida, considerando valores iguais e diferentes para o fator de espalhamento atômico para amostras envelhecidas a 833, 873 e 923 K. O valor para a fração volumétrica de austenita considerando valores iguais e diferentes para o fator de espalhamento atômico, variou entre 3 e 7% dependendo da temperatura e o tempo de envelhecimento (PARDAL *et al*, 2006).

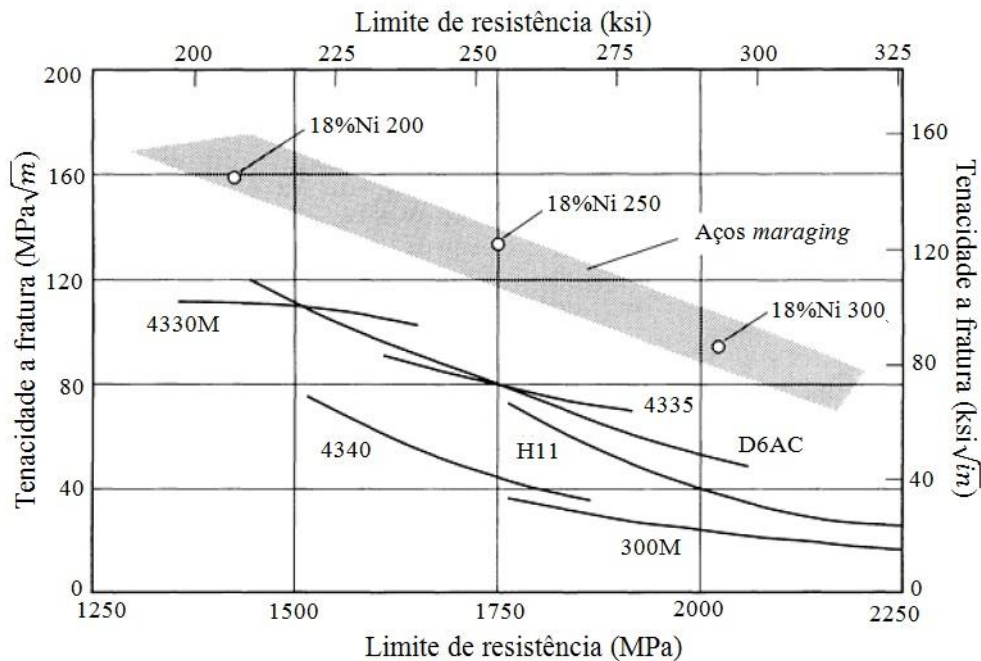
Técnicas magnéticas também têm sido aplicadas na identificação e quantificação de austenita revertida. Dentre estas, destaca-se o uso de correntes parasitas como técnica complementar na identificação de austenita em aços *maraging* (KHAN *et al*, 2009; RAJKUMAR *et al*, 2007; HABIBY *et al*, 1992). Rajkumar *et al* (2007) observou uma relação qualitativa consistente entre as mudanças microestruturais e os resultados medidos pela técnica de correntes parasitas. Resultados similares foram observados por Khan *et al* (2009) ao estudarem o comportamento de precipitação no aço *maraging* 350 como função do intervalo de envelhecimento para diversas temperaturas. Habiby *et al* (1992) observaram que o aumento da fração volumétrica de austenita, induziu a uma redução na magnitude da corrente. A magnitude da corrente parasita atingiu valor mínimo na condição de máxima fração de volumétrica austenita (HABIBY *et al*, 1992). Contudo, não foi encontrada uma equação de relação quantitativa entre o módulo das correntes parasitas e a fração de austenita revertida, embora, a esta técnica pode aplicada para estimar a fração percentual de austenita revertida em aço *maraging* (HABIBY *et al*, 1992).

### **3.3. Propriedades Mecânicas dos Aços *Maraging***

Os aços *maraging* possuem limite de resistência e tenacidade a fratura superior aos aços convencionais de alta resistência (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991). A Figura 11 apresenta o limite de resistência e tenacidade à fratura para os aços *maraging* da classe 18% Ni e outros aços de alta resistência convencionais.

Como pode ser observado na Figura 11 quanto maior o limite de resistência menor será tenacidade a fratura, contudo, estas propriedades são superiores para os aços *maraging* da classe 18% Ni.

Figura 11 – Limite de resistência e tenacidade à fratura para os aços *maraging* da classe 18% Ni e outros aços de alta resistência convencionais.

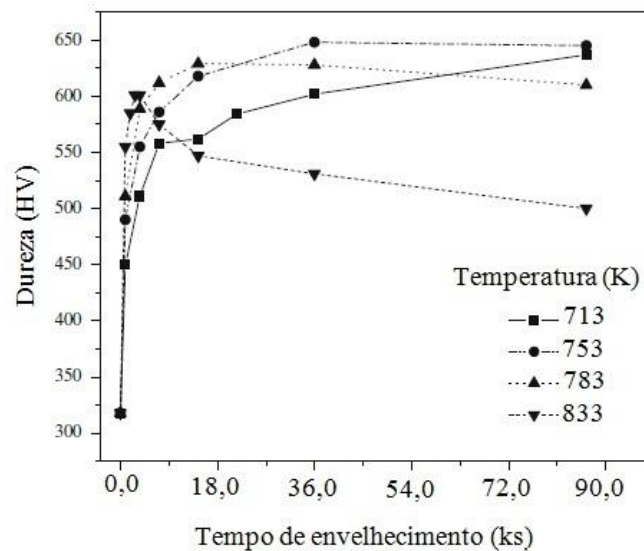


Fonte: Schmidt e Rohrbach, 1991.

Pardal *et al* (2007) levantaram curvas de dureza *Vickers* como função do tempo de envelhecimento para diversas temperaturas para o aço *maraging* 300. Os resultados desse estudo são apresentados na Figura 12. De acordo com a Figura 12 o envelhecimento a 713 e 753 K provoca um aumento lento e contínuo na dureza até 3,6 ks de envelhecimento em comparação ao envelhecimento realizado a temperaturas superiores. A dureza máxima para essas duas temperatura foi alcançado após 90,0 ks de envelhecimento, ver Figura 12. A curva de envelhecimento realizado 783 K apresentou um pico de dureza de 690 HV após 14,4 ks. Enquanto o envelhecimento a 833 K observou-se o pico de dureza após 3,6 ks de envelhecimento. A diminuição da curva de após o pico de dureza para as temperaturas 783 e 833 K caracteriza o super-envelhecimento (PARDAL *et al*, 2007). Tavares *et al* (2004) obteve resultado similares para o aço *maraging* 350 envelhecido a 713, 773, 833 e 923 K por diversos tempo de envelhecimento. Análises dos dados a partir da difração de raios – X indicam que o decréscimo nas curvas de dureza (super-envelhecimento) nas amostras

envelhecidas a 783 e 833 K é uma consequência do aumento da fração volumétrica da fase austenita, uma vez que, nas temperaturas de 713 e 753 K não foi observada a presença picos desta fase (PARDAL *et al*, 2006; PARDAL *et al*, 2007).

Figura 12 – Curva de dureza como função do tempo de envelhecimento para o aço *maraging* 300.



Fonte: Pardal *et al* (2007).

Viswanathan *et al* (1993) também testou a evolução das curvas de dureza *Rockwell* na escala C para diversas temperatura e tempos de envelhecimento para o aço *maraging* 350. No estado solubilizado o material apresentou dureza igual a 32 HRC. Picos de dureza foram observados após a 10,8 ks envelhecimento a 773, 783 K, enquanto o envelhecimento a 823 K este fenômeno foi observado a 1,8 ks.

As propriedades mecânicas do aço *maraging* 350 nas condições solubilizadas, no pico de dureza (783 K por 10,8 ks) e superenvelhecidas (913 K por vários tempos de envelhecimento) foram estudadas por Viswanathan *et al* (1993). Os resultados estão sumarizados na Tabela 7. Foi observado que no pico de dureza o material apresentou notável aumento na tensão escoamento acompanhado por uma considerável diminuição da ductilidade, ver Tabela 7. A tenacidade ao impacto reduziu de 190 J no estado solubilizado para 12 J após o envelhecimento a 773 K por 10,8 ks. Com o contínuo super-envelhecimento a tensão de escoamento do material diminui substancialmente melhorando a ductilidade consideravelmente, a fração volumétrica da austenita revertida também aumenta com tempo de envelhecimento para essa condição (VISWANATHAN *et al*, 1993). O aumento no tempo

de envelhecimento a 913 K induz a uma diminuição na tenacidade a impacto, como pode ser visto na Tabela 7. Estes resultados indicam que o aumento da fração volumétrica da austenita diminui a tenacidade do material, embora Tavares *et al* (2004) tenha observado que após 3,6 ks a 923 K o aço *maraging* 350 apresentou melhor valor da tenacidade ao impacto.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas do aço *maraging* 350 nas condições solubilizadas, no pico de dureza e superenvelhecidas.

Condição	$\sigma_{\text{Max}}$ (MPa)	$\sigma_{0,02}$ (MPa)	$\Delta L$ (%)	EA (J)	$\gamma$ (%)
Solubilizada	1084	935	13,1	190	-
783 K/10,8 ks	2227	2195	5,3	12	-
913 K/3,6 ks	1715	1504	10,7	20	8
913 K/7,2 ks	1617	1414	11,3	49	13
913 K/14,4 ks	1534	1308	12,2	21	22
913 K/21,6 ks	1474	1211	12,2	20	23
913 K/28,8 ks	1458	1203	13,1	12	24

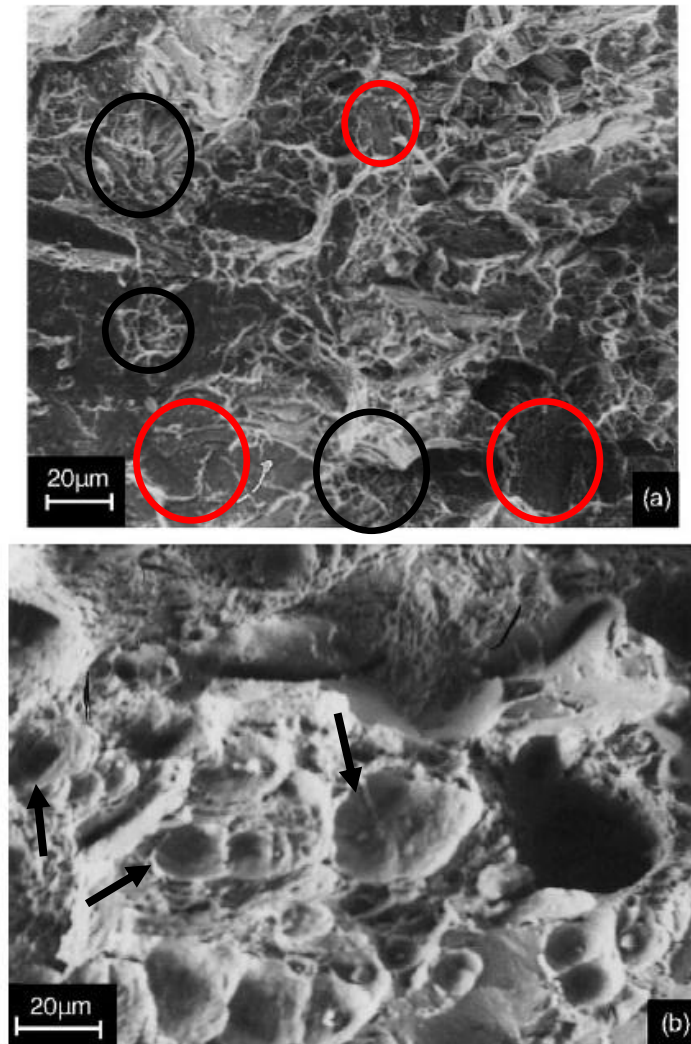
Fonte: Adaptada de Viswanathan *et al* (1993).

Viswanathan *et al* (2005) observou os mesmo resultados ao estudar o efeito da austenita revertida nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 350 no pico de dureza e várias condições de superenvelhecimento. O aumento da reversão de austenita em cerca de 13% induziu uma redução de aproximadamente 36% na tensão de escoamento, esse aumento na quantidade austenita dobrou a ductilidade do material, além de apresentar boa tenacidade ao impacto (VISWANATHAN *et al*, 2005; VISWANATHAN *et al*, 1993). Contudo, após 28,8 ks foi observada uma drástica redução na tenacidade ao impacto, apresento o mesmo valor alcançado pelo material no pico de dureza. Este resultado foi associado com mudança na morfologia da austenita revertida encontrada nessa condição, uma que foram observados a placas de austenita Widmanstatten dentro das ripas de martensita para essa condição e aumento dos precipitados (VISWANATHAN *et al*, 2005; VISWANATHAN *et al*, 1993).

A análise da superfície fraturada para o material no pico de dureza relevou regiões de quase-clivagem, algumas dessas regiões estão indicadas por círculos em vermelho na Figura 13 (a), e uma grande de quantidade de pequenos *dimples*, indicado por círculos em preto na mesma Figura, os quais podem ser associados com a presença de intermetálicos finos distribuídos na matriz, os quais participam ativamente do processo de fratura. Enquanto foi observado *dimples* grandes e de tamanhos não uniformes na superfície fratura do material envelhecido a 913 K por 7,2 ks, indicado por setas em negrito na Figura 13 (b), essas

características são consistentes com os resultados obtidos para tenacidade ao impacto (VISWANATHAN *et al*, 2005). A Figura 13 (a) e (b) apresenta uma micrografia da superfície fraturada do aço *maraging* 350, no pico de dureza após 10,8 ks a 783 K e a 913 K por 7,2 ks.

Figura 13 – Micrografia da superfície fraturada do aço *maraging* 350 envelhecido (a) após 10,8 ks a 783 K e (b) a 913 K por 7,2 ks.

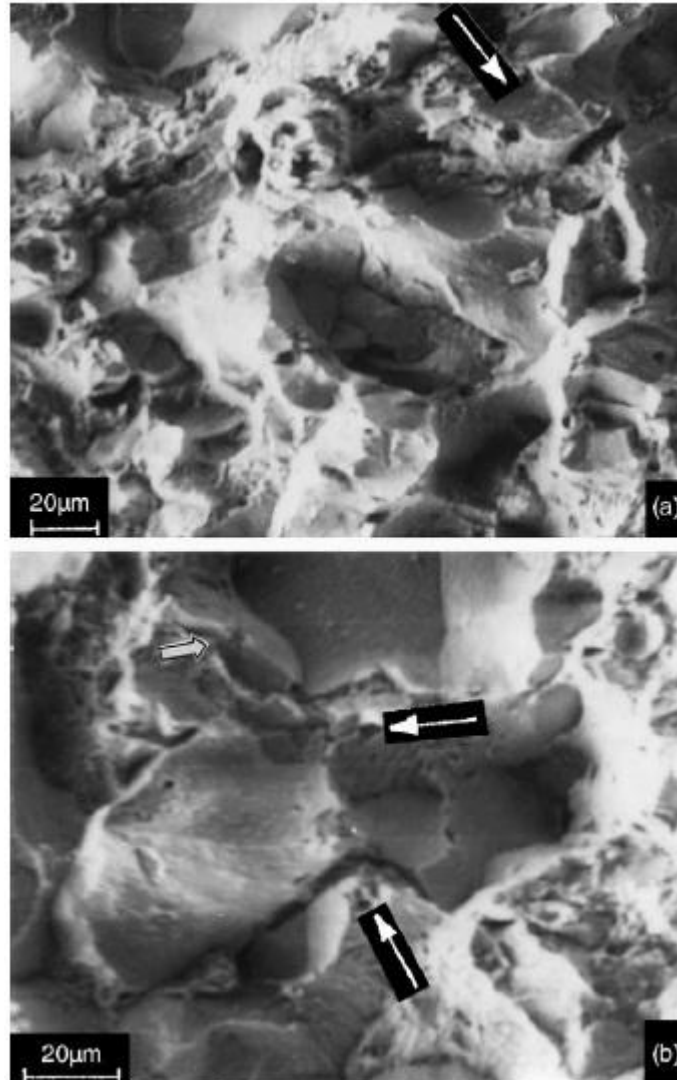


Fonte: Viswanathan *et al* (2005).

De acordo com Viswanathan *et al* (2005) regiões de quase-clivagem e a presença de fino precipitados nas facetas dessas regiões foram observadas após o envelhecimento a realizado a 913 K por 28,8 ks, como pode ser visto na Figura 14 (a), partículas grande também foram encontrado ao longo das intercessões de clivagem, como indicado pelas setas na Figura 14 (b), nesta mesma figura é possível observar que a fratura ocorreu ao longo do contorno de grão da austenita mãe, como indicado pela seta mais espessa (VISWANATHAN *et al*, 2005).



Figura 14 – Micrografia da superfície fraturada do aço *maraging* 350 envelhecido a 913 K por 28,8 ks, mostrando (a) regiões de clivagem e (b) presença de partículas grossas nas intercessões de clivagem e ocorrência de fratura ao longo do contorno de grão da austenita mãe.



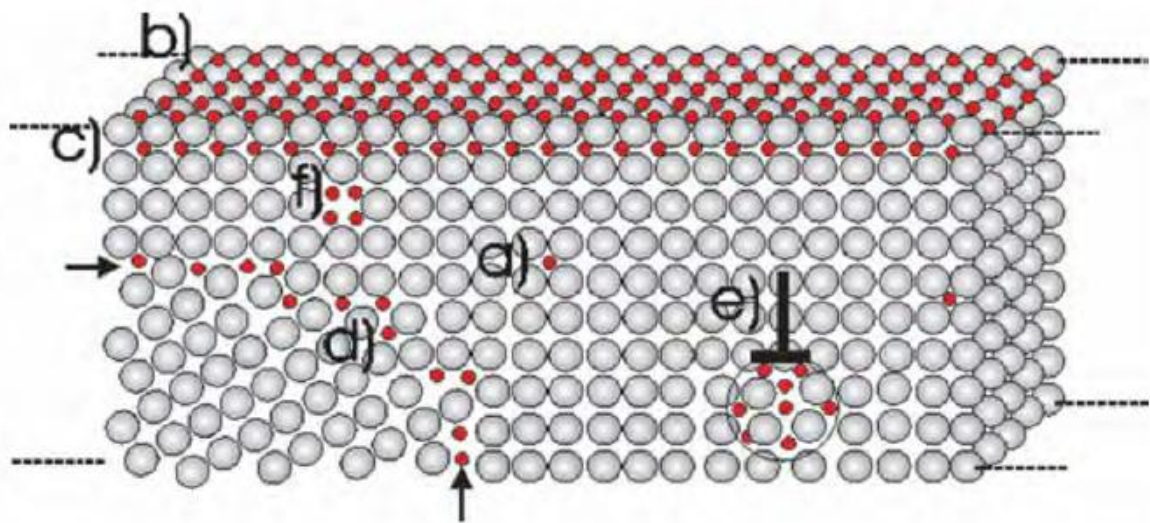
Fonte: Viswanathan *et al* (2005).

### 3.4. Fragilização por Hidrogênio

A interação da maioria dos materiais metálicos (alumínio, tungstênio, aços, ligas de Zr e de Ti) com meios ricos em hidrogênio resulta na modificação das propriedades mecânicas desses materiais que levam reduções na ductilidade e resistência a fratura, consequentemente produzindo fraturas frágeis e danosas (ELHOUD *et al*, 2010; ORIANI, 1978). O hidrogênio surge na superfície dos materiais metálicos a partir dos processos de fabricação, serviços ou limpezas destes materiais. Devido ao seu pequeno volume, o hidrogênio difunde com facilidade na rede cristalina dos materiais (GENTIL, 2012; ORIANI,

1978). Uma vez dentro da estrutura cristalina o hidrogênio pode ficar dissolvido na matriz ou posições intersticiais ou ainda se difunde para regiões dos contornos de grão e defeitos cristalinos, tais como; vacâncias e discordâncias (WANG *et al*, 2013; BARNOUSH, 2011; TSAY *et al*, 2002). A Figura 15 apresenta um desenho esquemático para os principais sítios de localização do hidrogênio na estrutura cristalina dos materiais metálicos.

Figura 15 – Possíveis sítios de localização de hidrogênio na estrutura cristalina de materiais metálicos, (a) interstícios, (b) adsorvido (sítios) na superfície e (c) subcamada, (d) nos contornos de grão, (e) nas discordâncias e (f) nas vacâncias.

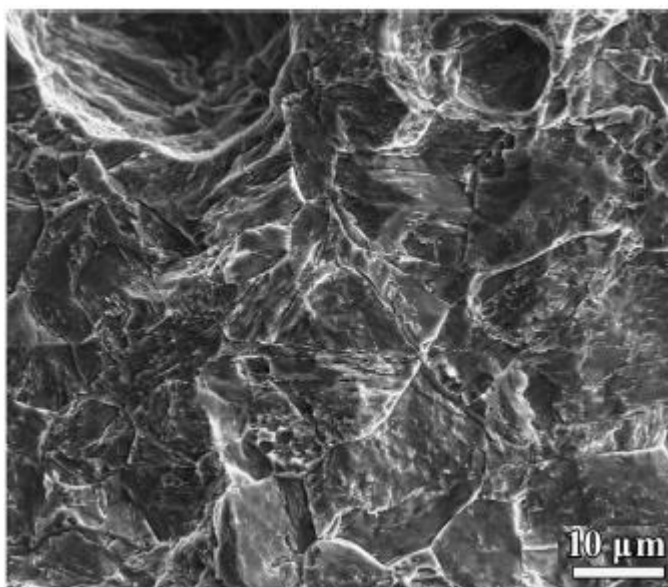


Fonte: Barnoush, 2011.

A presença de hidrogênio dentro da estrutura cristalina de materiais metálicos, a exemplo dos aços de alto desempenho, provoca um fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio (SOLHEIM *et al*, 2013; ELHOUD *et al*, 2010; RAO *et al*, 2009). O hidrogênio armazenado nas regiões mostradas na Figura 15 pode induzir a formação de trincas ao longo dos contornos de grão e de regiões de quase-clivagem, conseqüentemente levando o material a uma fratura frágil (TSAY *et al*, 2005). Aços de ultra alta resistência, tais como os aços *maraging*, são suscetíveis a sofrer fragilização por hidrogênio quando submetidos à ambiente severos de trabalho (TSAY *et al*, 2006; POUND, 2000; PAO; WEI, 1977). O hidrogênio poderá ser adsorvido por materiais durante a exposição ao ambiente, até mesmo em meio amenos, como por exemplo, a umidade (RAO *et al*, 2009; ZHANG *et al*, 2007).

O aço *maraging* 350 apresentou fragilização após expostos a solução de água do mar sintética (RAO *et al*, 2009). Reduções significativas foram observadas por Reddy *et al* (1992) no limite de resistência, de 1768 MPa para 750 MPa, no alongamento, de 6% para 2%, e na área de 55% para o aço *maraging* 250, após a solubilidade de hidrogênio no material ter aumentado de 2 ppm para 7 ppm. Wang *et al* (2013) por outro lado, observaram que as trincas induzidas por hidrogênio são nucleadas ao longo do contorno de grão a partir superfície da amostra e propaga-se ao longo do contorno da martensita, resultando num formação de regiões de quase-clivagem. A Figura 16 apresenta uma destas regiões.

Figura 16 – Fractografia mostrando uma região de quase-clivagem na superfície do aço *maraging* TM210.



Fonte: Wang *et al*, 2013.

Nos aços *maraging* os precipitados não atuam somente como compostos intermetálicos de endurecimento, mas também como sítios para armazenamento de hidrogênio (WANG *et al*, 2013; TSAY *et al*, 2005). Uma vez que, a solubilidade do hidrogênio é maior na estrutura cúbica de face centrada, austenita, do que na estrutura cúbica de corpo centrado, martensita. Desta forma a concentração de hidrogênio na martensita diminuirá com o aumento da fração revertida de austenita, diminuindo assim a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio (WANG *et al*, 2013; POUND, 2000). Wang *et al* (2013) e Tsay *et al* (2006) observaram que amostras na condição de superenvelhecimento são mais resistentes a fragilização por hidrogênio do que amostras solubilizadas e envelhecidas no pico de dureza.

### 3.4.1. Mecanismos de fragilização por hidrogênio

Os mecanismos fundamentais da fragilização por hidrogênio têm sido exaustivamente estudados por muitos pesquisadores (BARNOUSH, 2011; ORIANI, 1978; TROIANO, 1960). Contudo, o modelo atomístico da fragilização por hidrogênio é controverso e pouco é conhecido sobre este fenômeno. Nesse cenário, destacam-se quatro importantes teorias: a teoria das pressões internas, a teoria da adsorção da superfície, a teoria de decoesão e a teoria da transformação de fase (BARNOUSH, 2011; ORIANI, 1978).

De acordo com a teoria das pressões internas, o hidrogênio gerado na superfície penetra na rede cristalina do material na forma atômica difundindo para as regiões de defeitos cristalinos ou vazios. Uma vez localizado nestas regiões, o hidrogênio atômico combina-se formando hidrogênio molecular. O acúmulo de gás hidrogênio gera um aumento na pressão interna nessas regiões, favorecendo assim, o aumento desses vazios e propagando microtrincas. Contudo, esta teoria é falha ao explicar alguns fenômenos relacionados à fragilização por hidrogênio, a exemplo, a corrosão sob tensão (ORIANI, 1978).

A teoria da adsorção da superfície diz que a energia de superfície livre de um metal diminui pela absorção de hidrogênio na superfície, de acordo com esta teoria, o hidrogênio é adsorvido na superfície adjacente a ponta da trinca, assim, diminuindo a energia necessária para propagar a trinca (ORIANI, 1978).

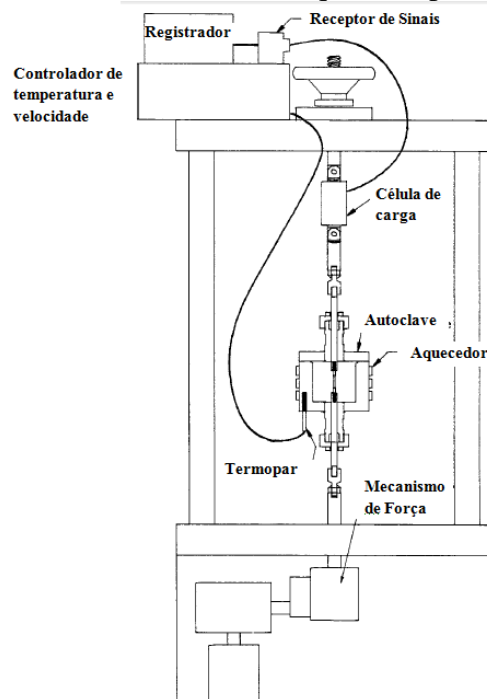
O modelo de decoesão para a fragilização por hidrogênio é o mais mecanicista, pois, propõem que a alta concentração de hidrogênio dissolvido diminui a coesão máxima entre os átomos do retículo cristalino, dos contornos de grão e da interface entre os átomos da liga (TROIANO, 1960). A formulação matemática do modelo de decoesão é extremamente difícil, pois, é difícil expressar relação existente entre as tensões locais em termos dos parâmetros macroscópicos, bem como, estas tensões variam com a variação na concentração de hidrogênio dissolvido ou potencial químico, e com a composição química e interface estrutural da liga (ORIANI, 1978). De acordo teoria da transformação de fase a precipitação de hidretos na ponta da trinca é o responsável fragilização por hidrogênio em ligas de zircônio, alumínio e titânio. Contudo, esta teoria não pode ser aplicada a aços, pois, nesses materiais não a formação de hidreto (BARNOUSH, 2011).

### 3.5. Ensaio Baixa Taxa de Deformação (BTD)

O ensaio com baixa taxa de deformação (BTD) tem sido amplamente aplicado para avaliar a suscetibilidade dos materiais à fragilização por hidrogênio (MICHLER; NAUMANN, 2008; PARKINS, 1993). Neste caso, as reduções de área e de alongamento são parâmetros importantes para avaliar a fragilização sofrida pelo material, bem como a análise da superfície de fratura (PARKINS, 1993). Segundo Parkins (1993) os ensaios BTD são os mais úteis para avaliar os efeitos do ambiente nas propriedades mecânicas e metalúrgicas dos materiais.

O ensaio BTD consiste de um ensaio de tração convencional, com taxa de deformação extremamente baixa na ordem de  $1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . O que torna possível avaliar os efeitos da ação combinada do ambiente e da carga aplicada sobre as propriedades mecânicas dos materiais (ASTM G129-00, 2006). O equipamento para a realização do ensaio BTD é composto basicamente de uma célula de carga, sensores de precisão para medir a deformação sofrida pelo corpo-de-prova e um sistema de processamento de sinais para tratar os dados gerados durante o ensaio (ASTM G129-00, 2006). A Figura 17 apresenta um desenho ilustrativo de uma máquina de tração para os ensaios BTD.

Figura 17 – Desenho ilustrativo de uma máquina de para os ensaios BTD.



Fonte: ASTM G129-00, 2006.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho de pesquisa foi dividido em duas etapas. Na primeira delas foi realizada uma caracterização microestrutural. Enquanto na segunda foi avaliada a fragilização por hidrogênio, comportamento eletroquímico em solução aerada de 3,5% NaCl do aço maraging 18% Ni da classe 300.

### 4.1. Material

No presente trabalho foi utilizado o aço *maraging* 18% Ni da classe 300 (aço *maraging* 300). A composição do aço *maraging* 300 é apresentada na Tabela 8. A composição química deste material foi obtida no espectrômetro de fluorescência de raios – X da marca *Rigaku*<sup>®</sup>, modelo *ZSXMini II*, do Laboratório de Raios – X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O aço *maraging* 300 usado nesta pesquisa foi fornecido na forma de uma bolacha com 170,0 mm de diâmetro e 80,0 mm de espessura pela Marinha do Brasil. Analisando a Tabela 8 pode-se observar que o teor de Al (Alumínio) presente no material usado nesse trabalho é superior ao valor especificado na Tabela 2 da seção 3.1.1, cuja estipula o intervalo aceitável de Al para o aço *maraging* 300 de 0,05 – 0,15. Contudo, este resultado inesperado para o Al pode ser uma consequência da limitação da técnica em medir elementos leves, além disso, não foi usado um padrão de aço *maraging* na calibração do espectrômetro de fluorescência de raios – X.

Tabela 8 – Composição química do *maraging* 300 em % em massa.

Elementos	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
% massa	18,680	9,6172	4,8406	0,8683	0,3852	Bal

Fonte: Laboratório de Raios – X da Universidade Federal do Ceará, 2013.

### 4.2. Caracterização microestrutural

Foram realizados tratamentos térmicos seguidos de uma caracterização do material estudado, com o objetivo de avaliar as melhores condições para aplicações de engenharia, ou seja, alta resistência mecânica aliada à boa tenacidade à fratura. As seguintes técnicas experimentais foram aplicadas nesta etapa: foram de difração de raios – X, medidas de dureza *Rockwell* na escala C, correntes parasitas e microscopia óptica e eletrônica. A Tabela 9

apresenta as técnicas experimentais aplicadas na caracterização microestrutural do aço *maraging* 300 e seus principais objetivos.

