



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

**DAYANE DE SOUSA CARVALHO**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MAGNÉTICAS DE**  
**AÇOS *MARAGING* GRAUS 300 E 350 DE ULTRA-ALTA RESISTÊNCIA: RELAÇÃO**  
**ENTRE PROPRIEDADES E TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITA PRÉVIA**

**FORTALEZA**

**2019**

DAYANE DE SOUSA CARVALHO

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MAGNÉTICAS DE  
AÇOS *MARAGING* GRAUS 300 E 350 DE ULTRA-ALTA RESISTÊNCIA: RELAÇÃO  
ENTRE PROPRIEDADES E TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITA PRÉVIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais.

Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

FORTALEZA

2019

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)

---

- C322a Carvalho, Dayane de Sousa.  
Avaliação das Propriedades Mecânicas e Magnéticas de Aços Maraging Graus 300 e 350 de Ultra-Alta Resistência: Relação Entre Propriedades e Tamanho de Grão da Austenita Prévia / Dayane de Sousa Carvalho. – 2019.  
125 f. : il.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.
1. Aço maraging. 2. Tamanho de grão. 3. Fragilização por hidrogênio. 4. Propriedades magnéticas. I. Título.

CDD 620.11

---

DAYANE DE SOUSA CARVALHO

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MAGNÉTICAS DE  
AÇOS *MARAGING* GRAUS 300 E 350 DE ULTRA-ALTA RESISTÊNCIA: RELAÇÃO  
ENTRE PROPRIEDADES E TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITA PRÉVIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais

Aprovada em: 30/05/2019.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

*A minha querida mãe.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida, pela minha família e pelas pessoas maravilhosas que me ajudaram nessa grande caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva, por me oferecer a oportunidade de realizar esse projeto, por sua ajuda, disposição, conhecimento, orientações, e principalmente por me acolher e acreditar no empenho e na conclusão desse trabalho, mesmo com todas as dificuldades.

A minha família, por ser o meu porto seguro, por me amar e me dar educação. Meu infinito agradecimento.

Aos meus tios (as) em especial a minha tia Luzinete, por todo apoio, acolhimento, torcida e carinho.

Aos meus amigos (as) e especialmente ao meu namorado, Cícero com quem eu sei que passarei por muitos e muitos momentos de felicidades. Agradeço pelos incentivos, compreensão, suporte, paciência e amor em todos os momentos que foram valiosos para o andamento e término deste trabalho.

Ao amigo Jorge Luiz pelas grandes contribuições e apoio. Seus conhecimentos e dedicação foram fundamentais, sendo um pilar importante deste trabalho. Também pela amizade e prestatividade ao longo dos dois anos que o conheço.

Ao colega Luiz Paulo Mourão, que contribuiu na fase dos estudos dos resultados tornando possível o lavamento de hipóteses importantes para a conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. Juan Manoel Pardal e Dr. Sérgio Souto Maior Tavares da Universidade Federal Fluminense que ajudaram na elaboração deste trabalho.

A todos aqueles que fazem parte do laboratório de caracterização de materiais (LACAM) em especial ao Dr. Luís Flávio Gaspar Herculano pela ajuda técnica e sugestões durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dr. Hamilton Ferreira, por possibilitar a utilização do laboratório de caracterização de materiais- LACAM.

À CAPES pela bolsa concedida que proporcionou o andamento deste trabalho.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ninguém vence sozinha (o)... OBRIGADA A TODOS!

## RESUMO

Os aços *maraging* possuem baixo teor de carbono (<0,02%) e alto teor de níquel. Consistem em ligas quaternárias Ni-Co-Mo-Ti e que possuem alta resistência mecânica e excelente tenacidade, sendo este nome *Maraging* atribuído ao mecanismo de endurecimento que sucede em uma transformação martensítica (*mar*) + envelhecimento (*aging*). A elevada resistência mecânica dos aços *maraging* o torna um material ideal para aplicações em diversos campos desde vasos de alta pressão de operação em processos críticos, componentes aeronáuticos, cascos submarinos até equipamentos esportivos. Esta pesquisa avaliou as relações entre microestrutura e propriedades mecânicas dos aços *maraging* 18% Ni das classes 300 e 350, em função de diversos tratamentos térmicos. Dessa forma, teve-se como objetivo estabelecer relações entre tamanho de grão da austenita prévia, que é alterado em função da temperatura de tratamento de solubilização. Para isso, foram realizados tratamentos de solubilização em quatro diferentes temperaturas (840°C/1h, 950°C/1h, 1050°C/1h e 1150°C/1h), seguido de envelhecimento em duas temperaturas (480°C/3h e 560°C/1h), com caracterizações microestruturais, medida do tamanho de grão da austenita prévia e ensaio de dureza, após cada etapa. Foram também realizadas medidas de raios-X com o intuito de detectar a presença de austenita reversa. Para avaliar as propriedades magnéticas, foram feitos ensaios de Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e ruído magnético Barkhausen. Os efeitos de fragilização por hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 300 foram avaliados por ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) tanto ao ar como em solução aquosa de 3,5 % de NaCl aplicando-se um potencial catódico. Foi observado que tanto hidrogênio difundido nas amostras como o tamanho de grão da austenita prévia influenciam nas propriedades mecânicas do aço *maraging* 300. As amostras desse aço com menor tamanho de grão da austenita prévia apresentaram maior resistência mecânica, assim como as amostras ensaiadas ao ar apresentaram melhor desempenho do que as amostras ensaiadas hidrogenadas em solução aquosa. Trincas induzidas pelo hidrogênio foram observadas nos contornos de grão da austenita prévia das amostras hidrogenadas. O tamanho de grão da austenita prévia também influenciou as propriedades magnéticas dos aços *maraging* 300 e 350.

**Palavras-chave:** aço *maraging*, tamanho de grão, fragilização por hidrogênio, propriedades magnéticas

## ABSTRACT

Maraging steels have low carbon content (<0.02%) and high nickel content. They consist of Ni-Co-Mo-Ti quaternary alloys that have high mechanical strength and excellent toughness, and the name of this alloy is attributed to the hardening mechanism that occurs in a martensitic transformation (Mar) + aging (aging). The high mechanical strength of maraging steels makes it an ideal material for applications in a wide range of fields from high pressure vessels operating in critical processes, aeronautical components, underwater hulls to sports equipment. This research aimed to evaluate the relationships between microstructure and mechanical properties of the 18% Ni grade 300 and 350 maraging steel, and their alterations due to the series of heat treatments. Thus, the objective of this research was to establish relationships between prior austenitic grain size, which is altered as a function of solution annealing temperature. For this purpose, solution treatments were carried out at four different temperatures (840°C / 1h, 950°C / 1h, 1050°C / 1h and 1150°C / 1h), followed by aging at two temperatures (480°C / 3h and 560°C / 1h), with microstructural characterization, measurement of grain size and hardness test, after each step. X-ray measurements were also carried out to evaluate the presence of reverse austenite. In order to evaluate the magnetic properties, Vibrant Sample Magnetometer (VSM) and Barkhausen noise tests were performed. The effects of hydrogen embrittlement on the mechanical properties of the maraging 300 steel were evaluated by Slow Strain Rate Test (SSRT) both in air and in hydrogenated aqueous solution of 3.5% NaCl applying a cathodic potential. It was observed that both diffused hydrogen in the samples and the grain size influence the mechanical properties of the maraging 300 steel. The samples of this steel with smaller prior austenitic grain size presented higher mechanical resistance. The samples tested in air presented better performance than the samples tested in hydrogenated aqueous solution. Hydrogen induced cracking was observed in the grain boundaries of the hydrogenated samples. The grain size of the prior austenite also influenced the magnetic properties of maraging 300 and 350 steels.

**Keywords:** maraging steel, grain size, hydrogen embrittlement, magnetic properties

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza da liga Fe-Ni. Amostra solubilizada a 871°C durante 1 hora e envelhecida nas temperaturas 427°C e 482°C durante 3 e 10 horas.....	23
Figura 2 - Diagrama de fases de um sistema binário Fe-Ni. ....	26
Figura 3 - Diagrama de fases para o sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) de equilíbrio.....	27
Figura 4 - Representação esquemática das curvas TTT correspondentes à formação de precipitados em aços <i>maraging</i> . ....	30
Figura 5 - Limite de resistência e tenacidade à fratura entre o aço <i>maraging</i> 18% Ni e aços convencionais de alta resistência. ....	33
Figura 6 - Curva de envelhecimento por precipitação para amostras envelhecidas 440°C, 480°C, 510°C e 560°C. ....	34
Figura 7 - Curva de envelhecimento por precipitação para amostras envelhecidas 560°C, 600°C e 650°C. ....	35
Figura 8 - Reapresentação esquemática de domínios em um material magnético. ....	37
Figura 9 - A curva de B em função de H.....	38
Figura 10 - Representação esquemática da curva de histerese para um material ferromagnético.....	38
Figura 11 - Curva de histerese para material ferromagnético destacando as discontinuidades que produzem o ruído Barkhausen. ....	40
Figura 12- Modelo experimental para a medição do RMB. ....	42
Figura 13 - micrografia óptica das amostras (a) de níquel e (b) aço com baixo teor carbono. ....	44
Figura 14 - 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. ....	45
Figura 15 - Bolacha de aço <i>maraging</i> da classe 300 (% massa). ....	47
Figura 16 - Processo de elaboração da Caracterização Microestrutural e Procedimental do trabalho. ....	48
Figura 17 – Processo de elaboração da Caracterização das Propriedades Mecânicas.....	49
Figura 18 – Processo de elaboração da Caracterização das Propriedades Magnéticas .....	50
Figura 19 - Representação das medidas do tamanho de grão.....	53
Figura 20 - Corpo-de-prova usado nos ensaios de tração BTB.....	55
Figura 21 - Corpos-de-prova de tração para os ensaios BTB.....	56

Figura 22 - Forno com tubo de quartzo a vácuo.....	56
Figura 23 – Máquina de tração para os ensaios de BTB.....	58
Figura 24 – Medida de OCP para uma das amostras S3-560H do aço <i>maraging</i> 300 antes dos ensaios de BTB.....	58
Figura 25 – Hidrogenação de uma das amostras em potencial de $-1,2 V_{ECS}$ por 24 h e durante o ensaio de BTB. ....	59
Figura 26 – Célula eletroquímica usada nos ensaios BTB.....	60
Figura 27 - Propriedades dos discos para a realização de ensaios magnéticos. ....	62
Figura 28 - Sonda usada nas medidas de RMB.....	63
Figura 29 - Diagrama de fases para o aço <i>maraging</i> 300 calculado pelo <i>software</i> ThermoCalc® baseado na composição química desse aço. ....	66
Figura 30 - Diagrama de fases para o aço <i>maraging</i> 350 calculado pelo <i>software</i> ThermoCalc® baseado na composição química desse aço. ....	67
Figura 31 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h.....	68
Figura 32 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço <i>maraging</i> 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C.....	69
Figura 33- Simulação termodinâmica para o aço <i>maraging</i> 300 mostrando a dissolução do carboneto de titânio (TiC) com a temperatura de solubilização. ....	71
Figura 34 - Crescimento do tamanho do grão austenítico prévio (em diâmetro), para as amostras dos aços <i>maraging</i> 300 e 350 solubilizadas a 840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h.....	71
Figura 35 – Crescimento exponencial do grão austenítico prévio, para as amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C.....	73
Figura 36 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480 °C por 3 h. ....	75
Figura 37 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço <i>maraging</i> 350 solubilizadas a)840 °C, b)950 °C, c)1050 °C e d)1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h.....	76
Figura 38 - Crescimento do tamanho do grão austenítico prévio (em diâmetro), para as amostras do aço <i>maraging</i> 300 e 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h. ....	76

