



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**

JOSÉ ANAZILDO HOLANDA DOS SANTOS JUNIOR

**QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA AUSTENITA REVERSA EM
AÇOS MARAGING 300 SUBMETIDOS AO TRATAMENTO TÉRMICO DE
ENVELHECIMENTO**

FORTALEZA

2018

JOSÉ ANAZILDO HOLANDA DOS SANTOS JUNIOR

**QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA AUSTENITA REVERSA EM
AÇOS MARAGING 300 SUBMETIDOS AO TRATAMENTO TÉRMICO DE
ENVELHECIMENTO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

J1q Junior, José Anazildo.

Quantificação da fração volumétrica de austenita reversa em aços maraging 300
submetidos ao tratamento térmico de envelhecimento / José Anazildo Junior. – 2018.
49 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, 3,
Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

1. Aço maraging. 2. Austenita reversa. 3. Envelhecimento. I. Título.

CDD

JOSÉ ANAZILDO HOLANDA DOS SANTOS JUNIOR

**QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE AUSTENITA REVERSA EM
AÇOS MARAGING 300 SUBMETIDOS AO TRATAMENTO TÉRMICO DE
ENVELHECIMENTO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ____/____/____/.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso- UFC

Dr. Luis Flávio Gaspár Herculano- UFC

FORTALEZA

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe pelo esforço feito e educação dada.

A minha família pelo apoio dado.

A minha namorada pelo apoio e paciência dispensados.

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

Aos colegas e amigos feitos durante o tempo de curso: Gustavo Sabóia, Guilherme Gadelha, Isaac Maia, Luiz Antônio Maciel, Davi Duarte, Vinicius Oliveira, Gabriel Almeida, Francisco Narain. Bruno Fontenele.

A todos que compõem o Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará, em especial aos bolsistas João Victor, José Amilton e Letícia Muniz.

Lista de Figuras

Figura 1- Propriedades mecânicas dos aços maraging em comparação a outros aços de alta resistência.....	15
Figura 2-Diagramas de fase para o sistema Fe-Ni (a)metastável e(b) equilíbrio.....	20
Figura 3-Efeito dos elementos de liga na temperatura Ms.....	21
Figura 4-Temperatura de início de transformação martensítica,Ms, e morfologia em função do teor de carbono em aços Fe-C.....	21
Figura 5-Limite de resistência e morfologia da martensita em função do teor de Ni em aços Fe-Ni.....	22
Figura 6-Microestrutura da martensita em ripas. O contorno da austenita prévia é subdividida em pacote que por sua vez são subdivididos em blocos, os quais podem conter duas orientações de ripas.....	22
Figura 7-Limite de resistência e tenacidade à fratura para os aços maraging da classe 18%Ni e outros aços de alta resistência convencionais.....	23
Figura 8-Variação da dureza da martensita em função do teor de carbono (% em massa)	24
Figura 9-Relação entre limite de resistência e teores de C e Ni em ligas Fe-C-Ni.....	24
Figura 10- Curva da dureza em função do tempo de envelhecimento para o aço maraging 300.....	25
Figura 11- Curva de dilatometria de um aço maraging 350.....	26
Figura 12-Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging e função da taxa de aquecimento.....	27
Figura 13- Diagrama Fe-Ni.....	27
Figura 14-Diagrama TTT de precipitação para o aço maraging 350.....	29
Figura 15-Austenita com morfologia do tipo (a) ripas e placas(b) encontradas em um aço maraging C350 após envelhecimento de 8h em temperatura de 540°C.....	33
Figura 16-(a) Austenita com morfologia globular encontrada em um aço C350 após tratamento de envelhecimento de 8h. (b) Austenita de Widmanstätten encontrada no mesmo aço e condição de a.....	33
Figura 17-Curva de histerese magnética.....	34
Figura 18-Curva de magnetização de saturação <i>versus</i> temperatura de envelhecimento.....	35
Figura 19-Curva de força coerciva(Hc) <i>versus</i> temperatura de envelhecimento.....	36
Figura 20-Etapa do tratamento térmico.....	37
Figura 21-Resultado da difração de raios-X para a amostra solubilizada a 840°C e resfriada ao ar.....	40
Figura 22-Resultado da difração de raios-X para a amostra solubilizada e envelhecida a 480°C durante 5h.....	40

Figura 23-Resultado da difração de raios-X para a amostra solubilizada e envelhecida a 570°C durante 8h.....	41
Figura 24-Resultado da difração de raios-X para amostra solubilizada e envelhecida a 570°C durante 25h.....	42
Figura 25-Quantificação da fração volumétrica de austenita revertida, no intervalo de 8 a 25h.....	42
Figura 26 - Janelas do programa <i>imageJ</i> ® utilizadas para quantificar a área abaixo da curva para a amostra envelhecida a 570°C durante 25h. (a) Difratograma mostrando os picos de austenita e martensita. (b) Difratograma mostrando apenas os picos de martensita.....	43
Figura 27- Curva de variação do parâmetro de rede da martensita no tratamento a 570°C	44
Figura 28- Micrografia óptica da amostra solubilizada para a amostra solubilizada a 840°C. (a) Aumento de 200x e (b) aumento de 500x.....	45
Figura 29- Micrografia da amostra envelhecida a 480°C durante 5h.....	46
Figura 30- Micrografia da amostra envelhecida a 570°C durante 25h . (a) Aumento de 200 x e (b) Aumento de 500x.....	46

Lista de Tabelas

Tabela 1-Composição química das ligas de aço maraging 20 e 25% Ni.....	16
Tabela 2- Composição química usual dos aços maraging classes 200,250,300 e 350.....	16
Tabela 3-Propriedades mecânicas e composição química dos aços maraging 200,250,300 e 350.....	17
Tabela 4-Propriedades mecânicas e composição química dos aços maraging classe 300 com e sem adição de Co.....	18
Tabela 5-Influência dos elementos de liga nos aços maraging.....	19
Tabela 6- Fases observadas em aços maraging.....	31
Tabela 7- Composição química para aço <i>maraging</i> classe 300.....	37
Tabela 8- Representação da janela do programa, quantificando o percentual da área abaixo das curvas.....	43

RESUMO

O aço *maraging* é uma liga quaternária de ultra-alta resistência com uma ampla variedade de aplicações na engenharia, desde da indústria bélica até a indústria esportiva. Estes aços têm como forte característica a formação de precipitados durante o envelhecimento e, quando superenvelhecidos, apresentam o fenômeno metalúrgico de reversão de austenita. O presente trabalho teve como objetivo quantificar a austenita, dita austenita reversa, formada em amostras de aço *maraging* classe 300 solubilizadas a 840°C e resfriadas ao ar, e em seguida envelhecidas nas temperaturas de 480 e 570°C. A caracterização microestrutural englobou as etapas de difração de raios-X e microscopia óptica.

Palavras-chave: Aço maraging, Austenita reversa, envelhecimento.

ABSTRACT

Maraging steel is an ultra high strength quaternary alloy with a wide variety of applications in engineering, from the war industry to the sports industry. These steels have as strong characteristic the formation of precipitates during aging and, when super-aged, present the metallurgical phenomenon of austenite reversion. The aim of the present work was to quantify the austenite, called austenite reverse, formed in samples of maraging steel grade 300 solution annealed to 840°C, cooled in the air, and then aged in the temperatures of 480 and 570°C. The microstructural characterization included the stages of X-ray diffraction and optical microscopy.

Key-words: Maraging steels. Reversed Austenite, Aging.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. Introdução.....	14
2.2. A formação da martensita.....	18
2.3. Morfologia.....	20
2.4. Propriedades Mecânicas	22
2.5. Transformações de fase.....	25
2.6. Tratamentos térmicos	27
2.6.1. Têmpera	27
2.6.2. Envelhecimento e precipitação	27
2.7. A Austenita reversa	31
2.7. Propriedades magnéticas	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1. Material.....	36
3.2. Tratamentos térmicos	36
3.3. Difração de Raios X (DRX).....	37
3.3.1. Cálculo dos parâmetros de rede	37
3.3.2. Cálculo da Fração Volumétrica.....	37
3.4. Microscopia Óptica (MO).....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1. Difração de Raios-X.....	39
4.2. Quantificação da Fração Volumétrica de Austenita revertida.....	41
4.3. Variação dos parâmetros de rede da martensita	43
4.4. Análise microestrutural	44
5. CONCLUSÕES	46
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

Aços maraging são constituídos em maior parte por Ni, Co, Mo e Ti. Esta classe de aço possui um estrutura martensítica cúbica de corpo centrado (CCC), em razão do baixo teor de carbono. As propriedades mecânicas dos aços maraging, ditos de ultra-alta resistência, são obtidas através do tratamento térmico de envelhecimento (MAGNÉE, 1974). No tratamento, há formação de precipitados intermetálicos na matriz martensítica (VASUDEVAN, 1990. TEWARI et al, 2000). A nomenclatura dos aços maraging está associada ao limite de escoamento e resistência mecânica, entre 200 e 350 Ksi. O vasto campo de aplicação para estes materiais é função da excelente conformabilidade característica, da capacidade de serem endurecíveis por precipitação e da alta tenacidade a fratura.

Estes aços podem sofrer um fenômeno metalúrgico adicional de formação de austenita reversa, quando submetidos ao tratamento de superenvelhecimento em temperaturas elevadas. O presente trabalho buscou quantificar a fase austenítica formada através da análise por difração de raios -X e análise microscópica.

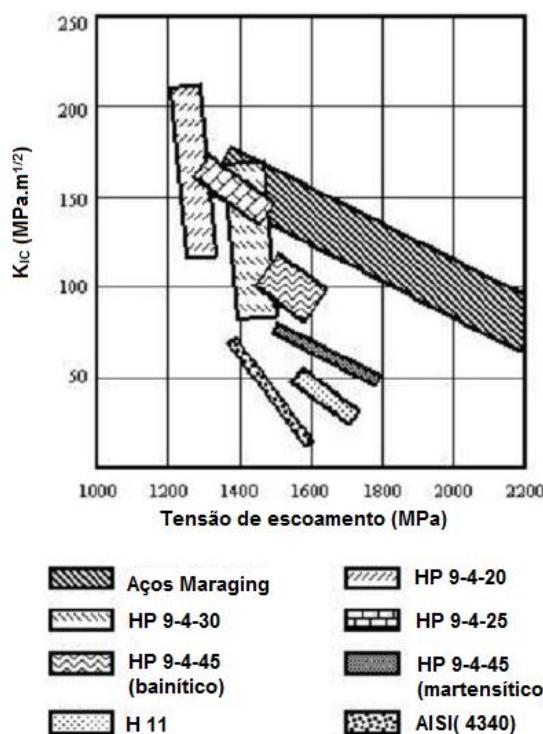
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Introdução

Os aços maraging são ligas quaternárias de Ni-Co-Mo-Ti de ultra-alta resistência desenvolvidas com um vasto campo de aplicação, sendo utilizados na indústria bélica e nuclear, componentes aeronáuticos, vasos de pressão e até mesmo indústria esportiva, em tacos de golfe e floretes de esgrima. Em razão das elevadas concentrações de Co e Ni, seu custo é elevado e acaba por limitar seu uso. Nos EUA, em razão de suas aplicações na área nuclear, é classificado como material estratégico, fazendo parte da *Trigger List*. No Brasil, é produzido pela Villares S.A. e seu uso é acompanhado pela Marinha.

Quando temperados adquirem uma microestrutura martensítica com elevada ductilidade e boa conformabilidade, é em razão do tratamento que estes aços são nomeados- Mar (martensita) +aging (envelhecimento). Estas características, em princípio conflitantes, são obtidas em razão do baixo nível de carbono nestes aços, aproximadamente de 0,03%. Estes aços destacam-se pela ótima relação entre resistência a fratura e limite de escoamento, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1: Propriedades mecânicas dos aços maraging em comparação a outros aços de alta resistência.



Fonte: MAGNEE et al(1974) apud FLOREEN (1974).

Quando criados, estes aços possuíam 18, 20 ou 25% de níquel. No entanto estes níveis de elemento de liga dificultavam seu tratamento térmico pois possuíam uma temperatura de início de martensita(Ms) muito baixa. Assim, durante a têmpera, permaneciam no campo austenítico.

Os primeiros aços maraging possuíam teores de níquel entre 20 e 25%, Tabela 1, estas concentrações tornavam seu tratamento térmico mais complexo já que estas concentrações tornavam a temperatura de início da transformação martensítica(Ms) muito baixa, Neste caso, era necessário um tratamento prévio, chamado de *ausaging*, para que parte do níquel presente na matriz precipitasse e fosse possível então transformar a austenita presente em martensita durante a têmpera(FLOREEN,1969).