Tabela 9 – Técnicas experimentais usadas na caracterização microestrutural deste estudo.

<b>Técnica experimental</b>	<b>Objetivos</b>
Difração de raios – X (DRX)	Identificar e quantificar as fases martensita e austenita
Dureza <i>Rockwell</i> (HRC)	Avaliar a evolução da curva de dureza em função do tempo de envelhecimento
Correntes parasitas	Identificar a presença da fase austenita e comparar com o resultado obtido pela DRX
Microscopia óptica (MO)	Observar a microestrutura
Microscopia eletrônica de varredura MEV	Observar a microestrutura

Fonte: Própria do autor.

#### 4.2.1. Tratamentos térmicos

Amostras do aço *maraging* 300 com dimensões 12,0 x 11,0 x 3,0 mm<sup>3</sup> foram submetidas aos tratamentos de térmicos de solubilização a 1113 e 1093 ±10K durante o período de 3,6 ks sem proteção gasosa especial, seguido de um resfriamento em nitrogênio líquido (N<sub>2(l)</sub>) e ao ar até a temperatura ambiente. Em seguida as amostra foram submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento a 753 e 843 ±10K durante os períodos de 10,8, 36,0, 90,0 e 180,0 ks, respectivamente, e resfriadas ao ar. A Tabela 10 sumariza os tratamentos térmicos realizados nas amostras de aço *maraging* 300.

Tabela 10 – Tratamentos térmicos realizados na etapa de caracterização estrutural\*.

<b>Temperatura (±10K)</b>	<b>Tempo de envelhecimento (ks)</b>			
753				
843	10,8	36,0	90,0	180,0

\*As amostra foram solubilizadas a 1113 ±10K por 3,6 ks e resfriadas em N<sub>2(l)</sub>.

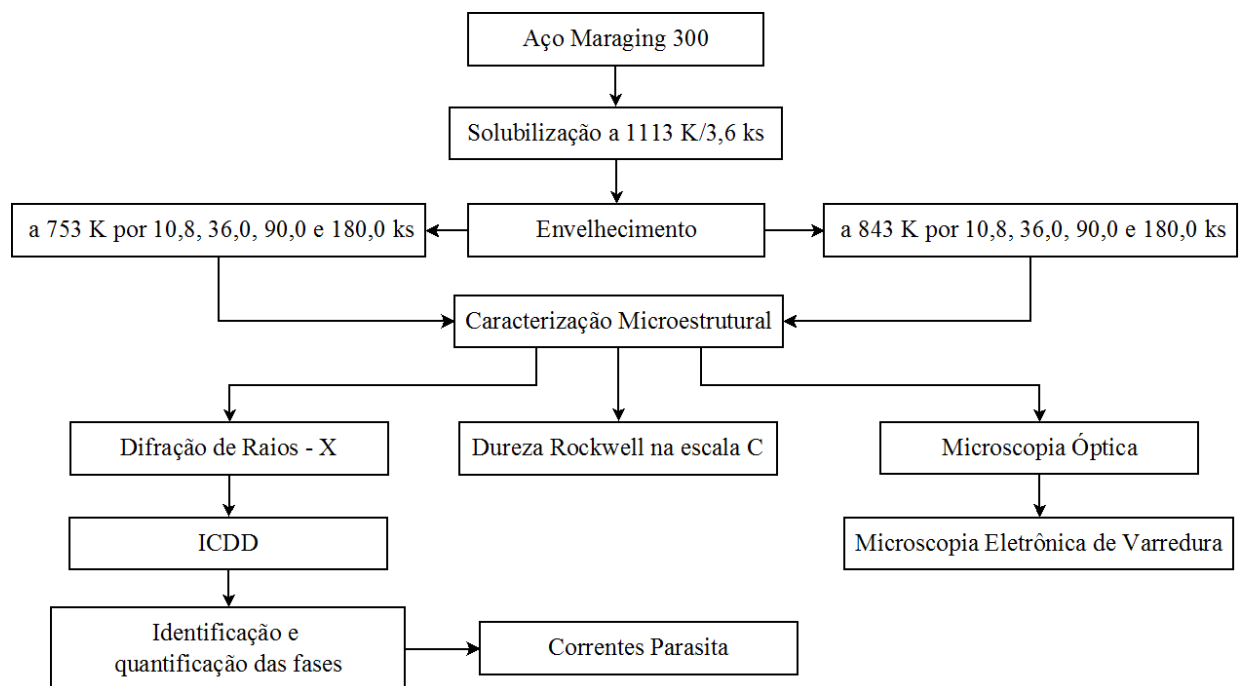
Fonte: Própria do autor.

Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento foram realizados em forno do tipo mufla da marca EDG Equipamentos<sup>®</sup>, modelo 3200 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LPC do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

#### 4.2.2. Caracterização Microestrutural do Aço *Maraging 300*

Caracterização microestrutural do aço maraging foi realizada a partir das técnicas experimentais dadas na Tabela 9. A Figura 18 apresenta um diagrama que resume a caracterização realizada para este material. A seguir serão descritos os procedimentos adotados e como cada técnica foi aplicada para tal fim.

Figura 18 – Diagrama da caracterização microestrutural do aço *maraging 300*.



Fonte: Própria do autor.



#### 4.2.2.1. Difração de Raios – X (DRX)

As análises por difração de raios – X (DRX) foram realizadas na face das amostras lixadas com lixas de carvão de silício (SiC) 200 e 400 *mesh* com fluxo contínuo de água. Todas as medidas foram realizadas num difratômetro da marca *Panalytical*<sup>®</sup> modelo *X'Pert Pro* MPD do Laboratório de Raios – X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, utilizado uma fonte de radiação de cobre ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406$  nm) de modo contínuo de varredura, com monocromador e à temperatura ambiente. O intervalo angular ( $2\theta$ ) usado foi de  $30 - 120^\circ$ , passo angular de  $0,013^\circ$  e tempo de contagem de 100s. A tensão e corrente aplicadas foram 40 kV e 45 mA, respectivamente. Exceto as amostras envelhecidas a  $753 \pm 10$  K por 180,0 ks e as amostras solubilizadas a 1113 e  $1093 \pm 10$  K por 3,6 ks resfriadas em nitrogênio líquido e ao ar. Estas amostras foram analisada sob anodo de cobalto ( $Co_{K\alpha} = 0,1789$  nm), neste caso, o intervalo angular usado foi  $40 - 120^\circ$  e a tensão e corrente aplicadas foram 40 kV e 40 mA, respectivamente, este procedimento foi realizado segundo a metodologia adotada por Pardal *et al* (2006). O porta-amostra *spinner* foi usado em todas as medidas para diminuir os efeitos das orientações preferenciais como sugerido por Ahmed *et al* (1994).

A identificação das fases presentes em cada amostra, após realizados os tratamentos térmicos, foi realizada utilizando o programa *X'PertHighScore Plus*<sup>®</sup> fornecido pela *Panalytical*<sup>®</sup> com licença pertencente à Universidade Federal do Ceará. A determinação precisa da posição  $2\theta$  de difração de cada pico (ângulo de Bragg), as distâncias inter-planares para cada conjunto de  $\{hkl\}$ ,  $d_{hkl}$ , de cada fase e os valores preciso da intensidade integrada,  $I_{hkl}$ , de cada pico foram determinadas por este programa. Os resultados da DRX foram comparados com os padrões disponíveis no banco dados ICDD *database*. Os dados obtidos a partir deste programa foram usados para calcular os parâmetros de rede,  $a_{hkl}$ , e as frações volumétricas das fases austenita  $V_\gamma$  e martensita  $V_\alpha$ , como serão discutidos a seguir.

##### 4.2.2.1.1. Cálculo dos Parâmetros de Rede

Para cálculo dos parâmetros de rede das fases austenita e martensita foram usados os seguintes conjuntos planos:  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{200\}_\gamma$ ,  $\{220\}_\gamma$ ,  $\{311\}_\gamma$  e  $\{222\}_\gamma$  e  $\{110\}_\alpha$ ,  $\{200\}_\alpha$  e  $\{211\}_\alpha$ .

As posições  $2\theta$  e a distâncias inter-planares para cada conjunto de  $\{hkl\}$ - $d_{hkl}$ , foram localizados com alta precisão pelo programa *X'PertHighScore Plus*<sup>®</sup> em seguida calcularam-se os parâmetros para cada conjunto de planos,  $a_{hkl}$ , usando a seguinte equação para sistemas cúbicos (CULLITY; STOCK, 2001):

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Equação 1}$$

Os parâmetros de rede precisos para as fases austenita e martensita foram encontrados a partir da extrapolação  $a_{hkl}$  vs  $\frac{(\cos\theta)^2}{\sin\theta}$  (Cullity, 2001). Para realizadas desses cálculos foi escrito um código em linguagem *MatLab*<sup>®</sup>. A partir desse código, criou-se um arquivo com extensão (.dat). A partir da leitura deste arquivo foi possível o cálculo da extrapolação dos valores de  $a_{hkl}$ . A linguagem *MatLab*<sup>®</sup> tem licença cedida a Universidade Federal do Ceará. A seguir o código usado para o cálculo do parâmetro de rede da fase martensita é apresentado:

```
% Programa para calcular o ahkl da fase martensita%
% Limpar dados
Clear,close,clc;
Formatlong;

% Distância inter-planar
Two_Theta1 = input('2 Theta1 = ');
Two_Theta2 = input('2 Theta2 = ');
Two_Theta3 = input('2 Theta3 = ');
d1 = input('d(110) = ');
d2 = input('d(200) = ');
d3 = input('d(211) = ');

%Planos hkl
planos = [1 1 0; 2 0 0; 2 1 1];

%distancia inter-planar
d = [d1 d2 d3];
d =d';
planoQ = planos(:,1).^2 + planos(:,2).^2 + planos(:,3).^2;

%calcular ahkl
ahkl = d.*sqrt(planoQ);

%Calculando o valor de Theta
Theta = 0.5*[Two_Theta1; Two_Theta2; Two_Theta3];

%Calcular o cosseno e cotangente de theta
Produto = cosd(Theta).*cotd(Theta);

% plotar gráfico
plot(Produto,ahkl,'ro')

% salvar arquivo
dlmwrite('Parametro_de_rede_Martensita.dat',[Produto, ahkl])
```

#### 4.2.2.1.2. Cálculo da Fração Volumétrica

As frações volumétricas das fases austenita,  $V_\gamma$ , e martensita,  $V_\alpha$ , foram estimadas a partir do método de comparação direta, admitindo a presença somente dessas duas fases no material. Esta consideração foi baseada no fato que a técnica de difração de raios – X tem limite de detecção de aproximadamente 5% (CULLITY; STOCK, 2001) e que fração volumétrica dos precipitados encontrados no aço *maraging* 300 é menor do que 4% (SHA *et al*, 1993). Para tal estimativa foi considerado composições químicas diferentes para as fases austenita e martensita na temperatura de estudo. Considerou-se ainda, que a composição química das fases não sofreu variação com o tempo de envelhecimento. A composição química foi calculada a partir dos trabalhos de Sha *et al* (1990), Ahmed *et al* (1994) e Li e Yin (1995), como pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química da austenita e da martensita a 843 K.

Fase	Elemento (%)				
	Fe	Ni	Co	Mo	Ti
Austenita	58,58	32,06	4,06	3,30	2,00
Martensita	71,68	14,15	12,10	1,40	0,50

Fonte: Sha *et al* (1990), Ahmed *et al* (1994) e Li e Yin (1995).

De acordo com Cullity e Stock (2001), para o método de comparação direta, a intensidade integrada difratada pelas fases austenita e martensita pode ser estimadas seguindo as equações abaixo:

$$I_\gamma = \frac{K.R_\gamma}{2\mu_m} V_\gamma \quad \text{Equação 2}$$

$$I_\alpha = \frac{K.R_\alpha}{2\mu_m} V_\alpha \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $K$  é uma constante, independente do tipo e da quantidade de substância difratada, enquanto  $R$  depende do ângulo de Bragg, do conjunto de planos  $\{hkl\}$  difratados e do tipo de substância. Portanto, a fração de austenita foi estimada tomando a razão entre as equações (2) e (3) e resolvendo este quociente para  $V_\alpha$ , considerando a relação,  $V_\alpha + V_\gamma = 1$ . Assim, obtemos a seguinte relação:

$$V_{\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{I_{\alpha} R_{\gamma}}{I_{\gamma} R_{\alpha}}} \quad \text{Equação 4}$$

A intensidade integrada difratada presente na equação (4) foi obtida a partir do programa *X'PertHighScore Plus*<sup>®</sup>. A variável  $R$  na equação (4) pode ser descrita para cada fase a partir da seguinte equação:

$$R = \left(\frac{1}{v^2}\right) \left[ |F_{hkl}|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos\theta} \right) \right] (e^{-2M}) \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $v$  = é o volume da célula unitária, calculado a partir do parâmetro de rede na seção 4.2.2.1.1,  $F_{hkl}$  é o fator de estrutura de cada fase,  $p$  = é fator de multiplicidade para o método do pó, dado para um sistema cristalino cúbico na Tabela 12,  $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos\theta}\right)$  é fator de polarização de Lorentz e  $e^{-2M}$  é fator de temperatura igual 0,95453 e 0,95639 para a austenita e a martensita, respectivamente na temperatura de 843 K (CULLITY; STOCK, 2001).

Tabela 12 – Fator de multiplicidade para o método do pó para um sistema cristalino cúbico.

Sistema	Conjunto de planos					
	$\{hkl\}$	$\{hhl\}$	$\{OkL\}$	$\{Okk\}$	$\{hhh\}$	$\{00l\}$
Cúbico	48	24	24	12	8	6

Fonte: Cullity e Stock, 2001.

O fator de estrutura é dado por  $2f_{\alpha}$  para a martensita e  $4f_{\gamma}$  para a austenita. Onde  $f_{\alpha,\gamma}$  é o fator de espalhamento atômico das fases martensita e austenita, respectivamente. Este é dado como a soma do fator de espalhamento de cada elemento dentro da fase (PARDAL *et al*, 2006; CULLITY; STOCK, 2001):

$$f_{\alpha,\gamma} = f_{Fe} + f_{Ni} + f_{Co} + f_{Mo} + f_{Ti} \quad \text{Equação 6}$$

O fator de espalhamento de cada elemento é uma função da concentração do elemento na fase para uma dada temperatura, ângulo de Bragg e do comprimento de onda empregado. De acordo com Pardal *et al* (2006) a equação para o espalhamento do Ni na austenita dada por:

$$f_{Ni} = \frac{[\%Ni]_Y}{100} \cdot F_{Ni}(\theta, \lambda)$$

**Equação 7**

Pardal *et al* (2006) determinou  $F_{Ni}(\theta, \lambda)$  a partir de função ajustada dos dados experimentais descritos por Cullity e Stock (2001). Portanto, foi escrito um programa na linguagem Matlab<sup>®</sup> para calcular a fração volumétrica de austenita e martensita segundo equação (4). Os parâmetros de entrada do programa foram as posições  $2\theta$  para cada conjunto de planos  $\{hkl\}$ , os parâmetros de rede de cada fase na condição estudada, o fator de multiplicidade referente a cada conjunto de plano e a intensidade integrada difratada de cada plano, estimada a partir da área integrada de cada pico de difração.

#### **4.2.2.2. Dureza Rockwell na Escala C (HRC)**

Os ensaios de dureza *Rockwell* na escala C (HRC) foram realizados de acordo com a norma ASTM E18-11 (2011) utilizando um durômetro *Microtest* modelo 737 como penetrador cônico de diamante do Laboratório de Ensaios Mecânicos do Instituto Federal do Ceará. A pré-carga e carga principal aplicadas foram de 10 e 150 kgf, respectivamente. As medidas foram realizadas na forma de perfis em linha.

#### **4.2.2.3. Estimativa da Austenita por Correntes parasitas**

A estimativa da presença de austenita nas amostras envelhecidas a  $843 \pm 10K$  por 10,8 ks foi ainda verificada usando a técnica de correntes parasitas. Para isso foi usando uma sonda de sinal ultrassônico da marca *Olympus*<sup>®</sup> modelo *Ominiscan MX* operando na frequência de 700 kHz. Todas as medidas obtidas para uma dada condição foram comparadas com o resultado da amostra na condição solubilizada a  $1113 \pm 10K$  por 3,6 ks, como sugerido por Khan *et al* (2009) e Habiby *et al* (1992). Uma vez que, nesta condição, o aço *maraging* 300 apresentou uma microestrutura completamente martensítica e provavelmente livre de tensões residuais e sem orientações preferenciais que podem afetar a resposta dos resultados em correntes parasitas.

#### 4.2.2.4. Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas das amostras solubilizadas a  $1113 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e envelhecidas a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8, 36,0, 90,0 e 180,0 ks, respectivamente, foram observadas utilizando um microscópio óptico da marca *Olympus*<sup>®</sup> modelo *BX51M* e um microscópio eletrônico de varredura na marca *Philips*<sup>®</sup> modelo *XL-30* ambos do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Para a observação da microestrutura as amostras foram preparadas pelo método metalográfico convencional com lixamento com lixas de SiC com granulação de 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 *mesh* com fluxo contínuo de água. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulação de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ , lavadas com água destilada e álcool e secas com ar quente. Seguido de ataque com solução de *marble* (4,0 g de  $\text{CuSO}_4$ , 20,0 ml de HCl e 20,0 ml de água destilada) sugerido por Farooq *et al* (1987).

#### 4.3. Simulação Termodinâmica

O *software* Thermo-Calc<sup>®</sup> foi utilizado para calcular o diagrama de fases e a fração volumétrica das fases em equilíbrio para o aço *maraging* 300 no intervalo de temperatura de 723-1073 K. Esta simulação termodinâmica foi realizada a partir da composição química apresentada na Tabela 8. O banco de dados TCFE6 (TCS Steels/Fe-Alloys Database v6) foi utilizado para esta simulação termodinâmica. Os dados gerados na simulação foram confrontados com os dados experimentais.

#### 4.4. Ensaios de Fragilização por Hidrogênio e de Corrosão

A partir dos resultados obtidos na caracterização microestrutural (seção 4.2), foram escolhidas as seguintes condições de tratamento térmico para os corpos-de-prova: solubilização a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks, seguido resfriamento ao ar até temperatura ambiente e envelhecimento a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, respectivamente. Foram realizados ensaios de tração com baixa taxa de deformação e de fragilização por hidrogênio segundo as normas ASTM G129-06 (2006) e ASTM F1624-09 (2009), respectivamente. Ainda foram realizados ensaios eletroquímicos para avaliar a resistência a corrosão do aço *maraging* 300 na solução de 3,5% NaCl.

##### 4.4.1. Tratamentos Térmicos

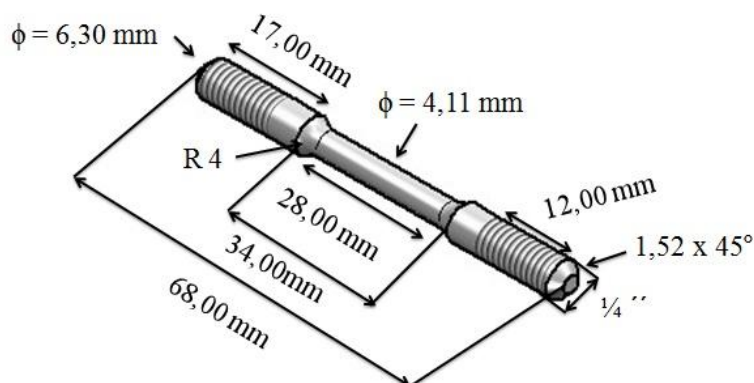
Um disco com diâmetro 170,0 mm e espessura de 10,0 mm de aço *maraging* 300 foi submetido ao tratamento de térmico de solubilização a  $1093 \pm 10\text{K}$  durante o período de 3,6 ks, seguido de um resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Este tratamento térmico foi realizado num forno do tipo mufla da marca EDG Equipamentos, modelo 3200 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LPC do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. A solubilização foi realizada na ausência de proteção gasosa especial.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks respectivamente, foram realizados nos corpos-de-prova já usinados para os ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD). Este tratamento térmico foi feito num forno com tubo de quartzo sob vácuo para evitar a oxidação das amostras. Em seguida, o gás de argônio (Ar) foi injetado para equalizar a pressão até atingir a temperatura ambiente. Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense.

#### 4.4.2. Corpos-de-Prova

A partir do disco tratado termicamente foram produzidos 18 corpos-de-prova de tração necessários para os ensaios BTB. Os corpos-de-prova foram produzidos de acordo com a norma ASTM E8/E8M-11 (2009) para ensaios de tração em materiais metálicos. A Figura 19 apresenta um desenho do corpo-de-prova usados nos ensaios BTB.

Figura 19 – Corpo-de-prova usado nos ensaios de tração BTB.



Fonte: Própria do autor.

#### 4.4.3. Ensaios Eletroquímicos

Foram realizadas ensaio de eletroquímicos de polarização potenciodinâmica (curva de polarização) catódica e anódica e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de 3,5% NaCl. Foram testadas as amostras solubilizadas a  $1093 \pm 10$  K por 3,6 ks e envelhecidas a 753 e  $843 \pm 10$  K por 10,8 ks, respectivamente, seguindo o procedimento experimental sugerido por Ebrahimi *et al* (2012).

##### 4.4.3.1. Preparação das Amostras

Os corpos-de-prova de aço *maraging* 300 utilizados nos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica foram preparados com dimensões  $11,2 \times 10,3 \times 3,7$  mm<sup>3</sup>. Um fio de cobre foi soldado na face da amostra não exposta ao eletrólito para servir de conexão elétrica com o potenciostato. As amostras foram envolvidas com resina acrílica autopolimerizante em molde circular de 41,5 mm de diâmetro e espessura de 14,4 mm, de modo que uma face da amostra ficou exposta para a execução dos ensaios eletroquímicos. Antes da execução de cada ensaio, foi realizado um tratamento metalográfico convencional, ou seja,



lixamento com lixas de carbetto de silício SiC com granulação de 180, 220, 320, 400, 600 *mesh* com fluxo contínuo de água, lavadas com água destilada e álcool e secas com ar quente.

#### 4.4.3.2. Curvas de Polarização

Para este ensaio foi montada uma célula eletroquímica com um eletrodo de trabalho (corpo-de-prova aço *maraging* 300), um eletrodo de referência, nesse caso, foi usado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Os ensaios foram realizados em solução de 3,5% NaCl seguindo o procedimento experimental sugerido por Ebrahimi *et al* (2012). Os ensaios foram realizados em solução aerada.

As curvas de polarização foram levantadas separadamente para os trechos, uma vez que foi coberta uma grande faixa de potencial. As curvas catódicas foram realizadas a partir do potencial igual a 0,0 V em relação ao potencial de circuito aberto até -1,5 V, enquanto as curvas de polarização anódica foram realizadas a partir do potencial a 0,0 V em relação ao potencial de circuito aberto até 1,2 V em relação ao ECS nas temperaturas de 288, 298, 308, 318, 328 e 338  $\pm 0,2$ K, respectivamente. As curvas de polarização foram levantadas para as amostras solubilizadas a 1093  $\pm 10$ K por 3,6 ks e envelhecidas a 753 e 843  $\pm 10$ K por 10,8 ks. Os ensaios foram termos-estabilizados usando um banho da marca *Technal*<sup>®</sup> equipamentos para laboratório, modelo TE-2005. Em todas as medidas o circuito aberto após 3,6 ks de exposição foi considerada do como o potencial de corrosão e a taxa de varredura foi de 1,0 mV/s.

Para estes ensaios foi usando um potenciostato da marca *Gamry Instruments*<sup>®</sup> modelo *Reference* 600. Após cada ensaio a superfície das amostras foi observada num microscópio óptico da marca *Olympus*<sup>®</sup> modelo *CX31*. Ambos os equipamentos pertencentes ao Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

O filme formado durante o ensaio de polarização anódica foi analisado num EDS da marca *Ametek*<sup>®</sup> modelo 123 do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

#### 4.4.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados obedecendo aos mesmos critérios de preparação utilizados para os ensaios de polarização potenciodinâmica para as três microestruturas estudadas. Assim como no levantamento das curvas de polarização o potencial de corrosão foi medido após 3,6 ks de exposição ao eletrólito a uma taxa de varredura de 1,0 mV/s. Os ensaios de EIE foram conduzidos nas temperaturas de 288, 298, 308, 318 e 328  $\pm$ 0,2K, respectivamente, para as três microestruturas estudadas, utilizando um potenciostato da marca *Gamry Instruments*<sup>®</sup> modelo *Reference 600*.

A EIE foi medida na faixa de frequência de 10 kHz – 5 mHz, uma onda senoidal com amplitude de 8 mV foi aplicada sobre o potencial de corrosão.

#### 4.4.4. Ensaios de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD) e Fragilização por Hidrogênio

Os ensaios de tração com baixa taxa de deformação foram realizados para o aço *maraging 300* nas três condições de tratamento térmico especificadas na seção 4.4.1. Os ensaios BTD foram realizados a uma taxa de deformação  $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  de acordo com a norma ASTM G129 à temperatura ambiente e ao ar. Para este material, o ensaio ao ar foi considerado como sendo inerte. Os ensaios foram conduzidos numa máquina de tração da marca *Cortest*<sup>®</sup> modelo *Cortest's Constant Extension Rate Test* com célula de carga de 44 kN, ver Figura 20. As Figuras 21 (a) e (b) mostram um ensaio BTD em meio inerte numa amostra solubilizada a 1093  $\pm$ 10K por 3,6 ks e o suporte para corpo-de-prova, respectivamente.

Para avaliar a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio do aço *maraging 300* os corpos-de-prova foram pré-carregados com hidrogênio pelo período de 86,4 ks antes do ensaio de tração BTD, procedimento experimental adaptado de Solheim *et al* (2013). Para isso foi montada uma célula eletroquímica com um eletrodo de trabalho (corpo-de-prova de aço *maraging 300*), um eletrodo de referência, nesse caso, foi usado o ECS e um tarugo de platina como contra-eletrodo de 6,3 mm e 38,0 mm de comprimento, especial para medidas do tipo BTD. Foi aplicado o potencial de -1,2 V<sub>ECS</sub> na solução de 3,5% NaCl como recomendado pela norma ASTM F1624–09 (2009). O potenciostato da marca *Ametek*<sup>®</sup> modelo *Versastat 3* foi

usado para o processo de carregamento de hidrogênio. As Figuras 22 (a) e (b) mostram um ensaio BTB e em solução de 3,5% NaCl numa amostra solubilizada a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e à célula eletroquímica usada durante o ensaio. Além do pré-carregamento de hidrogênio por 86,4 ks, a polarização catódica foi mantida concomitante com o ensaio de tração BTB até a ruptura total do corpo-de-prova. O ensaio BTB foi conduzido no sistema de triplicada. A Tabela 13 apresenta a identificação das amostras de cada condição de tratamento térmico utilizadas para os ensaios BTB.

Tabela 13 – Identificação das amostras usadas nos ensaios BTB.

Condição	Meio	
	Ar	3,5% NaCl sob $-1,2 V_{ECS}$
Solubilizada a $1093 \pm 10\text{ K}$ por 3,6 ks	M1, M2 e M3	M4, M5 e M6
Envelhecida a $753 \pm 10\text{ K}$ por 10,8 ks	M7, M8 e M9	M10, M11 e M12
Envelhecida a $843 \pm 10\text{ K}$ por 10,8 ks	M13, M14 e M15	M16, M17 e M18

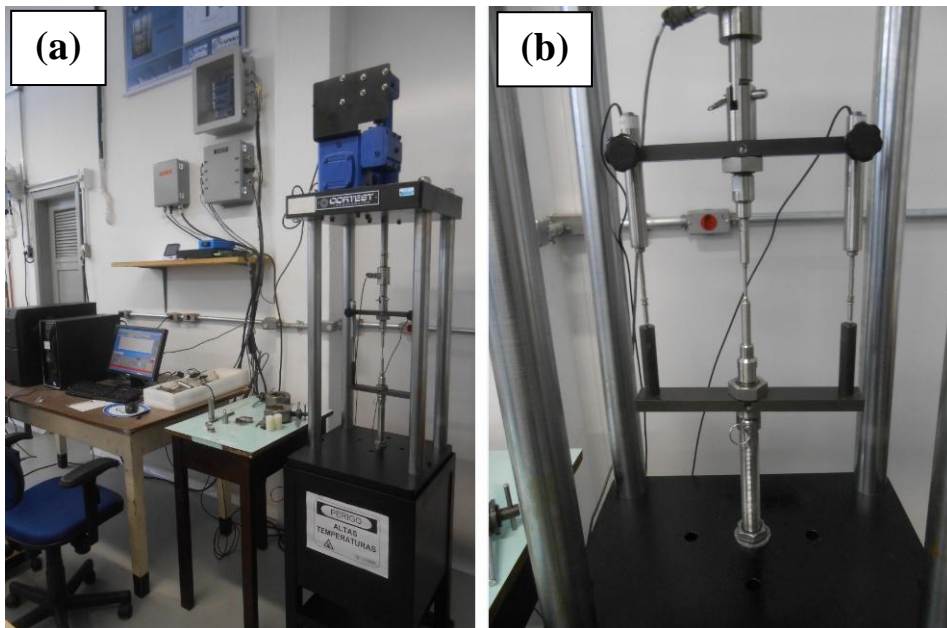
Fonte: Própria do autor.

Figura 20 – Máquina de tração utilizada para realizar os ensaios BTB.



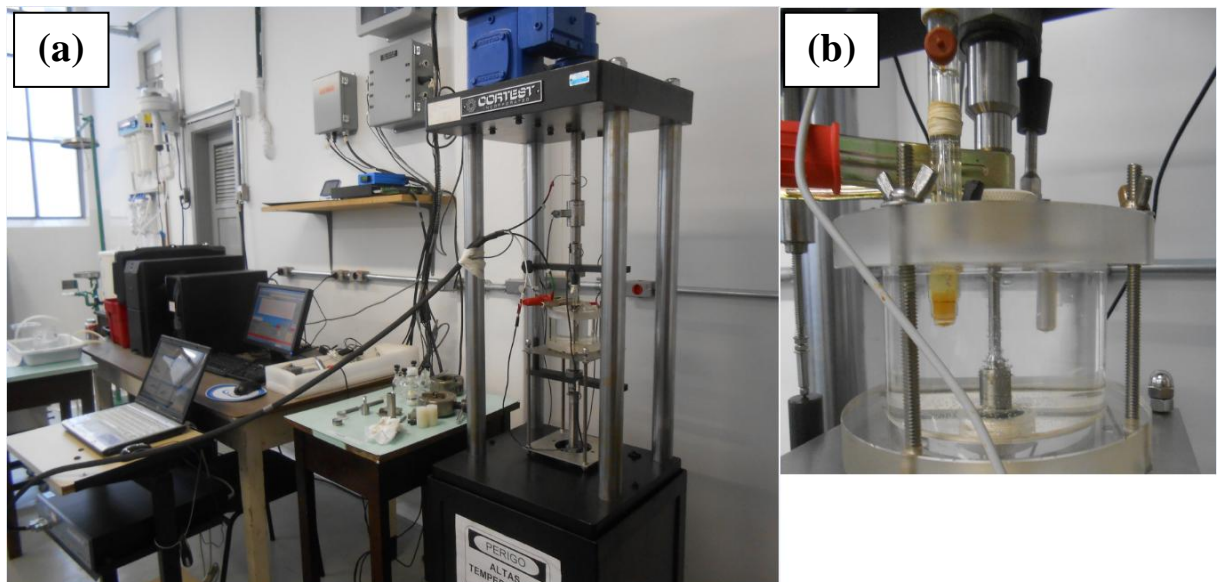
Fonte: Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2013

Figura 21 – (a) Ensaio BTD em meio inerte numa amostra solubilizada a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks (b) suporte para um corpo-de-prova em meio inerte.