Figura 39 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço maraging 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h e envelhecida a 560 °C por 1 h.....	78
Figura 40 - Crescimento do grão austenítico prévio, para as amostras do aço maraging 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h.....	79
Figura 41 - Crescimento do tamanho do grão austenítico prévio (em diâmetro), para as amostras do aço maraging 300 e 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h. ....	79
Figura 42- Micrografia óptica das amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h respectivamente. ....	81
Figura 43- Micrografia óptica das amostras do aço <i>maraging</i> 350 solubilizadas a 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h, respectivamente. ....	82
Figura 44- Micrografias em MEV das amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a 1150 °C e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h respectivamente. ....	83
Figura 45- Micrografias em MEV das amostras do aço <i>maraging</i> 350 solubilizadas a 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h respectivamente.....	84
Figura 46 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço <i>maraging</i> 300 envelhecido a 480°C/3 h.....	86
Figura 47 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço <i>maraging</i> 300 envelhecido a 560 °C/1 h.....	87
Figura 48 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço <i>maraging</i> 350 envelhecido a 480°C/3h.....	88
Figura 49 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço <i>maraging</i> 300 envelhecido a 560°C/1h.....	89
Figura 50 – Curvas de histerese para o aço <i>maraging</i> 300 solubilizado em várias temperaturas e envelhecido a 480 °C por 3 h. ....	90
Figura 51 - Curvas de histerese para o aço <i>maraging</i> 350 solubilizado em várias temperaturas e envelhecido a 480 °C por 3 h. ....	90
Figura 52 – Variação da magnetização remanescente com o tamanho de grão. ....	92
Figura 53 – Variação da magnetização de saturação com o tamanho de grão. ....	93
Figura 54 – Variação da força coercitiva com o tamanho de grão. ....	93
Figura 55 – Variação da força coercitiva com a temperatura de envelhecimento.....	94

Figura 56 – Ruído magnético Barkhausen em função do tamanho de grão para os aços <i>Maraging</i> 300 e 350 solubilizados em várias temperaturas e envelhecidos a a) 480 °C/3h e b) 560 °C/1h. ....	95
Figura 57 – Ruído Magnético Barkhausen em função do tamanho de grão austenítico para amostras a) do aço <i>Maraging</i> 300 e b) do aço <i>Maraging</i> 350.....	96
Figura 58 - Padrão de DRX de amostras do aço <i>maraging</i> 300 (a) S1-560 e (b) S4-560. ....	97
Figura 59 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB para amostras do aço <i>Maraging</i> 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 480 °C/3h. Os tamanhos de grãos selecionados são os extremos (menor e maior grão). ....	99
Figura 60 – Fratografia de MEV para as amostras (a) S1-480/ar e (b) S4-480/ar, tracionadas em BTB ao ar.....	100
Figura 61 – Trincas induzidas pelo hidrogênio nas superfícies de fratura do aço <i>Maraging</i> 300 a) S1-480/H e b) S4-480/H tracionadas em BTB em solução hidrogenada. ....	101
Figura 62 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB para amostras do aço <i>Maraging</i> 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 560 °C/1h. Os tamanhos de grãos selecionados são os extremos (menor e maior grão). ....	102
Figura 63 - Fratografia de MEV para as amostras (a) S1-560/ar e (b) S4-560/ar tracionadas em BTB ao ar. ....	103
Figura 64 – Trincas induzidas pelo hidrogênio nas superfícies fraturada das amostras a) S1-560/H e b) S4-560/H tracionadas em BTB em solução hidrogenada.....	103
Figura 65 - Fotos de visão lateral das amostras fraturadas a) S1-480/ar, b) S1-560/ar, c) S1-480/H e d) S2-560/H.....	104
Figura 66 – Curvas tensão x deformação para as amostras hidrogenadas do primeiro grupo (solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas por 480 °C/3h).....	105
Figura 67 - Curvas tensão x deformação para as amostras hidrogenadas do segundo grupo (solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas por 560 °C/1h).....	106
Figura 68 – Fratografias em MEV da superfícies fraturadas das amostras do segundo grupo a) S1-560/H, b) S2-560/H, c) S3-560/H, e d) S4-560/H, tracionadas em regime BTB em solução hidrogenada. ....	108
Figura 69 – Esquema hipotético da distribuição do hidrogênio gasoso nos contornos de grão das amostras hidrogenadas. ....	109
Figura 70 – Influência da taxa de deformação na fragilização por hidrogênio em amostras do aço <i>maraging</i> 300.....	111

Figura 71 – Mapa de orientação do EBSD das amostras (a) S4-560/H, (b) S1-480/H e (c) correspondente triângulo de cores IPF. .... 112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os primeiros aços <i>maraging</i> composição química e propriedades mecânicas. ....	22
Tabela 2 - Relação de alguns campos e aplicações dos aços <i>maraging</i> . .....	25
Tabela 3 - Principais precipitados existentes nos aços <i>maraging</i> da classe 18%Ni em baixas temperaturas.....	30
Tabela 4 - Principais precipitados localizados nos aços <i>maraging</i> da classe 18% Ni em altas temperaturas.....	31
Tabela 5 - Resultados da relação tempo de envelhecimento e máxima dureza.....	33
Tabela 6 - Composição química dos <i>maraging</i> 300 e 350 de % em massa. ....	47
Tabela 7 – Parâmetros do ataque eletrolítico para revelar o contorno de grão austenítico. ....	52
Tabela 8 – Condições de tratamentos térmicos para a caracterização da estrutura martensítica. ....	53
Tabela 9 - Reagentes utilizados para caracterização da estrutura martensítica. ....	54
Tabela 10 - Condições de tratamento térmico para os corpos-de-prova para os ensaios de BTD. ....	55
Tabela 11 – Esquema de etiquetagem das amostras.....	61
Tabela 12 - Resumo dos parâmetros que foram usados para as medidas do sinal RMB .....	64
Tabela 13- Temperatura de transformação de fases do aço <i>Maraging</i> 300.....	66
Tabela 14 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C.....	74
Tabela 15 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço <i>maraging</i> 350 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C.....	74
Tabela 16 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a 840 °C , 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h.....	77
Tabela 17 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço <i>maraging</i> 350 solubilizadas a 840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h. ....	77
Tabela 18 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço <i>maraging</i> 300 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h. ....	80

Tabela 19- Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço <i>maraging</i> 350 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h. ....	80
Tabela 20 – Valores médios de dureza Rockwell C em função dos tratamentos térmicos para o aço <i>maraging</i> 300. ....	84
Tabela 21 - Valores médios de dureza Rockwell C em função dos tratamentos térmicos para o aço <i>maraging</i> 350. ....	85
Tabela 22 - Propriedades mecânicas retiradas das curvas BTD para as amostras de aço <i>maraging</i> 300 testadas em ar e em solução hidrogenada. ....	107

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>A<sub>f</sub></b>	Temperatura Final da Transformação de Martensita para Austenita
<b>AGING</b>	Envelhecimento
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>BTD</b>	Baixa Taxa de Deformação
<b>BTD</b>	Baixas Taxas de Deformação
<b>CAPES</b>	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior
<b>CCC</b>	Cúbica de Corpo Centrado
<b>CFC</b>	Cúbica de Face Centrada
<b>CPs</b>	corpos-de-provas
<b>Def</b>	deformação
<b>HR</b>	Dureza Rockwell
<b>LACAM</b>	Laboratório de Caracterização de Materiais
<b>LPC</b>	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
<b>LRT</b>	Limite de resistência à tração
<b>M<sub>1</sub></b>	Início de Formação da Martensita
<b>MAR</b>	Martensítica
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MO</b>	Microscopia óptica
<b>OCP</b>	Potencial de circuito aberto
<b>PSV</b>	Válvula de Segurança
<b>RMB</b>	Ruído Magnético Barkhausen
<b>RMS</b>	<i>Root Mean Square</i>
<b>VSM</b>	Vibration Magnetron Sample
<b><math>\alpha</math></b>	Alfa
<b><math>\gamma</math></b>	Austenita
<b><math>\delta</math></b>	Ferrita

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1	Geral .....	21
2.2	Específicos .....	21
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1	Aços Maraging .....	22
3.2	Aplicações dos Aços <i>Maraging</i> .....	25
3.3	Transformações Martensíticas em aços <i>Maraging</i> .....	25
3.4	Tratamento Térmico de Envelhecimento por Precipitação .....	28
3.5	Reversão da Austenita .....	31
3.6	Propriedades mecânicas .....	32
3.7	Propriedades magnéticas .....	36
3.7.1	<i>Domínios e Histereses</i> .....	36
3.7.2	<i>Efeito Barkhausen</i> .....	39
3.8	Fragilização por hidrogênio .....	44
3.9	Ensaio Baixa Taxa de Deformação (BTD) .....	46
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
4.1	Materiais .....	47
4.2	Caracterização Microestrutural e Procedimentos Realizados nos Aço <i>Maraging</i> 300 e 350 .....	48
4.3	Simulações Termodinâmicas .....	50
4.4	Tratamentos Térmicos .....	51
4.4.1	<i>Tratamento Térmico de Solubilização</i> .....	51
4.4.2	<i>Caracterização Microestrutural após Solubilização</i> .....	51
4.5	Tratamentos térmicos de envelhecimento .....	52

4.5.1	<i>Medidas de Tamanho do Grão</i> .....	52
4.6	<b>Caracterização da Estrutura Martensítica</b> .....	53
4.7	<b>Propriedades mecânicas</b> .....	54
4.7.1	<i>Dureza Rockwell na Escala C (HRc)</i> .....	54
4.7.2	<i>Escolha do material e das condições para os ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD)</i> .....	54
4.8	<b>Corpos-de-Prova</b> .....	55
4.9	<b>Tratamentos Térmicos dos CPs</b> .....	56
4.10	<b>Ensaio de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD)</b> .....	57
4.11	<b>Identificação das amostras</b> .....	60
4.12	<b>Difração de Raio X (DRX)</b> .....	61
4.13	<b>Análise de EBSD (<i>Electron Back Scatter Diffraction</i>)</b> .....	61
4.14	<b>Propriedades magnéticas</b> .....	62
4.14.1	<i>Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)</i> .....	62
4.14.2	<i>Efeito Barkhausen</i> .....	63
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	65
5.1	<b>Simulações termodinâmicas</b> .....	65
5.2	<b>Estudo do crescimento do grão austenítico prévio</b> .....	67
5.3	<b>Microestrutura martensítica envelhecida</b> .....	81
5.4	<b>Dureza Rockwell C</b> .....	84
5.5	<b>Resultados das medidas de VSM</b> .....	89
5.6	<b>Resultados de Ruído Magnético Barkhausen</b> .....	94
5.7	<b>Análises dos resultados de difração de raio-X (DRX)</b> .....	96
5.8	<b>Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD) ao ar e em solução com carregamento de hidrogênio.</b> .....	98
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	113
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	114



## 1 INTRODUÇÃO

Os aços *maraging* são ligas quaternárias Fe-Ni-Co-Mo, cujo o nome é atribuído ao seu mecanismo de endurecimento que sucede uma transformação martensítica (*mar*) + envelhecimento (*aging*). Eles fazem parte da família de aços de alta resistência possuindo baixo teor de carbono e sendo rico em níquel, fazendo desta liga particularmente favorável em diversos setores. A elevada resistência mecânica dos aços *maraging* o torna um material ideal para aplicações em diversos campos desde vasos de alta pressão de operação em processos críticos, componentes aeronáuticos, cascos submarinos até equipamentos esportivos.

A grande vantagem que estes aços possuem é a excelente conformabilidade no estado solubilizado e uma grande capacidade de endurecer por envelhecimento. No estado solubilizado apresenta uma boa ductilidade e tenacidade, decorrência da formação de uma estrutura martensítica de corpo centrado (CCC) apresentando uma excelente combinação de resistência mecânica e tenacidade, em relação às demais classes de aços e ligas de elevada resistência.

As propriedades mecânicas dos aços *maraging* dependem da composição química do aço, da microestrutura e do tratamento térmico a que esse material foi submetido. Esses fatores são essenciais para a obtenção de uma boa relação entre alta resistência mecânica e boa tenacidade, qualidades marcantes dos aços *maraging* (PADIAL, 1994; ROCHA, 1995). Assim como as propriedades mecânicas, as propriedades magnéticas tais como magnetização de saturação, magnetização remanente e força coercitiva devem apresentar qualidades importantes para aplicação.

A extensa aplicação dos aços *maraging* permite a utilização em peças e ferramentas de rotores de ultracentrífugas de enriquecimento de urânio. Por esse motivo é primordial o estudo das propriedades magnéticas. Quando esses aços são expostos em ambiente com elevados níveis de elementos corrosivos, pode ocorrer a formação de camadas de óxidos em sua superfície. Desse modo, existe a necessidade de observar os processos de reação de oxidação que ocorrem na superfície dos aços *maraging*, bem como a sua corrosão. Estudos atuais mostram que locais ricos em hidrogênio causam implicações nos materiais como: redução de área, alongamento, limite de resistência e mudanças características da superfície de fratura (WANG *et al*, 2013; TSAY *et al*, 2006; POUND *et al*, 2000).