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

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

Fonte: (Floreen,1968).

Decker et al (1962 apud FLOREEN, 1969) verificaram que o Co e Mo possuem efeito endurecedor em ligas Fe-Ni, o que conduziu para o desenvolvimento de uma nova família de aços, com 18%Ni, 8%Co e 5% molibdênio. Estas novas famílias possuíam limites de resistência de até 2400Mpa (350 ksi), levando ao desuso aços com teores maiores de níquel. Os aços maraging da família 18%Ni se dividem hoje nas classes 200,250,300 e 350, denominação que faz referência aos limites de resistência em ksi (FLOREEN,1969).

Tabela 2: Composição química usual dos aços maraging classes 200,250,300 e 350.

Maraging	Elemento (% peso)					
	Classe	Ni(%)	Co(%)	Mo(%)	Ti (%)	Al(%)
	200	17-19	8,0-9,0	3-3,5	0,15-0,25	0,05-0,15
	250	17-19	7-8,5	4,5-5,2	0,3-0,5	0,05-0,15
	300	17-19	8,5-9,5	4,5-5,2	0,5-0,8	0,05-0,15
	350	17,5-18,5	12-12,5	3,8-4,6	1,4-1,7	0,1-0,15

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

Tabela 3: Propriedades mecânicas e composição química dos aços maraging 200,250, 300 e 350.

Propriedades Mecânicas				
	Solubilizado e temperado por 1h a 820°C, envelhecido por 3h a 480°C		Solubilizado e Temperado por 1h a 820°C e envelhecido por 12 h a 480°C	
Classe	200	250	300	350
Limite de Resistência, Mpa	1340-1590	1690-1860	1830-2100	2460
Resistência ao Impacto,J	35-68	24-45	16-26	11-13
Dureza,HRC	44-48	48-50	51-55	56-49
Composição Química				
Ni	17-19	17-19	18-19	16-17,5
Co	8,0-9,0	7,0-8,5	8,0-9,5	12-13
Mo	3,0-3,5	4,6-5,1	4,6-5,2	3,5-4,0
Ti	0,15-0,25	0,3-0,5	0,5-0,8	1,6-2,0
Al	0,05-0,15	0,05-0,15	0,05-0,15	0,1-0,2
C max	0,03	0,03	0,03	0,01
Si max	0,12	0,12	0,12	0,10
Mn max	0,12	0,12	0,12	0,10
Si+Mn max	0,20	0,20	0,20	0,20
S max	0,010	0,010	0,010	0,005
P max	0,010	0,010	0,010	0,005
Ca	0,05	0,05	0,05	
B	0,003	0,003	0,003	
Zr	0,02	0,02	0,02	
Fe	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Fonte: (Adaptado de Nickel Development Institute,1976).

O aumento do preço do Co no fim dos anos 70 impulsionou o desenvolvimento de outras classes de aços maraging, com o intuito de diminuir os custos de produção, devido à grande quantidade de Ni e Co em sua composição. Um exemplo é o surgimento das classes sem adição de cobalto, comumente chamadas de *cobalt free* [sem cobalto], nas quais o efeito endurecedor causado pelo cobalto é compensado por um maior teor de titânio, Tabela 4, adquirindo propriedades semelhantes.

Tabela 4: Propriedades mecânicas e composição química dos aços maraging classe 300 com e sem a adição de Co.

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

Fonte: Adaptado de Lopes, 2007.

No que se refere ao efeito dos elementos de liga, estes estão diretamente relacionados ao mecanismo de endurecimento e podem ser classificados de acordo com o grau que exercem este efeito endurecedor: fortes (Be, Ti), moderados (Al, Nb, Mn, Mo, Si, Ta, V e W) e fracos(Co, Cu e Zr). A Tabela 5 mostra a influência dos elementos nas propriedades dos aços maraging com 18% de níquel.

Nos aços maraging o principal mecanismo responsável pelo endurecimento é a precipitação de intermetálicos, que se dá durante o período de envelhecimento, como Fe_2Mo , $\eta-Ni_3Ti$, Ni_3Mo , Fe_2Ti , $\mu-Fe_7Mo_6$, $\sigma-FeMo$ e $\sigma-FeTi$. A formação destes acaba por deformar a rede cristalina e impedindo a movimentação de discordâncias na rede cristalina, já martensítica, aumentando a resistência do material.

A característica dos aços maraging de possuir baixo teor de carbono (0,03%) e dos altos teores de elementos de liga confere ótima temperabilidade , afetando a estrutura cristalina durante a transformação, gerando uma martensita cúbica de corpo centrado(CCC) no estado solubilizado ou temperado(MAGNEÉ et al, 1974). Como consequência dessa transformação, tem-se uma martensita macia e facilmente deformável, em decorrência da alta densidade de discordâncias, apresentando uma dureza de 300HV. (SHA ; GUO, 2009).

Tabela 5: Influência dos elementos de liga nos aços maraging.

Elemento	(%) em peso	Nível presente	Efeito
Níquel	17-19	Muito baixo (↓) Muito alto (↑)	Resist. Mecânica Ms(↑), produz $\gamma_{\text{resfri.}}$ → tenacidade e resistência (↓)
Cobalto	7-9,5	Muito baixo (↓) Muito alto (↑)	(↓) Indiretamente resist. Mecânica (↑) resist. (↓) tenacidade
Molibdênio	3,0-5,2	Muito baixo (↓) Muito alto (↑)	(↓) resist. Mecânica (↓) tenacidade
Titânio	0,1-0,8	Muito baixo (↓) Muito alto (↑)	(↓) resist. (↓) tenacidade
Alumínio	0,05-0,15	Muito alto (↑)	(↓) resist. (↓) tenacidade
Boro e Zircônio	Teores Muito baixos		Retardam a aglomeração de carbonetos nos contornos de grão Forma carbonetos grosseiros no bruto de fusão e partículas finas no contorno de grão que são redissolvidos durante o tratamento térmico (↓) resist. (↓) tenacidade
Carbono	0,03 máx	Muito alto(↑)	
Cálcio	0,05		desoxidante
Oxigênio	Residual	Muito alto(↑)	(↓)tenacidade
Enxofre	0,01 máx	Muito alto(↑)	Forma-se TiS (↓)tenacidade (↓) ductilidade
Silício	0,1 máx	Muito alto(↑)	(↓) tenacidade
Manganês	0,3 máx	Muito alto(↑)	(↓) tenacidade

Fonte: Própria do autor, adaptado.

2.2. A formação da martensita

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

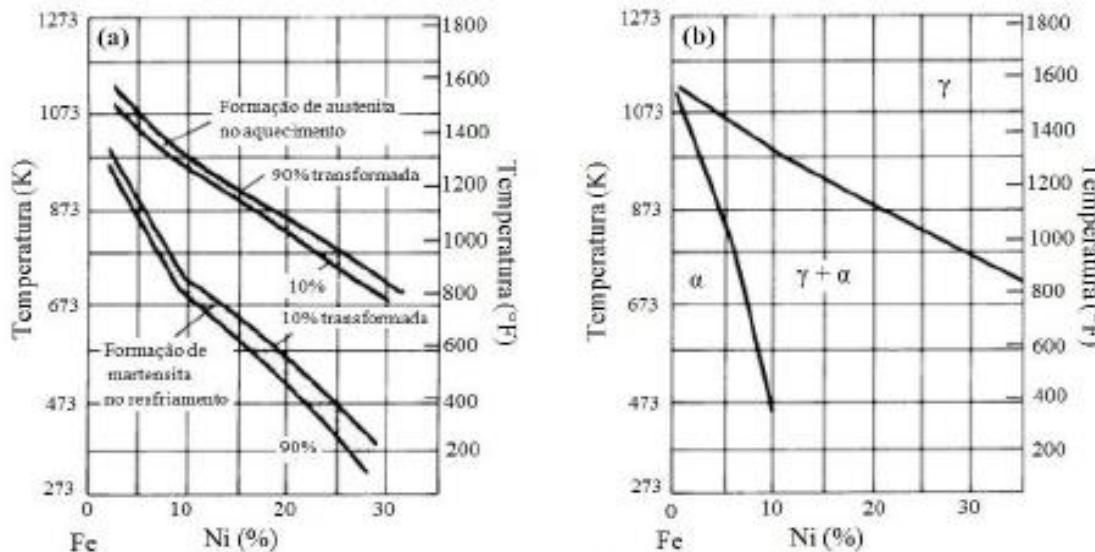
A transformação isotérmica é observada em aços Fe-Ni, Fe-Ni-Mn e Fe-Ni-Cr contendo alto teor de elementos de liga é caracterizada por ocorrer a temperaturas constantes e ser

dependente do tempo. Sua deformação ocorre em cadeia, onde a martensita formada acaba por deformar a austenita vizinha, que também se transforma, acelerando a taxa de formação com o aumento do tempo. Assim como a transformação atérnica, a quantidade volumétrica de austenita total transformada aumenta com a redução da temperatura (Guimarães, 1981).

A temperatura de formação da martensita, M_s , e sua relação com os teores de níquel foi estudada por Jones et al(1949 apud FLOREEN,1969), o resultado pode ser visto na Figura 2(a) A figura sugere que a histerese térmica se intensifica com o aumento do teor de níquel, que atua também diminuindo as temperaturas M_s e M_f durante o resfriamento. No reaquecimento da martensita, a reação oposta ocorre; as temperaturas A_1 e A_3 que são respectivamente as temperaturas de início e fim desta transformação, sofrem pouca influência do aumento do teor de níquel quando comparadas a M_s e M_f .

Na Figura 2(b) está representado o diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-Ni, nas regiões ricas em Ni se pode verificar a presença de ferrita e austenita em baixas temperaturas (FLOREEN, 1968; MAGNEE et al, 1974; SCHMIDT;ROHRBACH, 1991).

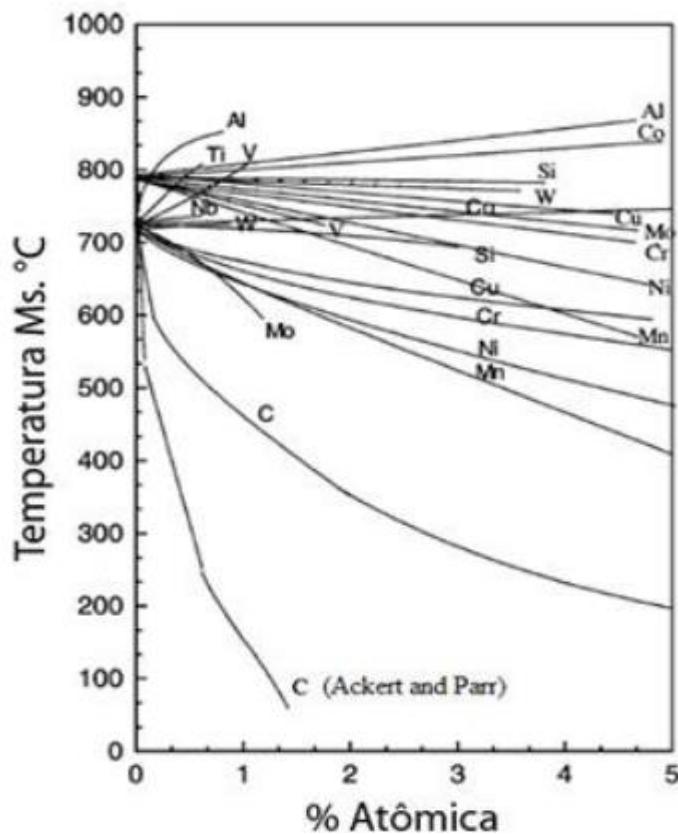
Figura 2: Diagramas de fase para o sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) de equilíbrio.



Fonte: (SCHMIDT e ROHRBACH, 1991).

O efeito de outros elementos sobre as temperaturas de M_s e M_f já foi objetivo de estudo, na Figura 3 estão representados os resultados obtidos por Izumiyyama et al(1974, apud HUALLPA, 2011) e Liu(1981, apud HUALLPA, 2011). Segundo Izumiyyama a adição de Al, Ti, V e Co aumenta a temperatura M_f , enquanto a adição dos demais elementos diminui esta temperatura. Já Liu mostra que o aumento de M_f ocorre apenas com a adição de Co e V. Em estudos posteriores, Capdevila et al(2002) também verificaram que a adição de Co acima de 3% em massa aumenta a temperatura de M_s devido a segregação de carbono, o que favorece a precipitação de carbonetos, reduzindo o efeito dos elementos precipitados na temperatura M_s .

Figura 3: Efeito dos elementos de liga na temperatura Ms.