Fonte: Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2013.

Figura 22 – (a) Ensaio BTD em meio de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de  $-1,2 V_{ECS}$  numa amostra solubilizada a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks (b) célula de carregamento de hidrogênio.



Fonte: Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2013.

#### 4.4.5. Análise das Superfícies Fraturadas

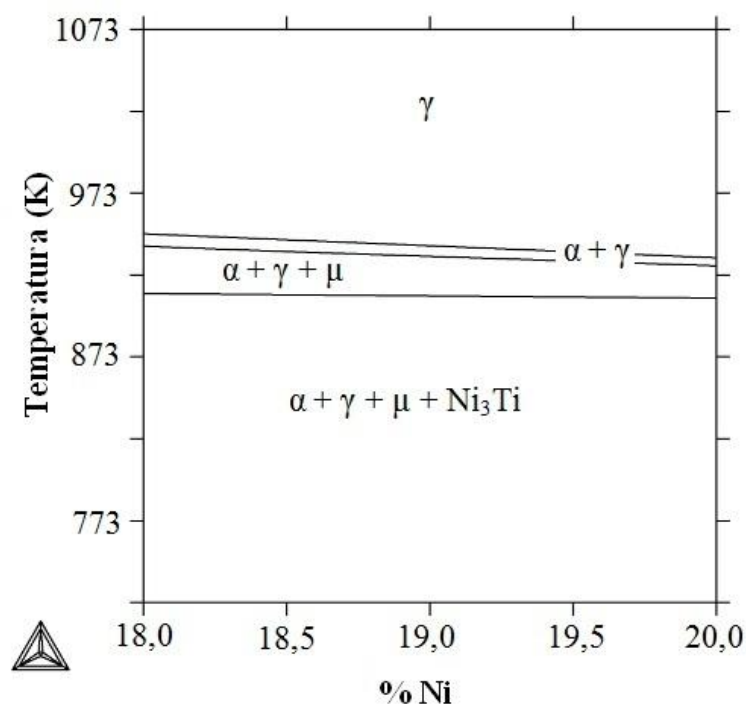
Após os ensaios BTB as superfícies de fratura dos corpos-de-prova foram analisadas e caracterizadas usando um estereomicroscópio da marca Mitutoyo do Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e os seguintes microscópios; microscópio eletrônico de varredura da marca *FeiQuanta*<sup>®</sup> e modelo *Inspect S* do Laboratório CENANO do Instituto Nacional de Tecnologia, microscópio eletrônico de varredura da marca Philips<sup>®</sup> e modelo XL-30 do Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará e pelo microscópio eletrônico de varredura da marca *Zeiss*<sup>®</sup> da Universidade Federal do Espírito Santo. Antes de cada análise superficial as superfícies fraturadas foram lavadas acetona no banho ultrassônico da marca *Unique*<sup>®</sup> e lavadas com água destilada, álcool e secas com ar quente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise Termodinâmica

O diagrama de fases calculado pelo *software* Thermo-Calc<sup>®</sup> para o aço *maraging* 300 a partir da composição química dada na Tabela 8 é apresentado na Figura 23. De acordo com a simulação termodinâmica, na faixa de temperatura variando de 753 a 843 K as fases estáveis são; martensita, austenita, Ni<sub>3</sub>Ti e fase- $\mu$ , como pode ser visto na Figura 23. A simulação termodinâmica prevê que acima de 973 K a liga se encontra no campo austensítico.

Figura 23 – Diagrama de fases para o aço *maraging* 300 calculado pelo *software* Thermo-Calc<sup>®</sup> baseado na composição química apresentada na Tabela 8.

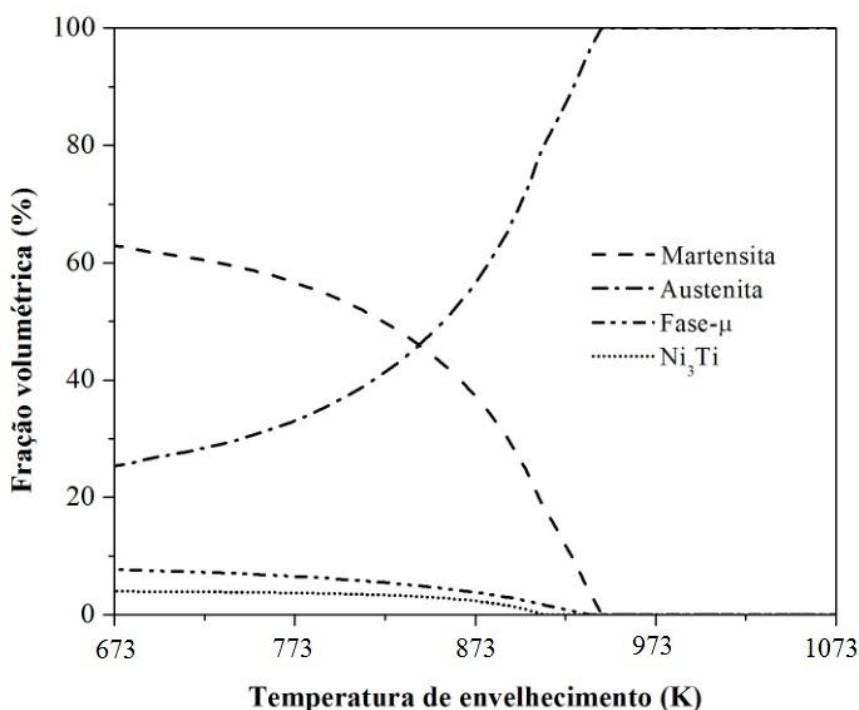


Fonte: Própria do autor.

Contudo o diagrama de fases mostrado na Figura 23 não revela informações quantitativas sobre as fases em equilíbrio. A Figura 5.24 apresenta a evolução das frações volumétricas das fases estáveis em função da temperatura de envelhecimento. A fração volumétrica da austenita aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento, enquanto as demais fases tendem a diminuir suas frações volumétricas até transformar-se por completo em austenita ente 873-973 K. As frações volumétricas das fases presentes a 743 e 843 K são mostradas na Tabela 14. De acordo com essa tabela, nas temperaturas entre 753 e

843 K a fração volumétrica da austenita aumenta de 30,90 %vol para 46,17 %vol, enquanto as frações volumétricas dos precipitados de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e fase- $\mu$  diminuem de 3,79 e 6,86 %vol para 3,09 e 4,91 %vol, respectivamente. Os valores para as frações volumétricas percentuais para os dois precipitados previstos no equilíbrio pela simulação termodinâmica na temperatura de 843 K são consistentes com os valores obtidos experimentalmente por Sha *et al* (1993) de aproximadamente 4 e 3 %vol para os intermetálicos  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e fase- $\mu$ , respectivamente, em aço maraging 300 após 460,0 ks de envelhecimento a 783 K.

Figura 24 – Frações volumétricas das fases martensita, austenita,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e fase- $\mu$  em equilíbrio em função da temperatura de envelhecimento.



Fonte: Própria do autor.

Tabela 14 – Frações volumétricas das fases; martensita, austenita,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e fase- $\mu$  a 753 e 843K para o aço maraging 300.

Temperatura (K)	Fração volumétrica (%vol)			
	Martensita	Austenita	$\text{Ni}_3\text{Ti}$	Fase- $\mu$
753	58,44	30,90	3,79	6,86
843	45,74	46,27	3,09	4,91

Fonte: Própria do autor.

A partir da simulação termodinâmica calculou-se ainda a composição química de equilíbrio das quatro fases encontradas a 843 K, os resultados são apresentados na Tabela 15. Pode ser observado na Tabela 15, que a austenita formada nessa temperatura é rica em Ni e

Mo, estes elementos de liga são proveniente da dissolução de partes dos precipitados, como observado na Tabela 14. A Tabela 15 revela ainda que a percentual de Mo é maior na fase austenita do que na matriz. Os resultados obtidos a partir da simulação termodinâmica para a composição química de equilíbrio para as fases previstas a 843 K são consistentes com os resultados experimentais de Sha *et al* (1993), Li e Yin (1995) e Farroque *et al* (1998) que observaram a alta concentração de Ni e Mo na austenita revertida em aços *maraging*.

Tabela 15 – Composição química de equilíbrio para as fases encontradas a 843 K.

Fase	Composição química (%)					
	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al
Martensita	79,24	4,10	15,88	0,69	0,04	0,05
Austenita	59,73	30,81	4,68	3,58	0,41	0,78
Ni <sub>3</sub> Ti	-	78,63	-	-	21,73	-
Fase-μ	35,23	2,60	3,78	58,39	-	-

Fonte: Própria do autor.

De acordo com a simulação termodinâmica a dissolução dos precipitados Ni<sub>3</sub>Ti e fase-μ ocorrem ao mesmo tempo em que a austenita é formada. Portanto, os resultados dos cálculos de equilíbrio termodinâmico indicam que os elementos de liga Ni e Mo proveniente da dissolução de precipitados são a força motriz para a reversão de austenita em aços *maraging*. Li e Yin (1995) observam que uma parte do Ni proveniente da dissolução do Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo) é usado para a formação de austenita revertida. A Tabela 16 apresenta a comparação entre a composição química de equilíbrio da austenita calculada no equilíbrio (neste trabalho) com dados experimentais da composição química da austenita revertida formada a 843 K por 14,4 ks (LI; YIN, 1995) e a 923 K por 3,6 ks (FAROOQUE *et al*, 1998; AHMED *et al*, 1994). O resultado desta comparação mostra que a composição química de equilíbrio é consistente com os resultados experimentais encontrados na literatura.

Tabela 16 – Comparação da composição química da austenita.

Austenita	Elementos (%)					
	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al
Calculada	59,74	30,81	4,68	3,58	0,41	0,78
Lin e Yin	57,74	32,16	5,12	3,02	1,82	-
Farooque <i>et al</i>	57,00	24,00	9,80	7,0	1,80	-
Ahmed <i>et al</i>	56,30	27,70	7,90	6,80	1,30	-

Fonte: Própria do autor; Farooque *et al*, 1998; Li e Yin, 1995; Ahmed *et al*, 1994.

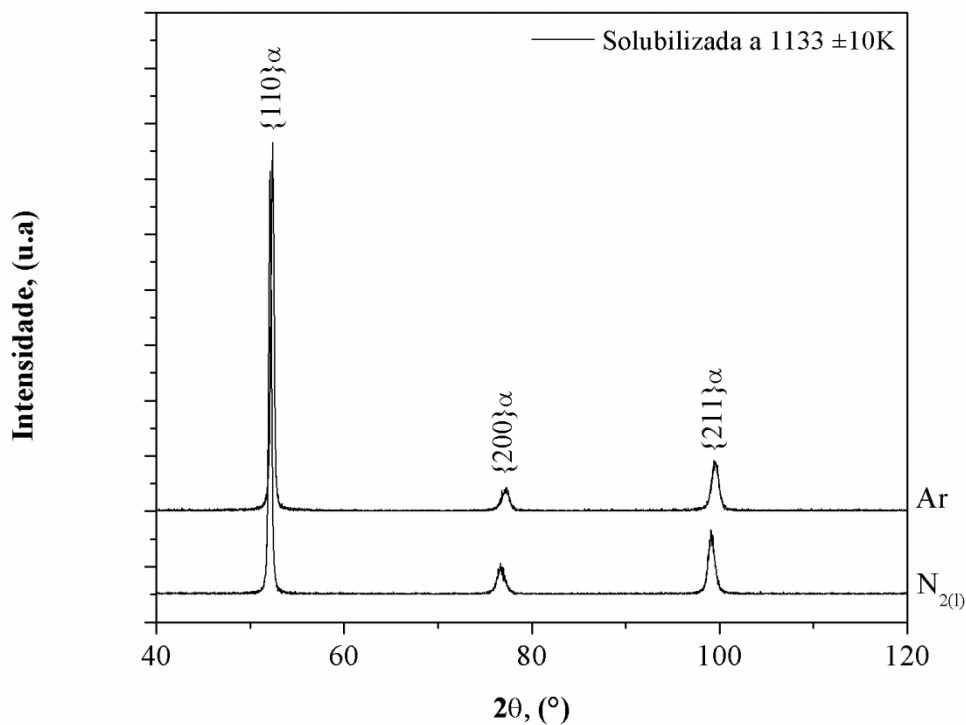


## 5.2. Caracterização Microestrutural

### 5.2.1. Difração de Raios – X

A Figura 25 mostra o resultado para a difração de raios – X para as amostras solubilizadas a  $1113 \pm 10\text{K}$  e resfriadas em  $\text{N}_{2(l)}$  e ao ar, respectivamente, utilizando uma fonte de radiação de cobalto ( $C_{O_{K\alpha}} = 0,1789 \text{ nm}$ ). Observa-se que independente da taxa de resfriamento, somente picos da fase martensita são indexados. A Tabela 17 apresenta a comparação entre os picos obtidos experimentalmente para as duas amostras e os picos esperado segundo as fichas catalográficas (PDF – *Powder Diffraction File*) do banco de dados ICDD *database*. De acordo com Tabela 17, a diferença entre os picos obtidos e esperados é desprezível, isso indica que a estrutura da amostra é completamente cúbica de corpo centrado (CCC), no caso estudado, indicando que somente a fase martensita cúbica estar presente na amostra e garantindo que as amostras estão na condição de solubilização para essa temperatura. As amostras solubilizadas a  $1093 \pm 10\text{K}$  e resfriadas em  $\text{N}_{2(l)}$  e ao ar, respectivamente, apresentaram resultado similar aos apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Resultado da difração de raios – X para as amostras solubilizadas a  $1113 \pm 10\text{K}$  resfriadas em  $\text{N}_{2(l)}$  e ao ar. Anodo de cobalto ( $C_{O_{K\alpha}} = 0,1789 \text{ nm}$ ).



Fonte: Própria do autor.

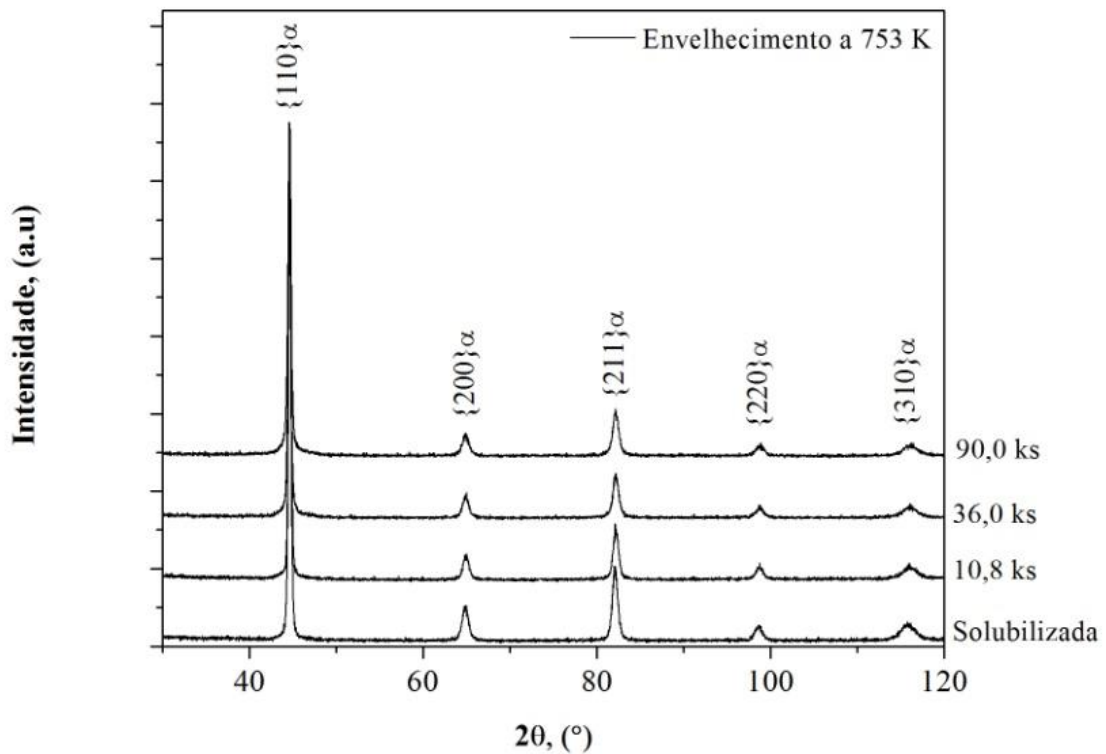
Tabela 17 – Comparativo entre as posições dos picos de difração obtidos com o esperado. Anodo de cobalto ( $Co_{K\alpha} = 0,1789$  nm).

Fase/Condição	$\{hkl\}$	Obtido ( $^{\circ}$ )	Esperado ( $^{\circ}$ )	Diferença ( $^{\circ}$ )	Número do PDF
Martensita/ $N_{2(l)}$	110	52,142	51,995	0,147	01-085-1410
	200	76,595	76,617	-0,022	
	211	99,213	98,790	0,423	
Martensita/ar	110	52,420	52,377	0,043	01-089-7194
	200	77,374	77,237	0,137	
	211	99,588	99,708	-0,120	

Fonte: Própria do autor; ICDD *database*, 2000.

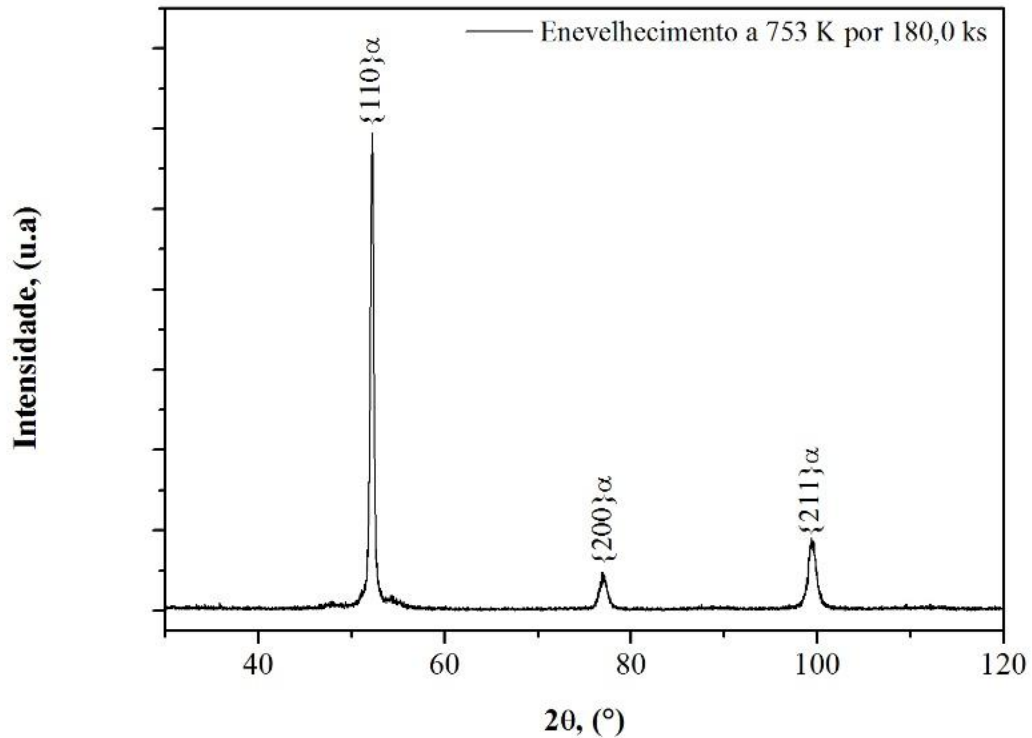
Os resultados para a difração de raios – X nas amostras envelhecidas a  $753 \pm 10K$  por 10,8, 36,0 e 90,0 ks e resfriadas ao ar, utilizando anodo de Cu ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406$  nm) são apresentados na Figura 26. Enquanto que o difratograma da amostra envelhecida a  $753 \pm 10K$  por 180,0 ks e resfriada ao ar, a partir da radiação cobalto ( $Co_{K\alpha} = 0,17890$  nm), é mostrada na Figura 27. O comparativo dos picos obtidos experimentalmente e esperado segundo a ficha catalográfica do banco de dados ICDD *database* para as amostras tratadas a  $753 \pm 10K$  é dado na Tabela 18.

Figura 26 – Resultado da difração de raios – X para das amostras envelhecidas a  $753 \pm 10K$  por 10, 8, 36,0 e 90,0 ks. Anodo de cobre ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406$  nm).



Fonte: Própria do autor.

Figura 27 – Difratoograma para da amostra envelhecida a  $753 \pm 10\text{K}$  por 180,0 ks. Anodo de cobalto ( $Co_{K\alpha} = 0,1789 \text{ nm}$ ).



Fonte: Própria do autor.

Tabela 18 – Comparativo entre as posições dos picos de difração obtidos com o esperado. Anodo de cobre ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ ).

Condição/Fase	$\{hkl\}$	Obtido (°)	Esperado (°)	Diferença (°)	Número do PDF
753 $\pm$ 10K por 10,8 ks Martensita	110	44,643	44,603	0,040	03-065-7753
	200	64,904	64,914	-0,010	
	211	82,146	82,185	-0,039	
	220	98,666	98,744	-0,078	
	310	115,975	116,106	-0,131	
753 $\pm$ 10K por 36,0 ks Martensita	110	44,653	44,603	0,050	03-065-7753
	200	64,916	64,914	0,002	
	211	82,176	82,185	-0,009	
	220	98,865	98,744	0,121	
753 $\pm$ 10K por 90,0 ks Martensita	110	44,594	44,603	-0,009	03-065-7753
	200	64,901	64,914	-0,013	
	211	82,158	82,185	-0,027	
	220	98,817	98,744	0,073	
	310	116,097	116,106	-0,009	

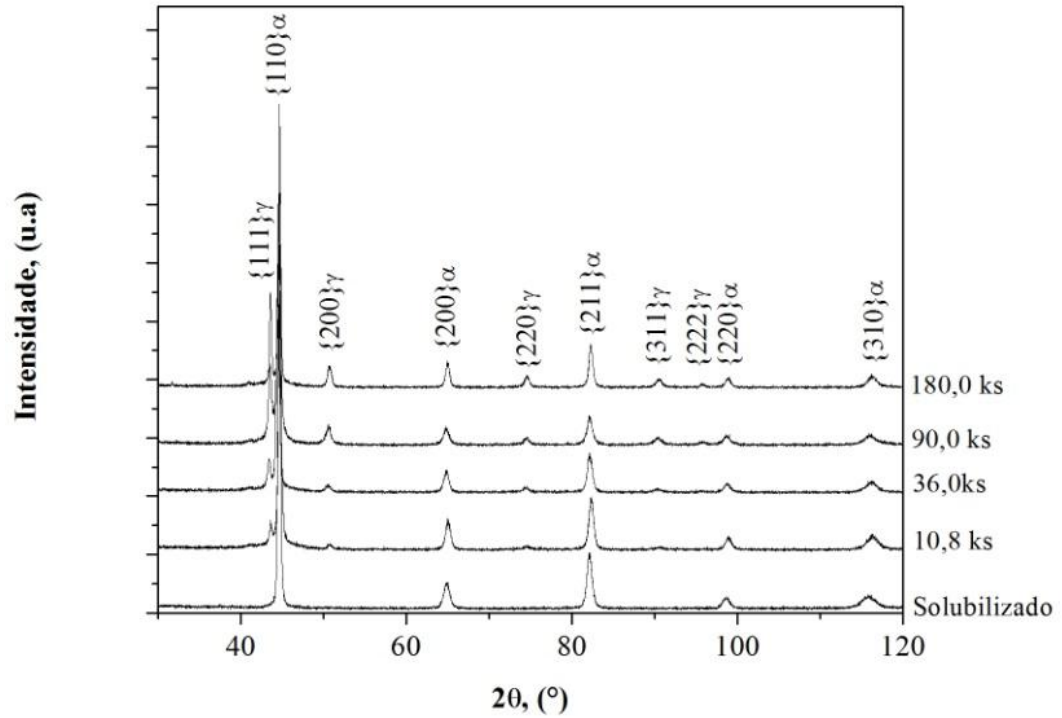
Fonte: Própria do autor; ICDD *database*, 2000.

Analisando as Figuras 26 e 27, é possível observar que não houve a reversão de austenita durante o envelhecimento a  $753 \pm 10\text{K}$  para a faixa de tempo de envelhecimento estudada. De acordo com a Tabela 18 os picos obtidos experimentalmente para a fase martensita ajustam-se com os picos esperados pela ficha catalográfica do banco de dados ICDD *database*.

Estes resultados são consistentes com os resultados descritos por Vasudevan *et al* (1990) e Pardal *et al* (2007) para os aços *maraging* 250 e 300, respectivamente. Rajkumar *et al* (2007) por outro lado, observou a reversão de austenita em aço *maraging* 250 após 252,0 ks de envelhecimento a 755 K. Embora os resultados apresentados acima pareçam inconsistentes com o trabalho de Rajkumar *et al* (2007), estes pesquisadores investigaram o envelhecimento durante longos tempos de envelhecimento superiores aos intervalos de tempo empregado neste trabalho. Esta faixa de temperatura e de tempo de envelhecimento não foi analisada nesta pesquisa, portanto os instantes de tempos estudados durante o envelhecimento a  $753 \pm 10\text{K}$  não foram suficientes para ativar a reação de reversão da martensita para a austenita, como apresentado nas Figuras 26 e 27 e na Tabela 18.

Entretanto, durante o envelhecimento realizado a  $843 \pm 10\text{K}$  foi observado picos da fase austenita após 10,8 ks de tratamento térmico, como pode ser visto na Figura 28. De acordo com Figura 28 à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, cresce a intensidade dos picos da fase austenita e, conseqüentemente, há uma redução na intensidade dos picos de martensita. E, a intensidade integrada dos picos está relacionada com a fração volumétrica da fase difratada (CULLITY; STOCK, 2001). Este resultado indica um aumento na fração volumétrica da austenita revertida, como será discutido na seção 5.2.2. A Tabela 19 apresenta o comparativo entre os picos obtidos experimentalmente e esperados pela ficha catalográfica do banco de dados ICSD *database*. A partir da Tabela 19, observa-se que não há a presença do pico  $\{222\}\gamma$  na posição de  $2\theta$  igual a  $95,7^\circ$  após 36,0 ks de envelhecimento. Pardal *et al* (2006), encontrou resultados similares ao investigar o envelhecimento isotérmico a  $833 \pm 10\text{K}$  do aço *maraging* 300 por vários intervalos de tempo de envelhecimento a partir da difração de raios-X.

Figura 28 – Resultado da difração de raios – X para das amostras envelhecidas a  $843 \pm 10\text{K}$  por 10, 8, 36,0, 90,0 e 180,0 ks. Anodo de cobre ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ ).



Fonte: Própria do autor.

Tabela 19 – Comparativo entre as posições dos picos de difração obtidos com o esperado. Anodo de cobre ( $Cu_{K\alpha} = 0,15406$  nm).

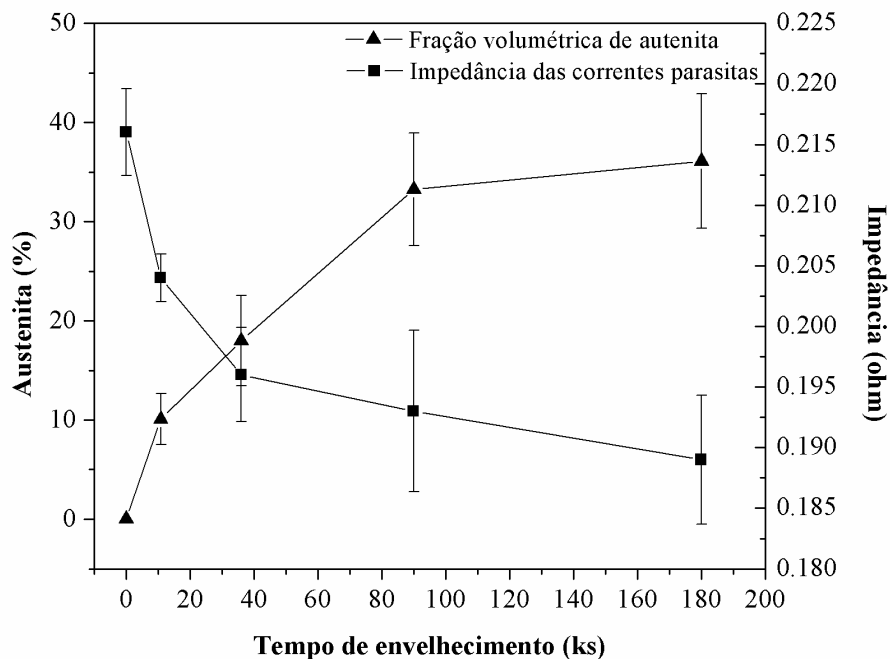
Condição/Fase	{hkl}	Obtido (°)	Esperado (°)	Diferença (°)	Número do PDF
843±10K por 10,8 ks Martensita	110	44,678	44,639	0.039	03-065-7752
	200	65,050	64,970	0.080	
	211	82,362	82,262	0.100	
	220	98,950	98,847	0.103	
	310	116,267	116,247	0.020	
843±10K por 10,8 ks Austenita	111	43,606	43,605	0.001	00-047-1405
	200	50,734	50,795	-0.061	
	220	74,627	74,679	-0.052	
	311	90,610	90,633	-0.023	
	222	-	-	--	
843±10K por 36,0 ks Martensita	110	44,508	44,639	-0.131	03-065-7752
	200	64,866	64,970	-0.104	
	211	82,092	82,262	-0.170	
	220	98,779	98,847	-0.068	
	310	116,298	116,247	0.051	
843±10K por 36,0 ks Austenita	111	43,434	43,605	-0.171	00-047-1405
	200	50,477	50,795	-0.318	
	220	74,552	74,679	-0.127	
	311	90,610	90,633	-0.023	
	222	-	-	--	
843±10K por 90,0 ks Martensita	110	44,661	44,639	0.022	03-065-7752
	200	65,051	64,970	0.081	
	211	82,270	82,262	0.008	
	220	98,834	98,847	-0.013	
	310	116,362	116,247	0.115	
843±10K por 90,0 ks Austenita	111	43,561	43,605	-0.044	00-047-1405
	200	50,628	50,795	-0.167	
	220	74,560	74,679	-0.119	
	311	90,614	90,633	-0.019	
	222	95,734	95,907	-0.173	
843±10K por 180,0 ks Martensita	110	44,573	44,639	-0.066	03-065-7752
	200	64,856	64,970	-0.114	
	211	82,098	82,262	-0.164	
	220	98,798	98,847	-0.049	
	310	115,969	116,247	-0.278	
843±10K por 180,0 ks Austenita	111	43,544	43,605	-0.061	00-047-1405
	200	50,575	50,795	-0.220	
	220	74,505	74,679	-0.174	
	311	90,391	90,633	-0.242	
	222	95,814	95,907	-0.093	

Fonte: Própria do autor; ICDD *database*, 2000.