Sabendo-se que estes fatores estão inteiramente interligados, o objetivo deste trabalho é entender a influência do tamanho de grão da austenita prévia e a transformação martensítica

na microestrutura decorrentes das séries de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento dos aços *maraging* 18% Ni das classes 300 e 350 em suas propriedades mecânicas e magnéticas.

Buscando analisar os efeitos da fragilização por hidrogênio nos aços *maraging* 18% Ni da classe 300 em diferentes condições de tratamentos térmicos, foram realizados ensaios de tração com baixas taxas de deformação BTD em corpos de prova (CPs) submetidas ao carregamento catódico de hidrogênio (hidrogenadas) e em CPs que não serão submetidas ao carregamento (não hidrogenadas). O material em estudo proposto é aplicado em diversos setores desde vasos de alta pressão de operação em processos críticos, componentes aeronáuticos, cascos submarinos até equipamentos esportivos, logo precisa atender os requisitos de altíssimo limite de escoamento e propriedades mecânicas e magnéticas. Esse trabalho tem como visão geral determinar as melhores condições para utilização do aço *maraging*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Desenvolver um estudo comparativo da influência do tamanho de grão da austenita prévia à transformação martensítica na microestrutura, propriedades mecânicas e magnéticas dos aços *maraging* 18% Ni classe 300 e 350 à suscetibilidade da fragilização por hidrogênio.

### 2.2 Específicos

- Investigar a influência da temperatura de solubilização no crescimento de grão austenítico prévio;
- Estudar a influência do tamanho do grão da austenita prévia no processo de envelhecimento e relacionar estes efeitos com propriedades magnéticas;
- Estudar a influência do tamanho de grão austenítico prévio nas propriedades mecânicas de amostras envelhecidas;
- Estudar a influência do tamanho de grão austenítico prévio na fragilização por hidrogênio no aço *maraging* 300;
- Estudar o ensaio de tração nos materiais em baixas taxas de deformação (BTD) em potencial de proteção catódica;
- Investigar as direções de propagação das trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio e possíveis direções preferenciais nas condições de tratamento térmico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aços Maraging

Os aços *maraging* possuem baixo teor de carbono (<0,02%) e ao alto teor de níquel. Consistem em ligas quaternárias Ni-Co-Mo-Ti e que possuem ultra-alta resistência mecânica e excelente tenacidade, sendo este nome *Maraging* atribuído ao mecanismo de endurecimento que sucede em uma transformação martensítica (*mar*) + envelhecimento (*aging*). Quando solubilizados e puramente martensíticos, apresenta-se dúctil e razoavelmente trabalhável a frio devido ao baixo teor de carbono que proporcionam um sistema cristalino cúbico de corpo centrado (CCC) e uma rede cristalina supersaturada em elementos de ligas. Os aços *Maraging* abrangem uma classe exclusiva de aços de ultra-alta resistência e diferenciada dos aços convencionais, já que o aço *maraging* é endurecido por uma reação metalúrgica que não envolve o carbono (MAGNÉE *et al*, 1974).

No final da década de 50, passavam a existir os Aços *Maraging*, sendo de uma classe especial de materiais de alta resistência mecânica e tenacidade. Estes aços foram inicialmente desenvolvidos por Clarence George Bieber. Logo foram produzidas duas qualidades de aços *maraging* titulados de 25% (Ni) e 20% (Ni) (FLOREEN, 1968). Os estudos foram iniciados com o envelhecimento da martensita, com o intuito de obter condições favoráveis de ductilidade, mas a temperatura de  $M_1$  (início de formação da martensita) encontrava-se abaixo da temperatura ambiente (PADIAL, 1994). Além de Fe-Ni, havia na composição das ligas elementos titânio (Ti), alumínio (Al) e nióbio (Nb), de modo que a temperatura de transformação da austenita para martensita era controlada apenas com o ajuste do teor do níquel. Essas ligas eram endurecidas por meio de tratamento térmico de envelhecimento (FLOREEN, 1968). Na Tabela 1 estão apresentadas as composições químicas e algumas propriedades mecânicas dessas ligas.

Tabela 1 - Os primeiros aços *maraging* composição química e propriedades mecânicas.

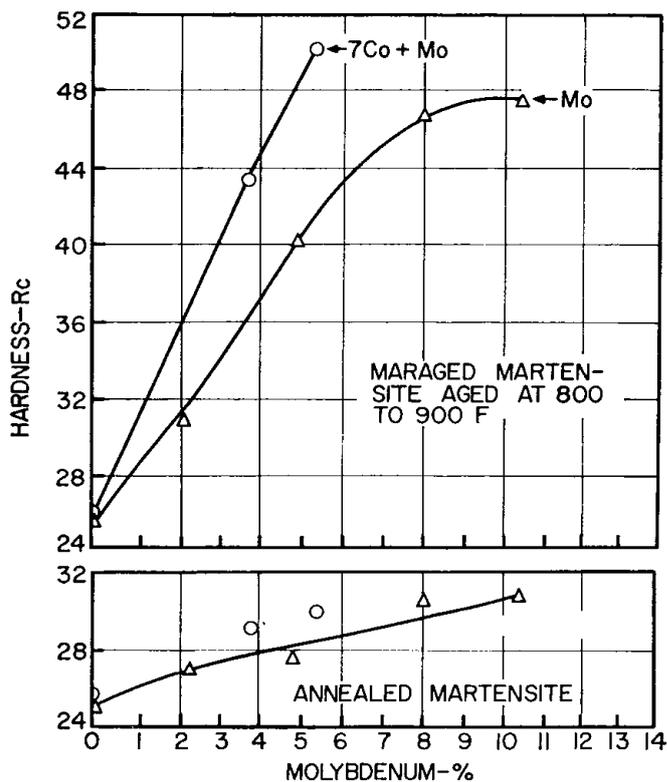
Liga	Ni	Ti	Al	Nb	L.E. (MPa)	L.R. (MPa)	Along (%)	R.A. (%)
<b>25%Ni</b>	24,8	1,6	0,2	0,4	1737	1910	12	44
<b>20%Ni</b>	20,0	1,7	0,2	0,4	1862	1924	12	57

Fonte: Adaptado de (Bieber, 1979).

Dando prosseguimento ao trabalho de Clarence George Bieber, já na década de 60, especificamente em 1962, Decker, Eash e Goldman observaram que um adequado endurecimento por envelhecimento em liga de Fe-18%Ni melhoraria as propriedades mecânicas da liga com adição de Cobalto (Co) variando de 7 a 9% e Molibdênio (Mo) variando de 3 a 5%.

Com a presença de cobalto, existe uma diminuição de solubilidade do molibdênio na matriz martensítica proporcionando uma grande quantidade de precipitados durante o envelhecimento do que as ligas com a adição de apenas molibdênio (ver Figura 1), a combinação desses dois elementos é conhecida como efeito sinérgico (DECKER *et al*, 1979). Em seguida a essa descoberta, desenvolveu-se três novas composições dos aços *maraging* com 18%Ni, ou seja, 18%Ni(200), 18%Ni(250) e o 18%Ni(300).

Figura 1 - Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza da liga Fe-Ni. Amostra solubilizada a 871°C durante 1 hora e envelhecida nas temperaturas 427°C e 482°C durante 3 e 10 horas.



Fonte: adaptado de (Decker *et al*, 1979)

Já em 1964, o cientista Floreen estudou o endurecimento por envelhecimento em ligas ternárias FeNi-X em que X poderia ser os consequentes elementos: Alumínio (Al), Berílio (Be), Nióbio (Nb), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Silício (Si), Tântalo (Ta), Titânio (Ti) ou Tungstênio (W). No entanto, conclui-se titânio (Ti), em relação aos outros elementos proporciona um maior endurecimento na liga (FLORENN, 1968).

Com o prosseguimento dos estudos realizados por Floreen e Speich a respeito das ligas agora quaternárias Fe-18%Ni-8%Co-X (% em massa) onde X era um dos elementos químicos: Alumínio (Al), Berílio (Be), Nióbio (Nb), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Silício (Si) e Titânio (Ti), eles observaram que quando adicionado Molibdênio (Mo) nas ligas, estas possuíam maiores tenacidade à fratura (FLOREEN et al, 1979). Logo, com a adição de outros elementos com exceção do molibdênio, as ligas apresentavam um endurecimento por solução sólida (FLOREEN, 1968).

Após o desenvolvimento da liga 18%Ni (300), o aço *maraging* 18%Ni (350) foi desenvolvido com quantidades de cobalto e titânio mais elevadas e um teor de molibdênio ligeiramente inferior (SCHMIDT *et al*, 1991).

Tabela 2 - Composição química usual de aços *maraging* 18% Ni das classes 200, 250, 300 e 350

Aço	18 Ni [%]	Co [%]	Mo [%]	Al [%]	Ti [%]
<b>(200)</b>	17 - 19	8 - 9	3 - 3,5	0,05 - 0,15	0,05 - 0,25
<b>(250)</b>	17 - 19	7 - 8,5	4,6 - 5,2	0,05 - 0,15	0,3 - 0,5
<b>(300)</b>	17 - 19	8,5 - 9,5	4,6 - 5,2	0,05 - 0,15	0,5 - 0,8
<b>(350)</b>	17,5 - 18,5	12 - 12,5	3,8 - 4,6	0,05 - 0,15	1,4 - 1,7

Fonte: adaptado de (Magnée *et al*, 1974)

Na década de 70 os estudos relacionados aos aços *maraging* foram menos intensificados em relação ao desenvolvimento das surpeligas. Já no final da década de 70 e início da década de 80 as pesquisas foram retomadas. A intenção era baixar o custo das ligas e aperfeiçoar as propriedades mecânicas e físicas (Decker *et al*, 1988).

Com o preço mais elevado e a falta de disponibilidade do cobalto, deu-se início ao desenvolvimento de uma nova família de aços *maraging* na qual continha teores menores ou não continha cobalto em sua composição química. Para se obter uma liga com estrutura

similar aos aços *maraging* com cobalto, foi necessário reduzir o teor de molibdênio e aumentar o teor de titânio obtendo assim uma estrutura totalmente martensítica e níveis de limite de resistência importantes (PADIAL, 1994).

### 3.2 Aplicações dos Aços *Maraging*

Os aços *maraging* se destacam em relação aos outros aços por proporcionarem uma tenacidade expressiva e maior quando os níveis de resistências são similares tanto para propagação de trincas por carga estática como para solicitações de impacto, oferecendo também um limite de escoamento elevado (GÜIZA *et al*, 2017). Estas características permitem que os aços *maraging* sejam uma excelente escolha para aplicações estruturais com elevadas cargas, ou mesmo para peças que necessitem de uma alta qualidade e uma boa relação resistência/peso (DECKER *et al*, 1979).

Os aços *maraging* suportam a produção de peças de alta complexidade geométrica através de distintos processos. Uma boa usinabilidade do aço *maraging* torna-o atrativo para diversos campos de aplicação. Estas aplicações são geralmente encontradas nas indústrias aeroespaciais, nucleares e militares (GÜIZA *et al*, 2017). A Tabela 2 mostra a relação de alguns campos e aplicações dos aços *maraging*.

Tabela 2 - Relação de alguns campos e aplicações dos aços *maraging*.

<b>Campo</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Aeroespaciais</b>	Peças forjadas para aviões, componentes de foguetes, eixos de diversos tipos de motores etc.
<b>Nucleares</b>	Componentes para ultracentrífugas de urânio.
<b>Militares</b>	Pontes portáteis de baixo peso, peças de artilharia, parafusos etc.
<b>Maquinários</b>	Parafusos, engrenagens, eixos de altíssima solicitação mecânica, molas belleville, rolamentos etc.
<b>Manufatura de Peças</b>	Punções para forjamento a frio, ferramentas para extrusão, coquilhas para fundição de alumínio e zinco, moldes para fabricação de peças plásticas etc.