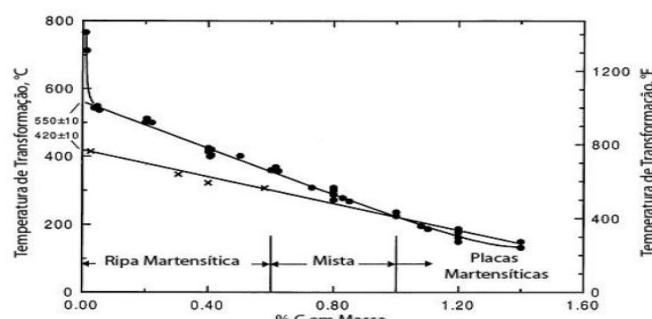


Fonte : (Adaptado de HUALLPA,2011).

2.3. Morfologia

A martensita pode se apresentar na forma de ripas e/ou placas. A seguir está representado a forma como varia a morfologia e a temperatura Ms em função do teor de carbono. Observa-se que para teores abaixo de 0,6% em massa de carbono há a formação de martensita em ripas, enquanto para teores superiores a 1% em massa a martensita tem a morfologia de placas (KRAUSS, 1999).

Figura 4: Temperatura de início de transformação martensítica, Ms, e morfologia em função do teor de carbono em aços Fe-C.



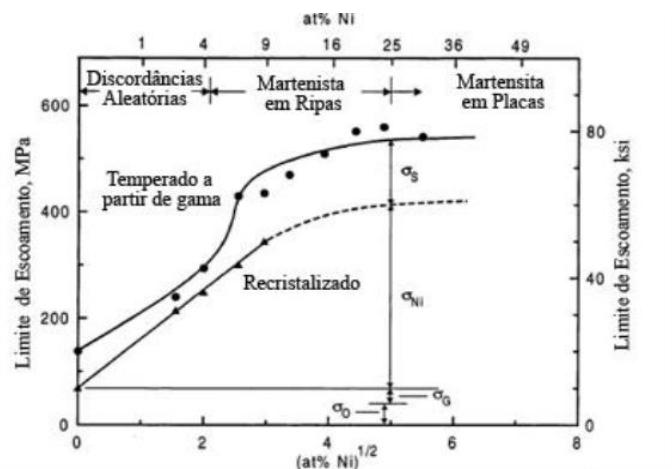
Fonte:(Adaptado de KRAUSS,1999).

O níquel também exerce efeito sobre a morfologia da martensita, este efeito está apresentado na Figura 5, juntamente com o efeito sobre o limite de escoamento. A partir do gráfico é possível observar que para valores menores de 4% de Ni não ocorre a formação de martensita, o que gera um pequeno endurecimento do material por solução sólida e presença de discordâncias aleatórias.

Em teores maiores de 4% de Ni, ocorre um forte aumento de resistência do material, gerado pela transformação martensítica, a qual se forma em ripas. Com o aumento do teor de níquel pouca alteração é observada sobre o limite de escoamento, contudo, acima de teores de 25% de Ni, a morfologia da martensita muda de ripas para placas.

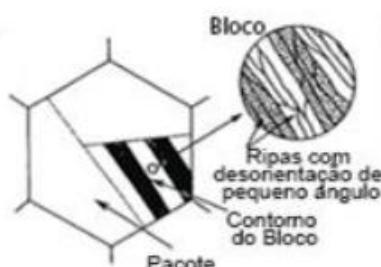
As ripas de martensita são caracterizadas por se disporem em um arranjo paralelo, formando estruturas chamadas de blocos e pacotes, que subdividem a austenita prévia, como mostrado na Figura 6.

Figura 5: Limite de resistência e morfologia da martensita em função do teor de Ni em aços Fe-Ni.



Fonte: (Adaptado de KRAUSS, 1999).

Figura 6: Microestrutura da martensita em ripas. O contorno da austenita previa é subdividida em pacotes que por sua vez são subdivididos em blocos, os quais podem conter duas orientações de ripas.



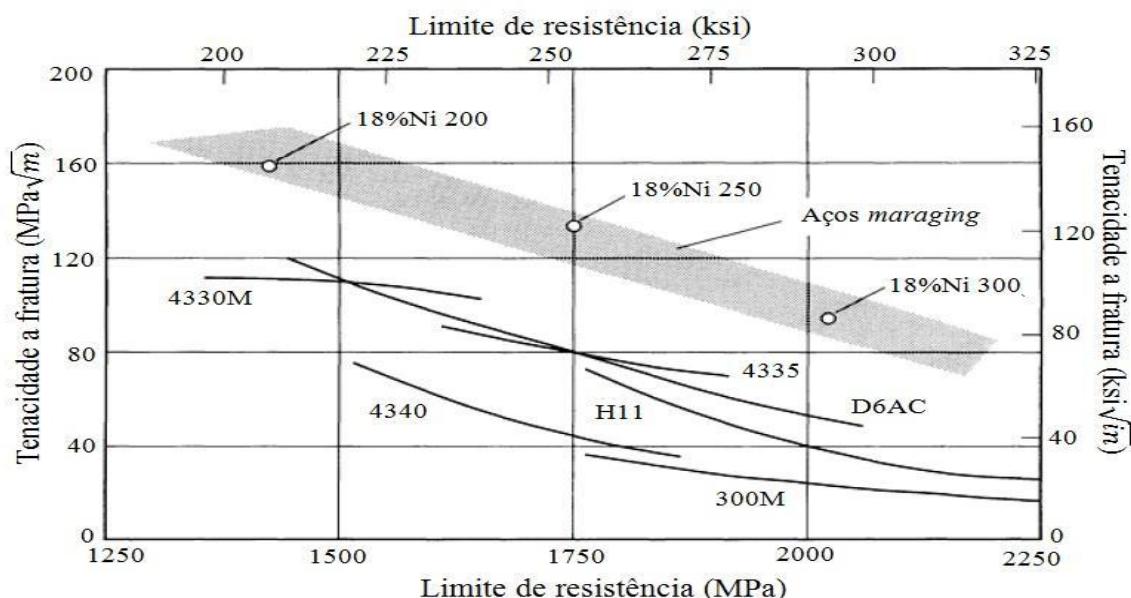
Fonte:(Adaptado de MORRIS et al., 2013).

2.4. Propriedades Mecânicas

Os aços maraging possuem limite de resistência e tenacidade a fratura superior ao aços convencionais de alta resistência (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991). A Figura 7 apresenta o limite de resistência e tenacidade a fratura dos aços maraging da classe 18% Ni e outros de alta resistência convencionais.

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

Figura 7: Limite de resistência e tenacidade à fratura para os aços maraging da classe 18%Ni e outros aços de alta resistência convencionais.



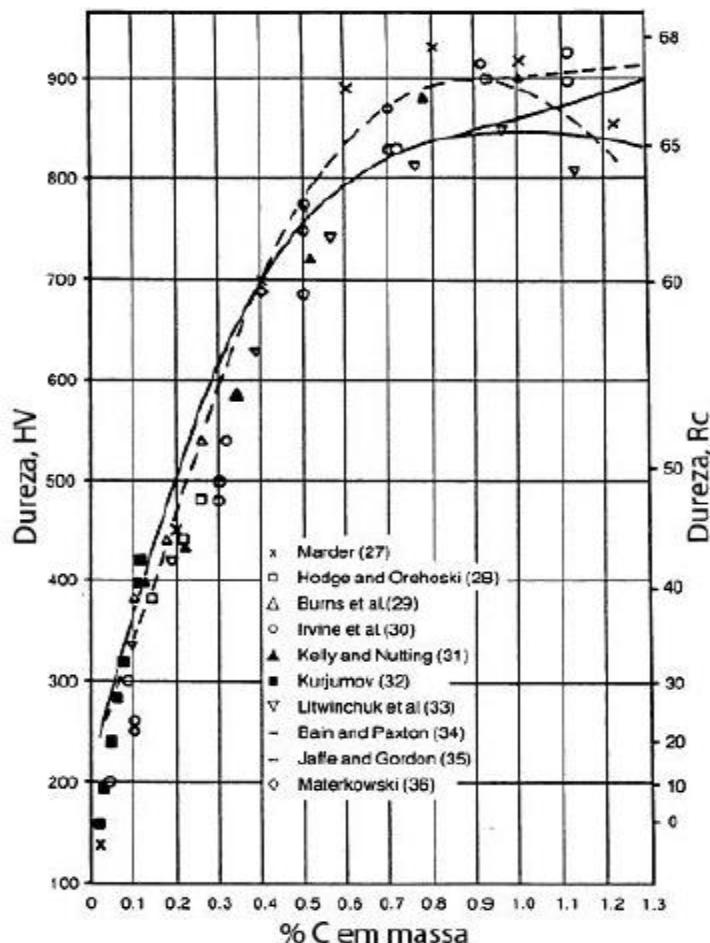
Fonte: (SCHMIDT E ROHRBACH, 1991).

No que se refere a dureza, estão representados na Figura 8 os resultados de estudos relacionando essa propriedade com o teor de carbono. É possível observar que para teores acima de 0,7%C em massa a dureza se encontra em torno de 65HRC (832HV), enquanto que ao se reduzir o percentual de carbono para valores inferiores a 0,1%, os novos valores de dureza se encontram na faixa de 30HRC(302HV) (KRAUSS, 1999).

Estudos relatam também que para elevados teores de carbono há uma variação significativa do efeito deste na dureza do material. Isto ocorre pois a quantidade de austenita retirada, aumenta com o teor de carbono, gerando uma queda na dureza, entretanto, trabalhos executando superesfriamento das amostras mostraram que, embora menos significativo que em baixas concentrações, o aumento do teor de carbono acima de 0,9% em massa, gera um endurecimento do material (KRAUSS, 1999).

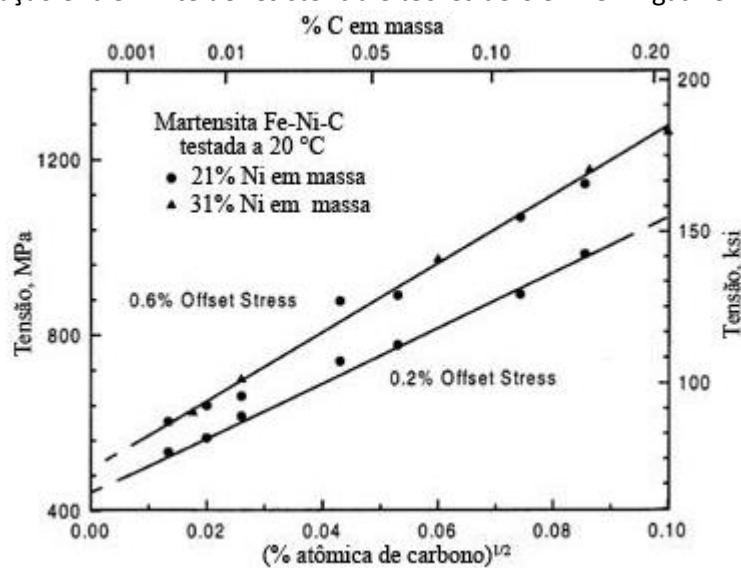
Além do carbono, o níquel é outro elemento que exerce forte influências nas propriedades mecânicas, conforme pode ser visto na Figura 9. Esta influência é significativa devido a transformação martensítica, contudo, uma vez formada, não é possível perceber diferença na resistência com o aumento do teor de Ni.

Figura 8: Variação da dureza da martensita em função do teor de carbono (% em massa).



Fonte: (Adaptado de KRAUSS, 1999).

Figura 9: Relação entre limite de resistência e teores de C e Ni em ligas Fe-C-Ni.

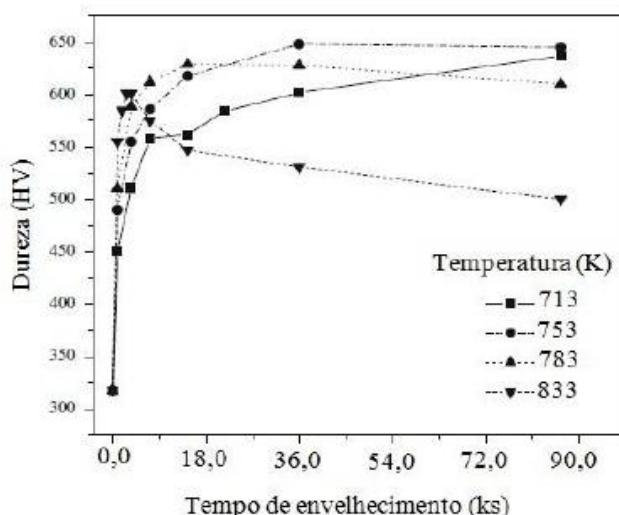


Fonte : (Adaptado de KRAUSS, 1999).