### 5.2.2. Quantificação da Fração Volumétrica de Austenita Revertida e Correntes Parasitas

Baseado nos padrões da difração mostrados na Figura 28 e na Tabela 19 foi realizada a quantificação da fração volumétrica de austenita revertida, considerando diferentes as composições químicas e os fatores de espalhamento atômico para cada elemento presente nas fases austenita e martensita. A Figura 29 apresenta o resultado da quantificação da fração de austenita revertida no aço *maraging* 300 em função do tempo de envelhecimento para a temperatura de  $843 \pm 10\text{K}$ . De acordo com Figura 29, a relação entre a fração de austenita formada com o aumento do tempo de envelhecimento é linear para tempos de envelhecimento inferiores a 90,0 ks, alcançando o patamar de  $33,25 \pm 5,68\%$  vol. Enquanto o envelhecimento entre instante de 90,0 e 180,0 ks promoveu um pequeno aumento na fração volumétrica reversão de austenita. Após 180,0 ks de envelhecimento a austenita revertida alcançou o patamar de  $36,11 \pm 6,78\%$  vol.

Figura 29 – Quantificação da fração de austenita revertida e variação da impedância das correntes parasitas em função do tempo de envelhecimento a  $843 \pm 10\text{K}$ .



Fonte: Própria do autor.

A nucleação e o processo de crescimento da austenita revertida no aço *maraging* 300 em função do tempo de envelhecimento pode ser descrito matematicamente pela equação de Johnson–Mehl (CHRISTIAN, 2002) como pode ser vista abaixo:

$$\gamma_{cal} = 1 - \exp(-k \cdot t)^n \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $\gamma_{cal}$ ,  $k$ ,  $t$  e  $n$  são a fração volumétrica de austenita transformada, a constante de temperatura, o tempo de envelhecimento em horas e uma constante temporal, respectivamente (CHRISTIAN, 2002). Os valores dessas constantes podem ser encontrados rearranjando a equação (8) e traçando o gráfico do  $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\gamma_{cal}}\right)\right)$  versus  $\ln t$ , onde  $n$  é o coeficiente angular da reta e o coeficiente linear é  $n \ln k$ , como sugerido por Nakagawa *et al* (2000). A equação (9) é o resultado da descrição dada acima:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\gamma_{cal}}\right)\right) = n \ln t + n \ln k \quad \text{Equação 9}$$

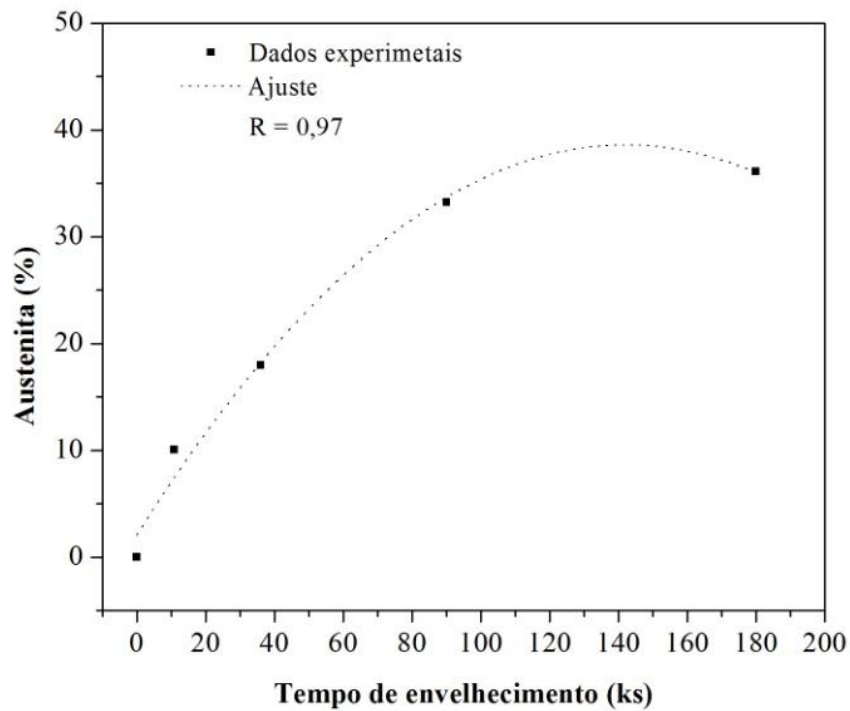
Os valores encontrados a partir da equação (9) e usados neste trabalho para  $k$  e  $n$  foram 0,03 e 0, 5461, respectivamente. Alternativamente, a fração de austenita revertida em função do tempo de envelhecimento para aço *maraging* 300 envelhecido isotermicamente a  $843 \pm 10\text{K}$  por ser descrita pela função quadrática (10), como pode ser visto na Figura 30. Esta função foi obtida a partir de um ajuste quadrado dos dados apresentados na Figura 29.

$$\gamma_{model} = -0,0234 \cdot t^2 + 1,8506 \cdot t + 2,0773 \quad \text{Equação 10}$$

A Tabela 20 confronta os resultados obtidos para a fração de austenita transformada calculada pela equação de Johnson–Mehl, medida experimentalmente pela técnica de difração de raios-X (Figura 29) e calculada pela equação (10). Como pode ser observado na Tabela 20 os valores para a fração volumétrica de austenita revertida obtidas pelos diferentes métodos são próximos e consistentes. Pardal *et al* (2006) obteve resultados similares ao quantificar a fração de austenita revertida e comparar o método de comparação direta com fatores de espelhamento iguais e diferentes.



Figura 30 – Fração de austenita revertida em função do tempo de envelhecimento a 843 ±10K. Ajustada por uma função quadrada.



Fonte: Própria do autor.

Tabela 20 – Comparação da fração de austenita revertida calculada pela equação de Johnson–Mehl, técnica de difração de raios – X e pela equação (10).

Austenita revertida (%)	Tempo de envelhecimento (ks)		
	10,8	36,0	90,0
$\gamma_{cal}$	7,86	15,11	33,61
$\gamma_{exp}$	10,07	17,90	33,25
$\gamma_{model}$	10,75	18,24	33,72

Fonte: Própria do autor.

Uma vez que a precipitação de austenita depende fortemente da temperatura e do tempo de envelhecimento (SCHNITZER *et al*, 2010; FAROOQUE *et al*, 1998; LI; YIN, 1995; SHA *et al*, 1993). A energia de ativação para a reação de reversão da martensita para austenita para uma dada temperatura pode ser calculada a partir da equação de Arrhenius:

$$\ln t = \ln A - \left(\frac{Q}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

**Equação 11**

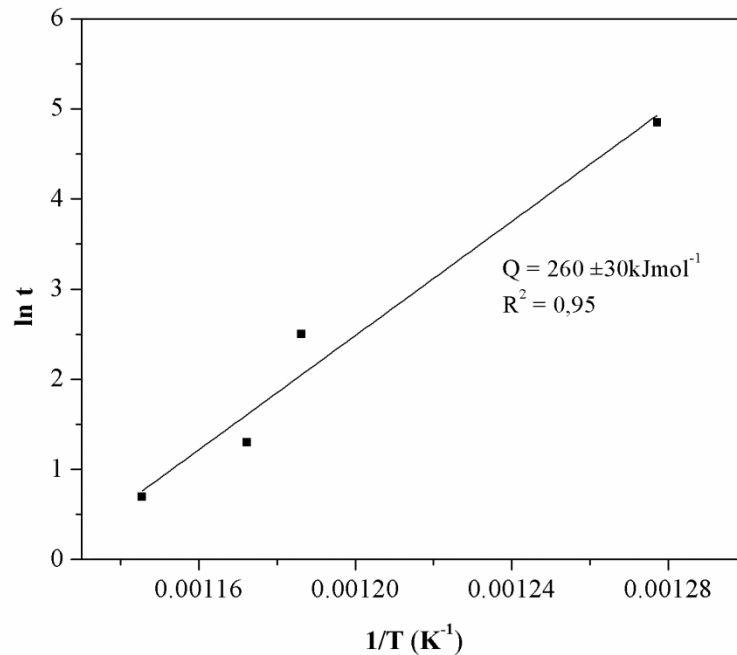
Onde  $t$  é o tempo necessário para atingir uma quantidade fixa de austenita revertida,  $A$  é uma constante pré-exponencial,  $R$  é constante real dos gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é temperatura absoluta e  $Q$  é energia de ativação da reação ( $\text{kJmol}^{-1}$ ).

Muitos pesquisadores (SCHNITZER *et al*, 2010; PARDAL *et al*, 2006; NAKAGAWA *et al*, 2000; SHA *et al*, 1993) têm relatado o tempo necessário para transformar 30 %vol de austenita em aços *maraging* para diferentes temperaturas. A partir da equação (11) foi calculada a relação entre o  $\ln t$  e  $\frac{1}{T}$  para as seguintes condições de envelhecimento: 783 K por 460,8 ks (SHA *et al*, 1993), 843 K por 90,0 ks (este trabalho), 853 K por 14,4 ks (NAKAGAWA *et al*, 2000) e 873 K por 7,2 ks (PARDAL *et al*, 2006). O gráfico de Arrhenius para a austenita revertida é apresentado na Figura 31. A partir do coeficiente angular da reta que liga os pontos na Figura 31, foi estimada a energia de ativação para reação de precipitação de austenita, como sendo  $260 \pm 30 \text{ kJmol}^{-1}$ . Este valor está muito próximo dos valores estimados para a precipitação de austenita em aços *maraging* encontrados na literatura, tais como: 230 Pardal (2012),  $234 \pm 20$  Schnitzer *et al* (2010) e  $240 \text{ kJmol}^{-1}$  Nakagawa *et al* (2000). Sinha *et al* (1995) reportam que a energia de ativação em aço *maraging* 18% Ni livre de Co é compreendida entre  $250,7 - 273,8 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Segundo Guo *et al* (2004) a energia de ativação para a precipitação de austenita revertida pode ser considerada como a energia para difusão de elementos de liga na matriz martensítica, ou na matriz do ferro- $\alpha$  (Fe- $\alpha$ ), uma vez que, a martensita dos aços *maraging* são CCC de baixo carbono (MAGNÉE *et al*, 1974).

A energia de ativação para a difusão de Ni, Mo e Ti em Fe - $\alpha$  é 245 (HIRANO *et al*, 1961), 238 e  $272 \text{ kJmol}^{-1}$  (GUO *et al*, 2004), respectivamente. Esses valores para a energia de ativação para a difusão de Ni, Mo e Ti na estrutura do Fe- $\alpha$  é mais uma evidência de que a precipitação de austenita revertida em aço *maraging* é controlada pela difusão desses elementos de liga. Portanto a austenita revertida cresce em locais rico em Ni, Mo e Ti, como verificado pela simulação termodinâmica realizada nesse trabalho e por dados experimentais bem difundidos pela comunidade científica (FAROOQUE *et al*, 1998; LI; YIN, 1995; SHA *et al*, 1993).

Figura 31 – Gráfico de Arrhenius para a austenita revertida em aço *maraging* 300.



Fonte: Própria do autor; Pardal *et al*, 2006; Nakagawa *et al*, 2000; Sha *et al*, 1993

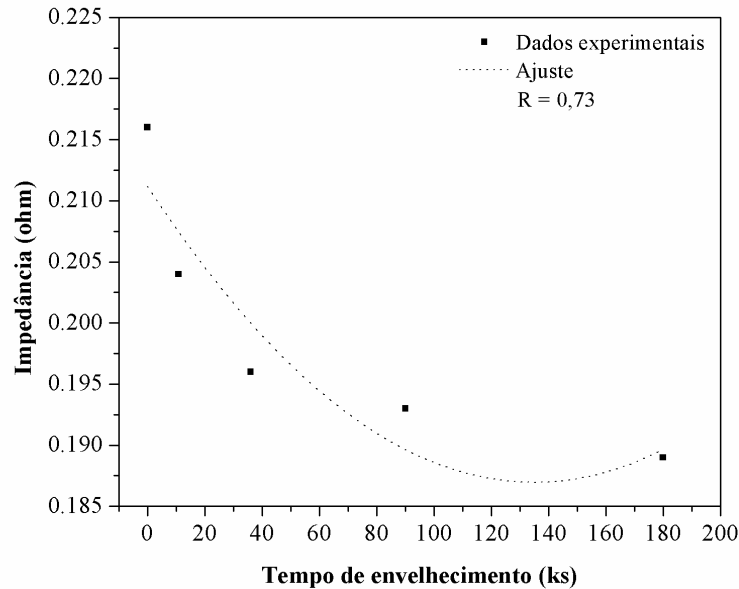
O comportamento das correntes parasitas em função do tempo de envelhecimento a  $843 \pm 10\text{K}$  é apresentado na Figura 29. A presença da austenita induz a uma redução significativa e rápida na impedância das correntes parasitas nos instantes iniciais de envelhecimento, como visto na Figura 29. A impedância das correntes parasitas continua diminuindo e acompanhando o aumento da fração volumétrica de austenita revertida. Como observado na Figura 29 a impedância das correntes parasitas é inversamente proporcional ao aumento da fração volumétrica da austenita revertida. Habiby *et al* (1992) e Rajkumar *et al* (2007) observaram comportamento similar das correntes parasitas com o aumento da fração revertida de austenita em aço *maraging* 350 e 250, respectivamente.

A partir dos dados experimentais mostrados na Figura 29 foi ajustada uma função quadrática, equação (12), que estima matematicamente a impedância das correntes parasitas para o aço *maraging* 300 envelhecido a  $843 \pm 10\text{K}$  em função do tempo de envelhecimento. O resultado deste ajuste pode é apresentado na Figura 32.

$$EC = 0.000017. t^2 - 0.00129. t + 0.02112$$

**Equação 12**

Figura 32 – Variação da impedância das correntes parasitas em função do tempo de envelhecimento a  $843 \pm 10\text{K}$ . Ajustado por uma função quadrada.



Fonte: Própria do autor.

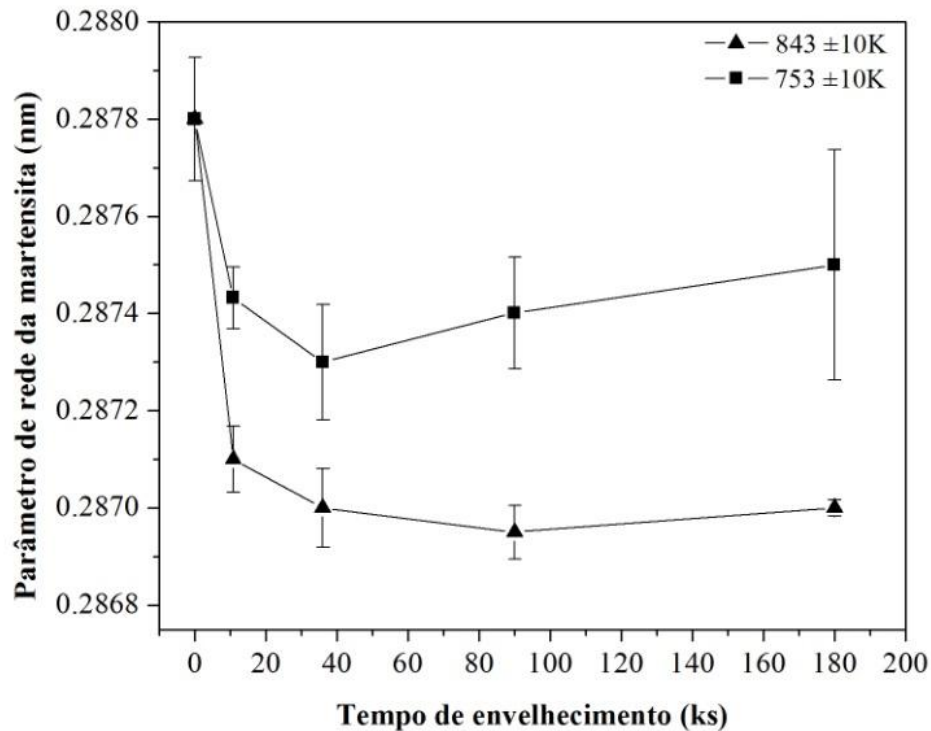
### 5.2.3. Variação do Parâmetro de Rede da Martensita

Uma análise das Tabelas 18 e 19 revela que as posições  $2\theta$  obtidas para cada conjunto de pico das fases austenita e martensita, têm uma sutil diferença se comparado com todas as condições estudadas. Esta diferença da posição dos picos é uma consequência da mudança no parâmetro de rede das fases.

A Figura 33 apresenta a variação dos parâmetros de rede da martensita em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de 753 e  $843 \pm 10\text{K}$ . Nestas condições de envelhecimento, o parâmetro de rede da martensita diminui com o aumento do tempo de envelhecimento para ambas as temperaturas de estudo. Esta tendência sugere o empobrecimento de elementos de liga da matriz durante o envelhecimento, devido às reações de precipitação de compostos intermetálicos na matriz (TAWARI *et al*, 2000). A diminuição do parâmetro de rede é mais intensa durante o envelhecimento a  $843 \pm 10\text{K}$  em consequência da formação de precipitados e de austenita revertida (HABIBY *et al*, 1996). Habiby *et al*

(1996), observou esta mesma tendência ao estudar o envelhecimento do aço maraging 350 envelhecido entre 723-923 K.

Figura 33 – Variação no parâmetro de rede da martensita em função do tempo de envelhecimento a 753 e 843  $\pm$ 10K.



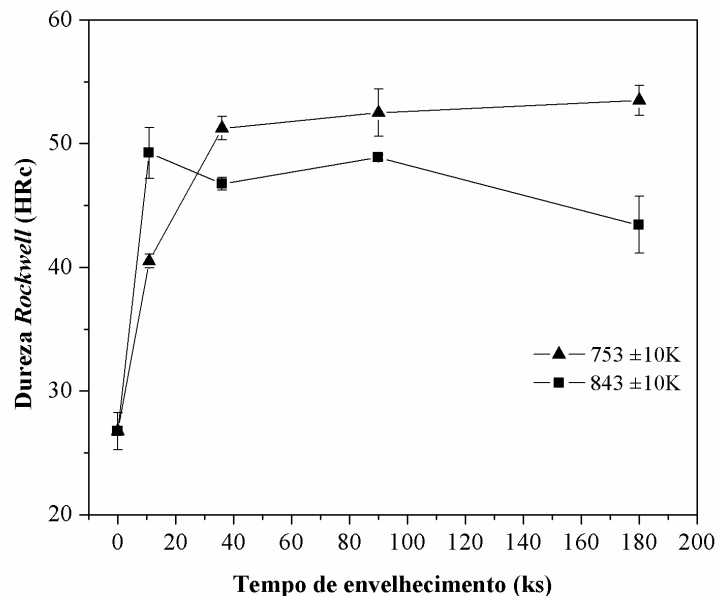
Fonte: Própria do autor.

O parâmetro de rede da martensita envelhecida a 753  $\pm$ 10K diminui continuamente até atingir o mínimo em 36,0 ks de envelhecimento, em consequência do empobrecimento da matriz em elementos liga (HABIBY *et al*, 1996). Após este instante de tempo, o parâmetro de rede da martensita aumenta com o tempo de envelhecimento, possivelmente em consequência da dissolução de precipitados formados nos instante iniciais de envelhecimento e o enriquecimento da matriz em Ni e Mo, uma vez que, não foi observada a formação de austenita revertida nesta temperatura. O parâmetro de rede da martensita envelhecida a 843  $\pm$ 10K atingi o mínimo após 90,0 ks de envelhecimento, correspondendo ao patamar máximo de austenita revertida nesta temperatura, como pode ser visto na Figura 29. Acima deste tempo de envelhecimento observa-se um leve aumento no parâmetro de rede da martensita em consequência da dissolução de compostos intermatálicos (HABIBY *et al*, 1996).

### 5.2.4. Dureza Rockwell na escala C

A curva de dureza para o aço *maraging* 300 envelhecido a 753 e 843  $\pm 10$ K em função do tempo de envelhecimento é apresentada na Figura 34. Como observado na Figura 34 no estado solubilizado o material é macio, atingindo o valor de dureza na ordem de 27  $\pm 1,5$ HRC. Este valor de dureza é consistente com valores de dureza encontrado na literatura para aço *maraging* 300 (PARDAL *et al*, 2007; MAGNÉE *et al*, 1974)

Figura 34 – Curva de dureza em função do tempo de envelhecimento para o aço *maraging* 300 envelhecido a 753 e 843  $\pm 10$ K.



Fonte: Própria do autor.

A curva de dureza para as amostras envelhecidas a 753  $\pm 10$ K não apresentou superenvelhecimento após 180,0 ks de envelhecimento. O pico de dureza para essa curva foi obtida após 180,0 ks de envelhecimento. Após esse intervalo de envelhecimento as amostras atingiram o valor máximo de dureza igual a 53,5  $\pm 1,2$ HRC. Contudo, as amostras envelhecidas a 843  $\pm 10$ K por vários instantes de envelhecimento, apresentou o pico de dureza de 49,25  $\pm 2,06$ HRC após 10,8 ks de envelhecimento.

De acordo com Figura 34, os instantes iniciais de envelhecimento a 753  $\pm 10$ K produz um endurecimento lento, contudo contínuo em comparação com as amostras

envelhecidas a  $843 \pm 10\text{K}$  que, para curtos tempos de envelhecimento, produziu o pico de dureza. O endurecimento lento das amostras tratadas a  $753 \pm 10\text{K}$  é uma consequência da evolução e substituição de precipitados na matriz martensítica, isto é, a formação da fase  $\omega$  se dá a partir da fase S, formada nos instantes iniciais de envelhecimento, por uma mudança contínua na composição química, como descrito por Tewari *et al* (2000). Resultados similares para a evolução da dureza como função do tempo de tratamento térmico de envelhecimento foram observados por Pardal *et al* (2007), Viswanathan *et al* (1993), e Vasudevan *et al* (1990) para aço *maraging* nessa faixa de temperatura.

A curva de dureza para as amostras envelhecidas a  $843 \pm 10\text{K}$  diminui continuamente até atingir o valor mínimo de  $43,43 \pm 2,23\text{HRc}$  após de 180,0 ks de envelhecimento. As reações para a redução na dureza para as amostras nessa condição são o crescimento dos precipitados (VISWANATHAN *et al*, 2005), a dissolução parcial de  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  (LI; YIN *et al*, 1995) e o aumento da fração volumétrica da austenita revertida (PARDAL *et al*, 2007; PARDAL *et al*, 2006; NAKAGAWA *et al*, 2000). A curva de dureza volta a crescer em função do tempo de tratamento até 180,0 ks, em consequência da formação do  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  (LI; YIN *et al*, 1995; VISWANATHAN *et al*, 2005). De acordo com Viswanathan *et al* (1993) este é o precipitado responsável por manter a dureza elevada após longos tratamentos térmicos de envelhecimento em aços *maraging*.

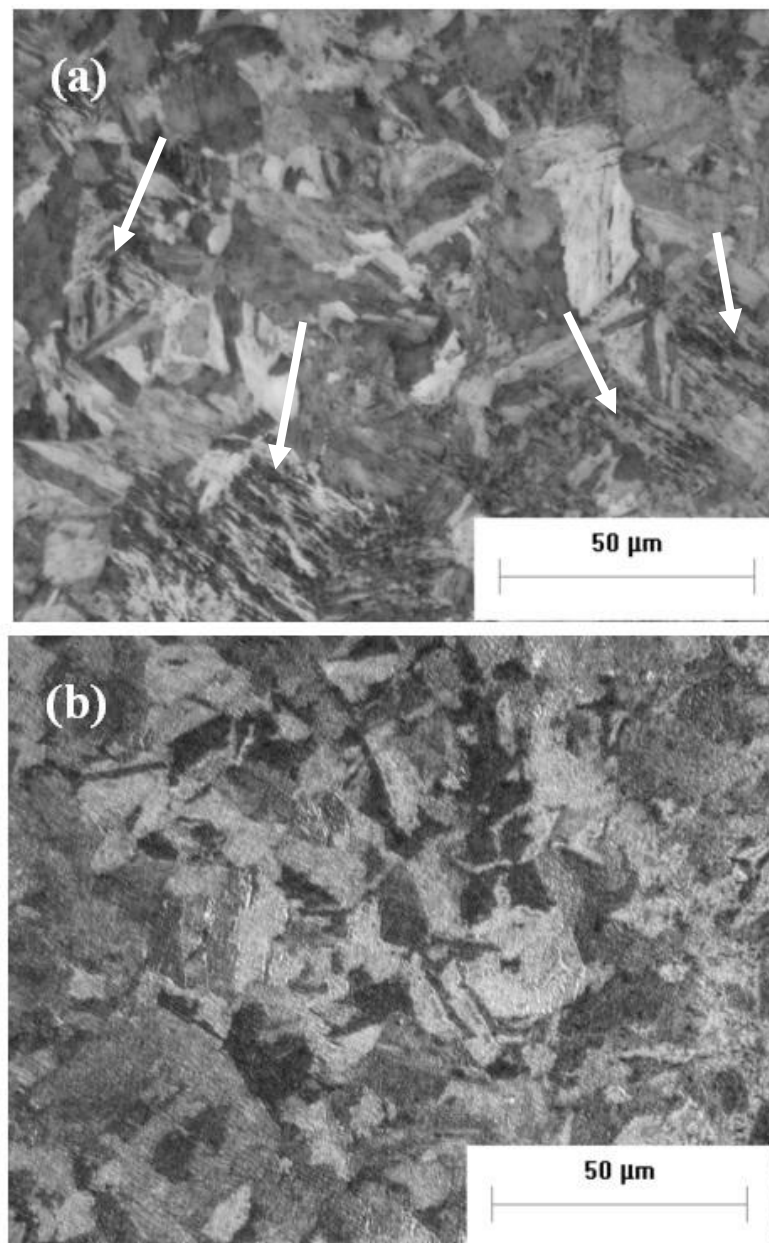
### 5.2.5. Observação Microestrutural

A microestrutura das amostras nas diversas condições de tratamento térmico estudadas foi revelada com solução de *marble*. Os resultados mais interessantes serão apresentados a seguir. A Figura 35 (a) e (b) apresentam as micrografias ópticas das amostras envelhecidas a 743 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 180,0 e 90,0 ks, respectivamente. As amostras solubilizadas e envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  nos diversos tempos de envelhecimento estudados apresentaram uma estrutura martensítica, com microestrutura similar a apresentada na Figura 35 (a). Figura 35 (a) apresenta uma microestrutura totalmente martensítica, como foi verificado pela difração de raios-X (Figura 18), as setas em negrito destacam estruturas que se mostram similares a agulhas ou ripas de martensita. Pardal *et al* (2008) obteve resultados similares ao revelar a microestrutura do aço *maraging* 300 solubilizado com o reagente de

*marble*. Enquanto a Figura 35 (b) mostra a microestrutura do aço *maraging* 300 contendo aproximadamente 33,25 %vol de austenita revertida, ver Figura 29.

A Figura 36 apresenta a micrografia de MEV para a amostra envelhecida a  $843 \pm 10\text{K}$  apo 36,0 ks de tratamento. A austenita revertida aparece na forma de agulhas brancas nos contornos de grão da martensita. Farooq *et al* (1987) observou agulhas similares na microestrutura do aço *maraging* 350.

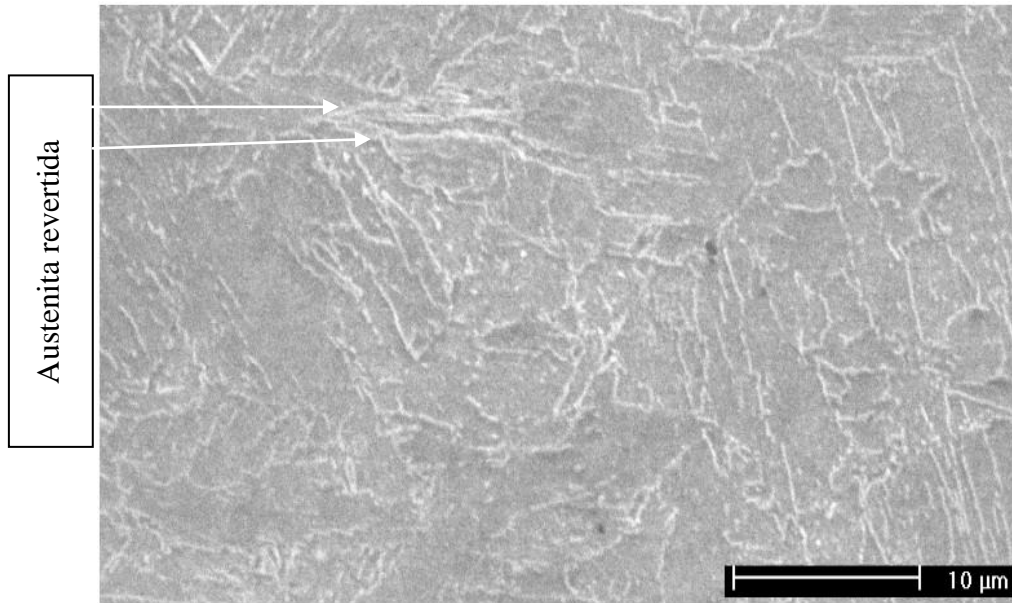
Figura 35 – Micrografia óptica das amostras envelhecidas a (a)  $753 \pm 10\text{K}$  por 180,0 ks e (b)  $843 \pm 10\text{K}$  por 90,0 ks. Aumento de 1000x.



Fonte: Própria do autor.



Figura 36 – Micrografia do MEV da amostra envelhecida a  $843 \pm 10\text{K}$  por 36,0 ks. Aumento de 5000x.