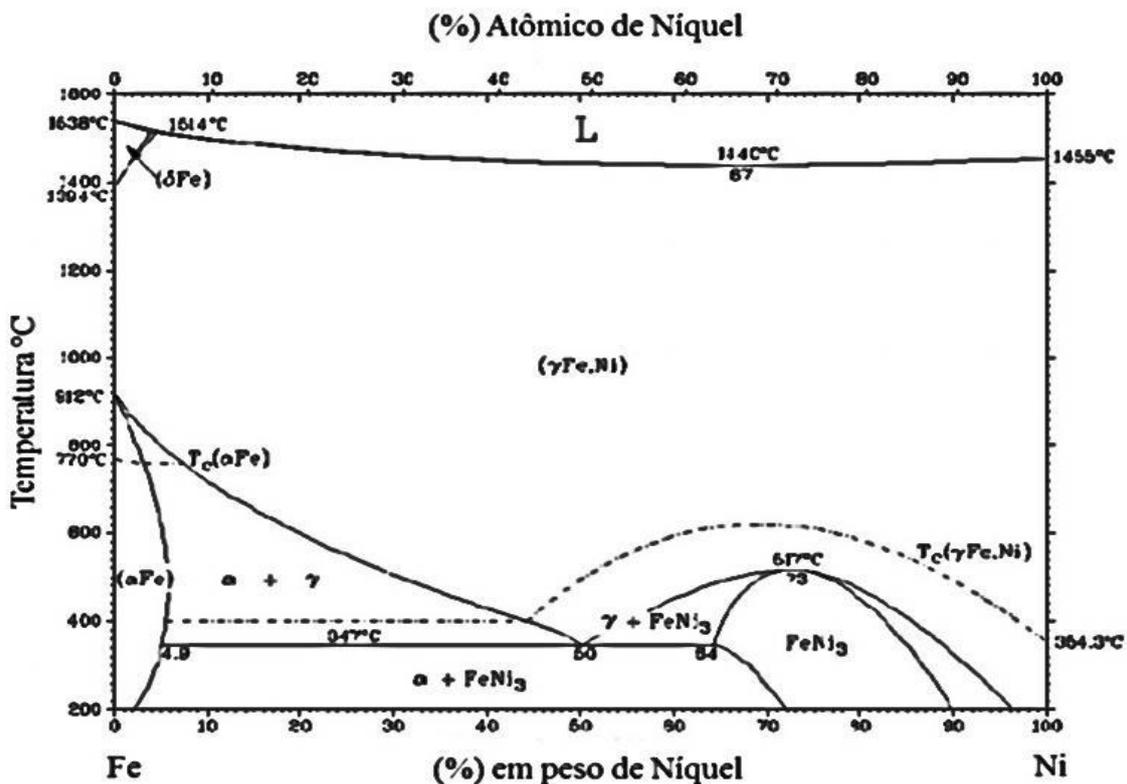
Fonte: adaptado de (Güiza *et al*, 2017; Sha e Guo, 2009)

### 3.3 Transformações Martensíticas em aços *Maraging*

Os aços *maraging* podem ser baseados a muitas características do sistema binário ferro-níquel Fe-Ni. O diagrama da Figura 2 apresenta as fases L (líquido), Fe  $\delta$  (solução

sólida – ferrita  $\delta$ ),  $\gamma$  (Fe, Ni) (solução sólida – austenita),  $\alpha$  (solução sólida – ferrita alfa) e  $\text{FeNi}_3$  (composto intermetálico). A fase martensítica surge com o resfriamento rápido a partir do campo  $\gamma$  (reação  $\gamma \rightarrow \alpha_2$ ) (PARDAL, 2004).

Figura 2 - Diagrama de fases de um sistema binário Fe-Ni.



Fonte: adaptado de (The Materials Information Society, 1996).

As transformações de fases que acontecem nos aços *maraging* são diretamente relacionadas com as características do lado rico em ferro do diagrama de fases do sistema binário Fe-Ni. No diagrama da Figura 3 as temperaturas de transformação martensítica são apresentadas em função do teor de níquel. As Figura 3(a-b) descrevem mais precisamente as características de transformações que acontecem nos aços *maraging*.

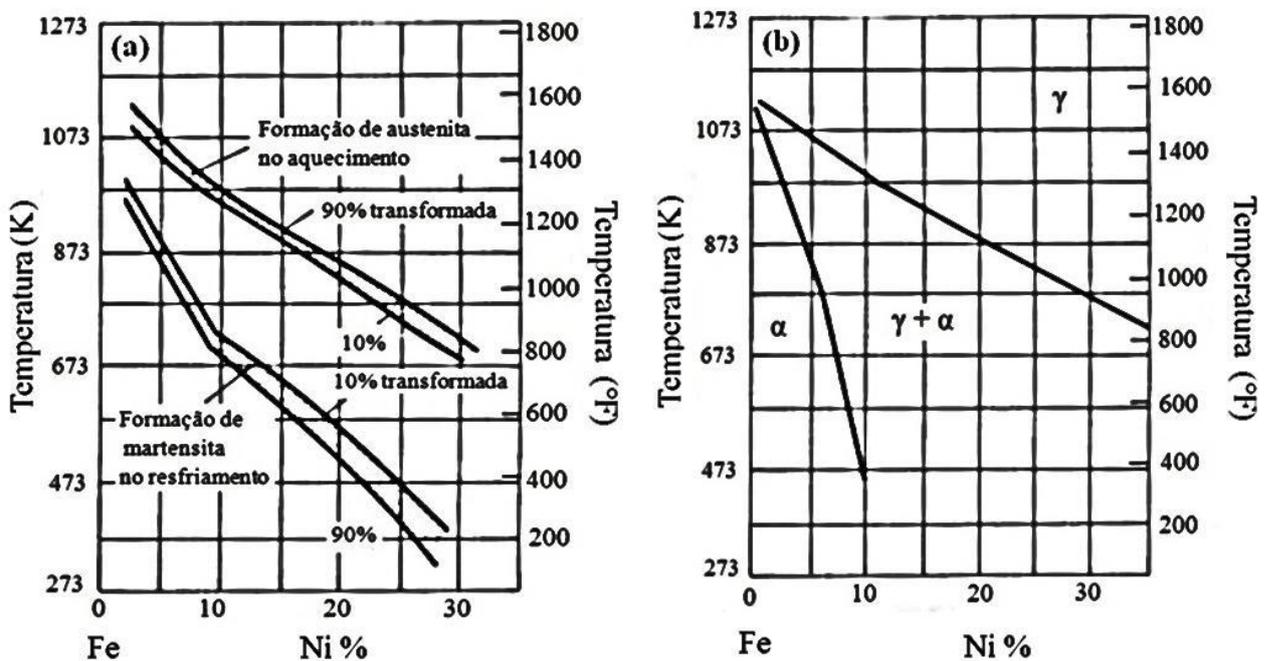
Na Figura 3(a) é mostrado o diagrama de fase metaestável na qual ocorre a transformação da austenita para martensita no resfriamento e a reversão da martensita para a austenita no aquecimento. O diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 3(b) indica que nas regiões com elevado teor de níquel com porcentagem acima de 30%, as fases que aparecem em equilíbrio a baixas temperaturas são austenita e ferrita (PADIAL, 2002).

O diagrama metaestável da Figura 3(a) sugere o desempenho do aço *maraging* durante processo de resfriamento a partir da temperatura de solubilização. Logo após o tratamento

térmico de resfriamento a partir do tratamento de solubilização, a transformação austenita cúbica de face centrada (CFC) para a martensita cúbica de corpo centrado (CCC) ocorre por mecanismo adifusional. Nesse caso, ocorre por cisalhamento da rede cristalina e não por difusão e sem a decomposição nas fases em equilíbrio (SCHMIDT *et al*, 1990).

No decorrer do resfriamento a partir do campo austenítico ou da temperatura de solubilização, a formação da martensita inicia-se a partir da austenita, não ocorrendo transformação de fase até à temperatura de Início de Formação da Martensita ( $M_i$ ) (SCHMIDT *et al*, 1990 - 1991). Além disso, observa-se que a transformação exibe uma histerese térmica com o aumento do conteúdo de níquel. A histerese térmica de transformação acontece durante o aquecimento e resfriamento que gera uma faixa de temperatura que corresponde às fases martensita e austenita, respectivamente. Essa histerese térmica é diretamente proporcional à quantidade de níquel nas liga Fe-Ni. A martensita é formada no resfriamento da liga e acontece uma reversão da austenita no aquecimento (MAGNÉE *et al*, 1974).

Figura 3 - Diagrama de fases para o sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) de equilíbrio.



Fonte: Adaptado de (Schmidt *et al*, 1991).

O processo utilizado normalmente para os aços *maraging* da classe 18% níquel que assegura uma transformação completa no campo austenítico é um recozimento (solubilização) com temperaturas mais elevadas, garantido assim que os precipitados presentes na liga serão solubilizados e promoverão certo alívio das tensões residuais internas que foram acrescidas no percurso do trabalho a quente ou a frio (FLOREEN, 1968; MAGNÉE *et al*, 1974; SCHMIDT; *et al*, 1990).

A solubilização da liga é comumente realizada acima da  $A_f$  (temperatura final da transformação de martensita para Austenita), no campo austenítico, permanecendo tempo satisfatório para homogeneizar a liga, ou seja, colocar todos os elementos pertencentes à liga em solução sólida (PADIAL, 2002). O resfriamento da liga a temperatura ambiente permite a obtenção de uma estrutura totalmente martensítica (FLOREEN, 1968; MAGNÉE *et al*, 1974; SCHMIDT *et al*, 1991).

Os tratamentos térmicos nos aços *maraging* podem ser feitos de diferentes formas com o intuito de obter uma matriz martensítica para um posterior endurecimento por envelhecimento. O tratamento mais recomendado para os aços *maraging* da classe 18Ni % (200), (250), (300) e (350) é de 820°C por 1 hora com resfriamento ao ar (FLOREEN, 1968; MAGNÉE *et al*, 1974; SCHMIDT *et al*, 1990).

### 3.4 Tratamento Térmico de Envelhecimento por Precipitação

O endurecimento das ligas dos aços *maraging* é realizado por meio do tratamento térmico de envelhecimento na maioria das vezes à temperatura de 480 °C por um tempo de 3 a 6 horas seguido de um resfriamento ao ar. Porém os tempos de tratamento térmico de envelhecimento podem variar de acordo com a série do material (FLOREEN, 1968; MAGNÉE *et al*, 1974; SCHMIDT *et al*, 1990).

Nos aços *maraging* o método de endurecimento por envelhecimento é promovido inicialmente por uma precipitação de segunda fase em uma solução sólida supersaturada, ou seja, precipitação de compostos intermetálicos na liga (DECKER e FLOREEN, 1988; PARDAL, 2004). Segundo Meyers *et al*, normalmente o endurecimento por precipitação que acontece nas ligas segue determinadas condições, como:

- Desenvolver uma solução sólida supersaturada;
- Fase martensítica  $\alpha'$  é supersaturada em níquel, titânio, e molibdênio;

- Os precipitados formados devem ser finos e bem distribuídos durante o envelhecimento.

As partículas coerentes (precipitados coerentes) são predominantes nas ligas envelhecidas. Durante o envelhecimento pode-se produzir precipitados coerentes semicoerentes ou incoerentes em relação à matriz. Nos precipitados coerentes existe uma equivalência entre retículos do precipitado e a matriz, nos semicoerentes existe uma equivalência parcial entre os dois reticulados e nos incoerentes não existem equivalência entre os precipitados da matriz (MEYERS *et al*, 1998).

O envelhecimento por endurecimento origina compostos intermetálicos nas discordâncias e contornos das ripas de martensita que produz uma fina e uniforme distribuição de partículas coerentes (precipitados coerentes) na matriz martensítica (DECKER, R.F e FLOREEN, 1988).

De acordo com Decker e Floreen, existem inúmeros precipitados que se formam durante o envelhecimento que endurecem os aços *maraging*, como:

- $Ni_3Mo$  tem uma estrutura ortorrômbica e ocorre geralmente com 18 Ni% (250);
- $\eta-Ni_3Ti$  tem uma estrutura  $DO_{24}$ -hexagonal ordenado e ocorrem com alto grau de Ti 18Ni% (350), T-250;
- $Ni_3V$  tem uma estrutura hexagonal compacta e ocorre com 7% V;
- $Ni_3W$  tem uma estrutura ortorrômbica e ocorre com 7% W;
- $Fe_2(Mo, Ti)$  tem uma estrutura tipo de laves hexagonal e ocorre com alto Mo 18Ni% (400), Ti e superenvelhecimento;
- $\sigma-FeMo$  tem uma estrutura tetragonal e ocorre com baixo Ni e alto Mo;
- $\sigma-FeTi$  tem uma estrutura tipo CsCl cúbico e ocorre com baixo Ni e alto Ti;
- $\mu-Fe_7Mo_6$  tem uma estrutura hexagonal e ocorrem com alto Cr, baixo Ni, alto Mo;
- R-(Mo-Co-Cr) tem uma estrutura hexagonal rômico e ocorre em ligas Ni-Co-Mo-Cr;
- X -(Fe-Cr-Mo) tem uma estrutura cúbica de corpo centrado – (Mn) e ocorre em ligas Ni-Co-Mo-Cr.