As propriedades mecânicas dos aços maraging são obtidas como resultado tanto da precipitação de intermetálicos quanto da formação de austenita reversa. No que se refere a precipitação, observa-se um comportamento padrão típico dos materiais endurecíveis por precipitação. Inicialmente verifica-se um aumento da dureza, relacionado com a formação e crescimento dos precipitados. No pico de dureza, há um balanço entre o crescimento e coalescimento destas. Por fim, no estágio de superenvelhecimento, ocorre coalescimento dos precipitados e a subsequente queda das propriedades mecânicas (SHA;GUO,2009). Contudo, no caso dos aços maraging, o superenvelhecimento é caracterizado pela formação de austenita reversa, que tende a diminuir a resistência mecânica do aço e melhorar sua ductilidade (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). Diante disso, percebe-se que as propriedades mecânicas dos aços maraging estão relacionadas com a forma esses dois mecanismos interagem durante o envelhecimento.

Pardal et al(2007) levantaram curvas de dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento para diversas temperaturas para o aço maraging 300. Os resultados estão representados na Figura 10. De acordo com a figura, o envelhecimento a 713 e 753K provoca um aumento lento e contínuo da dureza até 3,6ks, quando comparado a tratamentos de envelhecimento realizados em temperaturas maiores. A dureza máxima para estas duas temperaturas foi obtida após 90,0 ks de envelhecimento. Para as temperaturas de 783 e 833 K, os picos de dureza máximo foram observados após 14,4 e 3,6 ks, respectivamente. A diminuição da curva após este pico para estas temperaturas caracteriza o superenvelhecimento (PARDAL et al, 2007). Tavares et al(2004) obtiveram resultados similares para o aço maraging 350 envelhecido a 713, 773, 833 e 923 K para diversos tempos de envelhecimento. A Análise destes dados a partir de difração de raios-X indica a presença de austenita revertida, não presente em estágios anteriores.

Figura 10: Curva da dureza em função do tempo de envelhecimento para o aço maraging 300.

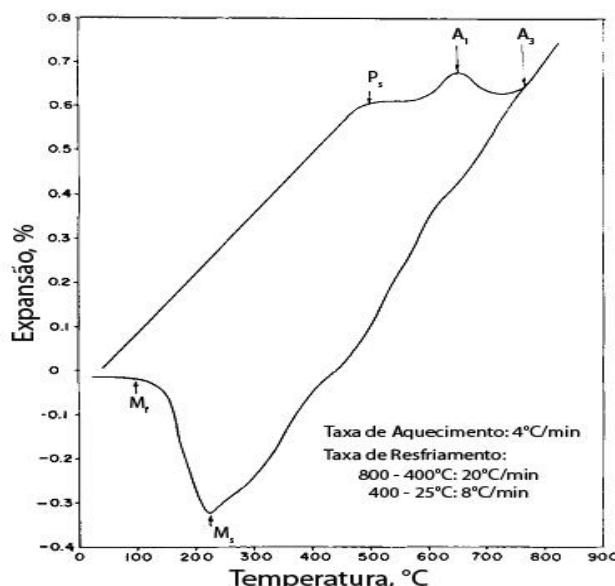


Fonte: (Adaptado de PARDAL et al).

2.5. Transformações de fase

Na figura 10, está representado o resultado de um ensaio dilatômetro de um aço maraging 350. O ponto P_s refere-se a região de precipitação de intermetálicos e é observado pela descontinuidade da taxa de expansão do material na temperatura de 500°C. A elevação da temperatura para 650°C promove outra descontinuidade na curva dilatométrica, correspondente ao ponto A_1 ; momento de início da formação da austenita, e que se prolonga até 770°C, ponto A_3 (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

Figura 11: Curva de dilatometria de um aço maraging 350.

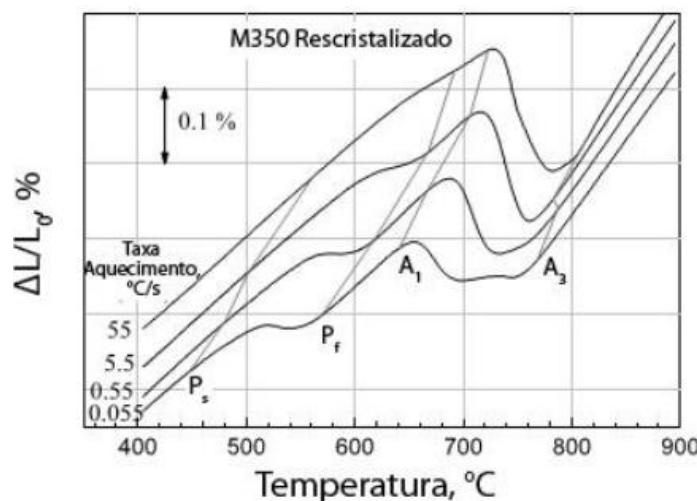


Fonte: (Adaptado de VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

Durante o resfriamento, na temperatura de 220°C ocorre o início da formação da martensita, ponto M_s , caracterizado por uma expansão do material que se prolonga até o ponto M_f , aproximadamente 90°C (VISMANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

O efeito da taxa de aquecimento na curva dilatométrica dos aços maraging 350 foi estudado por Kapoor et al (2003), que concluíram que para maiores taxas de aquecimento, tanto a precipitação quanto a transformação α/γ tem o seu início em temperaturas mais elevadas, o que indica ambas transformações são baseadas em difusão atômica. A figura 12 mostra o resultado do estudo.

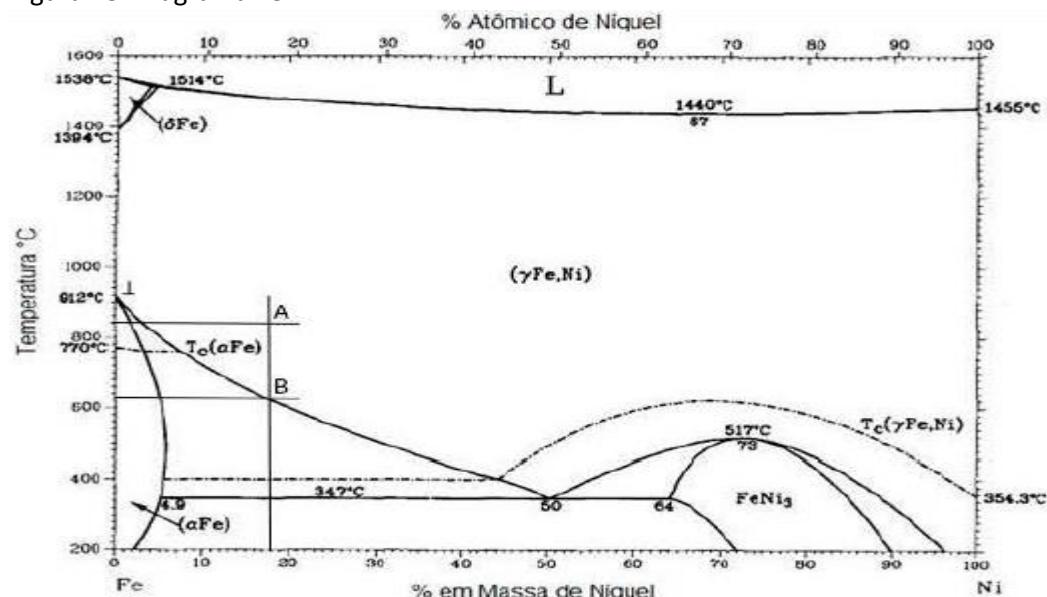
Figura 12: Variação das temperaturas de transformação de fases de um aço maraging em função da taxa de aquecimento.



Fonte: (SCHMIDT E ROHRBACH,1991).

Analizando a figura, é possível observar na curva representativa da taxa de 0,055 °C/s que a formação de austenita ocorre em duas etapas, uma dominada por difusão e a outra dominada pelo cisalhamento da microestrutura. Estas etapas ocorrem devido à baixa taxa de aquecimento, que permite que o Ni difunda e precipite na forma de intermetálicos. Esta precipitação gera duas regiões com teores diferentes deste elemento e consequentemente duas temperaturas de transformação austenítica, esta condição pode ser comprovada através da análise do diagrama Fe-Ni , Figura 13.(SWARTZENDRUBER, 1991).

Figura 13: Diagrama Fe-Ni.



Fonte: (SWARTZENDRUBER, 1991).

2.6. Tratamentos térmicos

2.6.1. Têmpera

A fim de se obter uma microestrutura controlada é realizada nestes aços um tratamento de têmpera, consistindo de duas etapas: Solubilização e resfriamento. A solubilização é conseguida através do aquecimento acima da temperatura A_3 , normalmente a 1088 K por 3,6 ks, de modo que se consegue que os elementos de liga se difundam e formem uma solução sólida e que as eventuais tensões residuais oriundas de um trabalho a quente ou a frio sejam aliviadas. A partir do campo austenítico o aço é então resfriado ao ar a fim de se obter uma microestrutura martensítica (SCHMIDT E ROHRBACH, 1991).

2.6.2. Envelhecimento e precipitação

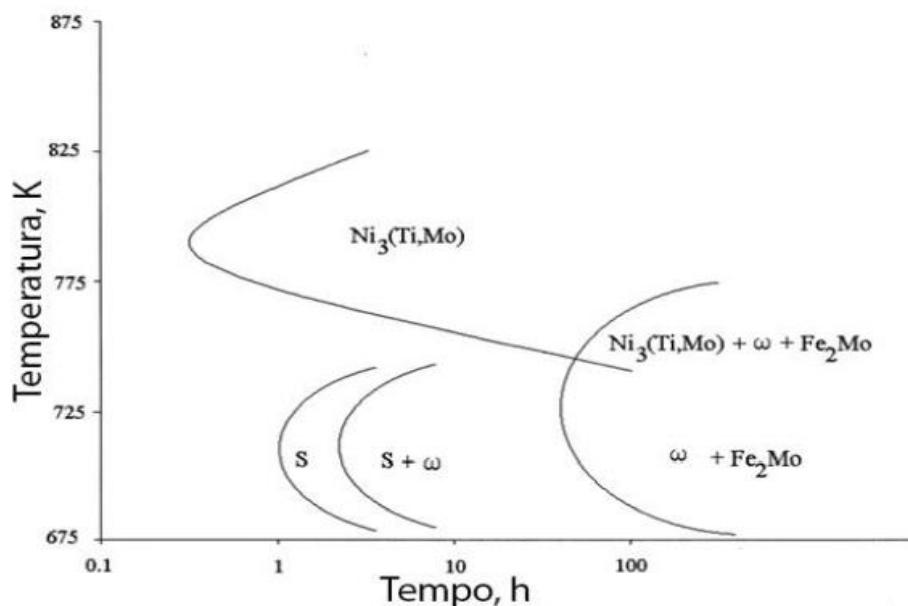
A dureza dos aços maraging 200, 250, 300 e 350 após a têmpera é de 35HRC (335HV) (LANG:KENYON, 1971;PARDAL, 2004: WISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993), bem inferior ao exigido pela norma ASTM 538. O tratamento de envelhecimento tem o objetivo de aumentar a dureza destes aços mediante a precipitação de intermetálicos na matriz martensítica. O tratamento de envelhecimento normalmente é realizado a temperatura de 753 K durante intervalos 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 ideais para obtenção de máxima tenacidade e máximo limite de resistência a fratura (SCHMIDT; ROHRBACH, 1991; MAGNÉE et al, 1974; FLOREEN, 1968).

Como o resfriamento até a temperatura ambiente é realizado de forma rápida, não se atinge uma condição de equilíbrio, produzindo então uma martensita supersaturada, α' , com a concentração de Ni igual à da austenita existente antes da transformação, ponto B da Figura 13. A fase α' , contudo, dissolve apenas 2% de Ni no equilíbrio, é esperado portanto que ocorra precipitação de fases ricas em Ni, devido a diferença de energia livre de Gibbs, ΔG , entre o estado supersaturado e o de equilíbrio (REED-HILL, 1973).

Em razão de serem ligas quaternárias, Fe-Ni-Co-Mo-ti, o diagrama da Figura 13 não é capaz de prever o resultado microestrutural de um tratamento térmico nestes aços. Para tanto, trabalhos prévios mostram que após serem temperados, estes aços tem uma microestrutura predominantemente martensítica supersaturada de elementos de liga, que tende a formar precipitados em um envelhecimento e austenita reversa quando superenvelhecido.