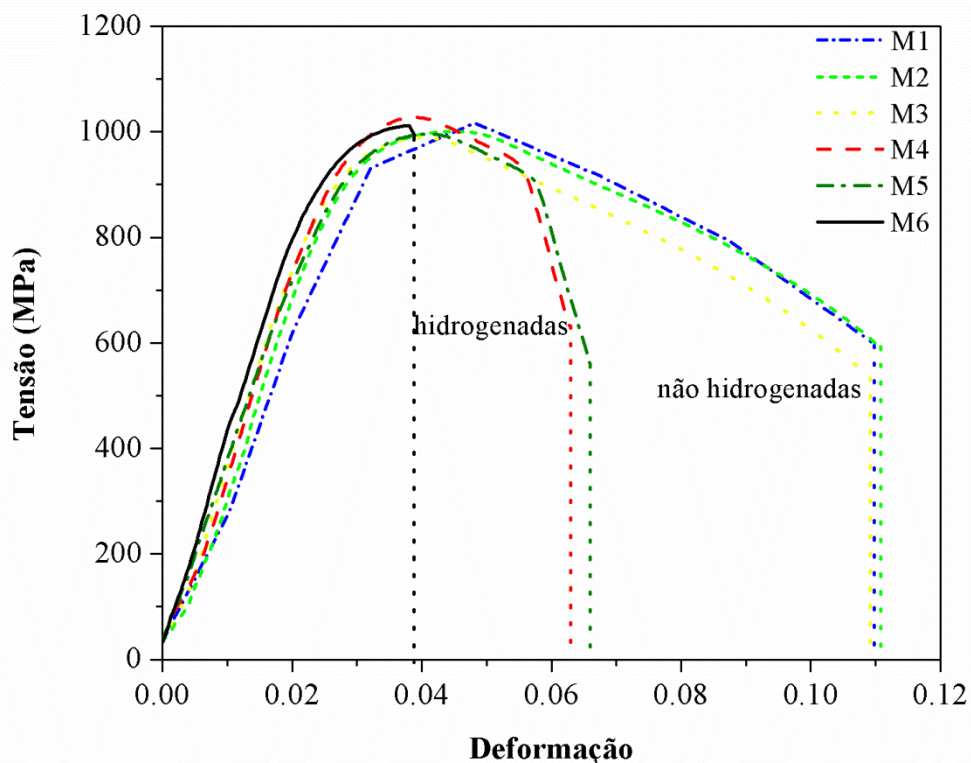
Fonte: Própria do autor.

### 5.3. Ensaios com Baixa Taxa de Deformação (BTD) e de Fragilização por Hidrogênio

Os resultados do ensaio BTD realizados ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob o potencial de  $-1,2 V_{ECS}$  para as amostras solubilizadas a  $1093 \pm 10K$  por 3,6 ks e envelhecidas a 753 e  $843 \pm 10K$  por 10,8 ks, respectivamente, são apresentados e discutidos nessa seção. Para o potencial usado durante os ensaios BTD, a densidade de corrente foi de  $0,32 \mu A/cm^2$ .

A Figura 37 apresenta as curvas tensão-deformação resultante do ensaio BTD para as amostras solubilizadas a  $1093 \pm 10K$  por 3,6 ks tracionadas ao ar e em solução de 3,5% NaCl segundo a norma ASTM F1624-09 (2009). Na Figura 37 as identificações M1, M2 e M3 correspondem às amostras ensaiadas ao ar, ao passo que as amostras ensaiadas em solução foram identificadas como M4, M5 e M6, como especificado na Tabela 13 da seção 4.4.4.

Figura 37 – Curva tensão-deformação para as amostras solubilizadas a  $1093 \pm 10K$  por 3,6 ks a partir do ensaio BTD ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob o potencial de  $-1,2 V_{ECS}$ .  $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-6} s^{-1}$  e temperatura de 298 K.



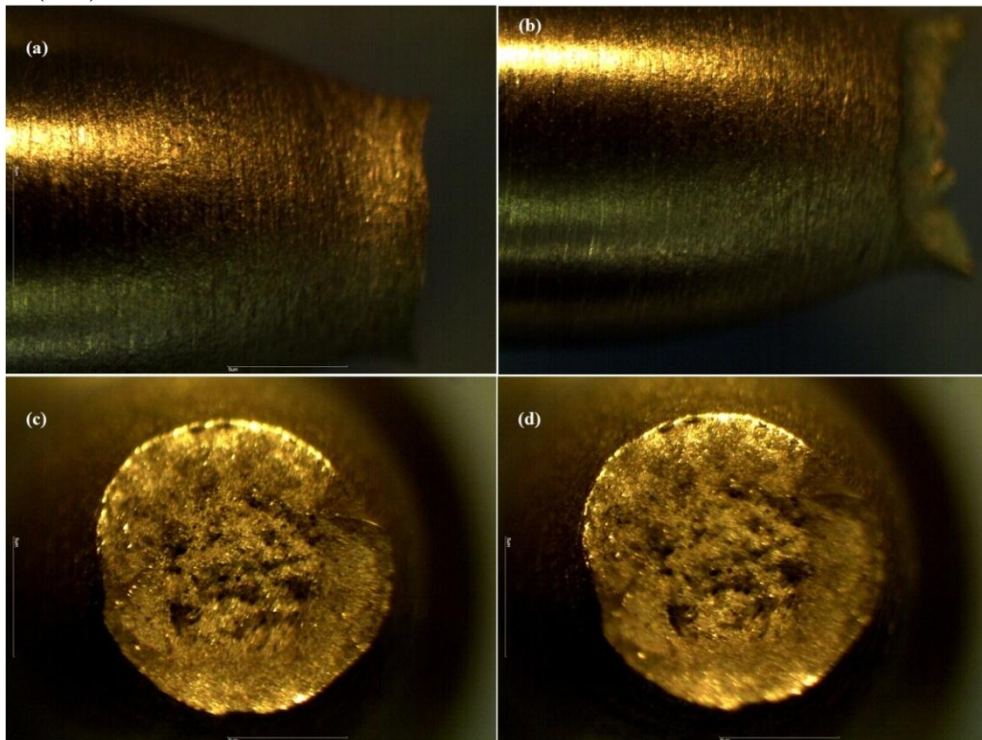
Fonte: Própria do autor.

Todas as amostras utilizadas para os ensaios BTB foram tracionadas a taxa de deformação de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  e velocidade de  $2,8 \times 10^{-5} \text{ mms}^{-1}$  a temperatura de 298 K, com exceção da amostra M1 que foi ensaiada a taxa de deformação e velocidade de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e  $2,8 \times 10^{-4} \text{ mms}^{-1}$ , respectivamente. Contudo, a taxa de deformação aplicada na amostra M1 foi abandonada, pois, a amostra veio à fratura após 28,8 ks de ensaio, tempo de ensaio inferior ao esperado para um ensaio BTB de no mínimo de 86,4 ks para uma amostra tracionada ao ar. A fragilização pelo hidrogênio se apresenta para taxas de deformação baixas (ASTM G129-00, 2006), assim, optou-se por usar a seguinte taxa de deformação  $1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

De acordo com a Figura 37 as amostras tracionadas em solução de 3,5% NaCl sofreram fragilização pelo hidrogênio, ou seja, estas amostras apresentaram redução na ductilidade, em comparação com as amostras ensaiadas ao ar. A presença de hidrogênio não interferiu na tensão de escoamento (900 MPa) e nem no limite de resistência (1000 MPa), como observado na Figura 37. Contudo, as amostras M4, M5 e M6 fraturaram logo após atingirem o regime plástico. A amostra M6 apresentou menor ductilidade e fraturou numa região muito próxima do regime elástico. Verifica-se que as amostras ensaiadas em solução de 3,5% NaCl têm uma redução de cerca de 36,4 % no alongamento. Redução no alongamento também foi observado por Reddy *et al* (1992) em amostras de aço *maraging* 250 hidrogenadas por vários instantes de tempo.

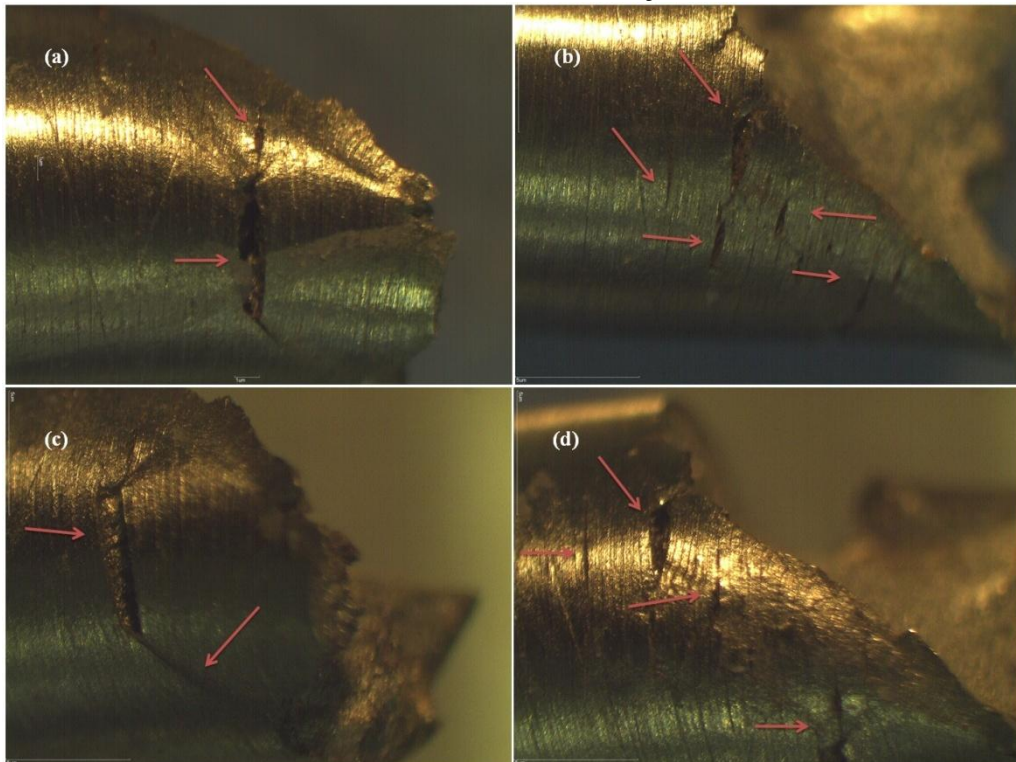
Macrografias com aumento de 10x revelam características macroscópicas das fraturas nas amostras solubilizadas e tracionadas ao ar. A Figura 38 (a-b) apresenta a seção longitudinal da região fraturada, enquanto a seção transversal é mostrada pela Figura 38 (c-d). Observa-se que a fratura é puramente dúctil, uma vez que, há a formação de um pescoço que antecede a formação da fratura, além do mais, é nítido que não há a formação de trincas laterais ou secundárias. Por outro lado, tais trincas foram encontradas em todas as amostras tracionadas em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica, como revelado na análise macroscópica. A Figura 39 (a-d) mostra inúmeras trincas secundárias formadas perpendiculares a direção da carga aplicada nos corpos-de-prova tracionada em solução de 3,5% NaCl, além de ser possível a observação de uma fratura frágil formada sob um ângulo de  $45^\circ$ . A formação destas trincas é uma indicação de fragilização induzida pelo ambiente contendo hidrogênio. Wang *et al* (2013) observou trincas secundárias em aço *maraging* TM210 envelhecido a 738 K por 10,8 ks na presença de hidrogênio.

Figura 38 – Macrografia, 10x. (a) e (b) seção longitudinal e (c) e (d) seção transversal da região fraturada para uma amostra solubilizada a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e submetida ao ensaio BTD ao ar (M2).



Fonte: Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Figura 39 – Macrografia, 10x. (a), (b), (c) e (d) trincas secundárias perpendiculares à direção da carga em amostras submetidas ao ensaio BTD em solução de 3,5% NaCl (M5).

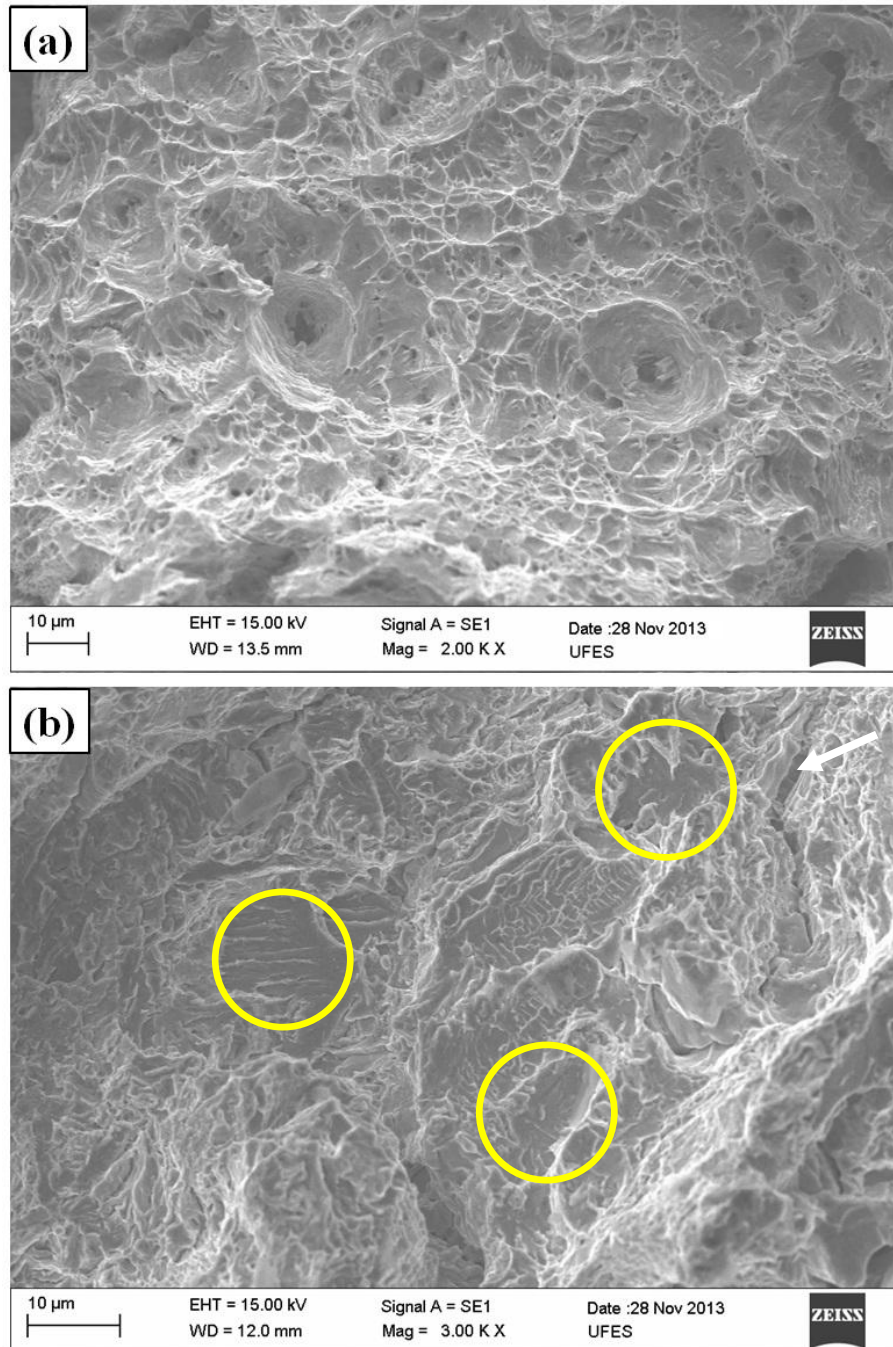


Fonte: Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.



A Figura 40 (a) e (b) apresenta as fotografias de MEV da superfície fratura das amostras solubilizadas e submetidas ao ensaio BTB realizado ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica,  $-1,2 V_{ECS}$ , respectivamente.

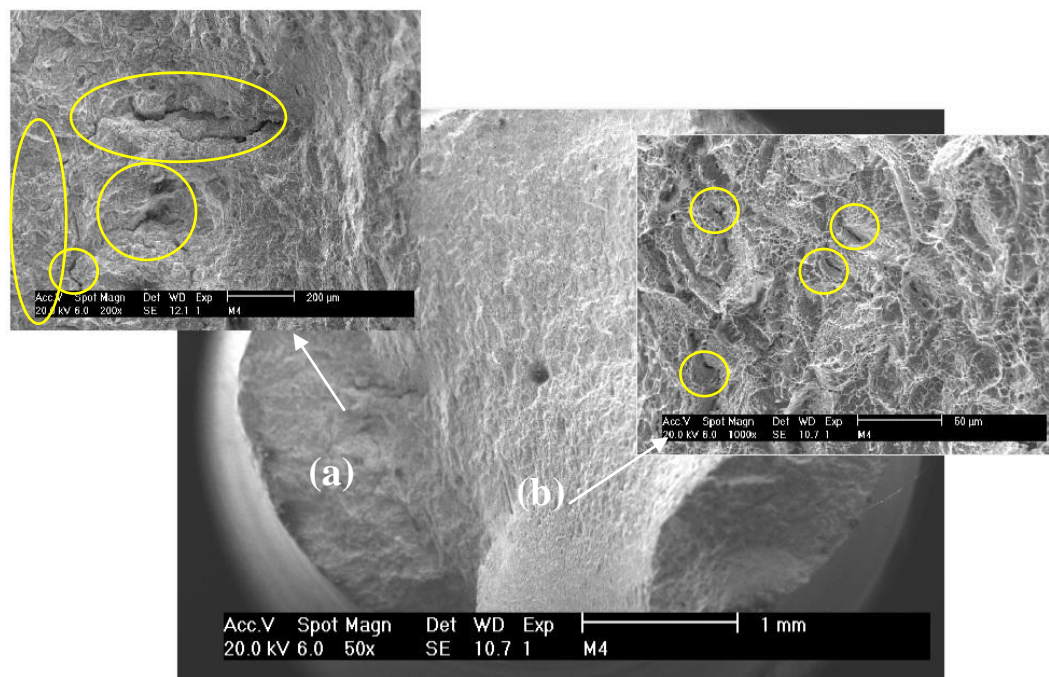
Figura 40 – Fotografias de MEV para a superfície fraturada das amostras solubilizada a  $1093 \pm 10K$  por 3,6 ks submetidas ao ensaio BTB ao (a) ar (2000x) (M3) e em (b) solução de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de  $-1,2 V_{ECS}$  (3000x) (M4).



Fonte: Universidade Federal do Espírito Santo.

A superfície de fratura mostrada na Figuras 40(a) apresenta características de uma fratura dúctil, com grandes e profundos *dimples*, o que indica uma grande deformação plástica antes da fratura. Ao passo que na superfície fraturada apresentada na Figura 40(b) é possível observar regiões de quase-clivagem, destacadas por círculos em amarelo e *dimples* pequenos e rasos, tais características indicam pouca deformação plástica antes da fratura. Observa-se ainda a presença de uma trinca secundária que se propaga ao longo da superfície fraturada, esta trinca está destacada pela seta em negrito. A Figura 41 apresenta a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio em diversas regiões numa amostras solubiliza a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e submetida ao ensaio BTD em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica. As regiões foram especificadas como região (a) e (b) com ampliação de 500 e 1000x, respectivamente. As trincas induzias pelo hidrogênio estão destacadas por círculos em amarelo. As regiões de quase-clivagem e trincas nas Figuras 40(b) e 41 são uma consequência da concentração de hidrogênio difundido nos contornos de grão e ao longo das ripas de martensita. Uma vez que, quando a concentração de hidrogênio atinge valores críticos as tensões expansivas nessas regiões crescem ao ponto de iniciar e propagar uma trinca ao longo dos contornos de grão e das ripas de martensita e criar as regiões de quase-clivagem (WANG *et al*, 2013; TSAY *et al*, 2005).

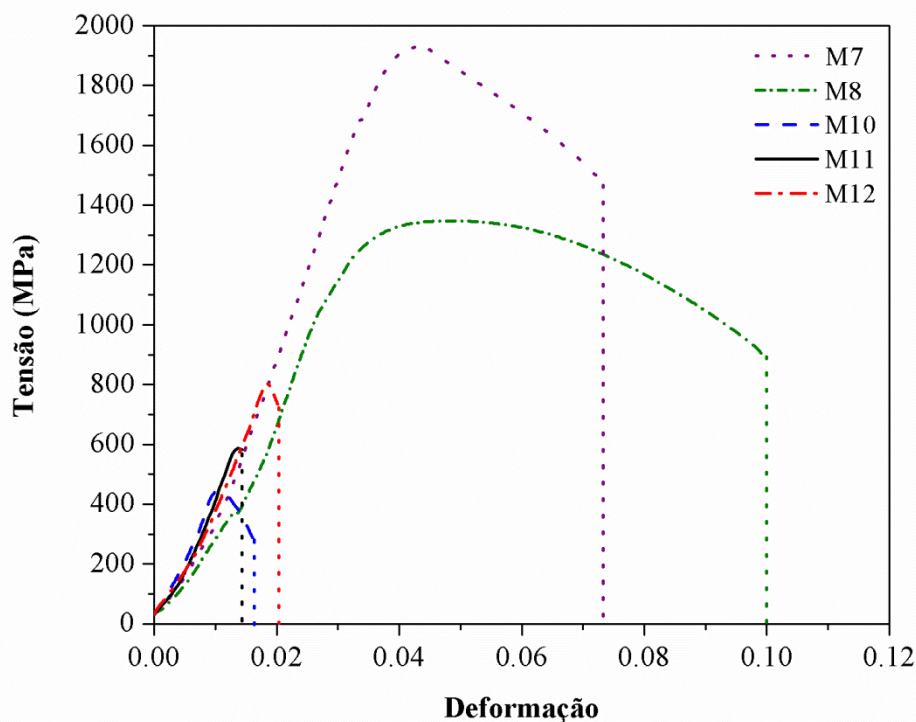
Figura 41 – Trincas induzidas pelo hidrogênio em regiões distintas da fratura frágil no aço *maraging* solubilizado a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks (M4).



Fonte: Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

A Figura 42 apresenta as curvas tensão-deformação para as amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks submetidas ao ensaio BTM ao ar e em solução de 3,5% NaCl. As amostras ensaiadas em ar para essa condição foram identificadas como M7 e M8, ver Tabela 13 da seção 4.4.4, enquanto as demais identificações correspondem as amostras submetidas ao ensaio BTM em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica (Figura 42).

Figura 42 – Curva tensão-deformação para as amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks tracionadas ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de  $-1,2 V_{ECS}$ .  $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  e temperatura de 298 K.



Fonte: Própria do autor.

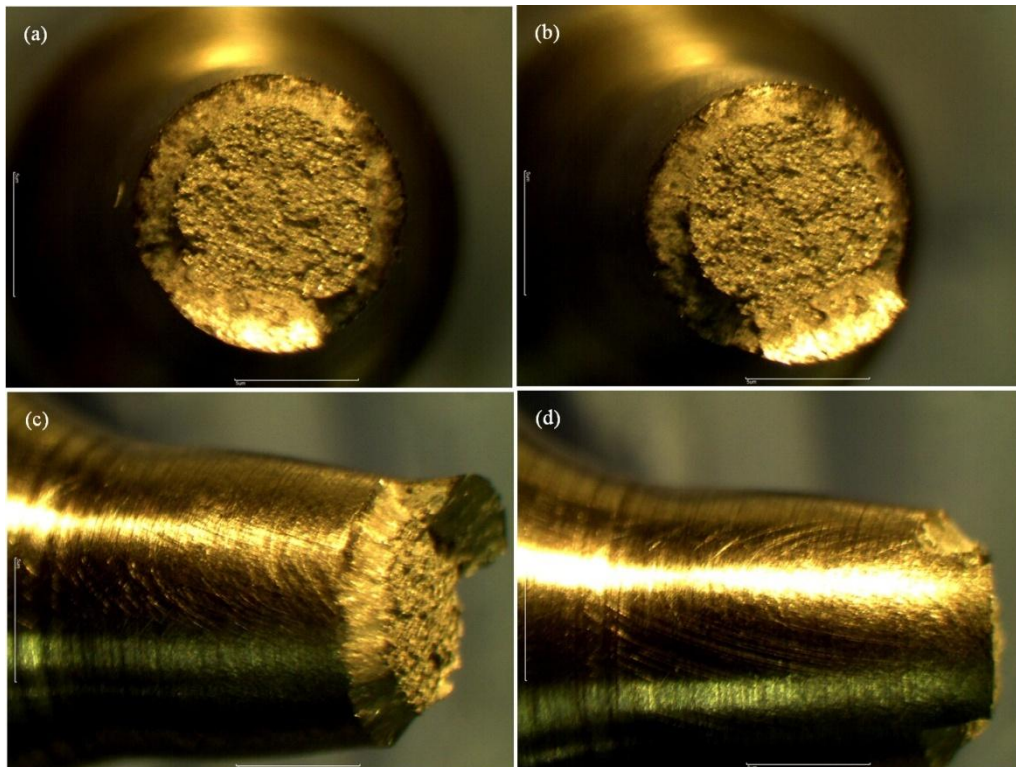
Como observado na Figura 42, a presença do hidrogênio durante o ensaio BTM implica em consequências drásticas nas propriedades mecânicas das amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10, 8 ks. A tensão máxima suportada pelo material nesta condição de tratamento térmico reduziu de aproximadamente 1900 MPa (amostras M7 e M8) quando ensaiada ao ar para cerca de 450 MPa (amostra M10) na solução de 3,5% NaCl sob o potencial catódico de  $-1,2 V_{ECS}$ . As amostras trabalhadas em solução apresentaram ruptura no final da região elástica, como observado na Figura 42, estas amostras têm baixa ductilidade na presença de hidrogênio o que torna difícil determinar a tensão de escoamento nessa condição. As amostras tracionadas ao ar apresentaram tensão de escoamento de aproximadamente 1600



MPa. A amostra M8 apresentou comportamento atípico para a sua condição de tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 42. Reduções drásticas no limite de resistência e no alongamento de aços *maraging* na presença de hidrogênio foram reportados nos trabalhos de Wang *et al* (2013), Tsay *et al* (2005) e Reddy *et al* (1992).

A Figura 43 (a-d) apresenta macrografias com aumento 10x da seção transversal da região fraturada das amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks e submetidas aos ensaios BTD ao ar. De acordo com a Figura 43 a fratura foi dúctil na forma de cone e ausente de trincas secundárias na seção longitudinal.

Figura 43 – Macrografia, 10x. (a) e (b) seção transversal e (c) e (d) seção longitudinal da região fraturada para uma amostra envelhecida a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, submetida ao ensaio BTD.



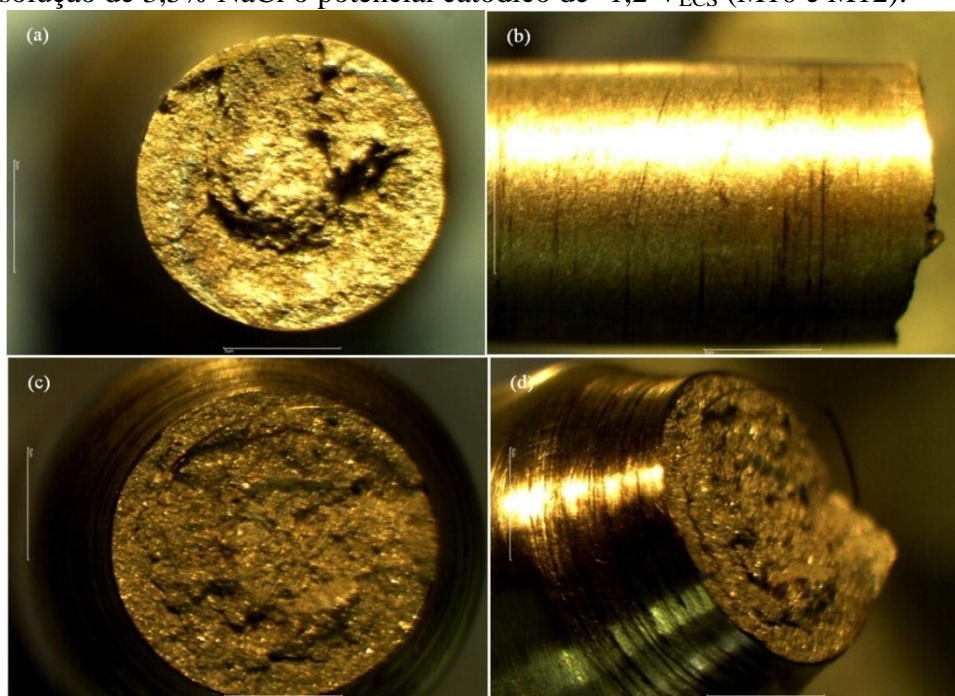
Fonte: Laboratório de corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Macrografias com aumento 10x das superfícies fraturadas das amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks submetidas aos ensaios BTD em solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de  $-1,2 V_{\text{ECS}}$  são apresentadas na Figura 44 (a-d). Estas macrografias revelam que não há a formação de pescoço antecedendo a fratura e que pouca ou nenhuma deformação plástica ocorreu até a fratura do corpo-de-prova, caracterizando assim uma fratura frágil. Contudo não se observa a presença de trincas secundárias perpendiculares a carga



aplicada para esta condição de tratamento térmico. A ausência de trincas secundárias nessa condição pode estar relacionada à grande quantidade de compostos intermetálicos dispersos na matriz (TEWARI *et al*, 2000; SHA *et al*, 1993), uma vez que, essas amostras atingiram alto valor de dureza, como apresentado Figura 34 da seção 5.2.4. Contudo, não há evidências suficientes neste trabalho para afirmar que a presença de precipitados em aços *maraging* envelhecido a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks podem agir como barreiras para a propagação de trincas externas induzidas pelo hidrogênio. Contudo, Tsay *et al* (2002), Tsay *et al* (2005) e Tsay *et al* (2006) observaram que os precipitados e a austenita revertida formados em diversas temperaturas de envelhecimento atuam como armadilhas capturando o hidrogênio e reduzindo o nível de fragilização dos aços *maraging* T-250, T-200 e PH 13-8 Mo, respectivamente. Estes pesquisadores observaram que amostras superenvelhecidas foram mais resistentes a fragilização por hidrogênio do que amostras solubilizadas em solução supersaturada de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Figura 44 – Macrografia, 10x. (a) e (c) seção transversal e (b) e (d) seção longitudinal da região fraturada para amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks submetida ao ensaio BTM em solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de  $-1,2 V_{\text{ECS}}$  (M10 e M12).