Os precipitados podem se precipitar em baixas e altas temperaturas. Segundo os pesquisadores Magnée e Tewari, as fases que se precipitam em baixas temperaturas de envelhecimento na matriz martensítica são: S, X,  $\mu$  e  $\omega$  (MAGNÉE *et al*, 1974; TEWARI *et al*, 2000). Na Tabela 3 são apresentadas as características das fases formadas a baixas temperaturas nos aços *maraging* da classe 18%Ni.

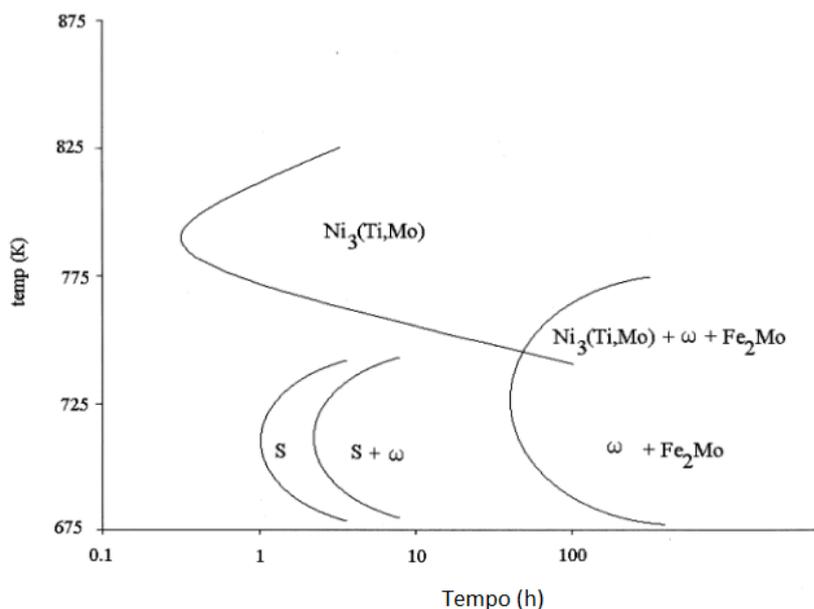
Tabela 3 - Principais precipitados existentes nos aços maraging da classe 18%Ni em baixas temperaturas.

Fase	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (nm)
$\mu$	$A_7B_6$ ( $Fe_7Mo_6$ )	Romboédrica ou hexagonal	$a = 0,4751$ e $\alpha = 30,38^\circ$ $a = 0,4746$ e $c = 2,578$
S	$A_8B$	Hexagonal	$a = 0,704$ e $c = 0,248$
X	$A_3B$	Hexagonal	$a = 0,255$ e $c = 0,830$
$\omega$	$A_2B$	Hexagonal	$a = 0,390 - 0,405$ $c = 0,239 - 0,248$

Fonte: adaptado de (Magnée *et al* 1974; Tewari *et al* 2000).

Em temperaturas de envelhecimentos superiores à 450 °C, tem-se formação de compostos intermetálicos do tipo  $A_3B$ . Essa formação ocorre porque há um ordenamento das espécies atômicas (TEWARI *et al*, 2000). Na Figura 4 são observados os precipitados formados em baixas e altas temperaturas.

Figura 4 – Representação esquemática das curvas TTT correspondentes à formação de precipitados em aços *maraging*.



Fonte: Adaptado de (Tewari *et al*, 2000)

Estudos realizados por Li e Yin mostram que em altas temperaturas de envelhecimentos, as precipitações de compostos intermetálicos estáveis formados são dos tipos  $Ni_3X$  ( $X=Ti, Mo$ ) e  $Fe_2Mo$  e  $FeMo$ . Esses compostos desenvolvidos provêm de zonas

ricas em Ni-Ti-Mo e Fe-Co (LI E YIN, 1995). Na Tabela 4 estão apresentadas as características das fases formadas a altas temperaturas nos aços *maraging* da classe 18%Ni.

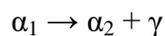
Tabela 4 - Principais precipitados localizados nos aços *maraging* da classe 18% Ni em altas temperaturas.

Fase	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (nm)
<b>Fe<sub>2</sub>Mo</b>	A <sub>2</sub> B	Hexagonal	a = 0,4745 c = 0,7734
<b>FeMo</b>	AB	Tetragonal	a = 0,9218 c = 0,4813
<b>Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo)</b>	A <sub>3</sub> B	Hexagonal	a = 0,5101 c = 0,8307
<b>Ni<sub>3</sub>Mo</b>	A <sub>3</sub> B	Ortorrômbico	a = 0,5064 b = 0,4224 c = 0,4448

Fonte: Adaptado do (Magnée *et al* 1974; Tewari *et al*, 2000; Viswanathan *et al*, 1993).

### 3.5 Reversão da Austenita

A alteração que sobrevém da reversão da austenita traz grande interesse de pesquisa, já que essa transformação de fase incide nas propriedades mecânicas e magnéticas do material (RAO, 2006). Nos aços *maraging*, a reversão da austenita é frequentemente associada ao enriquecimento de níquel da matriz. Essa reversão se dá a partir da reação de decomposição a seguir (PETERS, 1968):



A austenita pode ser formada de duas maneiras diferentes na matriz martensítica das seguintes formas: primeiro quando a liga é aquecida isotermicamente na qual acontecem as dissoluções dos precipitados intermetálicos nas regiões onde o teor de níquel é elevado. Tempos prolongados de envelhecimento, ou seja, superenvelhecimentos acarretam no aumento da quantidade de austenita (austenita reversa), sendo que a composição da liga de aço *maraging* influencia fortemente a reação de reversão da austenita (VISWANATHAN *et al*, 1996; RAO, 2006).

Segunda maneira: a liga deve ser submetida a um ciclo térmico entre a temperatura ambiente e a temperatura  $A_f$  na qual a transformação austenítica é completada. A partir dessa temperatura, deverá ser realizado um resfriamento rápido antes mesmo que a austenita atinja o seu equilíbrio em  $A_f$ , existindo assim heterogeneidades em sua composição. Estudos implicam que a cinética de formação da austenita é influenciada pela quantidade de elementos

de liga na matriz martensítica. Nas regiões pobres de Ni, Co, Mo e Ti a austenita não sofre transformação. Regiões com maiores teores de níquel e molibdênio aceleram a reversão, enquanto maiores teores de cobalto e titânio retardam a formação de austenita, ou seja, a austenita não se transforma, sendo chamada de “austenita retida” (AHMED *et al*, 1994; PETERS, 1968; VISWANATHAN *et al*, 1996).

Com o aumento da temperatura e tempo de superenvelhecimento, a morfologia da austenita pode apresentar mudanças. Um dos efeitos é a redução do teor de níquel necessário para desenvolver os dois tipos de fases da austenita, por consequência, da classe difusional desta reação. Muitos pesquisadores têm estudando a austenita revertida com o intuito de caracterizar a morfologia, quantificar e determinar a composição química (LI; YIN, 1995; VISWANATHAN *et al*, 1996; FAROOQUE *et al*, 1998).

### 3.6 Propriedades mecânicas

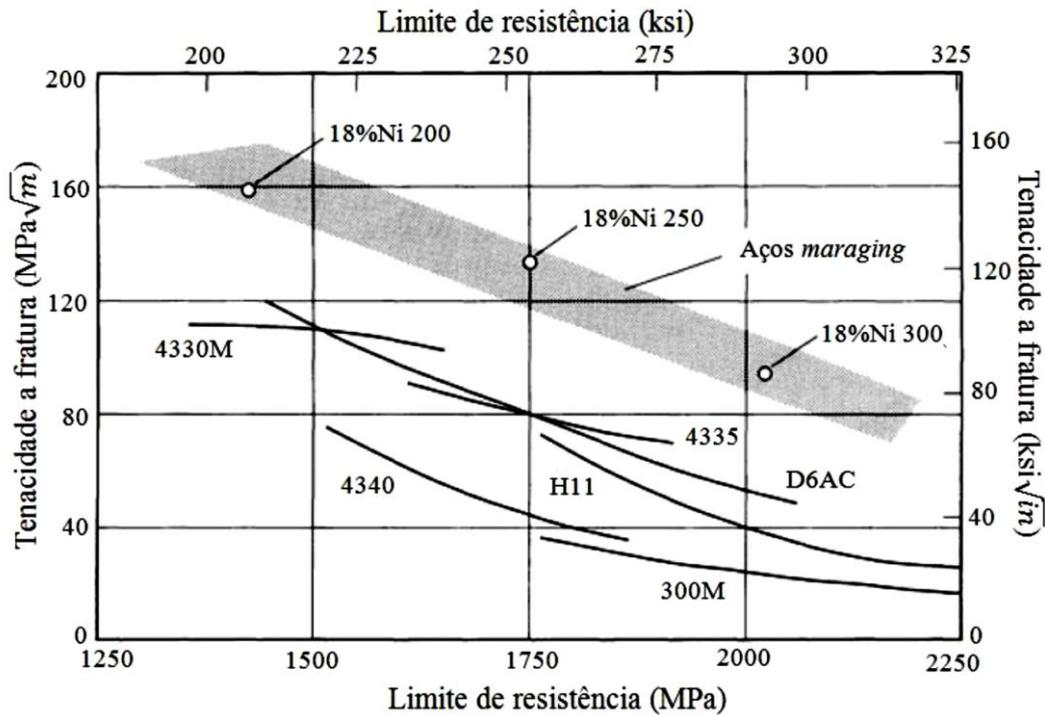
As propriedades mecânicas dos aços *maraging* da classe 18% Ni dependem da composição química do aço, da microestrutura e do tratamento térmico a que esse material foi submetido. Esses fatores são essenciais para a obtenção de uma boa relação entre alta resistência mecânica e boa tenacidade, qualidades marcantes dos aços *maraging* (PADIAL, 1994; ROCHA, 1995).

Segundo os pesquisadores Schmidt; Rohrbach os aços *maraging* possuem limite de resistência e tenacidade à fratura superiores aos aços convencionais de alta resistência. Na Figura 5 está apresentando a relação do limite de resistência e tenacidade à fratura entre o aço *maraging* 18% Ni e aços convencionais de alta resistência (SCHMIDT *et al*, 1991).

Segundo o pesquisador Rocha (1995), as condições que influenciam as ligas dos aços *maraging* devem ser tratadas no início da série do material. Tendo em vista que estes controlem diretamente a microestrutura e a quantidade de inclusões. A composição química do material é um influenciador importante nas propriedades mecânicas do material.

Os dois mecanismos de endurecimento responsáveis pela resistência mecânica dos aços *maraging* no estado solubilizado são: os elementos de liga medidos pela composição química responsável pelo endurecimento por solução sólida e a reação martensítica que acontece nos aços *maraging* contribuindo para o aumento da resistência mecânica através da geração de uma alta densidade de discordâncias (ROCHA, 1995).

Figura 5 - Limite de resistência e tenacidade à fratura entre o aço maraging 18% Ni e aços convencionais de alta resistência.



Fonte: Adaptado de (SCHMIDT *et al*, 1991).

O principal mecanismo de aumento da resistência mecânica dos aços *maraging* da classe 18% Ni no estado envelhecido é a precipitação de compostos intermetálicos que são responsáveis pela duplicação do limite de resistência (ROCHA, 1995).

O pesquisador Pardal, estudando o aço *maraging* 300 da classe 18%Ni, avaliou a relação dureza com o tempo de envelhecimento. Para essa avaliação ele fez os seguintes tratamentos térmicos apresentados na Tabela 5 relação tempo de envelhecimento e máxima dureza (PARDAL, 2004).

Tabela 5 - Resultados da relação tempo de envelhecimento e máxima dureza.