A figura 14 mostra o gráfico TTT(Tempo-Transformação-Temperatura) para o aço maraging 350 (TEWARI et al., 2000). A partir deste diagrama é possível observar que em baixas temperaturas a primeira fase a se formar é S, seguida por ω e posteriormente Fe_2Mo . Em temperaturas acima de 500°C(773 K) a primeira fase a se formar é $Ni_3(Ti, Mo)$.Este se forma com uma distribuição uniforme pela matriz e, por exigir grandes quantidades de Ni na sua formação, acaba empobrecendo a matriz martensítica deste elemento.

Figura 14: Diagrama TTT de precipitação para o aço maraging 350.



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

Este empobrecimento de Ni, em razão da formação de Ni_3Ti , impede a formação de austenita reversa em tempos iniciais de envelhecimento. Em tempos mais longos, este precipitado se dissolve e forma o precipitado mais estável Fe_2Mo (LI; YIN,1995). Assim, o níquel que se encontrava na forma de Ni_3Ti , enriquece a matriz, possibilitando a formação de austenita reversa.

A dependência da temperatura na formação dos precipitados se justifica em razão de que em temperaturas muito baixas a difusão atômica não é suficiente para precipitação de uma nova fase, quando são estabelecidas temperaturas muito elevadas, o núcleo crítico para que a fase se estabilize se torna muito grande, reduzindo a probabilidade de formação. Diante disso, há também uma temperatura ideal que combina a difusão e tamanho de núcleo.

O processo de envelhecimento confere aos aços maraging suas excelentes propriedades mecânicas através da precipitação de intermetálicos (SHA; GUI,2009). Contudo, a variação nas composições dos diversos aços existentes também influencia no tipo e na mecânica de formação destes precipitados:

a) Titânio (Ti): se associa com o Ni rapidamente, formando o Ni_3Ti . Este composto vai endurecer o aço e evitar que o Ni esteja presente em solução sólida, retardando a formação de austenita (SHA;CEREZO;SMITH, 1993c; VASUVEDAN; KIM; WAYMAN, 1990).

b) Molibdênio (Mo): nos primeiros estágios do envelhecimento vai depender do teor de Ti presente. Caso haja uma quantidade considerável de Ti, o Mo é dissolvido nos precipitados de Ni_3Ti . Se a concentração de Ni for baixa, o Mo formará fases ficas em Ni durante as primeiras etapas da precipitação, contudo, em estágios mais avançados haverá tendência de formação de intermetálicos Fe-Mo (SHA; CEREZO;SMITH,1993c). O molibdênio também atua dificultando a formação de partículas nos contornos de grão, melhorando a tenacidade da liga.

c) Cobalto(Co): responsável por uma diminuição do Mo na matriz devido à formação de regiões ordenadas de Fe e Co.) ASM INTERNATIONAL, 1991a; HALL;SLUNDER, 1968; LI; YIN, 1995b; MAZUMDER et al., 1999) Assim, o enriquecimento em Mo do precipitado Ni_3Ti será favorecido em estágios iniciais e formação de fases Fe-Mo em estágios avançados (SHA;CEREZO; SMITH, 1993c).

d) Níquel(Ni):controla a formação de austenita nos estágios avançados de envelhecimento, quanto mais níquel na matriz, mais desestabilizada ficará a martensita em relação a austenita(SHA; CEREZO; SMITH, 1993c).

Por fim, em estágios avançados de envelhecimento, pode haver um fenômeno metalúrgico adicional: a formação de austenita em temperaturas moderadas e altas. Quando esta fase é estável em temperatura ambiente, é denominada austenita reversa.

A Tabela 6 mostra as fases observadas em aços maraging após envelhecimento, considerando que sua formação depende da temperatura e tempo de envelhecimento. Na tabela, A pode ser Ni, Cr e/ou Fe e B pode ser Ti, Mo e/ou Al.

Tabela 6: Fases observadas em aços maraging.

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

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

2.7. A Austenita reversa

A austenita que se forma em intervalos longos de envelhecimento e, em razão de seu teor de elementos de liga se torna estável a temperatura ambiente, é denominada de austenita reversa. Sua formação, no entanto, pode ser influenciada tanto pela temperatura quanto pelo teor dos elementos de liga presentes.

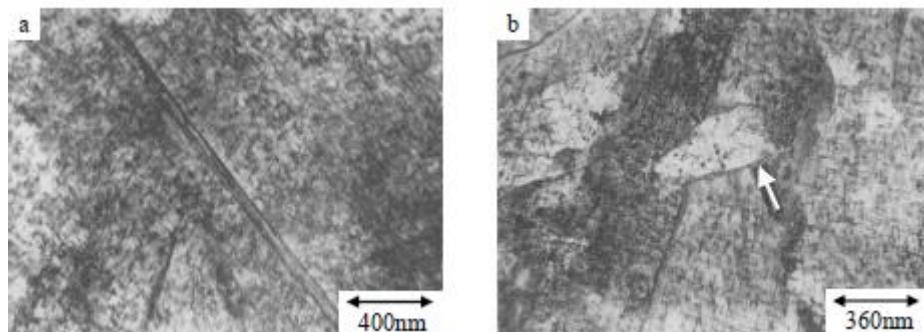
Ao ser envelhecido por 8h em uma temperatura de 500°C um aço C350 apresentou austenita reversa com morfologia de ripas com 5,3nm de largura e relação de orientação do tipo K-S. Esta fase se forma nos contornos de ripa da martensita e nos contornos de grão da austenita prévia. Conforme aumentou o tempo de envelhecimento, as ripas cresceram e simultaneamente foram percebidos aglomerados de discordâncias no seu interior, oriundas da natureza da transformação (LI;YIN, 1995a).

Com o aumento da temperatura de envelhecimento para 570°C Li e Yin (1995a) puderam observar um aumento da velocidade de formação da austenita nos contornos da ripa martensítica e do grão austenítico prévio. Após 4h de envelhecimento foi verificado ainda a existência de austenita reversa com morfologia de placas no interior das ripas de martensita, apresentando uma composição química e relação de orientação similares às da austenita encontrada nos contornos.

Em um trabalho similar, após envelhecimento a 575°C, Viswanathan, Dey e Asundi (1993) também verificaram a presença de austenita reversa nos contornos de ripa e de grão austenítico prévio, Figura 15.a, e no interior das ripas de martensita, Figura 15.b. Neste trabalho, no entanto, foi observado uma relação de orientação do tipo N-W. Por fim, foi documentada neste trabalho a presença de precipitados Ni_3Ti , com forma de agulhas cujo diâmetro e comprimento foram de 6 e 80 nm respectivamente, e Fe_2Mo , com morfologia esferoidal.

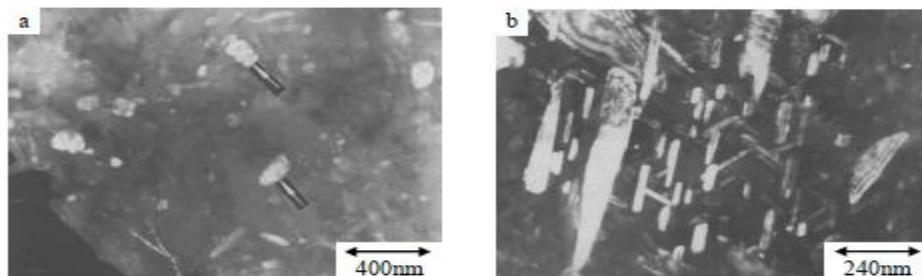
Ao aumentar a temperatura de envelhecimento para 640°C, foi possível observar no aço350 a formação de austenita reversa com as mesmas morfologias descritas anteriormente após um período de duas horas (LI; YIN, 1995a ;VISWANATHAN;DEY; ASUNDI,1993). Contudo, após oito horas de tratamento, duas novas morfologias foram observadas (Figura 16): globular e Widmanstätten(VISWANATHAN;DEY; ASUNDI, 1993; VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). A austenita que apresentou estas morfologias nucleou a partir do interior das ripas e apresentou orientação do tipo K-S e foi possível também verificar a presença de maclas no interior da austenita de Widmanstätten, sugerindo um mecanismo de transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ por cisalhamento (LI; YIN, 1995a; VISWANATHAN;DEY;ASUNDI, 1993). Foi possível verificar também a presença de Ni_3Ti , com diâmetro e comprimento de 16 e 130nm, respectivamente (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993; VISWANATHAN; DEY;SETHUMADHAVAN, 2005).

Figura 15: Austenita com morfologia do tipo ripas(a) e placas(b) encontradas em um aço maraging C350 após envelhecimento de 8h em temperatura de 540°C.



Fonte: VISWANATHAN;DEY;ASUNDI, 1993.

Figura 16: (a)Austenita com morfologia globular encontrada em um aço C350 após tratamento de envelhecimento de 8h.(b) Austenita de Widmanstätten encontrada no mesmo aço e condição de (a).



Fonte: VISWANATHAN;DEY;ASUNDI, 1993.

2.7. Propriedades magnéticas

Os aços maraging possuem ainda uma aplicação particular, em função das propriedades magnéticas eles podem ser utilizados na produção de imãs para rotores que operam em altas velocidades. No entanto, foi observado que a temperatura de envelhecimento que otimiza as propriedades mecânicas difere daquela que é ideal para a melhora das propriedades magnéticas.

As propriedades magnéticas são otimizadas em temperaturas de envelhecimento acima de 480°C, temperaturas nas quais podem ocorrer reversão da austenita. A formação da austenita promove aumento da força coerciva e diminuição da magnetização de saturação.

Os aços maraging são da família dos materiais ferromagnéticos, uma vez que seus momentos magnéticos não se anulam quando o campo externo é retirado. Essas propriedades são oriundas dos metais de transição ferro (ferrita α CCC) ,cobalto, níquel e gadolínio.

Para as aplicações nos motores de histerese é necessário que as forças coercivas (H_c) possuam valores baixos, ao passo que os valores para as induções de saturação (B_s) e residual (B_r) sejam altas nos campos magnéticos: na ordem de 20 a 60 A/cm, a relação B_r/B_s deve ser de pelo menos 0,7 (TAVARES; DA SILVA; ABREU; PARDAL; CINDRA FONSECA; NETO, 2004; BELOZEROV; SAGARADZE; POPOV; PASTUKHOV; PECHERKINA, 1995).

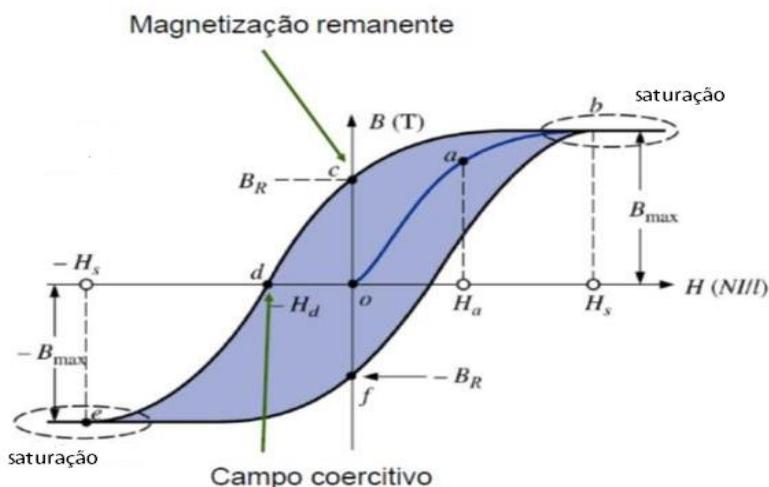
Os materiais ferromagnéticos, quando expostos a um campo magnético externo H , apresentam os fenômenos de saturação e histerese, como observado na figura 17.

A saturação é definida como resultado de um campo externo H , que faz com que o valor do vetor indução magnética B cresça e se aproxime de um limite infinito, denominado magnetização de saturação (M_s). Quando o valor de indução magnética B atinge o ponto de indução de saturação (B_s), o material não é mais capaz de concentrar linhas de fluxo. A relação entre B e H é dada por:

$$B = \mu \cdot H$$

Onde μ é uma constante de proporcionalidade que representa a permeabilidade magnética do material.

Figura 17: Curva de histerese magnética.