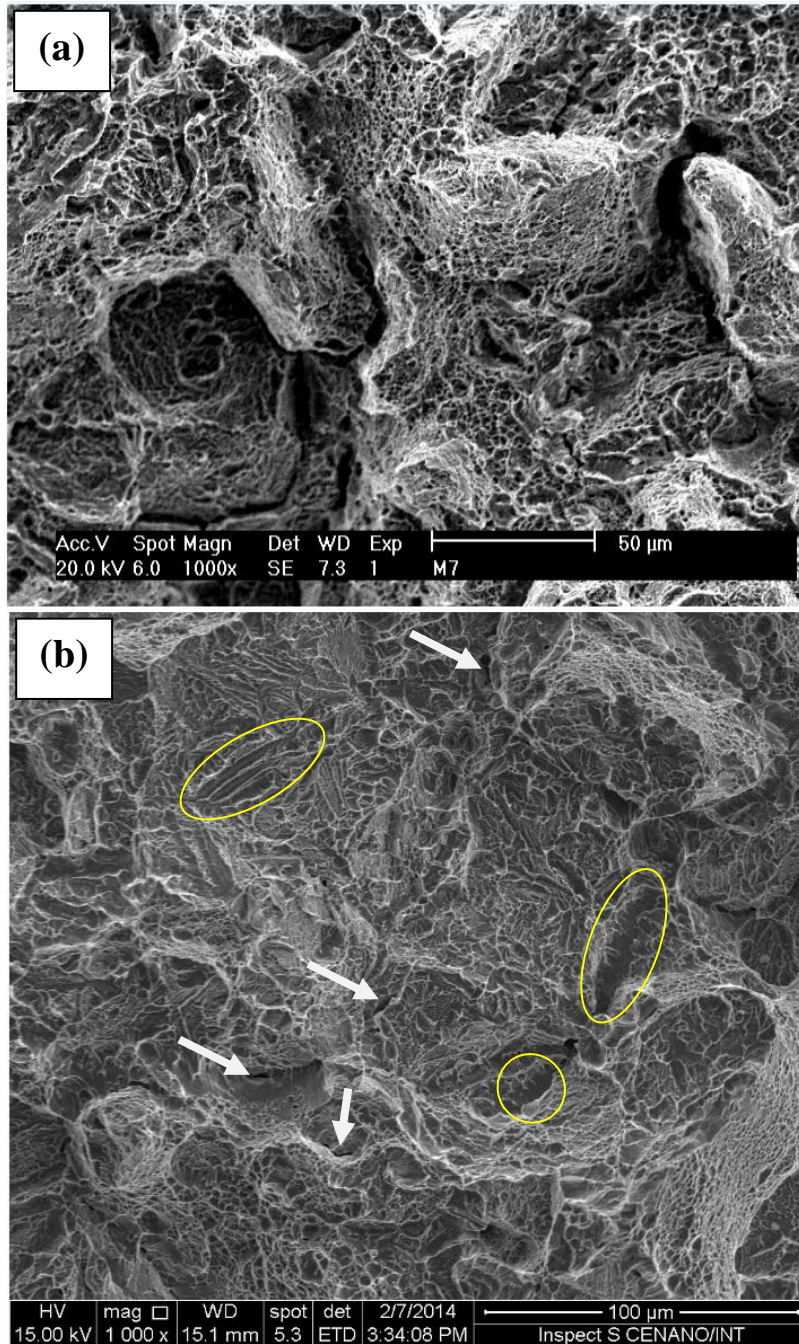
Fonte: Laboratório de corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

A Figura 45 (a-b) apresenta as fractografias das superfícies de fratura das amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks submetida ao ensaio BTM realizado em meio inerte em solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de  $-1,2 V_{\text{ECS}}$ , respectivamente. A Figura 45 (a) indica que a fratura foi antecedida por uma grande deformação plástica, uma que vez, são

observados *dimples* de diferentes tamanhos e de grande profundidade, o que indica elevada estricção. Entretanto, na Figura 45 (b) são observados regiões de quase-clivagem, destacadas com círculo em amarelo e trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio na superfície, estas estão marcadas com setas brancas, bem como pequenos *dimples* ou microcavidades. Estas características indicam e suportam os resultados observados na Figura 42 de fratura frágil para o material submetido ao ensaio BTDC num ambiente rico em hidrogênio.

Fratografia de baixa ampliação (47x) da superfície da fratura da amostra M10 revelara baixa estricção antes da fratura, ver Figura 46 (a), é possível ainda observar inúmeras trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio propagadas na superfície de fratura do corpo-de-prova. Uma ampliação de 1500x na região central da superfície (marcada pelo círculo em amarelo) revela detalhes dessas trincas, como pode ser observado na Figura 46 (b).

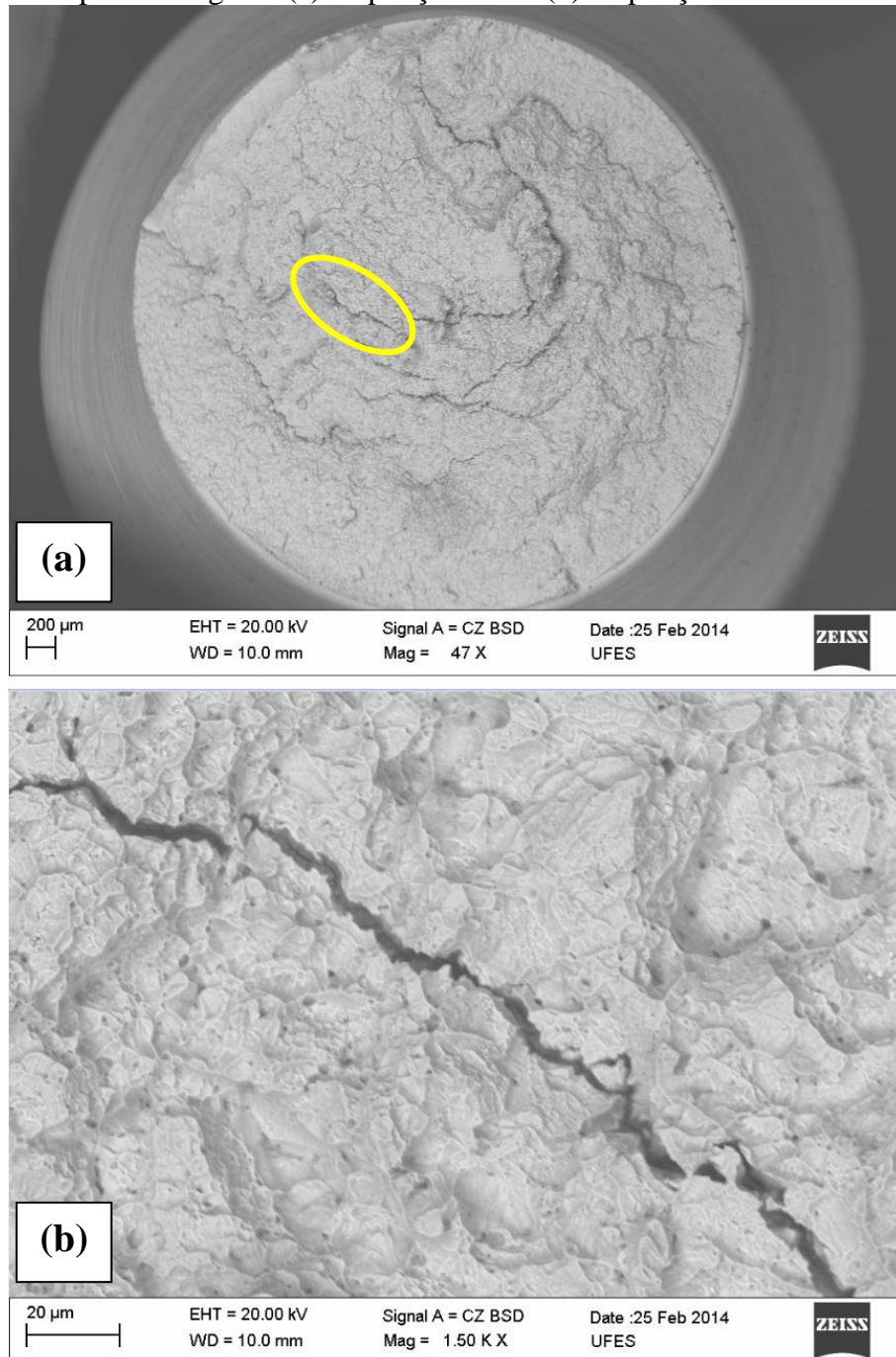
Figura 45 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostras solubilizada a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks submetidas ao ensaio BTD ao (a) ar (M7) e em (b) solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de  $-1,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$  ampliação de 1000x (M12).



Fonte: Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará; CENANO do Instituto Nacional de Tecnologia.



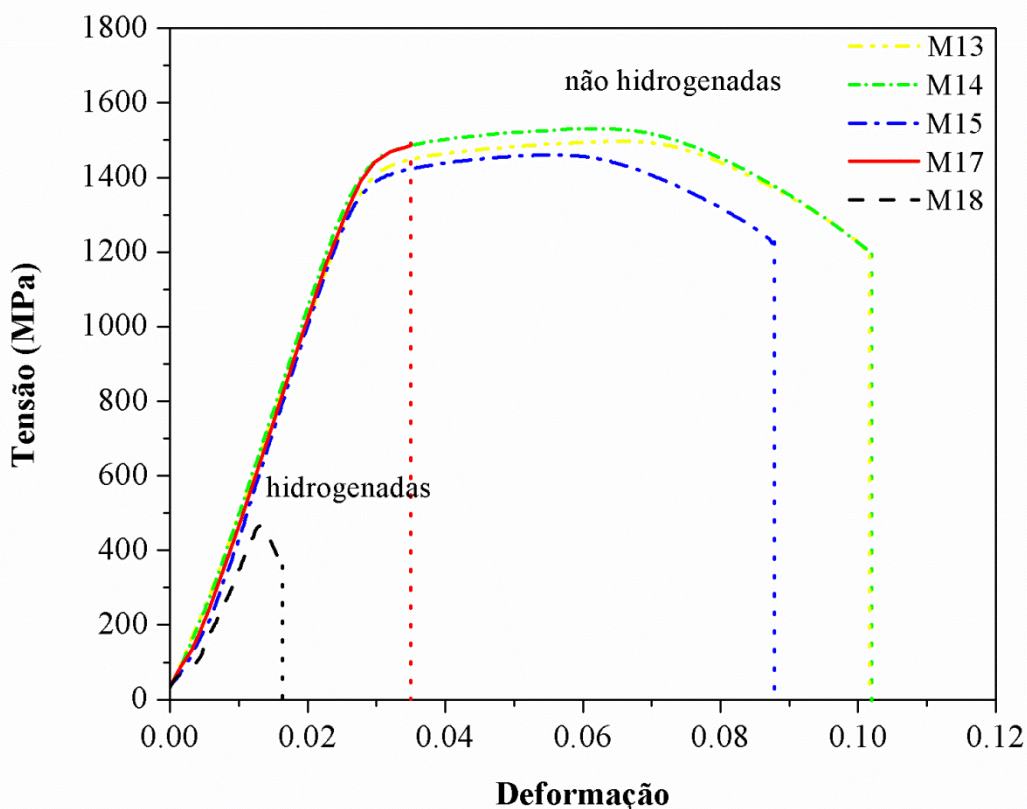
Figura 46 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M10 mostrando trincas induzidas pelo hidrogênio (a) ampliação 47x e (b) ampliação de 1500x.



Fonte: Universidade Federal do Espírito Santo.

A curva tensão-deformação para as amostras envelhecidas a  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks submetidas ao ensaio BTD ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico de  $-1,2 V_{\text{ECS}}$  é apresentada na Figura 47. Nesta figura as amostras submetidas à tração ao ar foram identificadas por M13, M14 e M15, enquanto as amostras submetidas ao ensaio em solução de 3,5% NaCl foram identificadas como M17 e M18, como mencionado na Tabela 13 da seção 4.4.4. Observa-se na Figura 47 que há apenas duas curvas tensão-deformação para amostras submetidas ao ensaio BTD em solução de 3,5% NaCl, pois, as amostras (M16) separadas para esse ensaio fraturaram diversas vezes sob potencial catódico na região do filete rosca. Portanto, não foi possível obter dados para essas amostras. O fato ocorrido pode ser explicado por problemas na usinagem da amostras.

Figura 47 – Curva tensão-deformação para as amostras envelhecidas a  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks tracionadas ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico de  $-1,2 V_{\text{ECS}}$ .  $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  e temperatura de 298 K.



Fonte: Própria do autor.

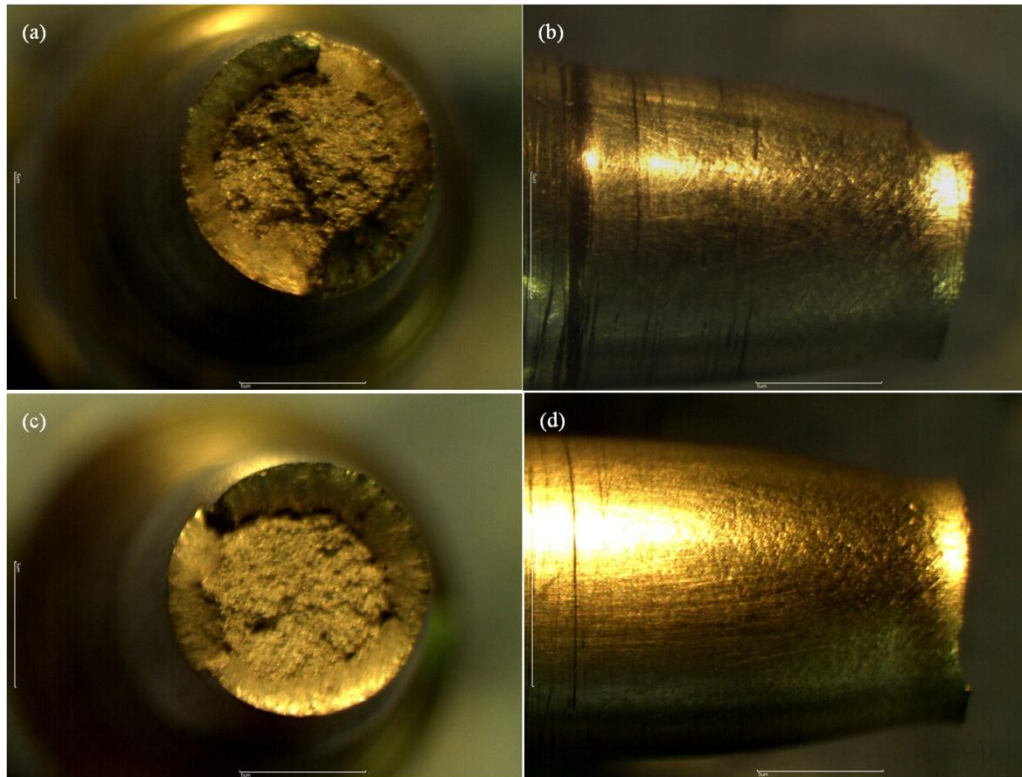
De acordo com a Figura 47 as amostras submetidas aos ensaios BTB ao ar apresentaram o mesmo comportamento tensão-deformação, suportando um limite de resistência de cerca 1500 MPa com deformação plástica (alongamento) de aproximadamente 10% do comprimento inicial, como pode ser observado para as amostras M13, M14 e M15. Assim como nas condições anteriores, o hidrogênio induziu fortes consequências nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 nessa condição de tratamento térmico. A amostra M17 apresentou comportamento mecânico similar às amostras da mesma condição tracionada em meio inerte na região elástica, contudo, fraturou antes sofrer deformação plástica significativa e de atingir o limite de resistência. Enquanto a amostra M18 mostrou comportamento tensão-deformação similar às amostras envelhecidas a  $753 \pm 10K$  por 10,8 ks submetidas ao BTB em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico, como pode ser observado na Figura 42.

A análise macrográfica das superfícies fraturadas das amostras tracionadas ao ar apresentadas na Figura 48 (a-d) revela que as amostras sofreram elevada estrição ocasionando a formação de pescoço que antecede a fratura, caracterizando uma fratura dúctil na forma de taça. A Figura 48 (a-b) apresenta macrografias com aumento de 10x para a amostra M13 correspondendo a seção transversal e a seção longitudinal da região fraturada, enquanto as Figura 48 (c-d) corresponde as macrografias da amostra M14.

A Figura 49 (a-b) apresenta macrografias com aumento de 10x para a amostra M18. Observa-se que não há deformação plástica significativa que anteceda a fratura do material comprovando a fratura frágil apresentada na curva tensão-deformação para essa amostra, ver Figura 47. Na Figuras 49 (b) observa-se que não há a formação de trincas secundárias perpendiculares a direção de aplicação da tensão após o ensaio BTB para amostras dessa condição de tratamento térmico. Resultado similar ao apresentado pelas amostras envelhecidas a  $753 \pm 10K$  por 10,8 ks, ver Figura 44.

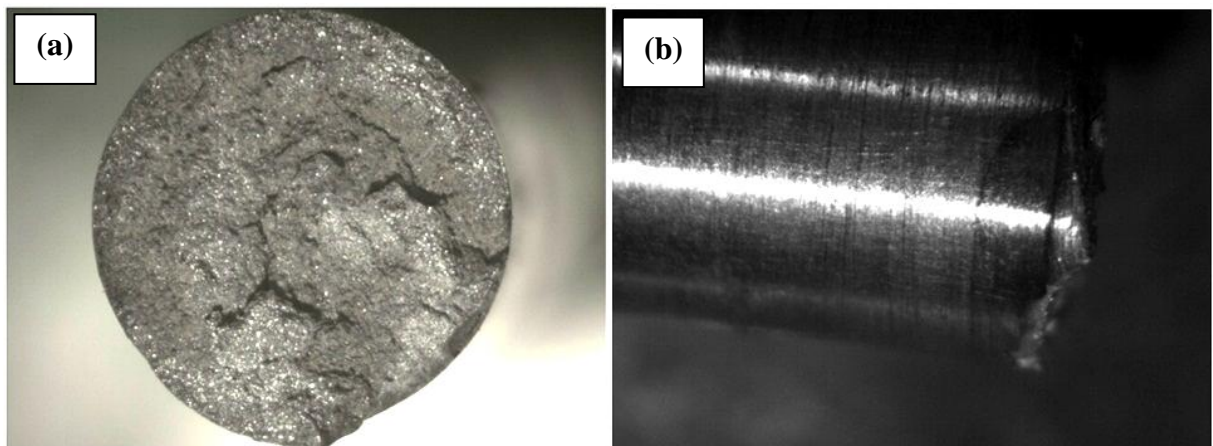
A superfície fratura da amostra M14 é apresenta na Figura 50 (a-b). A Figura 50 (a) mostra a formação de uma taça comum a fraturas dúcteis. A Figura 50 (b) mostra o resultado de uma ampliação realizada no centro da taça vista na Figura 50 (a). Nesta figura é possível observar a presença *dimples* de grande profundidade e tamanho, resultantes de uma deformação plástica que antecedeu a fratura do corpo-de-prova.

Figura 48 – Macrografia com aumento de 10x, seções transversais e longitudinais, respectivamente para as amostras M13 (a) e (b) e M14 (c) e (d).



Fonte: Laboratório de corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

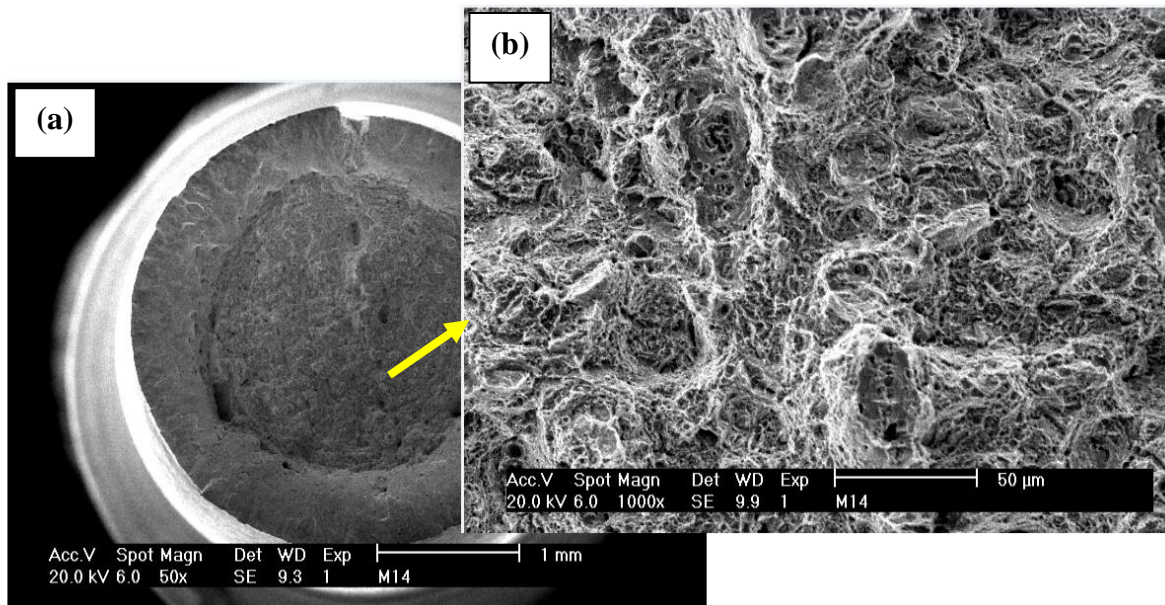
Figura 49 – Macrografia com aumento de 10x, para a amostra M18. (a) seção transversal e (b) seção longitudinal da região fraturada.



Fonte: Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Figura 50 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M14 mostrando uma fratura dúctil com (a) ampliação 50x e (b) ampliação de 1000x.





Fonte: Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

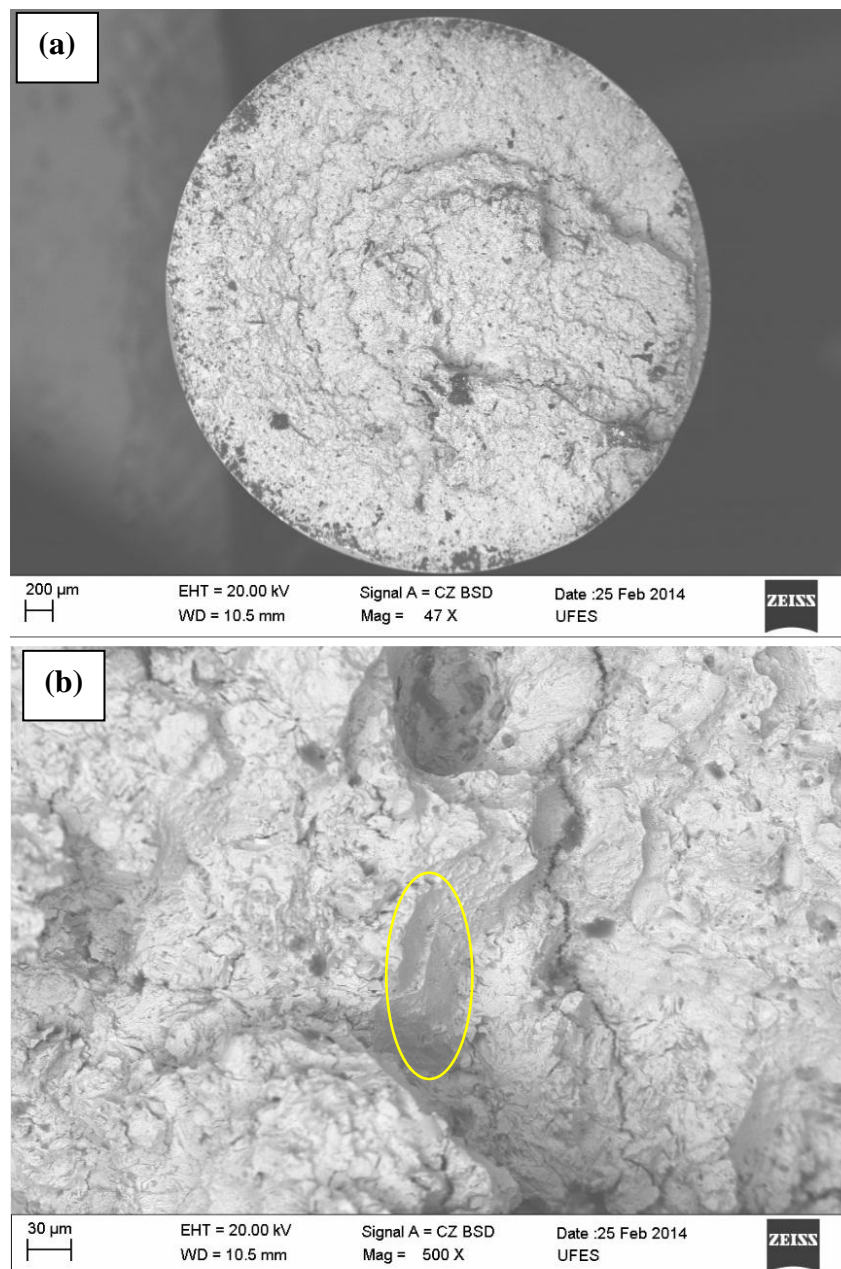
A Figura 51 (a) apresenta a fratura da amostra M18 com baixa ampliação. A superfície mostrada nesta figura, contém trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio. Uma ampliação de 500x realizada na região central da fratura apresenta ainda uma região de quase-clivagem (região marcado pelo círculo em amarelo), como observado na Figura 51 (b). Enquanto que regiões de quase-clivagem (região marcado pelo círculo em amarelo) e trincas induzidas pelo hidrogênio (região marcado pelo círculo com setas brancas) e microcavidades foram ainda observadas na superfície fraturada da amostra M17 (Figura 52).

O aumento na quantidade de austenita revertida reduziu o nível de fragilização por hidrogênio em aços *maraging* em diversas condições de envelhecimento e superenvelhecimento em relação às condições solubilizadas e ausentes de austenita. Este fenômeno ocorre em consequência da alta solubilidade de hidrogênio na estrutura austenita em relação à estrutura martensítica (WANG *et al*, 2013; SOLHEIM *et al*, 2013; TSAY *et al*, 2006; TSAY *et al*, 2005). Entretanto, resultados similares não foram observados nas amostras contendo cerca de 10% de austenita, ver Figura 29 da seção 5.2.2 deste trabalho. Muito embora o nível de fragilização das amostras envelhecidas contendo aproximadamente 10% de austenita revertida foram menos suscetível a fragilização por hidrogênio em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico de  $-1,2 V_{ECS}$  em relação a outra condição de envelhecimento. Entretanto, trincas secundárias induzidas por hidrogênio nas superfícies de fratura e regiões de quase-clivagem acompanhadas de microcavidades foram observadas para ambas as



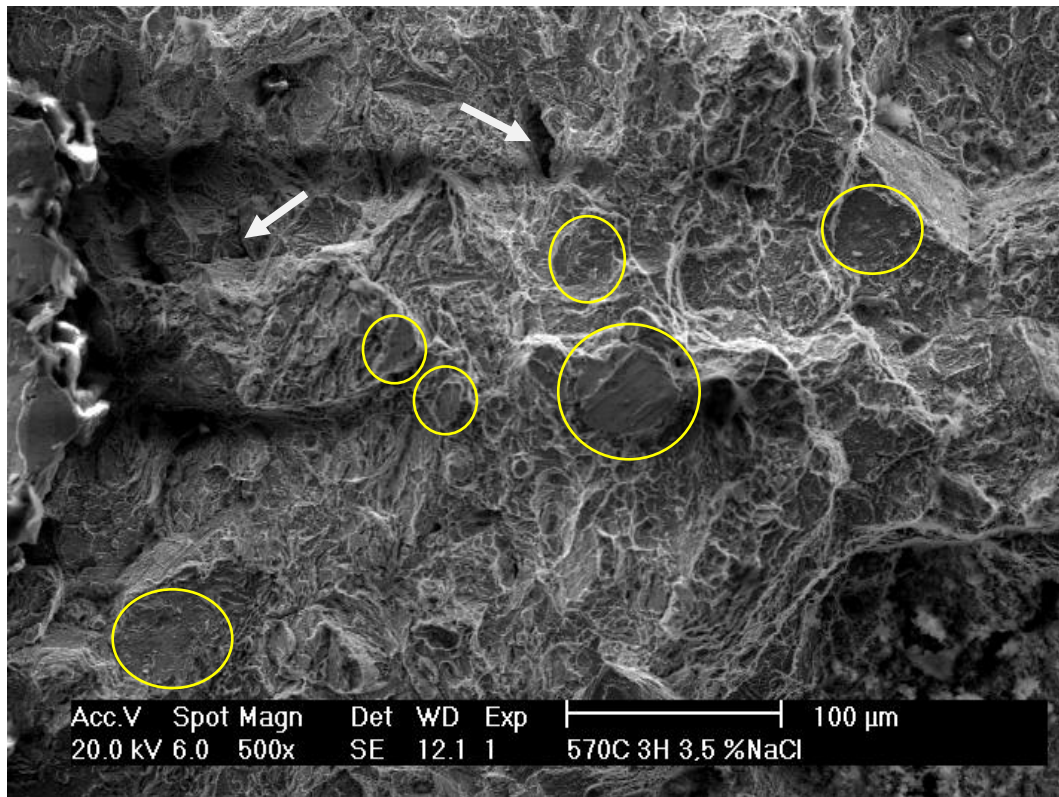
microestruturas em meio rico em hidrogênio. Uma explicação para tais características nas amostras envelhecidas a  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, é a formação de martensita induzida por deformação plástica (MARKFELD; ROSEN, 1980), provocando assim, uma diminuição da resistência à fragilização das amostras nesta condição de envelhecimento.

Figura 51 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M18 mostrando uma fratura frágil com trincas induzidas pelo hidrogênio (a) ampliação 47x e (b) ampliação de 500x.



Fonte: Universidade Federal do Espírito Santo.

Figura 52 – Fratografia de MEV para a superfície fraturada da amostra M17 mostrando regiões de quase-clivagem, microcavidades e trincas induzidas pelo hidrogênio.



Fonte: Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

A partir dos resultados obtidos para as curvas tensão-deformação apresentados nas Figuras 37, 42 e 47 foi escolhidos os resultados mais significativa para as três condições de tratamentos térmicos estudadas neste trabalho e comparadas na Figura 53. De acordo com a Figura 5.31, todas as condições de tratamento térmico estudas neste trabalho para o aço *maraging* 300 sofreram fragilização por hidrogênio com reduções significativas na ductilidade e no limite de resistência. As amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks apresentaram o maior e o menor limite de resistência ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica de  $-1,2 V_{ECS}$ , respectivamente.