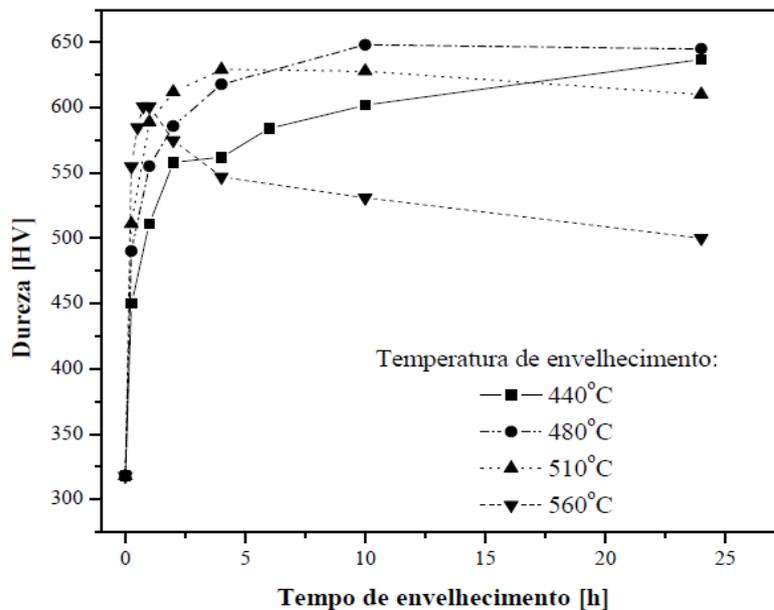
Solubilização 900 °C por 40 minutos		
Envelhecimentos	Tempo	Máxima dureza
440°C	Entre 15 minutos e 24 horas	24 horas (637 HV)
480°C	Entre 15 minutos e 24 horas	10 horas (648 HV),
510°C	Entre 15 minutos e 24 horas	Após 4 horas (629 HV)
560°C	Entre 15 minutos e 24 horas	1 hora (601 HV)

<b>600°C</b>	Entre 15 minutos e 24 horas	15 minutos (567 HV)
<b>650°C</b>	Entre 15 minutos e 24 horas	15 minutos (465 HV)

Fonte: adaptado de (Pardal, 2004).

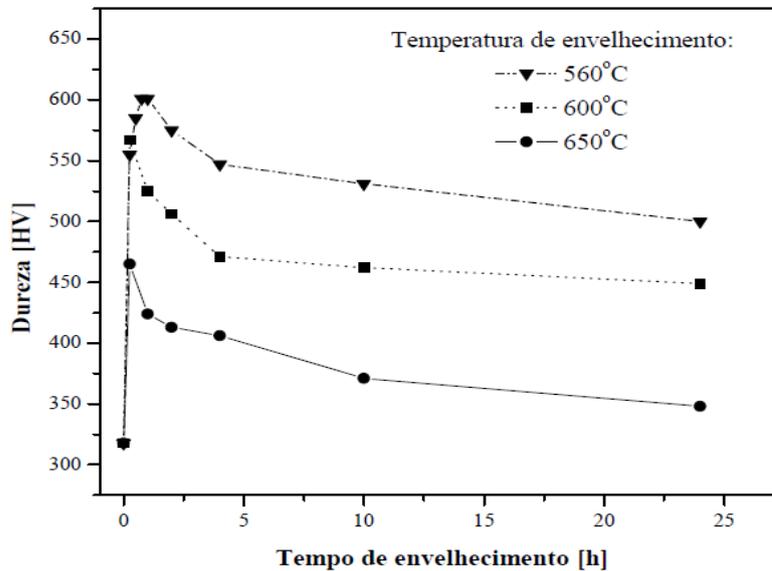
Para o estudo realizado por Pardal, as amostras tratadas nas temperaturas de envelhecimentos de 440°C e 480°C não apresentaram superenvelhecimento até 24 horas. Na amostra envelhecida a 510°C, uma suave queda da dureza é ressaltada após 10 horas de envelhecimento. Na amostra envelhecida a 560°C após uma hora de envelhecimento, observou-se um superenvelhecimento. Nas amostras envelhecidas a 600°C e 650°C ocorreu um decréscimo na dureza máxima nos primeiros minutos de envelhecimento. Como pode ser visto nas curvas da Figura 6 e Figura 7 de envelhecimento por precipitação. (PARDAL, 2004).

Figura 6 - Curva de envelhecimento por precipitação para amostras envelhecidas 440°C, 480°C, 510°C e 560°C.



Fonte: adaptado de (Pardal, 2004).

Figura 7 - Curva de envelhecimento por precipitação para amostras envelhecidas 560°C, 600°C e 650°C.



Fonte: adaptado de (Pardal, 2004).

Pardal, concluiu que em envelhecimentos em temperaturas maiores, a dureza aumenta mais rapidamente enquanto em pequenos tempos de envelhecimento, a dureza aumenta lentamente e continuamente. Na fase inicial do endurecimento ocorre a formação do precipitado S, que em seguida dá lugar à precipitação ordenada da fase  $\omega$  (PARDAL, 2004). Segundo os pesquisadores Magnée e Tewari, as fases que se precipitam em baixas temperaturas de envelhecimento na matriz martensítica são S, X,  $\mu$  e  $\omega$  (MAGNÉE *et al*, 1974, TEWARI *et al*, 2000).

Em temperaturas mais elevadas de envelhecimento a precipitação de compostos intermetálicos é do tipo  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{FeMo}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  e  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . De acordo com Magnée e Tewari, quando tem-se uma temperatura de 510°C, o composto intermetálico (precipitado) formado é  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ . Esses precipitados nucleiam nas discordâncias da matriz martensítica e influenciam na dureza do material (MAGNÉE *et al*, 1974, TEWARI *et al*, 2000).

Quando o material é envelhecido a 560°C, a nucleação e o crescimento de partículas acontecem mais rapidamente. Nessa temperatura ocorre um decaimento da dureza por consequência da dissolução parcial dos compostos intermetálicos  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$  dando lugar a formação do  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . Já no caso de superenvelhecimento, a precipitação de  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  mantém

altas durezas em prolongados tempos de envelhecimento (PARDAL 2004; VISWANATHAN *et al*, 1993).

### 3.7 Propriedades magnéticas

O fenômeno que impõem aos materiais uma força ou influência atrativa ou repulsiva sobre outros materiais é conhecido como magnetismo.

Na natureza, há alguns materiais que são classificados em diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Os materiais diamagnéticos e paramagnéticos possuem como características magnetizações fracas e descontínuas. O diamagnetismo ocorre somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Quando é aplicado um campo magnético, ocorre uma alteração no movimento do orbital dos elétrons, sendo que, o momento magnético induzido é exatamente pequeno, e em uma direção oposta àquela do campo que foi aplicado. O paramagnetismo ocorre quando os dipolos magnéticos se alinham preferencialmente, através de rotação com o campo externo. Já os materiais ferromagnéticos apresentam uma magnetização mais elevada e constante quando o momento magnético é constante na ausência de um campo externo. As ligas formadas por metais de transição ferro, níquel, cobalto e alguns dos metais terras-raras, como gadolínio (Gd) apresentam características ferromagnéticas (CALLISTER, 2013).

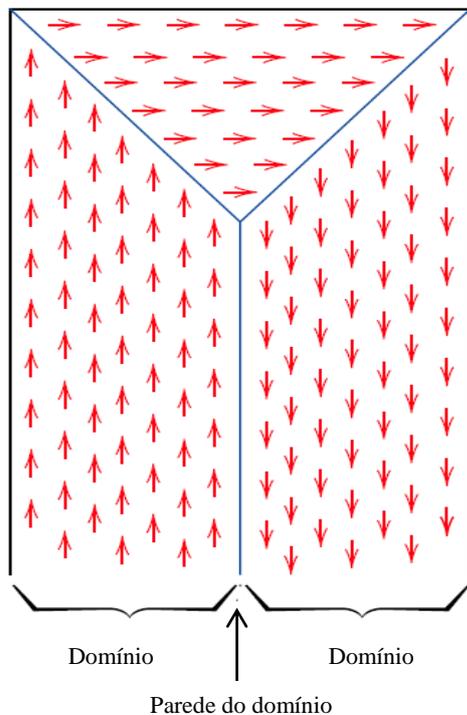
As propriedades magnéticas podem ser influenciadas pela temperatura. Com a elevação da temperatura de um sólido, ocorre um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos que tende a tornar-se aleatórias as direções (CALLISTER, 2013).

#### 3.7.1 Domínios e Histereses

Regiões de pequenos volumes possuindo um alinhamento mútuo de todos os momentos dipolo magnéticos na mesma direção são chamadas de domínios. O material necessita ser submetido a uma temperatura  $T_c$  e cada domínio deve estar magnetizado até a sua magnetização de saturação. Os domínios geralmente apresentam dimensões microscópicas. Em um sólido com diversos grãos, podem existir vários domínios. Em uma amostra com dimensões macroscópicas, haverá um grande número de domínios, e todos poderão apresentar distintas orientações de magnetização. A representação esquemática de domínios em um material magnético é mostrada na Figura 8, as setas representam os dipolos

magnéticos atômicos, já os dipolos presentes no domínio estão alinhados na mesma direção e varia de um domínio para outro (CALLISTER, 2013).

Figura 8 - Reapresentação esquemática de domínios em um material magnético.



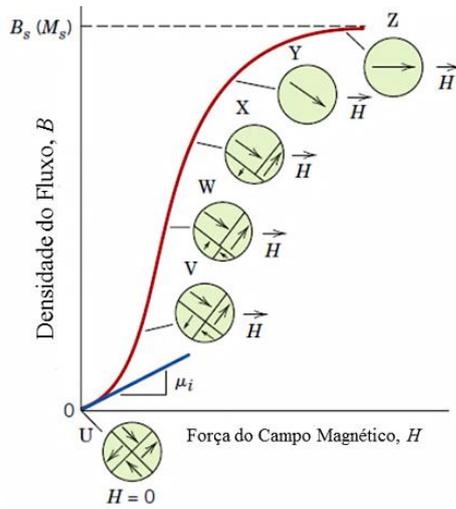
Fonte: Adaptado do (Callister, 2013).

Nos materiais ferromagnéticos a indução magnética  $B$ , e a intensidade de um campo  $H$  são vetores de campo que caracterizam não somente a magnitude, mas também a direção no espaço. Os vetores  $B$  e  $H$  não são proporcionais, mas estão relacionados pela equação:

$$B = \mu H \quad (\text{Equação 1})$$

O valor máximo de  $B$  é a densidade do fluxo de saturação  $B_s$ , e a magnetização correspondente é a magnetização de saturação  $M_s$ . A Figura 9 apresenta o comportamento de um material ferromagnético quando o mesmo se encontra inicialmente não magnetizado. Pelo gráfico, é possível observar que à medida que o valor de  $H$  aumenta, o campo  $B$  começa a aumentar lentamente e depois mais rapidamente até que o mesmo se iguala e se torna independente de  $H$  (CALLISTER, 1999).

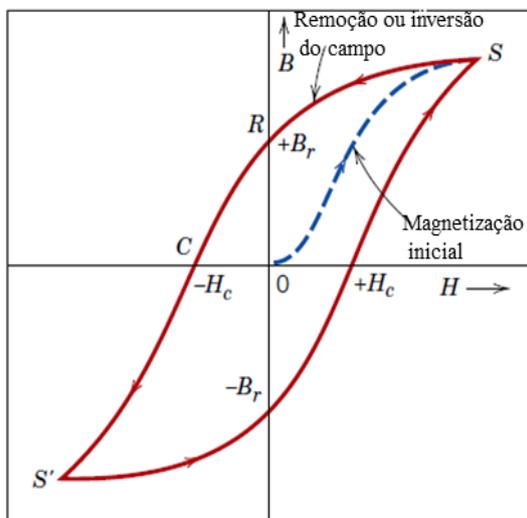
Figura 9 - A curva de B em função de H.



Fonte: Adaptado do (Callister, 2013).

O efeito histerese é produzido através de uma reversão na direção do campo. Quando aumentado o campo magnético  $H$  até o ponto saturação de um material ferromagnético e no momento seguinte, esse campo for diminuído, a densidade do fluxo ou magnetização  $B$  em função do campo magnético não irá diminuir tão rapidamente quanto o campo  $H$ . Conseqüentemente quando o campo magnético chegar à zero  $H=0$ , ainda existirá uma densidade de fluxo ou magnetização remanescente,  $B_r$ . Para que a densidade do fluxo  $B$  chegue a Zero, é necessário aplicar um campo negativo que é chamado de coercibilidade ou, algumas vezes, de força coercitiva  $H_c$  (CALLISTER, 2013) como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática da curva de histerese para um material ferromagnético.