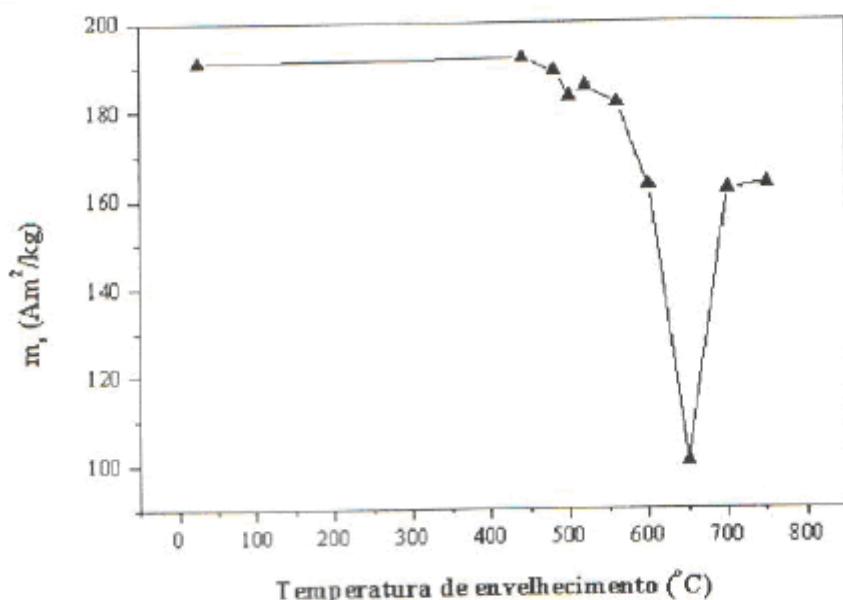
Fonte: (BOYLESTAD, adaptado).

Na histerese, o processo se desenvolve como consequência da reversão do campo, que faz com que a curva não retorne seguindo seu trajeto original, ou seja, o campo B se defasa em relação ao campo H que é aplicado ou diminui a uma taxa menor. Ao atingir o valor zero do campo H , há um campo B residual que é chamado remanência ou B_r ; o material então permanece magnetizado mesmo na ausência de um campo externo. A este campo H necessário para que o valor de indução magnética B seja nulo é dado o nome de força coerciva (H_c) e representa a dureza magnética do material.

Tavares et al (2004) e Ahmed et al.(1997) estudaram o comportamento das propriedades magnéticas do aço maraging 350 envelhecido em diferentes temperaturas por 1 hora. Nas Figuras 18 e 19 estão representados gráficos para curva de magnetização de saturação (M_s) versus tempo de envelhecimento e força coerciva (H_c) versus temperatura de envelhecimento, respectivamente.

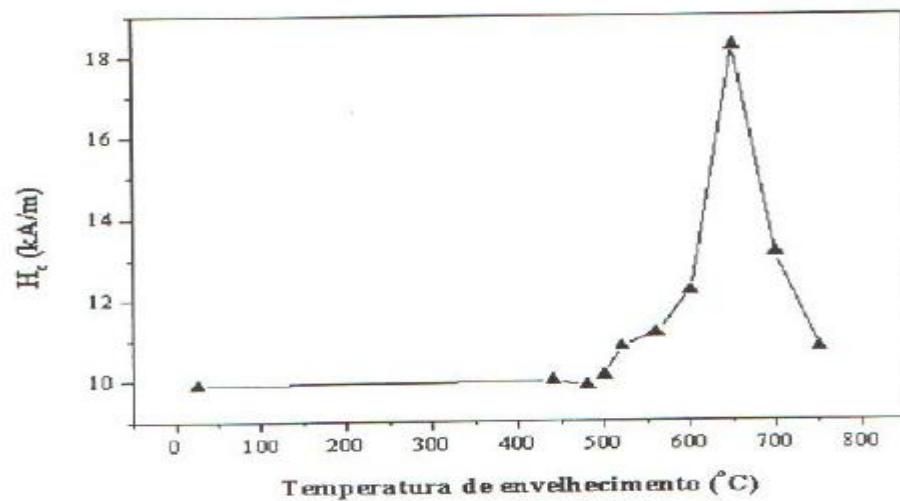
No intervalo de 560 a 650°C observa-se um aumento de H_c e decréscimo M_s devido à formação de austenita reversa, rica em níquel, nestas temperaturas (TAVARES; DA SILVA; ABREU; PARDAL; CINDRA FONSECA; NETO, 2004; BELOZEROV; SAGARADZE;POPOV; PASTUKHOV; PECHERKINA, 1995). Ahmed et al.(1997) analisaram valores de M_s em função do conteúdo de austenita obtida por raios-X para diferentes temperaturas de envelhecimento, conclui-se que M_s diminui com o aumento do conteúdo de austenita presente na liga. Segundo Ahmed et al.(1997) e Tavares et al.(2004) o máximo valor de H_c e o mínimo valor de M_s são obtidos no envelhecimento a 650°C , temperatura em que se obtém a máxima percentagem de austenita revertida.

Figura 18: Curva de magnetização de saturação versus temperatura de envelhecimento.



Fonte: Tavares et al.(1997).

Figura 19: Curva de força coerciva (H_c) versus temperatura de envelhecimento.



Fonte: Tavares et al(1997).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi dividido em tratamento térmico, análise por difração de raios- X, análise de microscopia óptica de quatro amostras de aço maraging 300.

3.1. Material

Para o procedimento experimental, foram utilizadas 4 (quatro) amostras de aço maraging 18% Ni classe 300. As amostras possuíam dimensões entre 1,5x1,0x0,2cm.

Tabela 7: Composição química para aço *maraging* classe 300.

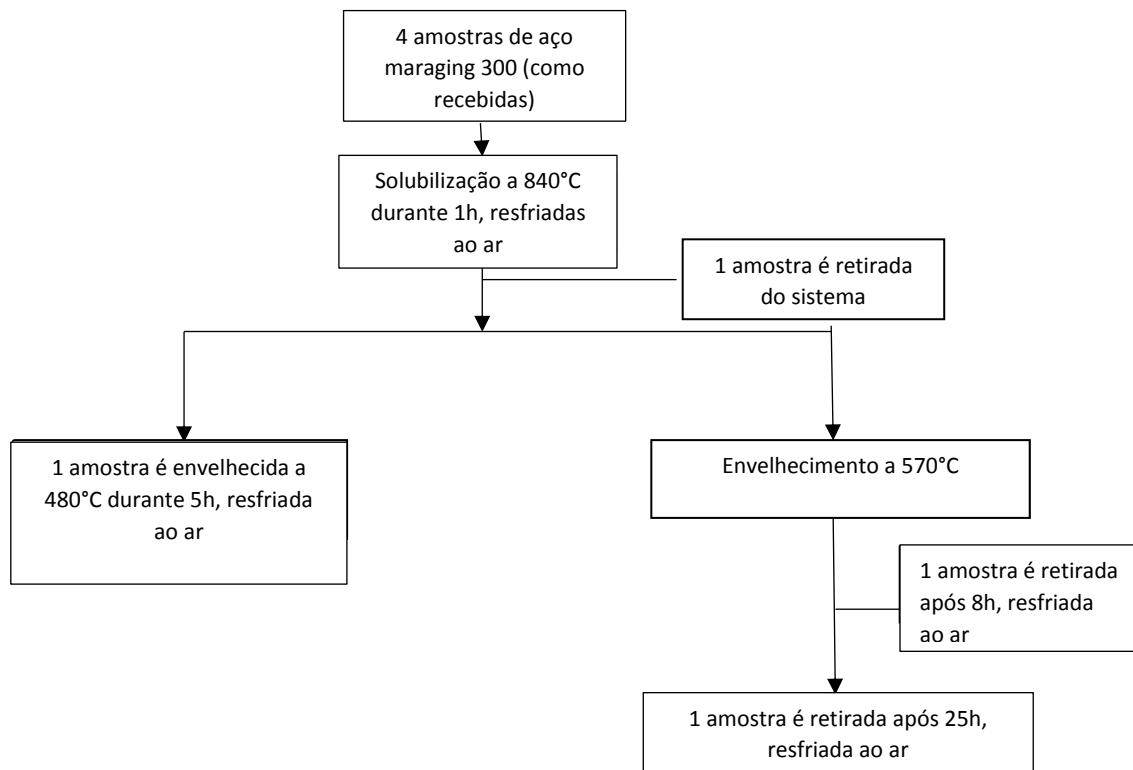
Composição Química					
Classe	Ni(%)	Co(%)	Mo(%)	Ti (%)	Al(%)
300	17-19	8,5-9,5	4,5-5,2	0,5-0,8	0,05-0,15

Fonte: ASTM A538/A538M, 1987.

3.2. Tratamentos térmicos

As amostras de aço maraging 300 foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização a 840 °C durante o período de 1h seguidas de resfriamento ao ar. Em seguida, uma das amostras foi envelhecida a 470°C durante 5h e as outras a 570°C durante 8 e 25h..

Figura 20: Etapas do tratamento térmico.



Fonte: Própria do autor.

Esta etapa do trabalho foi realizada em um forno do tipo mufla da marca EDG Equipamentos®, modelo EDG 3P-S do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.3. Difração de Raios X (DRX)

Para análise por difração de raios- X (DRX) , as amostras forma lixadas com lixas de carbeto de silício 100 a 500 mesh com fluxo contínuo de água. Todas as medidas foram obtidas através do difratômetro da marca Philips® modelo X`Pert Pro do Laboratório de Caracterização de Materiais, utilizando uma fonte de cobalto ($Co_{K\alpha}=0,1789\text{nm}$) com intervalo angular, (2Θ), igual a $30\text{-}120^\circ$. A tensão e a corrente aplicadas foram 40kV e 45mA com tempo de contagem de 0,5s.

A identificação das fases presentes em cada amostra, após realizados os tratamentos térmicos, foi realizada mediante o uso do programa *X`PertHighScore Plus®* fornecido pela *Panalytical* com licença pertencente à Universidade federal do Ceará. A determinação das distâncias interplanares pode ser obtida através da manipulação das variáveis na Lei de Bragg:

$$\lambda=2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Equação 1

Onde λ é o comprimento de onda utilizado no feixe , d_{hkl} é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de difração.

3.3.1. Cálculo dos parâmetros de rede

Para o cálculo dos parâmetros de rede das fases austenita e martensita forma usados o seguintes conjuntos de planos : {111}γ, {200}γ, {220}γ, {311}γ e {222}γ, {110}α, {200}α e {211}α.

As posições 2θ e o comprimento de onda ($\lambda_{Co}=0,1789\text{nm}$) foram definidos através do software *X`PertHighScore Plus®*, os parâmetros de cada conjunto de planos, a_{hkl} , usando a seguinte equação para sistemas cúbicos (CULLITY; STOCK, 2001):

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

Equação 2

Onde a_{hkl} é o valor do parâmetro de rede, d_{hkl} é o espaçamento interplanar, os valores h, k e l representam os índices do plano de difração.

3.3.2. Cálculo da Fração Volumétrica

As frações volumétricas das fases austenita, V_γ , e martensita, V_α , foram estimadas através da quantificação da área sob a curva do difratograma, analisando a relação entre área relacionada a austenita e área relacionada a martensita. Os difratogramas foram analisados com o software de manipulação e quantificação de imagens *ImageJ®*.

3.4. Microscopia Óptica (MO)

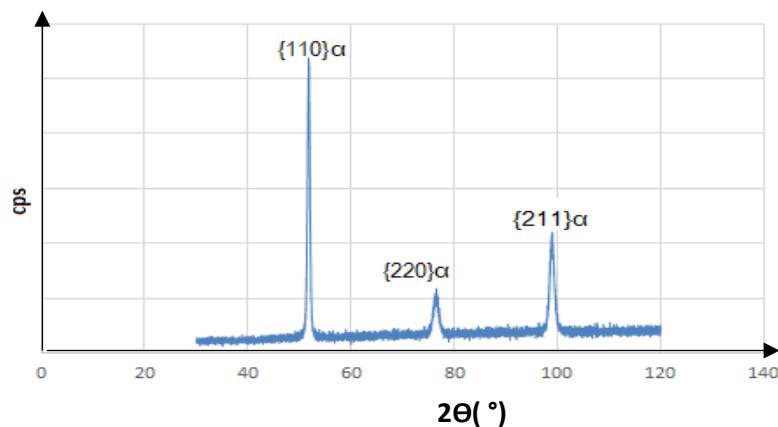
Todas as amostras tiveram sua microestrutura observadas nos microscópios ópticos das marcas *Olympus*®, modelo BX51M, *Zeiss*, modelo Imager.M2M, ambos do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. No processo de lixamento foram usadas lixas de carbeto de silício com granulação de 100, 220, 420, 400, 600 e 1200 *mesh* com fluxo contínuo de água. Em seguida, as amostras foram polidas com alumina de 1 e 0,05 μ m, lavadas em água destilada e secadas com ar quente. O ataque metalográfico foi realizado com solução de nital 2% (2ml HNO₃ + 98ml álcool etílico) através de imersão por 3 min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difração de Raios-X

A figura 21 mostra o resultado a difração de raios X para amostra solubilizada a 840°C e resfriada ao ar. A fonte de radiação utilizada foi de cobalto ($Co_{\text{K}\alpha} = 0,1789 \text{ nm}$). Para esta amostra, somente são observados picos de martensita. Este resultado condiz com o esperado, considerando a temperatura de envelhecimento.