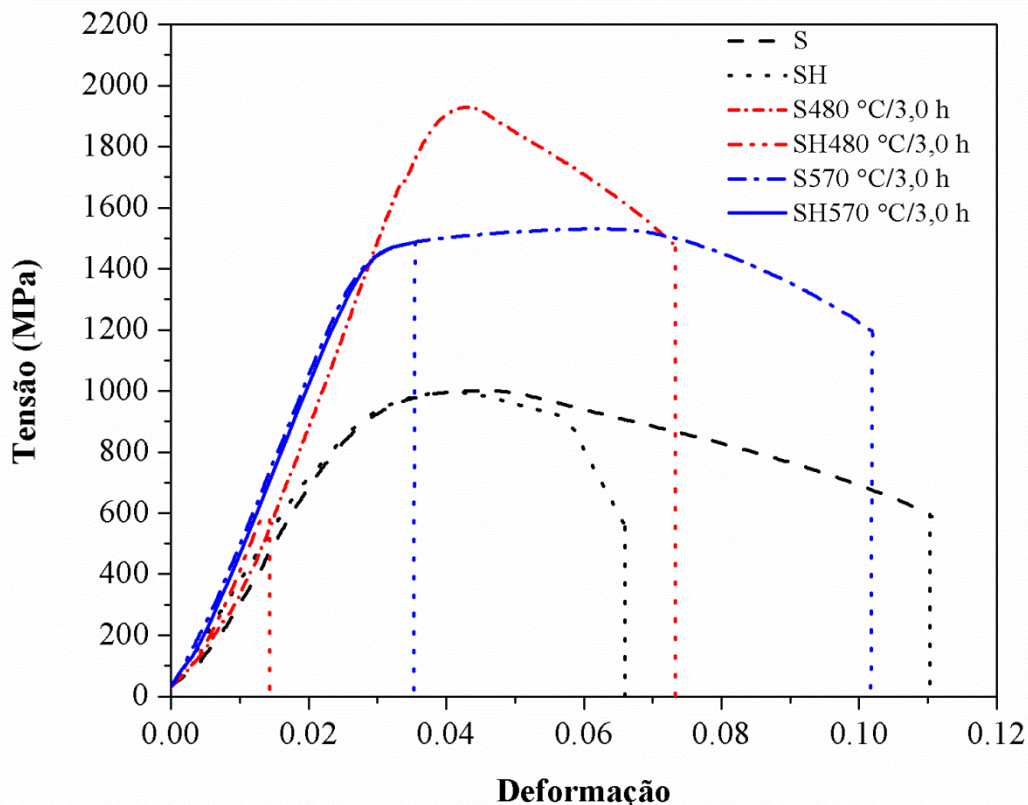
Com base nos valores obtidos a partir dos resultados das curvas tensão-deformação apresentados nas Figuras 37, 42 e 47 foram calculados os valores percentuais de perda na deformação (alongamento) e na redução de área utilizando a seguinte equação;

$$RX = \frac{X_{ar} - X_{3,5\%NaCl/-1,2V_{ECS}}}{X_{ar}}$$

**Equação 13**

Onde  $X$  representa uma das propriedades mecânicas em estudo. As propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 obtidas a partir dos ensaios BTM ao ar e em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica de  $-1,2 V_{ECS}$  são apresentadas na Tabela 21. De acordo com a Tabela 21 no estado solubilizado o material apresentou propriedades mecânicas similares as observados por Viswanathan *et al* (1993), ver Tabela 7 da seção 3.3 deste trabalho. A Tabela 21 mostra que as amostras envelhecidas a  $753 \pm 10K$  apresentam os menores valores de na deformação e na redução de área nos dois meios estudados. Enquanto, as amostras envelhecidas a  $843 \pm 10K$  apresentam menor tempo de falha quando tracionadas em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica. Foi calculada ainda a energia por unidade de volume (área integrada sob a curva tensão-deformação) para cada condição, como apresentado na Tabela 21.

Figura 53 – Comparação das curvas tensão-deformação para as três condições tratamento térmico para o ensaio BTM ao ar em solução de 3,5% NaCl o potencial catódico de  $-1,2 V_{ECS}$ . S: solubilizada a  $1093 \pm 10K$  por 3,6 ks, H: hidrogenada. O número após as siglas indica a temperatura de envelhecimento.  $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-6} s^{-1}$  e temperatura de 298 K.



Fonte: Própria do autor.

As propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 observadas após o ensaio de hidrogenação são comparadas com os resultados encontrados por Wang *et al* (2013) para o aço *maraging* TM210 em ambiente rico em hidrogênio na Tabela 22. Como pode ser observado para os resultados de perda na deformação e na redução de área são próximo e consistentes com os resultados apresentado por Wang *et al* (2013).

Os dados para a deformação, limite de resistência e redução de área mostrados na Tabela 21 são apresentados na forma gráfica nas Figuras 54 (a-c), respectivamente. De acordo com as propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 21 e na Figura 54 o aço *maraging* 300 envelhecido a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks é mais suscetível a fragilização, pois, apresenta os menores valores para essas propriedades quando submetido ao ensaio BTB em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica.



Tabela 21 – Propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 obtidas a partir dos ensaios BTB ao ar e em solução de 3,5% NaCl. S: solubilizada a 1093 ±10K por 3,6 ks. RA: redução de área e Tempo: Tempo de falha do material.

Meio	Condição	Deformação (%) L <sub>0</sub> = 28 mm	RA (%)	σ <sub>max</sub> (MPa)	Tempo (ks)	Dureza Rockwell (HRC)	Energia (J) / Volume (mm <sup>3</sup> )
Ar	S	10,96 ±0,09	61,28 ±2,4	1004,8 ±13,99	124,38 ±2,70	27,00 ±1,5	82,20 ±1,57
	S753 10±K/10,8 ks	8,10 ±5,76	36,32 ±5,50	1950,05 ±21,04	105,05 ±0,144	49,25 ±2,06	100,87 ±8,72
	S843 10±K/10,8 ks	9,68 ±0,81	39,8 ±0,72	1495,94 ±35,28	123,16 ±28,77	40,50 ±0,55	97,86 ±32,36
Solução de 3,5% NaCl	S	6,59 ±2,86	9,93 ±3,34	1014,24 ±15,70	77,65 ±14,87	-	40,68 ±12,50
	S753 10±K/10,8 ks	1,69 ±0,30	2,40 ±0,27	612,81 ±179,22	26,46 ±1,76	-	5,65 ±2,21
	S843 10±K/10,8 ks	2,55 ±1,31	5,51 ±1,67	976,04 ±719	16,35 ±13,80	-	18,46 ±15,34

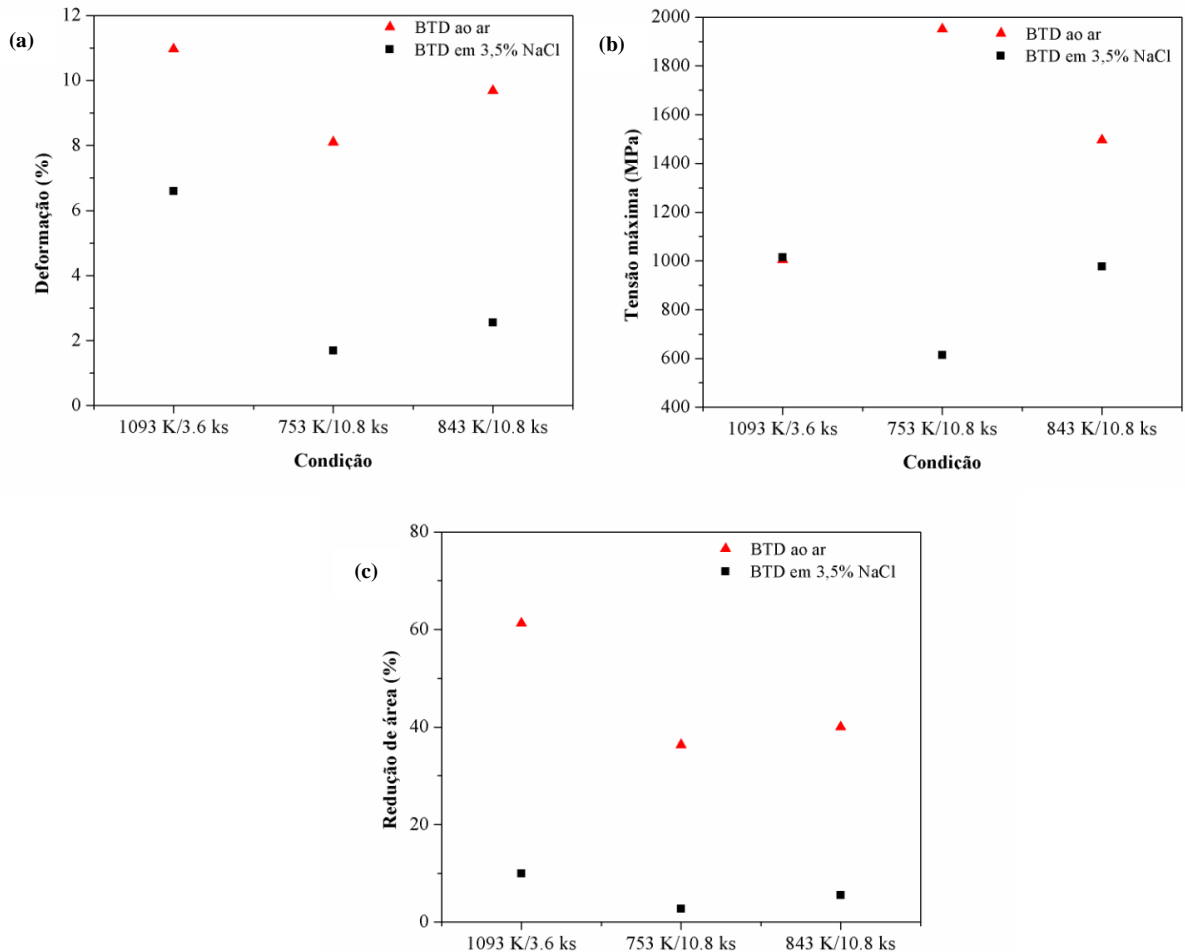
Fonte: Própria do autor.

Tabela 22 – Comparação entre as propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 e TM210 em ambiente rico em hidrogênio. S: solubilizada a 1093 ±10K por 3,6 ks, O número após a sigla S indica a temperatura de envelhecimento.

Fonte	Condição	Deformação (%) L <sub>0</sub> = 28 mm	RA (%)	σ <sub>max</sub> (MPa)	Perda na deformação (%)	Perda na redução de área (%)
Este trabalho	S	6,59 ±2,86	9,93 ±3,34	1014,24 ±15,70	39,87	83,79
	S753 10±K/10,8 ks	1,69 ±0,30	2,74 ±0,27	612,81 ±179,22	79,14	92,46
	S843 10±K/10,8 ks	2,55 ±1,31	5,51 ±1,67	976,04 ±719	73,66	86,16
Wang <i>et al</i> 2013	S738 K/10,8ks	0,3	3,0	700	94,3	94,4
	S763 K/10,8ks	0,4	4,1	771	92,9	92,3
	S783 K/10,8ks	0,4	9,8	1281	92,6	80,8

Fonte: Própria do autor; Wang *et al*, 2013.

Figura 54 – (a) Deformação, (b) tensão máxima e (c) redução de área para as três condições de tratamento térmico estudadas.



Fonte: Própria do autor.

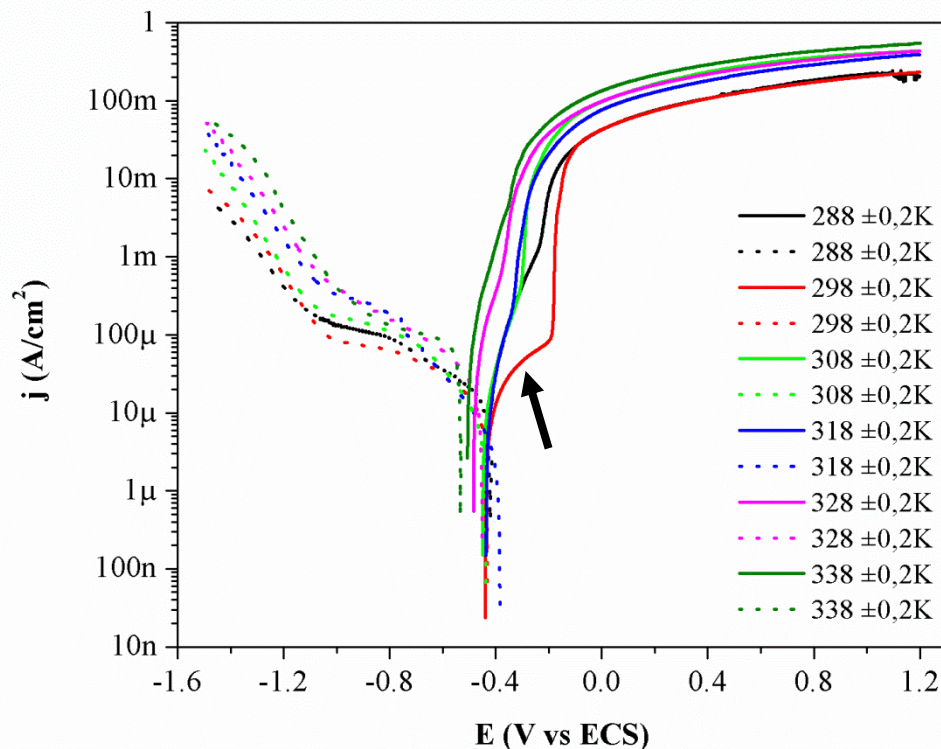
## 5.4. Ensaios Eletroquímicos

### 5.4.1. Curvas de Potenciodinâmica

As curvas potenciodinâmica anódica e catódica para o aço *maraging* 300 no estado solubilizado a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks, na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura entre  $288\text{-}338 \pm 0,2\text{K}$  são apresentados na Figura 55. As curvas foram obtidas separadamente a partir da aplicação de um potencial de 0,0 V em relação ao potencial de corrosão do material até  $1,2 V_{\text{ECS}}$  e  $-1,5 V_{\text{ECS}}$ , respectivamente, a taxa de varredura de 1,0 mV/s. Observa-se no ramo anódico que não há formação de um filme passivo sobre a superfície do material, uma vez que a densidade de corrente aumenta consideravelmente na

faixa de potencial de -400 mV a -200 mV, o que indica uma corrosão generalizada. Na região acima de -200 mV há uma tendência à limitação da corrente, provavelmente por efeito de transporte de massa. A Figura 55 mostra que o potencial de corrosão para as amostra na condição de solubilização situa-se em torno de -420 mV a temperatura de  $298 \pm 0,2\text{K}$ . Este potencial encontra-se abaixo do potencial de equilíbrio para hidrogênio ( $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ ) e acima do potencial de equilíbrio do ferro ( $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ). Desta forma, há a ação conjunta de dissolução e redução de hidrogênio na superfície do aço *maraging* 300. Esta ação conjunta ocorre porque o material encontra-se numa faixa de potencial dentro da estabilidade do íon  $Fe^{2+}_{(aq)}$ , como pode ser visto no diagrama de Pourbaix apresentado por Gentil (2012). A Figura 55 mostra que o potencial de corrosão diminui com aumento da temperatura, atingindo o mínimo a  $338 \pm 0,2\text{K}$ .

Figura 55 – Curvas de polarização anódica e catódica para o aço *maraging* 300 no estado solubilizado a  $1093 \pm 10\text{K}$  na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura  $288-338 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de  $1,0 \text{ mV/s}$ .

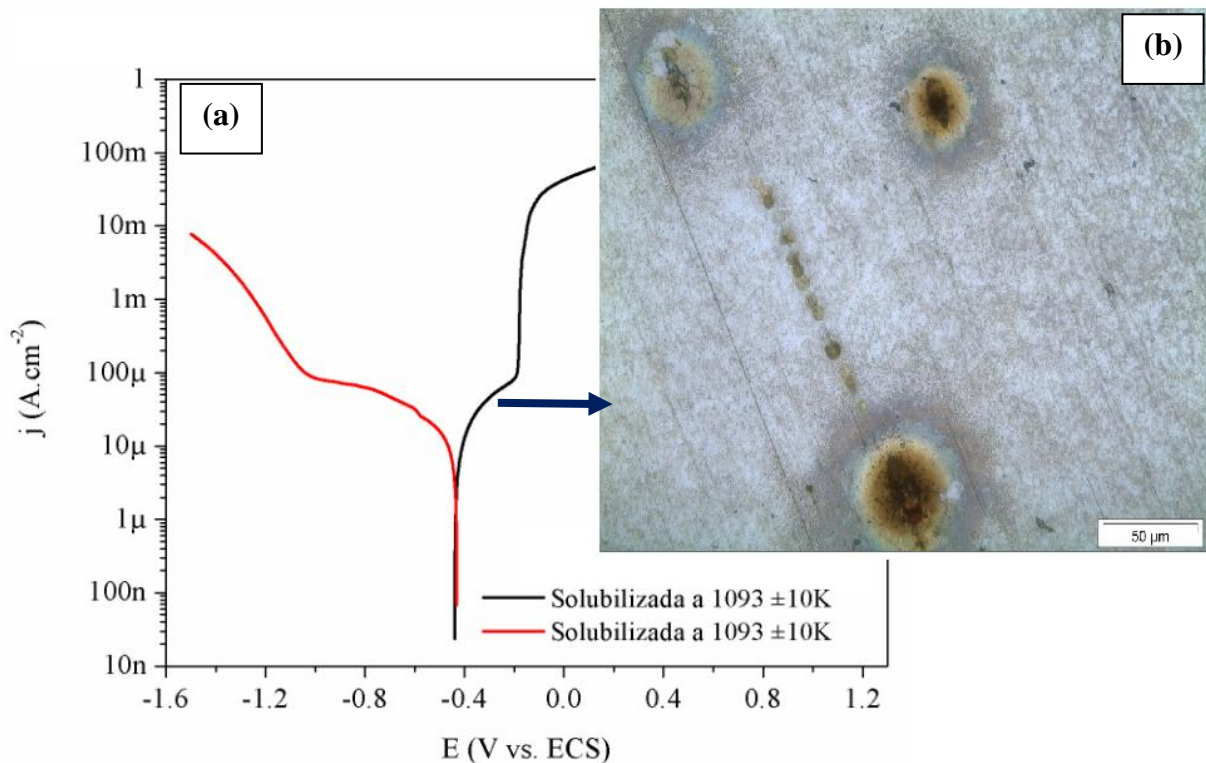


Fonte: Própria do autor.

O ramo anódico da curva de polarização a  $298 \pm 0,2\text{K}$  da Figura 55 apresenta um pequeno trecho de passivação, indicado pela seta em negrito. Foi realizada uma curva potenciodinâmica anódica limitada a  $100 \mu\text{A/cm}^2$  para analisar a superfície do material nesse trecho. O resultado é apresentado na Figura 56 (a-b). A Figura 56 (b) apresenta uma

micrografia óptica mostrando pites formados após o ensaio de polarização. Portanto, as amostras solubilizadas se mostram suscetíveis à corrosão por pites na faixa entre -230 e -180 mV. Nota-se que os pites surgem preferencialmente ao longo das trilhas das lixas, pois de fato estas trilhas atuam como pequenas crêvices, como pode ser observado na Figura 56 (b).

Figura 56 – (a) Curvas de polarização anódica limitada a  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para aço *maraging* 300 no estado solubilizado a  $1093 \pm 10\text{K}$  na solução de 3,5% NaCl aerada na temperatura  $298 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de  $1,0 \text{ mV/s}$ . (b) micrografia óptica mostrando pites formados após o ensaio de polarização.

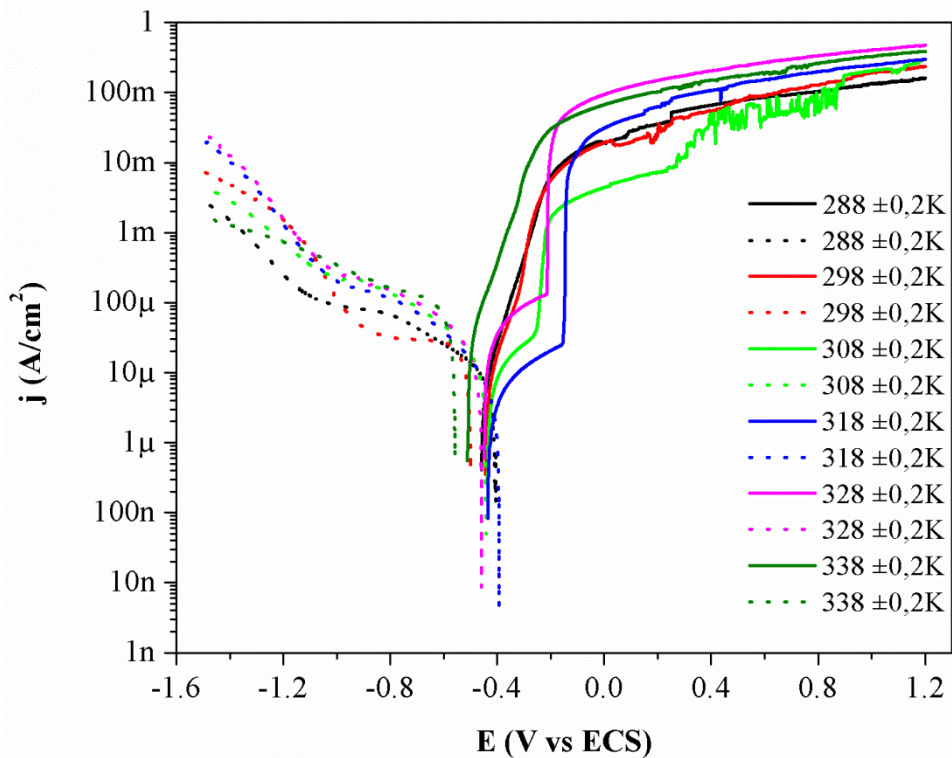


Fonte: Própria do autor; Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

A Figura 57 apresenta o resultado da curva potenciodinâmica anódica e catódica para o aço *maraging* 300 envelhecido a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura entre  $288-338 \pm 0,2\text{K}$ . De acordo com essa figura o material nessa condição apresenta comportamento eletroquímico similar ao apresentado pelas amostras solubilizadas, ou seja, o material apresentou corrosão generalizada na faixa de -400 mV a -200 mV. O potencial de corrosão para nas faixas de temperatura estudadas nesta condição de envelhecimento, encontra-se na mesma faixa de potencial observado nas amostras solubilizadas, ou seja, o envelhecimento a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks não alterou o potencial de corrosão do material.



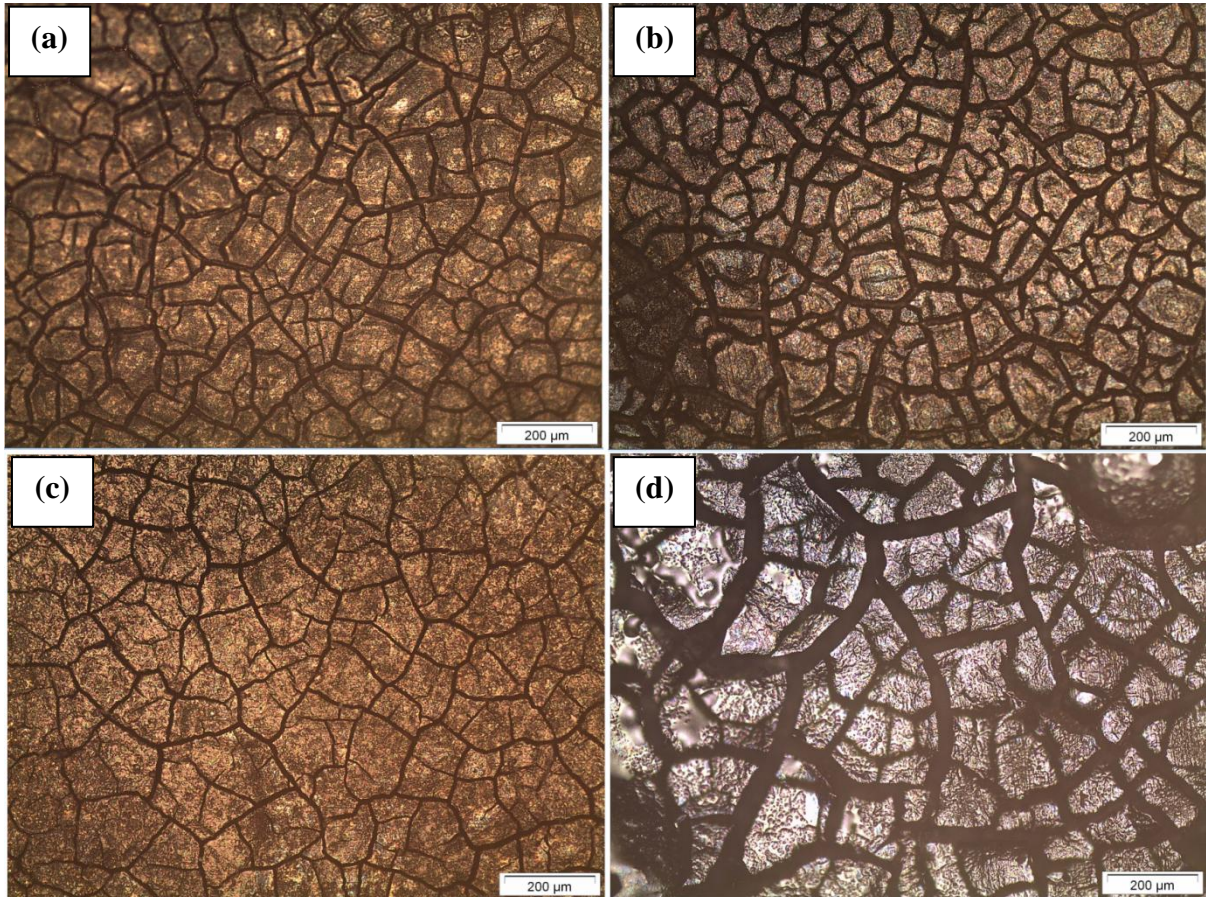
Figura 57 – Curva de potenciodinâmica anódica e catódica para o aço *maraging* 300 envelhecido a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura entre  $288\text{-}338 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de  $1,0 \text{ mV/s}$ .



Fonte: Própria do autor.

Análise de microscopia óptica realizada após os ensaios de potenciodinâmica anódica nas amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks revelou a formação de um filme de coloração escura e resistente sobre a superfície do material. A Figura 58 apresenta micrografias ópticas desses filmes formados nas temperaturas de (a) 288, (b) 298, (c) 308 e (d)  $328 \pm 0,2 \text{ K}$ . De acordo com a análise de EDS esse filme é rico em Fe, Ni, Co e Mo. Contudo, a natureza desse filme ainda não está bem entendida, portanto se necessária uma investigação minuciosa para esclarecer sua natureza.

Figura 58 – Micrografia óptica mostrando o filme formado durante a curva de potenciodinâmica anódica a temperatura de (a) 288, (b) 298, (c) 308 e (d)  $328 \pm 0,2$  K em na solução de 3,5% NaCl aerada.

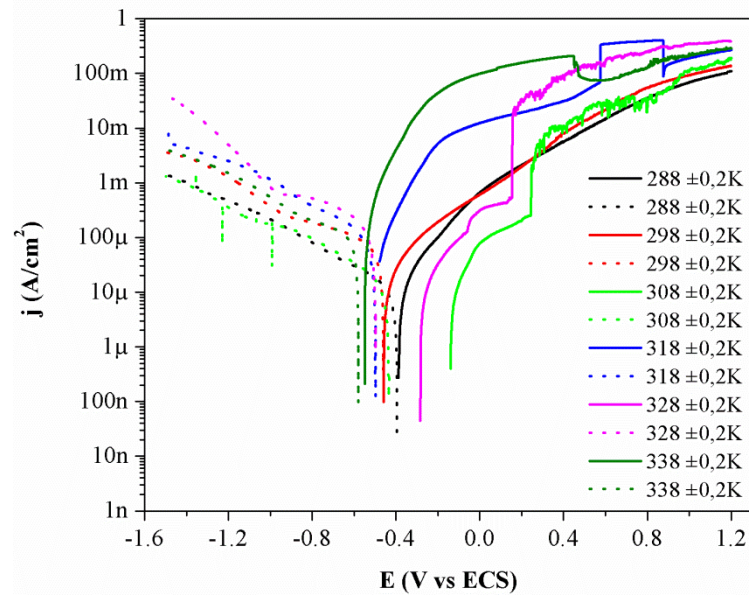


Fonte: Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

A presença de cerca de 10% de austenita não teve efeito significativos no comportamento eletroquímico do aço *maraging* 300 na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura entre  $288-338 \pm 0,2$ K a taxa de varredura de 1,0 mV/s. A Figura 59 apresenta o resultado da curva potenciodinâmica anódica e catódica para essa condição. A Figura 60 apresenta as micrografias ópticas realizadas na superfície das amostras após o levantamento da curva de potenciodinâmica anódica para as temperaturas de 298, 308, 318 e  $328 \pm 0,2$ K. De acordo com essas micrografias o filme formado apresenta morfologia similar ao filme observado nas amostras envelhecidas a  $753 \pm 10$ K por 10,8 ks.

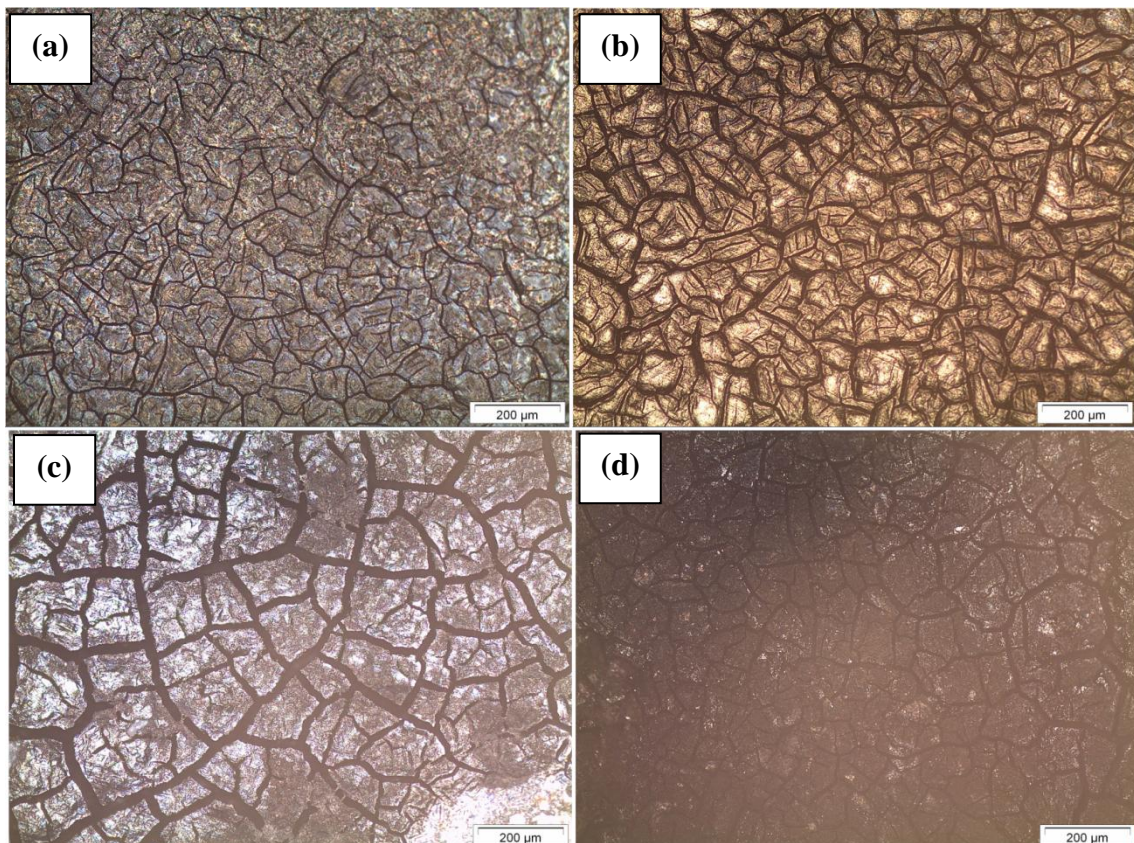


Figura 59 – Curva de potenciodinâmica anódica e catódica para o aço *maraging* 300 envelhecido a  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks na solução de 3,5% NaCl aerada na faixa de temperatura entre  $288\text{-}338 \pm 0,2\text{K}$ . Taxa de varredura de  $1,0 \text{ mV/s}$ .