Fonte: Adaptada do (Callister, 2013).

Com a continuação do campo magnético  $H$  sendo aplicado nessa direção inversa, a saturação será finalmente atingida no sentido oposto, correspondendo ao ponto  $S'$ . Desse modo, a magnetização inicialmente será fácil até quando se aproxima da saturação, passando a ser difícil. No momento que ocorre uma segunda inversão do campo magnético ou redução do campo chegando até o ponto de saturação inicial (ponto  $S$ ), completa-se o ciclo de histerese que foi traçado pela curva de magnetização, produzindo tanto uma remanência negativa ( $-Br$ ) como uma coercibilidade positiva ( $+HC$ ) (CALLISTER, 2013).

As excelentes propriedades magnéticas, alta resistência mecânica e boa tenacidade são características dos aços *maraging*. Com essas qualidades, os aços *maraging* são bem utilizados nos rotores de alta velocidade de motores elétricos, já que a elevada rotação dos equipamentos utilizados nos motores de histerese é geralmente limitada pela resistência mecânica da liga magnética usada. Para esses fins, é necessária alta resistência mecânica certas propriedades magnéticas (PARDAL, 2004; TAVARES *et al*, 2004).

### 3.7.2 Efeito Barkhausen

O efeito Barkhausen é um fenômeno que acontece quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético variável. O estudo foi apresentado pela primeira vez em 1919 pelo Heinrich Barkhausen. O experimento foi realizado utilizando um material ferromagnético (barra de ferro) submetido a um campo magnético variável lento e suave com intuito de detectar as variações da magnetização por meio das extremidades de uma bobina sensora enrolada em torno de uma amostra do material. Foram detectados pulsos por meio de um alto-falante e, ainda que o campo de magnetização fosse mudado lentamente, as descontinuidades prosseguiram (BARKHAUSEN, 1919; GRIJALBA, 2010). Segundo Tito e Kleber, existem duas técnicas do ruído Barkhausen que normalmente são realizadas, denominadas de ruído superfície de Barkhausen que detecta as emissões da superfície e ruído circundante (de Barkhausen) detectando o sinal em torno da amostra (TITO, 1984; Kleber, 2004).

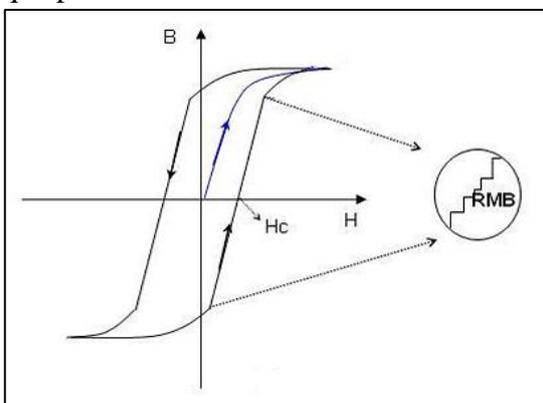
O ruído magnético de Brarkhausen (RMB) é induzido pelo movimento irreversível de paredes de domínio  $180^\circ$ , ou seja, acontecem mudanças irregulares por variações abruptas e irreversíveis na magnetização do material que ocorrem na região de maior inclinação da curva de histerese. Esses movimentos abruptos são chamados de saltos Barkhausen. No aumento do

processo de magnetização, o movimento das fronteiras dos domínios é diretamente influenciado por diversas barreiras estruturais presentes no material gerados, principalmente, pelo aprisionamento imediato e desaprisionamento das paredes dos domínios magnéticos (KITTEL, 1949; GRIJALBA, 2010; FARIAS, 2005).

Os movimentos irregulares das paredes de domínios magnéticos estão associados com as barreiras do tipo: discordâncias e deformações na rede, presença de grãos em materiais policristalinos, presença de inclusões, flutuações na composição, precipitados, impurezas ou tensões localizadas na estrutura cristalina dos materiais que funcionam como centros de aprisionamentos das paredes dos domínios. Já as barreiras são vencidas com aumento na intensidade do campo magnético externo. O ruído magnético Barkhausen é originado quando os movimentos dos domínios vencem as barreiras existentes no material por meio de saltos que provocam modificações discretas na magnetização do material (KITTEL, 1949; GRIJALBA, 2010; FARIAS, 2005).

A Figura 11, mostra uma curva de histerese de uma amostra ferromagnética. A curva apresenta um ciclo completo de magnetização. Observa-se que esta não é tão suave quanto aparenta, visto que os movimentos dos domínios pelas barreiras existentes geram mudanças no fluxo magnético e geram variações abruptas do valor da magnetização que podem ser detectados quando induzido em uma bobina sensora. Na parte destacada da curva, é possível ver mais detalhadamente os saltos barkhausen. As linhas verticais dos degraus indicam o movimento escalonar de um conjunto de fronteiras e as linhas horizontais indicam o momento para o próximo movimento (BOHN, 2005; FARIAS, 2005).

Figura 11 - Curva de histerese para material ferromagnético destacando as discontinuidades que produzem o ruído Barkhausen.



Fonte: Adaptada do (CAMPOS *et al*, 2009).

Quando os domínios magnéticos presentes na microestrutura dos materiais estão desmagnetizados, a direção dos vetores de magnetização encontra-se com direções aleatórias em relação ao campo magnético. Porém, quando um campo magnético externo é aplicado, os vetores de magnetização dos domínios tendem a aumentar na direção do campo magnético. Assim que o processo se aproxima da saturação magnética, causa aniquilação das fronteiras entre os domínios. Nesse estado, os vetores têm a mesma direção e as paredes dos domínios tornam-se mais simples formando um único domínio (GRIJALBA, 2010; FARIAS, 2005).

### 3.7.2.1 Obtenção do sinal RMB

O ruído magnético Barkhausen satisfaz as séries temporais de pulsos de tensão. Comumente para capturar as descontinuidades emitidas, são utilizadas bobinas leitoras de indução como elementos sensoriais em um material ferromagnético. A tensão é lida em função de  $B$  e está dada pela lei de indução de Faraday-Lenz (MORGAN, 2013; TUMANSKI, 2007):

$$V = -n \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

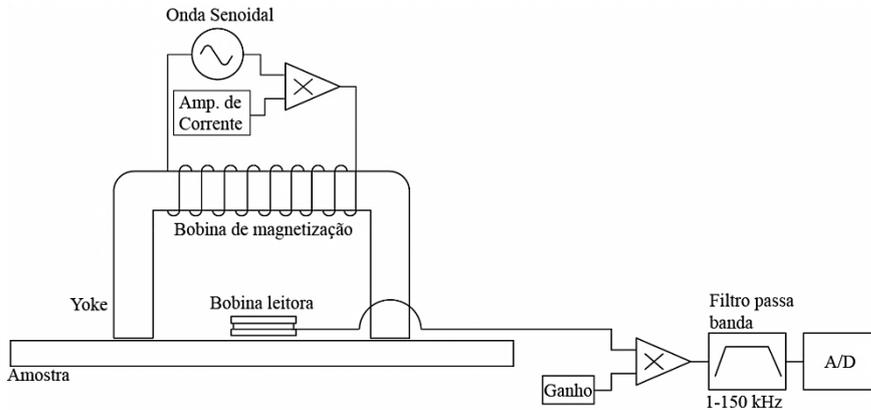
$n$  = número de espiras da bobina

$\frac{d\phi}{dt}$  = taxa de variação do fluxo magnético

Assim sendo, um fluxo magnético  $\phi$  passa através da bobina com  $n$  voltas que produzem mudanças abruptas e irreversíveis da magnetização, chamadas de saltos Barkhausen (KITTEL, 1949). Na Figura 12, é apresentado o modelo experimental para a medição do RMB, constituído pela bobina leitora e um eletroímã para a excitação magnética. Em uma amostra ferromagnética, a magnetização é gerada usando uma onda senoidal que passa através de um amplificador de corrente. A corrente circula na bobina de magnetização (em forma de U, usualmente chamado de *yoke*). As mudanças que acontecem na estrutura magnética do material são provocadas pelas variações nas frequências de magnetização existindo diferença entre as frequências de excitação e resposta magnética. Logo, os RMB são isolados por meio da amplificação do sinal utilizando os filtros passa-banda que são

capturados na superfície da bobina leitora, localizada entre os polos do yoke (MORGAN, 2013).

Figura 12- Modelo experimental para a medição do RMB.



Fonte: adaptada do (MORGAN, 2013)

Domínio do tempo ou da frequência são comumente critérios de obtenção do sinal RMB. Os sinais RMB geralmente têm um melhor desempenho quando analisado em relação ao domínio da frequência, porém o estudo no domínio do tempo tem utilidade no processo de avaliação de parâmetros importantes para caracterizar o RMB (MORGAN, 2013). O RMB tem inúmeras possibilidades de análise, tendo como característica um sinal aleatório e não estacionário. O procedimento mais usado é a distribuição de amplitude do sinal para a determinação do seu valor médio ou *Root Mean Square* RMS (GRIJALBA, 2010). O valor RMS é um parâmetro escalar utilizável para quantificar em volts os sinais RMB ao longo do domínio. Para cada sinal, o valor é definido pela expressão (MORGAN, 2013):

$$RMS_{RMB} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - V_m)^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

$RMS_{RMB}$  = valor RMS dos sinais Barkhausen em Volts;

$V_i$  = valor da voltagem medido em um determinado instante;

$V_m$  = valor médio do sinal;

$n$  = número de observações ou pontos (tempo) do sinal.

Diferentes efeitos e condições produzidos no material influenciam o sinal RMB, tendo como exemplo: frequência de magnetização, dureza, intensidade de magnetização, tamanho de grão, tensões mecânicas, profundidade da medida do RMB. O sinal também é dependente do equipamento que em algumas ocasiões podem mudar simultaneamente como: a intensidade máxima do campo de magnetização, a extensão entre os polos do yoke e a excitabilidade da bobina leitora usada (MORGAN, 2013).

### **3.7.2.2 Efeitos da Microestrutura no Sinal do RMB**

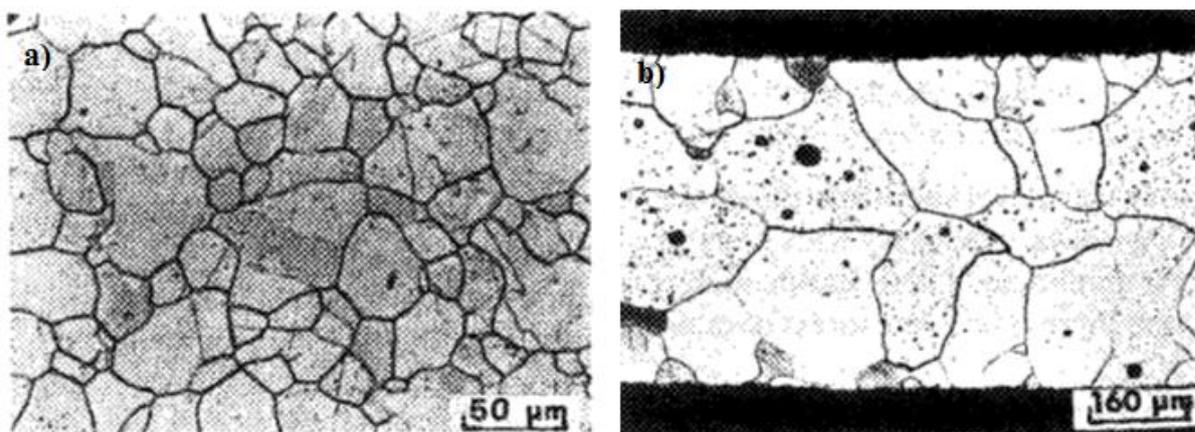
#### **3.7.2.2.1 Variações no tamanho do grão**

Uma grande quantidade de contorno de grão tem efeito significativo e consequentemente emissões mais intensas do sinal RMB. Amostras temperadas a baixas temperaturas apresentam uma grande quantidade de grão e um número maior de contorno, sendo assim, as emissões do RMB são maiores, porque os contornos funcionam como locais de ancoragem (BERTOTTI *et al*, 1990 e NG *et al*, 2003.). A análise das propriedades magnéticas é influenciada também pelo tamanho de grão dependente dos defeitos existentes (SAKAMOTO *et al*, 1987). Em uma amostra de níquel recozida os números de pulsos RMB variaram inversamente com o tamanho de grão. Uma grande quantidade de emissão de pulsos é um indicador de grãos menores (RANJAN *et al*, 1987).