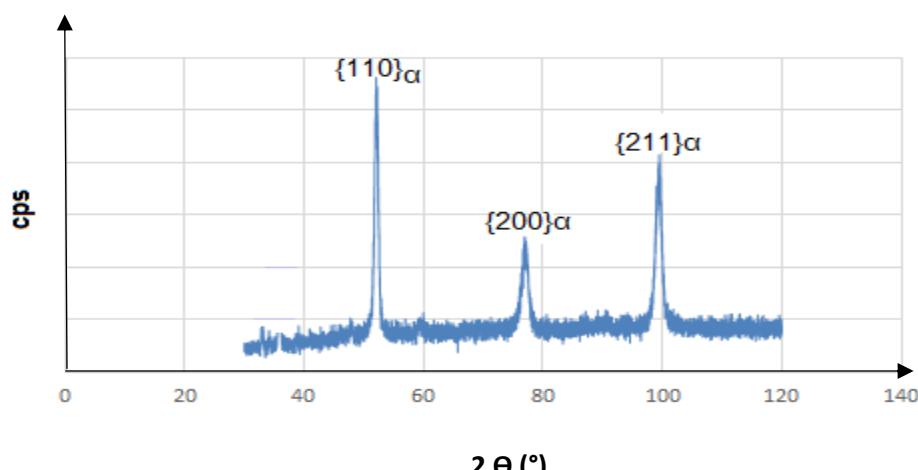
Figura 21: Resultado da difração de raios- X para a amostra solubilizada a 1113K e resfriada ao ar.



Fonte: própria do autor.

Após a solubilização é esperado que a amostra tenha matriz inteiramente martensítica, assim sendo não são esperados picos de austenita após este tratamento. Os resultados encontrados para a amostra envelhecida a 480°C durante 5h estão representados na Figura 22. No gráfico para este difratograma somente são verificados os picos representativos para martensita.

Figura 22: Resultado de difração de raios-X para a amostra solubilizada e envelhecida a 480°C durante 5h.

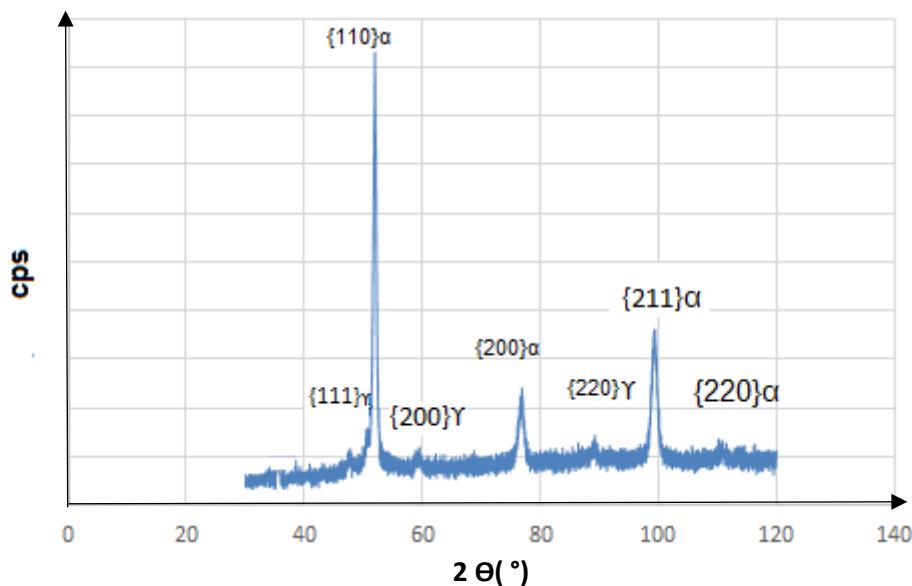


Fonte: Própria do autor.

De acordo com os resultados descritos por Vasudevan et al(1990) e Pardal et al (2007) para os aços maraging 250 e 300 não é observada a reversão de austenita na temperatura de envelhecimento de 480°C, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo .

Para o tratamento de envelhecimento a 570°C foram perceptíveis picos de austenita para os tempos de envelhecimento de 8 e 25h, estes picos têm sua intensidade aumentada conforme aumenta o tempo de envelhecimento. É esperado também que os picos relacionados a martensita tenham sua intensidade diminuída na medida em que os picos de austenita aumentem. A intensidade integrada, portanto, está relacionada com a fração volumétrica da fase difratada, fundamentando a técnica de quantificação empregada neste trabalho. Na Figura 23 está representada o difratograma obtido para amostra envelhecida a 570°C durante 8h, com os picos de austenita nas posições 2 Θ iguais a 50.7165°, 59.7905° e 89.0275°.

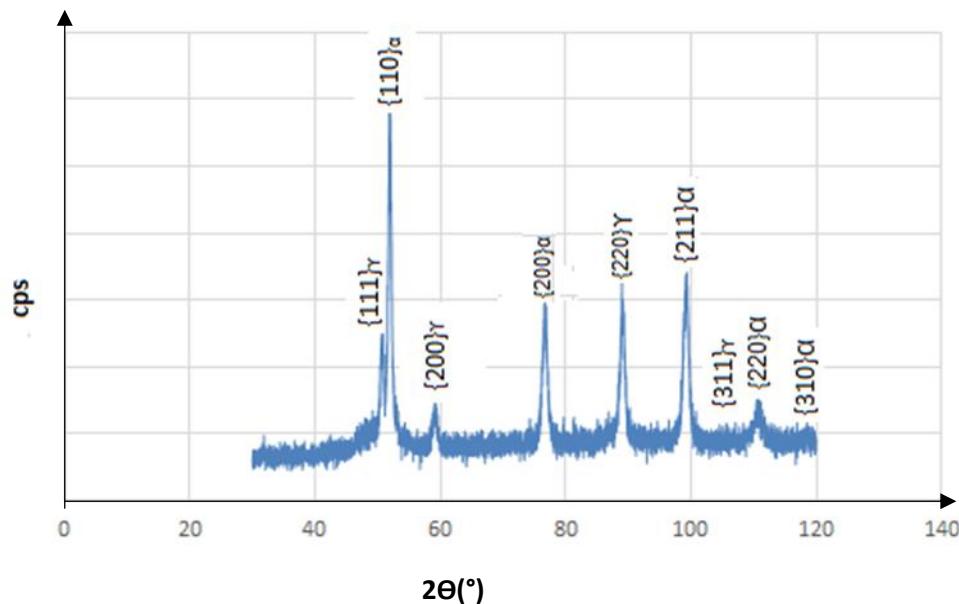
Figura 23: Resultado da difração de raios-X para amostra a solubilizada e envelhecida a 570°C durante 8h.



Fonte: Própria do autor.

Na Figura 24 pode ser observado o resultado da difração de raios-X para a amostra envelhecida 570°C durante 25h. Para esta temperatura, foi possível observar um pequeno pico, de acordo com estudos anteriores, representativos para o plano {311} da austenita, não perceptível durante o envelhecimento a 8h.

Figura 24: Resultado da difração de raios-X para a amostra solubilizada e envelhecida a 570°C durante 25h.

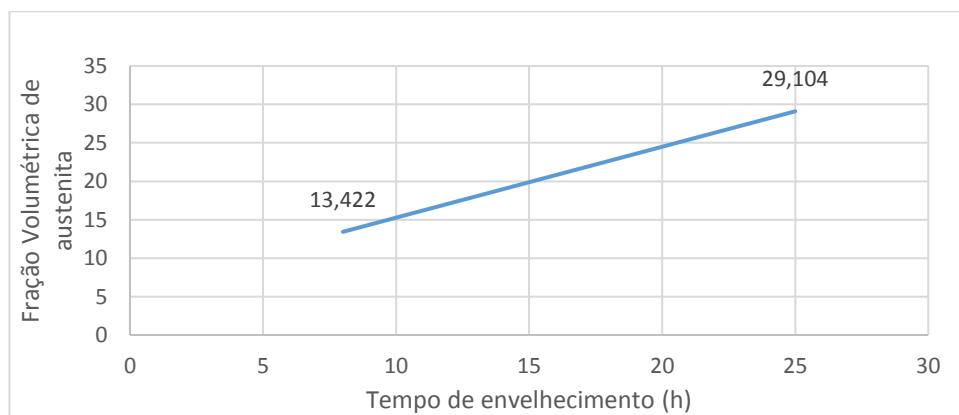


Fonte: Própria do autor.

4.2. Quantificação da Fração Volumétrica de Austenita revertida

Para quantificação da austenita reversa formada durante os envelhecimentos de 8h e 25h, foi usado a quantificação da área abaixo dos picos, através do software *ImageJ*®. A fração volumétrica de cada fase é proporcional a área dos picos representativos para cada fase, a quantificação consistiu em comparar a área abaixo das curvas com e sem os picos de austenita, removidos através da manipulação da imagem, utilizando o mesmo software. Para o intervalo de 8h foi encontrada uma fração volumétrica de $13,4229 \pm 2\%$ vol. aproximadamente. Ao passo que no envelhecimento de 25h a fração volumétrica encontrada foi de $29,104 \pm 2\%$. Para este intervalo, a fração de austenita revertida apresenta um crescimento linear, conforme mostrado na Figura 25.

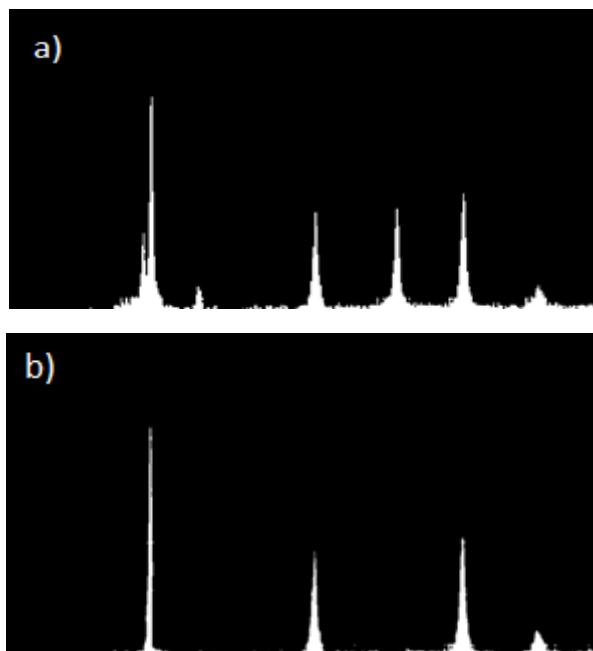
Figura 25: Quantificação da fração volumétrica de austenita no intervalo de 8 e 25h após envelhecimento a 570°C.



Fonte: Própria do autor.

Na figura 26 estão representadas janelas do programa *ImageJ*®, para a amostra envelhecida a 570°C durante 25h. Na figura 26.b é mostrado o gráfico, após remoção dos picos representativos para austenita. A quantificação das duas imagens permite calcular o percentual em área ocupado pelos picos de austenita na figura original, Figura 26.a.

Figura 26: Janelas do programa *imageJ*® utilizadas para quantificar a área abaixo da curva para a amostra envelhecida a 570°C durante 25h. (a) Difratograma mostrando os picos de austenita e martensita e (b) Difratograma mostrando apenas os picos de martensita.



Fonte: Própria do autor, *ImageJ*

O programa atua de forma a quantificar os *pixels* da imagem, calculando qual a porcentagem que a área abaixo do gráfico representa do todo. Para estas imagens, as proporções foram de:

Tabela 8: Representação da janela do programa , quantificando o percentual da área abaixo das curvas .

	Área	%Área
1	469568	3.07
2	469568	2.146

Fonte: Própria do autor, *ImageJ*.

Na tabela, a área 1 corresponde ao difratograma da Figura 26(a), a área 2 corresponde, portanto, a área do difratograma representado na Figura 26(b).

4.3. Variação dos parâmetros de rede da martensita

Nas condições de envelhecimento estudadas, 480 e 570°C, o parâmetro de rede martensita diminui com o aumento do tempo de envelhecimento para as ambas as temperaturas, sugerindo o empobrecimento da matriz em elementos de liga em razão dos precipitados que se formam nos estágios iniciais de envelhecimento (TEWARI *et al*,2000). No tratamento na temperatura de 570°C a diminuição é mais acentuada em razão não somente dos precipitados como também da austenita revertida (HABIBY *et al*, 1996).