Fonte: Própria do autor.

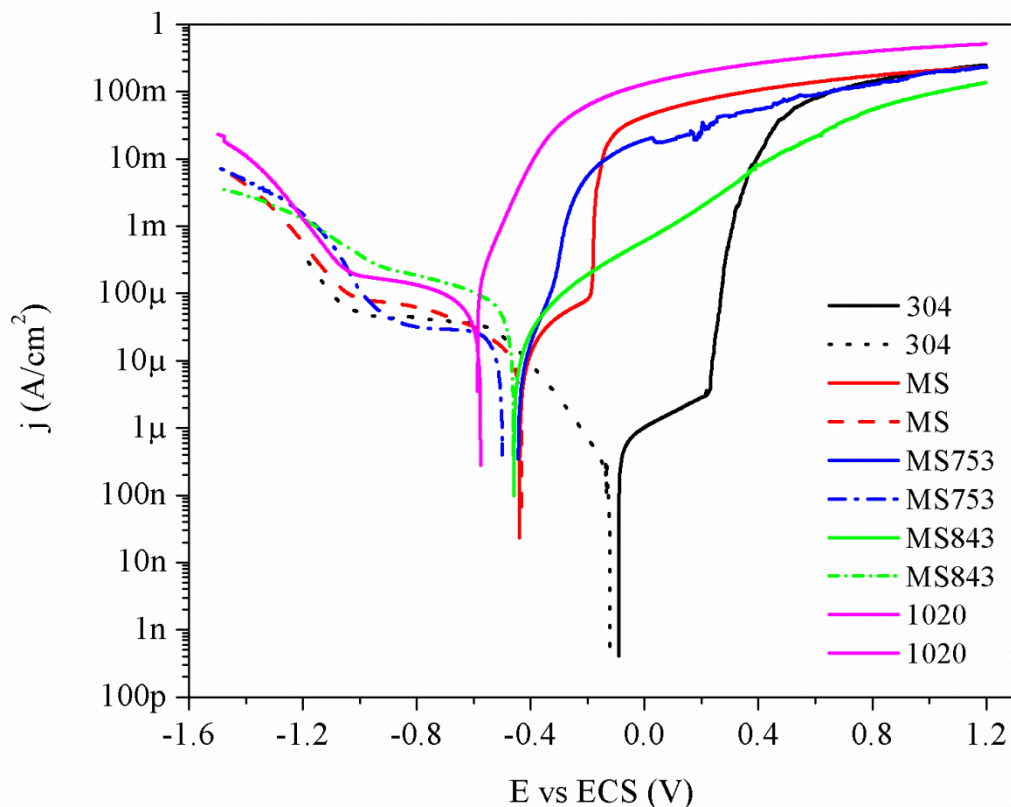
Figura 60 – Micrografia óptica mostrando o filme formado durante a curva de potenciodinâmica anódica a temperatura de (a) 298, (b) 308, (c) 318 e (d)  $328 \pm 0,2\text{K}$  em na solução de 3,5% NaCl aerada.



Fonte: Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

As curvas de polarização para o aço *maraging* 300 nas três condições de tratamento térmico estudadas nesta pesquisa, foram comparadas com as curvas de polarização de um carbono 1020 e um aço inoxidável 304. As curvas foram levantadas na mesma temperatura de 298 K. O resultado desta comparação é apresentado na Figura 61. Como pode ser observado o comportamento eletroquímico do aço *maraging* 300 na solução de 3,5% NaCl está mais próximo do comportamento de uma aço carbono, uma vez que o ramo anódico para esses dois materiais apresentam a mesma forma, sem a presença de regiões de passivação, diferente do comportamento mostrado pelo aço inoxidável 304. Observa-se ainda que o comportamento eletroquímico das três condições de tratamento térmico estudadas se mostram suscetíveis à corrosão. A baixa resistência a corrosão apresentada pelo aço *maraging* 300 na solução de 3,5% NaCl pode ser associado com a ausência de Cr na composição química deste material.

Figura 61 – Comparação das curvas de polarização para o aço *maraging* nas condições de solubilizado e envelhecido a 753 e 843  $\pm$ 10K com aço carbono 1020 e 304.



Fonte: Própria do autor.

#### 5.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 62 (a-c) são apresentados os diagramas de *Nyquist* para as amostras solubilizadas a  $1093 \pm 10\text{K}$  por 3,6 ks e envelhecidas a 753 e  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, respectivamente, em solução de 3,5% NaCl para várias temperaturas.

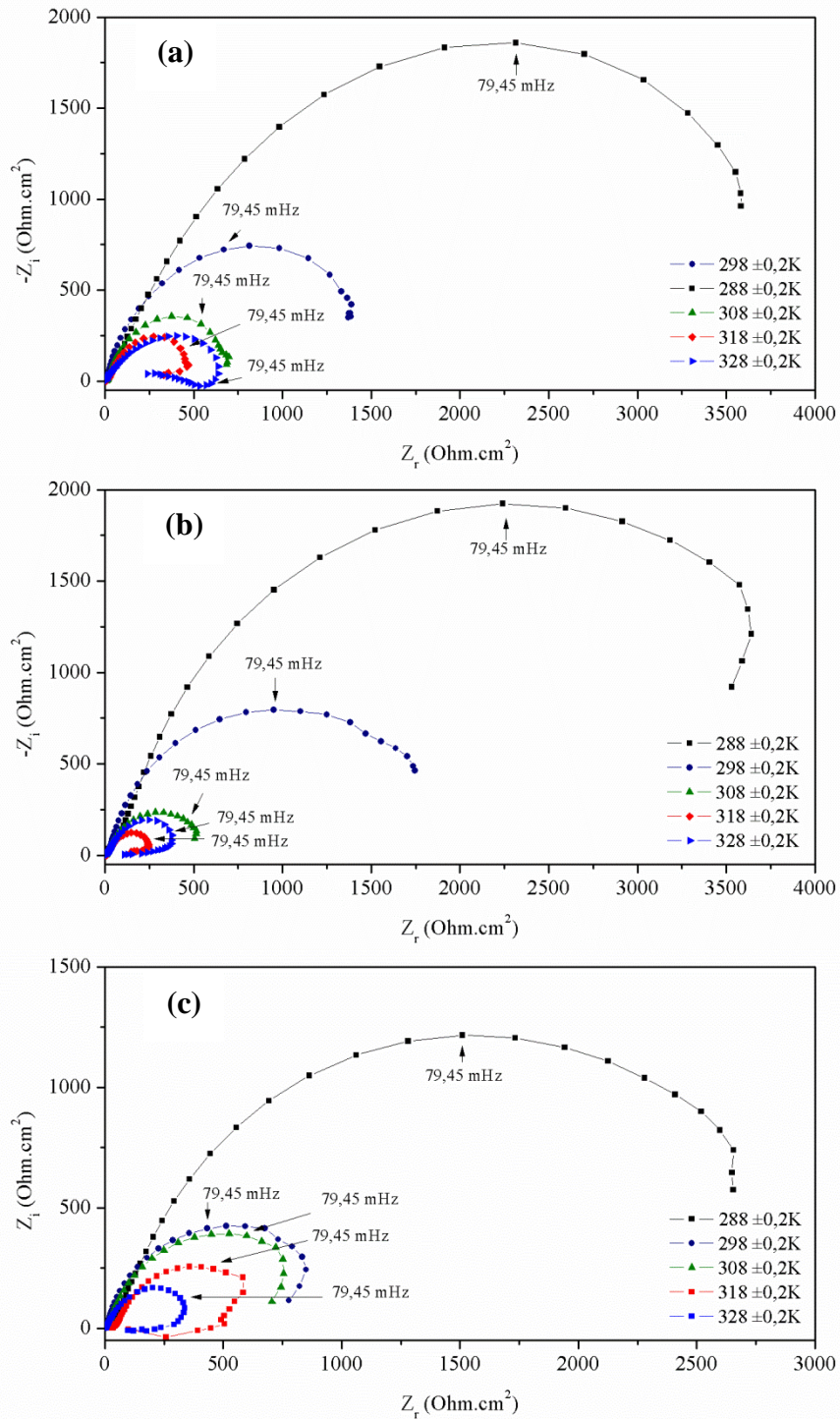
Como pode ser observado na Figura 62 (a-c), há a formação de um único arco capacitivo para as três microestruturas, para temperaturas entre  $288\text{-}308 \pm 0,2\text{K}$ , contudo não é possível afirmar que um único processo eletroquímico está ocorrendo na superfície do material. Neste caso o arco capacitivo estar associado à transferência de carga. Adicionalmente, observa-se que com o aumento da temperatura há uma diminuição no arco capacitivo indicando que o material torna-se mais suscetível a corrosão.

Nas temperaturas de 318 e  $328 \pm 0,2\text{K}$  é possível observar a formação um arco capacitivo em altas frequência e um arco indutivo para regiões de baixas frequências para as três condições de tratamento térmico estudadas, ver Figura 62 (a-c). A formação do arco indutivo nestas temperaturas pode estar associado a um processo de absorção de espécie na superfície metálica.

Com base nos diagramas de *Nyquist* apresentados na Figura 62 (a-c) é possível observar que o tratamento de envelhecimento a  $843 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks torna o material mais suscetível a corrosão, uma vez que, nesta condição há uma diminuição no tamanho do arco em relação às demais condições na mesma temperatura. Poornima *et al* (2010) observou que amostras envelhecidas são mais suscetíveis a corrosão do que amostras no estado solubilizado para aço *maraging* 250 nas condições solubilizadas e envelhecidas em meio ácido.



Figura 62 – Diagrama de Nyquist para diferentes temperaturas para amostras (a) solubilizadas a  $1093 \pm 10 \text{K}$  por 3,6 ks e envelhecidas a (b)  $753 \pm 10 \text{K}$  por 10,8 ks e (c)  $843 \pm 10 \text{K}$  por 10,8 ks em solução de 3,5% NaCl.



Fonte: Própria do autor.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e discutidos nesta dissertação é possível realizar as seguintes conclusões:

1. As fases em equilíbrio para o aço *maraging* 300 nas temperaturas de 753 e 843 K são: martensita, austenita, Ni<sub>3</sub>Ti e fase- $\mu$ . As frações volumétricas dos precipitados, Ni<sub>3</sub>Ti e fase- $\mu$ , calculadas no equilíbrio a 843 K são respectivamente: 3,90 e 4,91. Os cálculos termodinâmicos revelaram ainda que a austenita na temperatura de 843 K é rica em Ni e Mo.
2. Independente da temperatura de solubilização (1113 ou 1093  $\pm$ 10K) e da taxa de resfriamento (ao ar ou N<sub>2(l)</sub>) aplicada, somente picos da fase martensita foram obtidos pela técnica de difração de raios-X para o material no estado solubilizado. Contudo isso não significa que os precipitados não estejam presentes, dado o limite de detecção da técnica e o tamanho dos precipitados.
3. Não foi identificada austenita revertida no aço *maraging* 300 durante o tratamento térmico de envelhecimento realizado a 753  $\pm$ 10K por vários instantes de tempo (10,8, 36,0, 90,0, 180,0 ks). Contudo, picos desta fase foram identificados após 10,8 ks de envelhecimento a 843  $\pm$ 10K. As intensidades dos picos de austenita revertida crescem com o aumento no tempo de envelhecimento a 843  $\pm$ 10K.
4. A quantificação de austenita revertida pela técnica de difração de raios-X usando método de comparação direta mostrou que a fração volumétrica de austenita revertida aumenta linearmente com o tempo de envelhecimento até 90,0 ks de tratamento térmico a 843  $\pm$ 10K. Acima desse instante de tempo a fração volumétrica dessa fase não apresenta aumento significativo. Nesta temperatura a reversão de austenita pode ser descrita matematicamente em função do tempo de envelhecimento pela equação de Johnson-Mehl ( $\gamma_{cal} = 1 - \exp(-k \cdot t)^n$ ).
5. A técnica de correntes parasitas mostrou-se ser uma boa técnica qualitativa complementar para estimar/identificar austenita revertida no aço *maraging* 300. O valor da impedância das correntes parasitas em função do tempo de envelhecimento pode ser descrito matematicamente pela equação de Johnson-Mehl ( $\gamma_{cal} = 1 - \exp(-k \cdot t)^n$ ).

6. A energia de ativação aparente (Afinal outros processo estão ocorrendo simultaneamente) para a reversão de austenita no aço *maraging* 300 é aproximadamente 260 kJ/mol. Este valor encontra-se próximos dos valores da energia de ativação para difusão de Ni, Mo e Ti na rede cristalina de Fe- $\alpha$ . O indica que a reversão de austenita nesses materiais é controlada pela difusão desses elementos liga.

7. As reações de precipitação no aço *maraging* 300 podem acompanhadas pela mudança contínua no parâmetro de rede da fase martensítica. O parâmetro de rede desta fase sofreu maior diminuição durante os instantes iniciais de envelhecimento a  $843 \pm 10\text{K}$  em consequência da precipitação de intermetálicos e reversão de austenita. A curva de dureza é outro parâmetro para acompanhar as reações de precipitação de intermetálicos e formação de austenita revertida.

8. O ataque com a solução de *marble* revelou a austenita revertida na forma de agulhas brancas formada nos contornos de grãos e ao longo das ripas de martensita.

9. Os corpos-de-prova no estado solubilizado a  $1093 \pm 10\text{K}$  submetidos ao ensaio BTB em meio inerte sofreram fratura dúctil com elevada estrição e formação de um pescoço antecedendo a fratura. Estas amostras apresentaram certa de 11% de deformação e 61,28% de redução de área. Enquanto que os corpos-de-prova ensaiados na solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica de  $-1,2V_{ECS}$ , apresentaram fratura frágil com perdas de aproximadamente 40% e 84% na deformação e redução de área, respectivamente. Contudo, não foram observadas mudanças no limite de resistência para as amostras nesta condição em ambos os meios estudados. O limite de resistência obtido foi de 1000 MPa. As fractografias revelaram a presença de inúmeras trincas secundárias externas perpendiculares à direção de aplicação da carga. Na seção transversal da região de fratura, as fractografia identificaram trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio, microcavidades (pequenos *dimples*) e regiões de quase-clivagem.

10. Os maiores limites de resistência mecânica foram observados para as amostras envelhecidas a  $753 \pm 10\text{K}$  por 10,8 ks, submetidas ao ensaio BTB em meio inerte. Nesta condição foi alcançando o valor de 2000 MPa para o limite de resistência. As características das seções transversais e longitudinais da região da fraturada indicam que o material sofreu uma fratura dúctil antecedida por uma elevada deformação plástica em meio inerte. Contudo,



foram observadas drásticas reduções nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 nesta condição de envelhecimento quando submetidas ao ensaio BTB em solução de 3,5% NaCl sob potencial catódico. Neste ambiente o material apresentou limite de resistência de 613 MPa com perda de 80,0 % na deformação e 92,5 % na redução de área. Não foram observadas trincas secundárias na seção longitudinal da região de fratura, no entanto fractografias revelaram a presença de trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio na seção transversal (superfície de fratura), regiões de quase-clivagem e microcavidades.

11. O aço *maraging* 300 na condição de envelhecimento contendo cerca de 10% de austenita revertida apresentou sofreu efeitos deletérios nas propriedades mecânicas quando submetido ao ensaio BTB em solução de 3,5% NaCl sob polarização catódica. Na solução e sob polarização catódica foram observadas perdas de 74% no alongamento e 86% na redução de área. Observações macrográficas mostraram que não houve a propagação de trincas secundárias na seção longitudinal os corpos-de-provas. Contudo, fractografias revelaram a presença de trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio, microcavidades e regiões de quase-clivagem.

12. Com base na deformação percentual, redução de área, tensão máxima (limite de resistência), perdas na deformação e redução de área é possível afirmar que o aço *maraging* no estado de solubilizado foi mais resistente a fragilização por hidrogênio do que as condições de envelhecimento estudadas, embora tenham sido observadas trincas secundárias externas na seção longitudinal da região da fratura. Dentre as condições de envelhecimento estudadas, o material contendo cerca de 10% austenita mostrou ser mais resistente a fragilização por hidrogênio do que a condição de envelhecimento de alta dureza.

13. Os resultados eletroquímicos apresentados nesta dissertação são preliminares para realizar afirmativas concretas sobre o comportamento eletroquímico do aço *maraging* 300 na solução de 3,5% NaCl. Porém, os resultados indicam uma baixa resistência à corrosão deste material em todas as condições de tratamento térmico estudadas. Indicam ainda que o envelhecimento aumenta a suscetibilidade a corrosão do material e a reversão de austenita torna o material menos resistentes a corrosão.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar o aumento da fração volumétrica progressivo da austenita revertida na fragilização por hidrogênio do aço *maraging* 300.
2. Realizar ensaio de tenacidade ao impacto do aço *maraging* 300 em meio inerte e após pré-carregamento de hidrogênio em solução de 3,5% NaCl por 8,64 ks sob potencial catódico. Na condição solubilizada e envelhecida.
3. Investigar as direções de propagação das trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio e possíveis direções preferenciais nas três condições de tratamento térmico estadas nesta dissertação.
4. Elaborar um modelo numérico para descrever a curva tensão-deformação para o aço *maraging* 300 observadas neste trabalho.
5. Analisar os filmes formados na superfície das amostras envelhecidas a 753 e 843  $\pm 10$ K por 10,8 ks, respectivamente, por espectroscopia Mössbauer de superfície e espectroscopia Raman.
6. Estudar o efeito do aumento da fração volumétrica da austenita revertida na resistência a corrosão do aço *maraging* 300 na solução de 3,5% NaCl.
7. Estudar o ensaio BTD em potencial de proteção catódica.

## REFERÊNCIAS

AHMED, M.; ALI, A.; HASNAIN, S.H.; HASHMI, F.H.; KHAN, A.Q. Magnetic properties of maraging steels in relation to deformation and structural phase transformations. **Acta Metallurgica et Materialia**. v. 42. n. 1. p. 631-638. 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A538/A538M**: specification for pressure vessel plates, alloy steel, precipitation hardening (maraging), 18 percent nickel. Philadelphia, PA, 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8/E8M-11**: standard test methods for tension testing of metallic materials. Philadelphia, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E18-11**: standard test methods for Rockwell hardness of metallic materials. . Philadelphia, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F1624 -09**: standard test method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique. Philadelphia, PA, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G129-00**: standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. Philadelphia, PA, 2000.

BARNOUSH, A. Hydrogen embrittlement. **Saarland University**, 2011.

CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys**. 3<sup>rd</sup> Edition. Pergamon Press. Oxford. 2002. 1113 p.

CULLITY, D.C.; STOCK, R.S. **Elements of X-ray diffraction**. 3<sup>rd</sup> Edition. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2001. 678 p.

DECKER, R.F.; EASH, J.T.; E GOLDMAN, A. J. 18% Nickel Maraging Steel. In: **Source Book on Maraging Steels**. ASM, Metal Park. Ohio 44073. 1979. 384 p.

EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M.H. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. **Corrosion Science**. v. 59. p. 96-102. 2012.

ELHOUD, A.M.; RENTON, N.C.; DEANS, W.F. Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35. p. 6455-6464. 2010.

FAROOQ, M.; UL HAQ, A.; HASHMI, F.M.; KHAN, A.Q. Microscopic determination of austenite in 18%Ni maraging steel. **Metallography**. v. 20. p. 377-383. 1987.

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

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

FLOREEN, S.; DECKER, R.F. Heat treatment of 18% Ni maraging steel. In: **Source Book on Maraging Steels**. ASM, Metal Park. Ohio 44073. 1979. 384 p.

GENTIL, Vicente. CORROSÃO. 6<sup>ed</sup>[Reimpressão]. LTD. Rio de Janeiro. 2012. 360 p.

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

HABIBY, F.; SIDDIQUI, T.N.; HUSSAIN, H.; UL HAQ, A.; KHAN, A.Q. Lattice changes in the martensitic phase due to aging in 18%wt nickel maraging steel grade 350. **Journal of Materials Science**. v. 31. p. 305-309. 1996.

HABIBY, F.; SIDDIQUI, T.N.; KHAN, S.H.; UL HAQ, A.; KHAN, A.Q. Austenite determination by eddy current measurements in a maraging steel. **NDT & E International**. v. 25. n. 3. p. 145-146. 1992.

HE, Y.; YANG, K.; SHA, W. Microstructure and mechanical properties of a 2000 MPa grade Co-free maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 36A. p. 2273-2288. 2005.

HE, Y.; YANG, K.; SHA, W.; GUO, Z.; LIU, K. Age hardening and mechanical properties of a 2400 MPa grade cobalt-free maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 37A. p. 1107-1116. 2006.

HIRANO, K.; COHEN, M.; AVERBACH, B.L. Diffusion of nickel into iron. **Acta Metallurgica**. v. 9. p. 440-445. 1961.

KHAN, S.H.; KHAN, A.N.; ALI, F.; IQBAL, M.A.; SHUKAIB.; H.K. Study of precipitation behavior at moderate temperature in 350 maraging steel by eddy current method. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 474. p. 254-256. 2009.

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

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

MAGNÉE, A.; DRAPIER, J.M.; DUMONT, J.; COUTSOURADIS, D.; HABRAKEN, L. **Cobalt-containing high-strength steels**. Centre d'Information du Cobalt, Brussels, 1974. 128 p.

MARCUS, H.L.; FINE, M.E.; SCHWARTZ, L.H. A study of precipitation in stainless and maraging steel using Mössbauer effect. **Transactions of ASM**. v. 59. p. 339-349. 1966.

MARKFELD, A.; ROSEN, A. The Effect of Reverted Austenite on the Plastic Deformation of Maraging Steel. **Materials Science and Engineering**. v. 46. p. 151-157. 1980.

MICHLER, T.; NAUMANN, J. Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33. p. 2111-2122. 2008.

NAKAGAWA, H.; MIYAZAKI, T.; YOKOTA, H. Effects of aging temperature on the microstructure and mechanical properties of 1.8Cu-7.3Ni-15.9Cr-1.2Mo-low C, N martensitic precipitation hardening stainless steel. **Journal of Materials Science**. v. 35. p. 2245-2253. 2000.

NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE (Org.). **18 per cent nickel maraging steels: Engineering properties**. N° 4419. p. 29. 1976. Disponível em: <[http://www1.diccism.unipi.it/Valentini\\_Renzo/slides%20lezione%20met.%20meccanica/18\\_NickelMaragingSteel\\_EngineeringProperties\\_4419\\_.pdf](http://www1.diccism.unipi.it/Valentini_Renzo/slides%20lezione%20met.%20meccanica/18_NickelMaragingSteel_EngineeringProperties_4419_.pdf)>. Acesso em: 22 nov. 2012.

ORIANI, R.A. Hydrogen embrittlement of steels. **Annual Review of Materials Science**. v. 8. p. 327-357, 1978.

PAO, P.S.; WEI, R.P. Hydrogen assisted crack growth in 18Ni (300) maraging steel. **Scripta Metallurgica**. v. 11. p. 515-520, 1977.

PARDAL, J. M. **Aço maraging classe 300: propriedades mecânicas e magnéticas em diversas condições de tratamento térmico**. Blucher Acadêmica. São Paulo, SP, 2012. 198 p.

PARDAL, J.M.; TAVARES S.S.M.; CINDRA FONSECA, M.P.; ABREU, H.F.G.; SILVA, J.J.M. 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.

PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; CINDRA FRONSECA, M.P.; SILVA, M.R.; NETO, J.M.; ABREU, H.F.G. Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic

properties of the maraging steel grade 300. **Journal of Materials Science**. v. 41. p. 2276-2281. 2007.

PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; SILVA, M.R.; FONSECA, M.P.C.; ABREU, H.F.G. Influence of austenite precipitation on the toughness of a maraging steel class 300. In: **New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels**. Buenos Aires. Argentina. v. 1. p. 1-10. 2008.

PARKINS, R.N. Slow strain rate testing – 25 years experience. In: **Slow Strain Rate Testing for the Evaluation of Environmentally Induced Cracking: Research and Engineering Applications**, ASTM STP 1210, R. D. Kane, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp. 7-21.

PETERS, D. T. A study of austenite reversion during aging of maraging steel. **Transactions of the ASM**. v. 61. p. 62-74. 1968.

POORNIMA, T.; JAGANNATHA, N.; SHETTY, A.N. studies on corrosion of annealed and aged 18 Ni 250 grade maraging steel in sulphuric acid medium. **Portugaliae Electrochimica Acta**. v. 28. n. 3. p. 173-188. 2010.

POUND, B.G. The effect of aging on hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys. **Corrosion Science**. v. 42. p. 1941-1956. 2000.

RAJKUMAR, K.V.; RAO, B.P.C.; SASI, B.; KUMAR, A.; JAYAKUMAR, T.; RAJ, B.; RAY. K.K. Characterization of aging behavior in M250 grade maraging steel using eddy current non-destructive methodology. **Materials Science & Engineering A**. v. 464A. p. 233-240. 2007.

RAO, M.N.; MOHAN, M.K.; REDDY, P.U.M. Environmentally assisted cracking of 18%Ni maraging steel. **Corrosion Science**. v. 51. p. 1645-1650. 2009.

REDDY, K.G.; ARUMUGAM, S.; LAKSHMANAN. Hydrogen embrittlement of maraging steel. **Journal of Materials Science**. v. 27. p. 5159-5162. 1992.

SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treatment in maraging steels. In: **Metals Handbook**. 10<sup>a</sup> ed. ASM. Metals Park. v. 4. p. 219-228. 1991.

SCHNITZER, R.; RADIS, R.; NÖHRER, M.; SCHOBER, M.; HOCHFELLNER, R.; ZINNER, S.; POVODEN-KARADENIZ, E.; KOZECHNIK, E.; LEITHER, H. Reverted austenite in PH 13-8 maraging steels. **Materials Chemistry and Physics**. v. 122. p.138-145. 2010.

SERVANT, C; BOUZID, N. Influence of the increasing content of Mo on the precipitation phenomena occurring during tempering in the maraging alloy Fe-12Mn-9Co-5Mo. **Acta Metallurgy**. v. 36. p. 2771-2778. 1988.

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

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

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G.D.W. Phase chemistry and precipitation reaction in maraging steels: Part III. Model Alloys. **Metallurgical Transactions A**. v. 24A. p. 1241-1249. 1993.

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

SHA, W.; GUO, Z. **Maraging Steels: Modelling of microstructure, properties and application**. Woodhead Publishing Limited. Cambridge. UK. 2009. 203 p.



SINHA, P.P.; SIVAKUMAR, D.; BABU, N.S.; THARIAN, K.T.; NATARAJAN, A. Austenite Reversion in 18 Ni Co-Free Maraging Steel. **Steel Research**. v. 66. n. 11. p. 490-494. 1995.

SOLHEIM, K.G.; SOLBERG, J.K.; WALMSLEY, J.; ROSENQVIST, F.; BJØRNÅ., T.H. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement. **Engineering Failure Analysis**. v. 34. p. 140-149. 2013.

TAVARES, S.S.M.; ABREU, H.F.G.; NETO, J.M.; SILVA, M.R.; POPA, I. A thermomagnetic study of the martensite-austenite phase transition in the maraging 350 steel. **Journal of alloys and Compounds**. v. 358. p. 152-156. 2003.

TAVARES, S.S.M.; NETO, J.M.; DA SILVA, M.R.; ABREU, H.F.G.; PARDAL, J.M. Propriedades magnéticas e mecânicas de um aço Maraging 18Ni-Co-Mo-Ti classe 350. In: **Anais do Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**. São Paulo: ABM. p. 1768 - 1775. 2004.

TAVARES, S.S.M.; SILVA, M.R.; NETO, J.M.; PARDAL, J.M.; CINDRA FONSECA, M.P.; ABREU, H.F.G. Magnetic properties of a Ni-Co-Mo-Ti maraging 350 steel. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 373. p. 304-311. 2004.

TEWARI, R.; MAZUMDER, S.; BATRA, I. S.; DEY, G. K.; BANERJEE, S. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. **Acta Materialia**. v. 48. p. 1187-1200. 2000.

TROIANO, A. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. **Transactions of the ASM**. v. 52. p. 54-80. 1960.

TSAY, L.W.; HU, Y.F.; CHEN, C. Embrittlement of T-200 maraging steel in a hydrogen sulfide solution. **Corrosion Science**. v.47. p. 965-976. 2005.

TSAY, L.W.; CHI, M.Y.; WU, Y.F.; WU, J.K.; LIN, D.Y.; Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels. **Corrosion Science**. v.48. p. 1926-1938. 2006.

TSAY, L.W.; LEE, W.C.; LUU, W.C.; WU, J.K. Effect of hydrogen environment on the notched tensile properties of T-250 maraging steel annealed by laser treatment. **Corrosion Science**. v. 44. p. 1311-1327. 2002.

VASUDEVAN, V.K.; KIM, S.J.; WAYMAN, C.M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steel. **Metallurgical Transactions A**. v. 24A. p. 2655-2668. 1990.

VISWANATHAN, U.K.; DEY, G.K.; ASUDI, M.K. Precipitation Hardening in 350 grade maraging steel. **Metallurgical Transactions A**. v. 24A. 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 & Engineering A**. v. 398A. p. 367-372. 2005.

WANG, G.; YAN, Y.; LI, J.; HUANG, J.; QIAO, L.; VOLINSKY, A. Microstructure effect on hydrogen-induced cracking in TM210 maraging steel. **Materials Science & Engineering A**. v. 586A. p. 142-148. 2013.

ZHANG, Y.P.; SHI, D.M.; CHU, W.Y.; QIAO, L.J.; SHI, Y.J.; ZHENG, S.L.; WANG, S.B. Hydrogen-assisted cracking of T-250 maraging steel. **Materials Science & Engineering A**. v. 471A. p. 34-37. 2007.