De acordo com Habiby *et al*(1996) o parâmetro de rede da martensita envelhecida a 480°C diminui até atingir um mínimo, graças ao empobrecimento da matriz em elementos de liga, no intervalo de 8h. Após este instante ocorre dissolução dos precipitados formados nos instantes iniciais e verifica-se o aumento do parâmetro de rede. No tratamento a 570°C o parâmetro de rede diminui até o valor mínimo, encontrado no tempo de envelhecimento de 25h.

Para o cálculo dos parâmetros de rede da martensita, sendo um sistema cúbico, as equações 1 e 2 podem ser rearranjadas na forma:

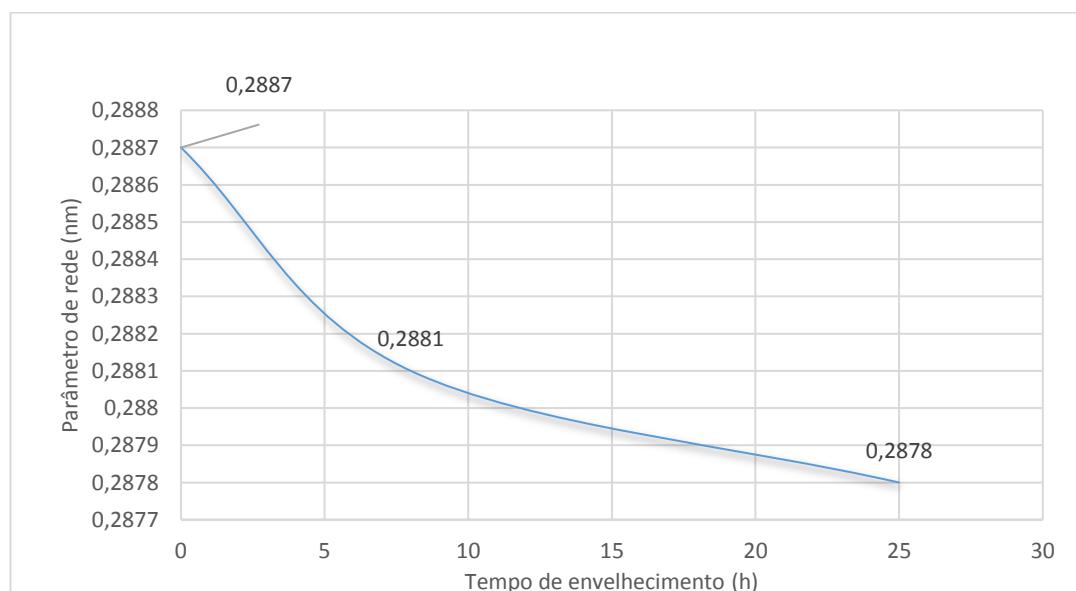
$$a_{hkl} = (\lambda / 2 \cdot \sin \Theta) \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Equação 3

Na equação , a_{hkl} representa o parâmetro de rede, λ representa o comprimento de onda do feixe utilizado, Θ é o ângulo de difração e (hkl) são os índices para o respectivo plano.

Através desta equação é possível calcular o parâmetro de rede da martensita nas condições estudadas. Para a amostra solubilizada e envelhecida a 480°C durante 5h , o parâmetro de rede da martensita foi de 0,2883nm Na figura 28 está representada a variação do parâmetro de rede da martensita para as amostras envelhecidas a 570°C.

Figura 27: Curva de variação do parâmetro de rede da martensita no tratamento a 570°C.

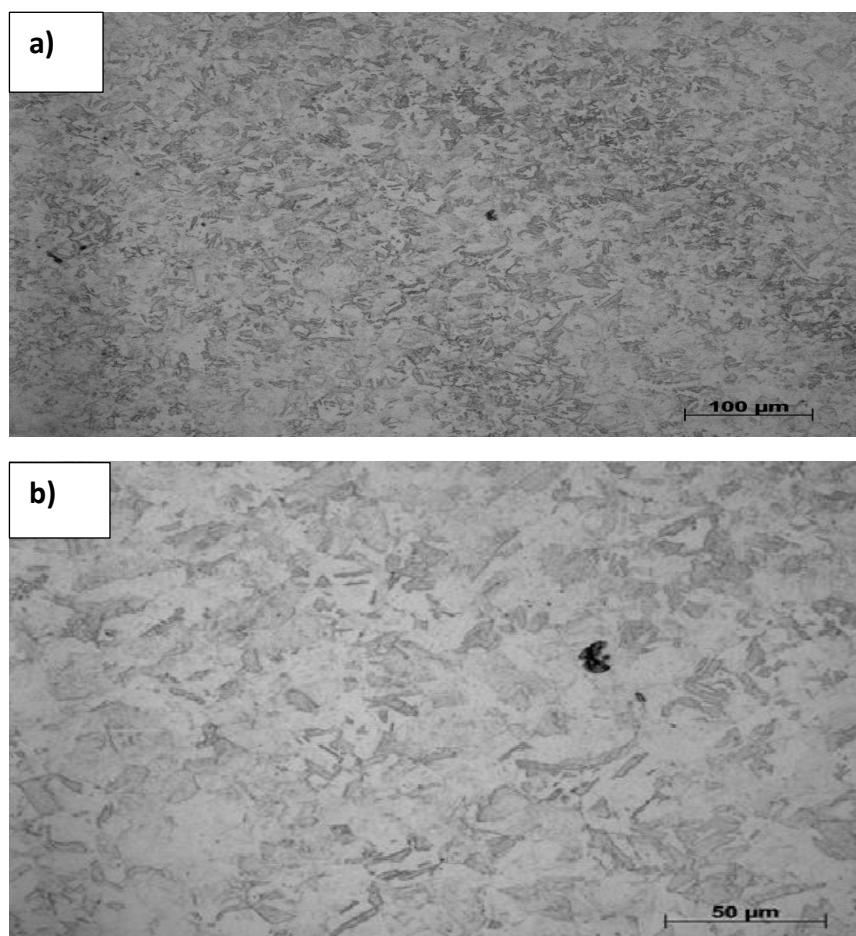


Fonte: Própria do autor.

4.4. Análise microestrutural

Na análise das amostras foi utilizada solução de *nital* 2,0%. Os resultados mais relevantes estão representados a seguir. Na Figura 28 está representada a micrografia da amostra solubilizada a 840°C, apresentando uma microestrutura martensítica, de acordo com o que foi sugerido pela difração de raios-X.

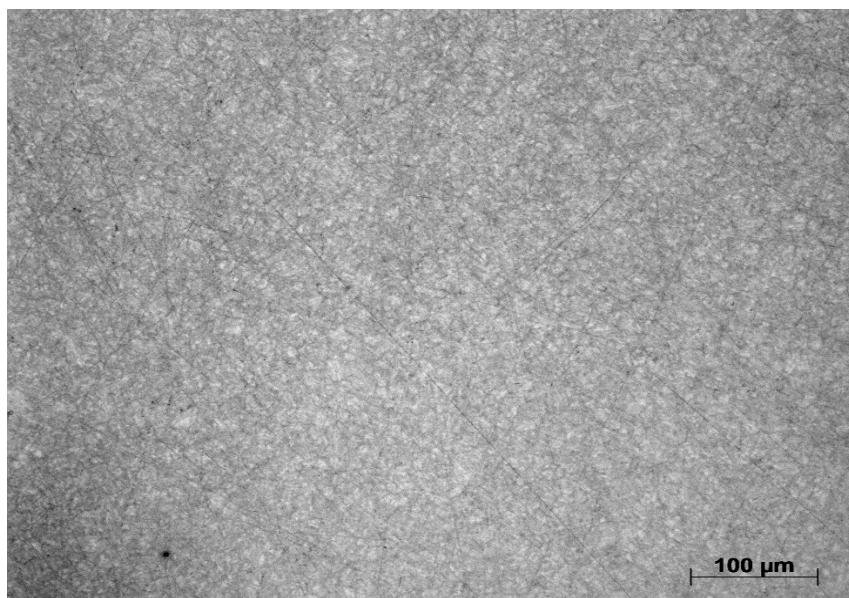
Figura 28: Micrografia óptica da amostra solubilizada a 840°C. (a) Aumento de 200x e (b) aumento de 500x.



Fonte: Própria do autor.

Na Figura 29 está representada a micrografia da amostra envelhecia a 480°C durante 5h. Para esta temperatura, a medida por difração de raios-X indica que a matriz é inteiramente martensítica. A análise das micrografias de aço maraging é particularmente dificultada nesta temperatura em razão da quantidade de precipitados formados.

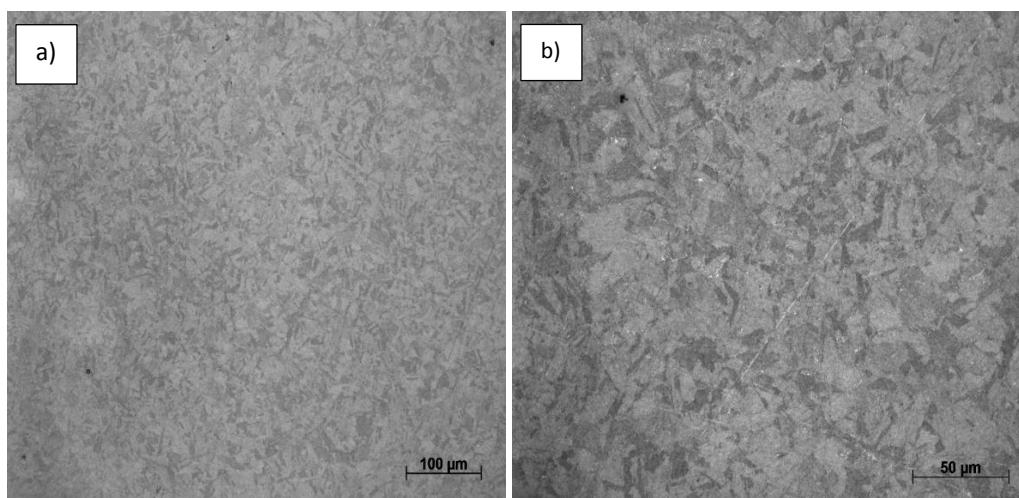
Figura 29- Micrografia da amostra envelhecida a 480°C durante 5h. Aumento de 200x.



Fonte: Própria do autor.

Na Figura 30 está representada a micrografia da amostra envelhecida a 570°C e envelhecida durante 25h, de acordo com a difração de raios-X, contendo aproximadamente $29,104 \pm 2\%$ vol. em austenita.

Figura 30- Micrografia da amostra envelhecida 570°C durante 25h. (a) Aumento de 200x e (b) aumento de 500x.



Fonte: Própria do autor.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que :

1.Não foi identificada austenita revertida na amostra de aço *maraging* 300 solubilizada a 840°C e envelhecida a 480°C durante 5h.Os picos de austenita, no entanto, aparecem nas amostras solubilizadas e envelhecidas na temperatura de 570°C.

2.A quantificação volumétrica da austenita revertida, utilizando a técnica de difração por raios-X, revelou que durante o intervalo até 25h a quantidade de austenita revertida formada aumenta linearmente no tratamento a 570°C.

3.O parâmetro de rede da martensita tende a diminuir conforme se prolonga o tratamento térmico, em função dos precipitados formados e, no caso das amostras envelhecidas a 570°C, da formação de austenita reversa.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar caracterização microestrutural com o uso de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) a fim de se favorecer melhores condições de observação.
2. Realizar ensaio de resistência tração nos corpos de prova das amostras de aço *maraging 300*, envelhecidas em diferentes intervalos e temperaturas.
3. Realizar ensaio de tenacidade a fratura de amostras dos aços submetidos aos tratamentos térmicos aqui realizados.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M.; SALAM, I.; HASHIMI, F.H.; KHAN, A.Q. *Influence of banded structure properties on the mechanical properties of a high-strength maraging steel*. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Vol 6(2). 165-171, 1997.
- BOYLESTAD, R. *Introductory Circuit Analysis*. 8th Edition. Ed Prentice Hall. Section 11.8.
- CULLITY, D.C.; STOCK, R.S. *Elements of X-ray diffraction*. 3rd 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE (Org.). **18 per cent nickel maraging steels: Engineering properties**. N° 4419. p. 29. 1976. Disponível em: <http://www1.diccis.unipi.it/Valentini_Renzo/slides%20lezione%20met.%20meccanica/18_NickelMaragingSteel_EngineeringProperties_4419_.pdf>. Acesso em: 27/06/2018.
- 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.

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

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

SHA, W.; CEREZO, 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.

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.

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.