Segundo o pesquisador Gatelier-Rothea *et al*, o estudo feito em amostras de ferro demonstrou que o sinal do RMB diminuiu conforme o aumento do tamanho de grão. Trabalho realizado por Tiito *et al*, concluiu-o que o tamanho de grão é inversamente proporcional ao sinal de RMB (GATELIER-ROTHERA *et al*, 1998; TITTO *et al*, 1976).

Estudo realizado por Ranjan *et al*, em amostras de aço com baixo teor de carbono e amostras de níquel revelaram que os sinais magnéticos de Barkhausen (MB) e acústicos Barkhausen (AB) foram da mesma forma modificados pelos deslocamentos que ocorreram durante os tratamentos térmicos feitos. Assim sendo, nas amostras de níquel da Figura 13a, os sinais MB e AB foram modificados devido às modificações no tamanho de grão. Para amostras de aço com baixo teor de carbono (Figura 13b), a densidade dos precipitados MnS existentes e a segregação do fósforo nos contornos de grãos alteraram o tamanho de grão e consequentemente os sinais MB e AB (RANJAN *et al*, 1987).

Figura 13 - micrografia óptica das amostras (a) de níquel e (b) aço com baixo teor carbono.



Fonte: (RANJAN *et al*, 1987).

Segundo Ranjan *et al* (RANJAN *et al*, 1987), os sinais magnéticos de Barkhausen (MB) e acústicos Barkhsauen (AB), são sensíveis ao tamanho do grão e podem ser usados para medir o tamanho do grão de forma não destrutiva. O tamanho de grão é uma medida microestrutural que pode afetar as propriedades magnéticas do material estudado. Para amostras de níquel estudado por Ranjan *et al*, os tamanhos de grão aumentam e conseqüentemente os sinais AB e MB diminuem. Em amostras com baixo teor de carbono, quando ocorre um crescimento dos tamanhos de grão, incide também um aumento nos sinais AB e MB. Os precipitados presentes e as segregações nos materiais são os principais fatores para o aumento dos sinais AB e MB que agem como sítios de nucleação para domínios e assim a densidade das paredes do domínio aumentam (RANJAN *et al*, 1987).

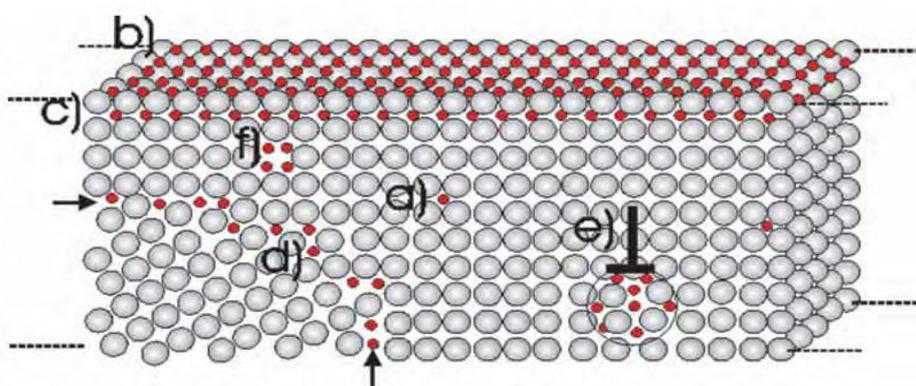
### 3.8 Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio é provocada pela presença de hidrogênio na estrutura da maioria dos materiais metálicos (alumínio, tungstênio, aços, ligas de Zr e de Ti), que resulta em alterações nas propriedades mecânicas, como perda de ductilidade e da tenacidade à fratura prejudicando as propriedades do material. A concentração de hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e, conseqüentemente, nuclear uma trinca, a qual, em condições favoráveis, irá se propagar e levar a fratura dos componentes metálicos (ELHOUD *et al*, 2010; ORIANI, 1978).

Segundo os pesquisadores Gentil e Oriani, mesmo em pequenas quantidades, o hidrogênio se difunde com facilidade na rede cristalina dos materiais. O surgimento do hidrogênio nos materiais metálicos pode acontecer de várias maneiras como na superfície, limpezas e serviços (GENTIL, 2012; ORIANI, 1978).

O mecanismo do hidrogênio nos aços pode ocorrer por meio da difusão e do movimento das discordâncias. Quando o hidrogênio estiver na sua forma atômica, ele possuirá uma alta difusibilidade na rede cristalina dos aços e, conseqüentemente, a difusão é mais comum de acontecer. A difusão do hidrogênio nos metais e suas ligas ocorre na forma atômica e, por possuir raio atômico muito pequeno, sua presença é facilitada em solução sólida na estrutura cristalina. O hidrogênio pode ficar dissolvido na estrutura cristalina de diferentes formas: na matriz, posições intersticiais ou ainda se difundir 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 14 apresenta o esquema da estrutura cristalina dos materiais metálicos e os principais sítios de localização do hidrogênio.

Figura 14 - 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.

Ultimamente esse fenômeno é intensamente estudado devido aos vários problemas relacionados à fragilização por hidrogênio. Entretanto, existem poucos estudos sobre o modelo atomístico da fragilização por hidrogênio. Fazendo um panorama, destacam-se algumas importantes teorias: a teoria das pressões internas, a teoria da adsorção da superfície, a teoria de coesão, a teoria da transformação de fase, a difusão, solubilidade do hidrogênio e a permeação de hidrogênio (BARNOUSH, 2011; ORIANI, 1978).

### 3.9 Ensaio Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Os ensaios de tração BTD são medidas de comparações e relações importantes para avaliar a fragilização sofrida pelo material, bem como a análise da superfície de fratura e as consequências do ambiente nas propriedades mecânicas e metalúrgicas dos materiais. É uma metodologia experimental utilizada para avaliar a suscetibilidade dos materiais à fragilização por hidrogênio (MICHLER *et al*, 2008; PARKINS, 1993).

Para a realização da metodologia experimental de fragilização por hidrogênio, é necessário simulação de ambientes corrosivos. O ambiente é simulado utilizando autoclaves que são vasos de pressão onde o corpo de prova fica imerso. Para uso da autoclave, é indispensável uma série de acessórios como válvulas, PSV (válvula de segurança), manômetro, resistência elétrica para aquecimento, termopares, entre outros. Todos os dados adquiridos durante o experimento são enviados para um computador

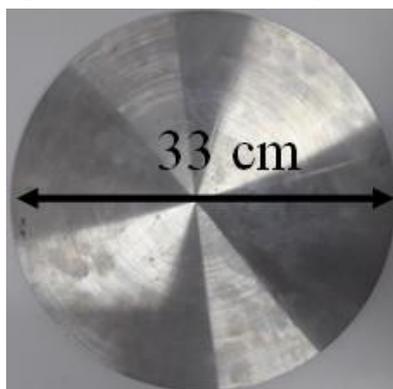
O ensaio BTD é similar ao ensaio de tração convencional, contudo podendo trabalhar com taxas de deformação inferiores, em torno de  $1,0 \times 10^{-4} - 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , sendo provável a estimativa dos efeitos da ação combinada do ambiente e da carga aplicada sobre as propriedades mecânicas dos materiais (ASTM G129-00, 2006). O método para medir o deslocamento (alongamento do corpo de prova) se dá através de sensores com precisão da ordem de nanômetros (nm) ou micrometros ( $\mu\text{m}$ ). 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; SANTOS, 2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho consistem nos aços *maraging* 18% Ni da classe 300 e 350 que apresentam limite de resistência 300 Ksi (2068 MPa) e 350 Ksi (2413 MPa), fornecidos pelo Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, em forma de bolachas com dimensões de 33,3 cm de diâmetro por 1,0 cm de espessura para o *maraging* 300 e 14,00 cm de diâmetro por 1,28 cm de espessura para o *maraging* 350. A condição como recebida de ambas as bolachas desses aços consiste-se em solubilização prévia 820 °C. A composição química dos dois aços é mostrada na Tabela 6.

Figura 15 - Bolacha de aço *maraging* da classe 300 (% massa).



Fonte: Própria da autora.

Tabela 6 - Composição química dos *maraging* 300 e 350 de % em massa.

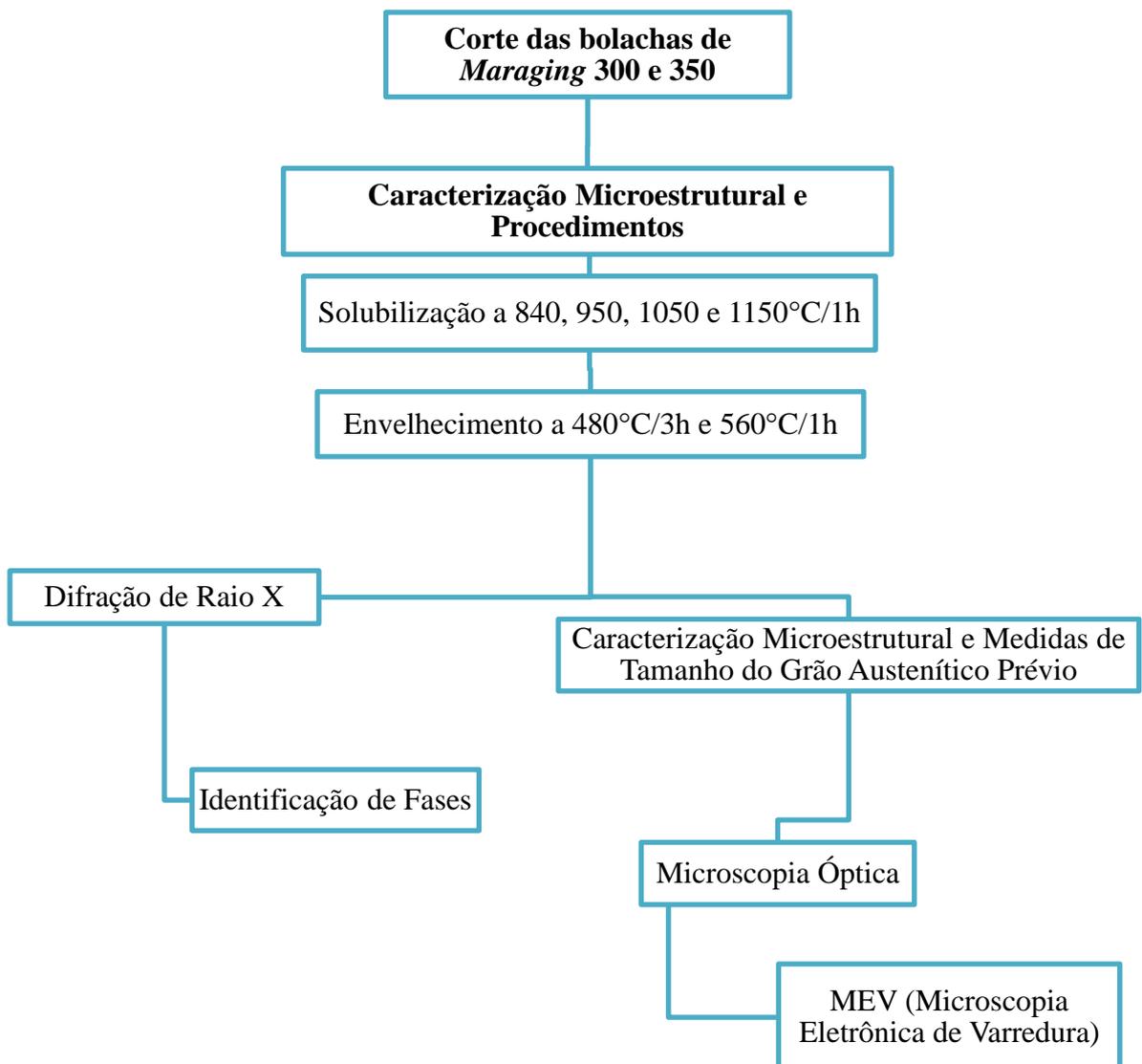
Classe	Elementos % em massa						
	Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Fe
300	18,28	9,41	4,73	0,73	0,071	0,0043	Bal.
350	17,65	11,65	4,69	1,44	0,065	0,0023	Bal.

Fonte: Própria da autora.

#### 4.2 Caracterização Microestrutural e Procedimentos Realizados nos Aço *Maraging* 300 e 350

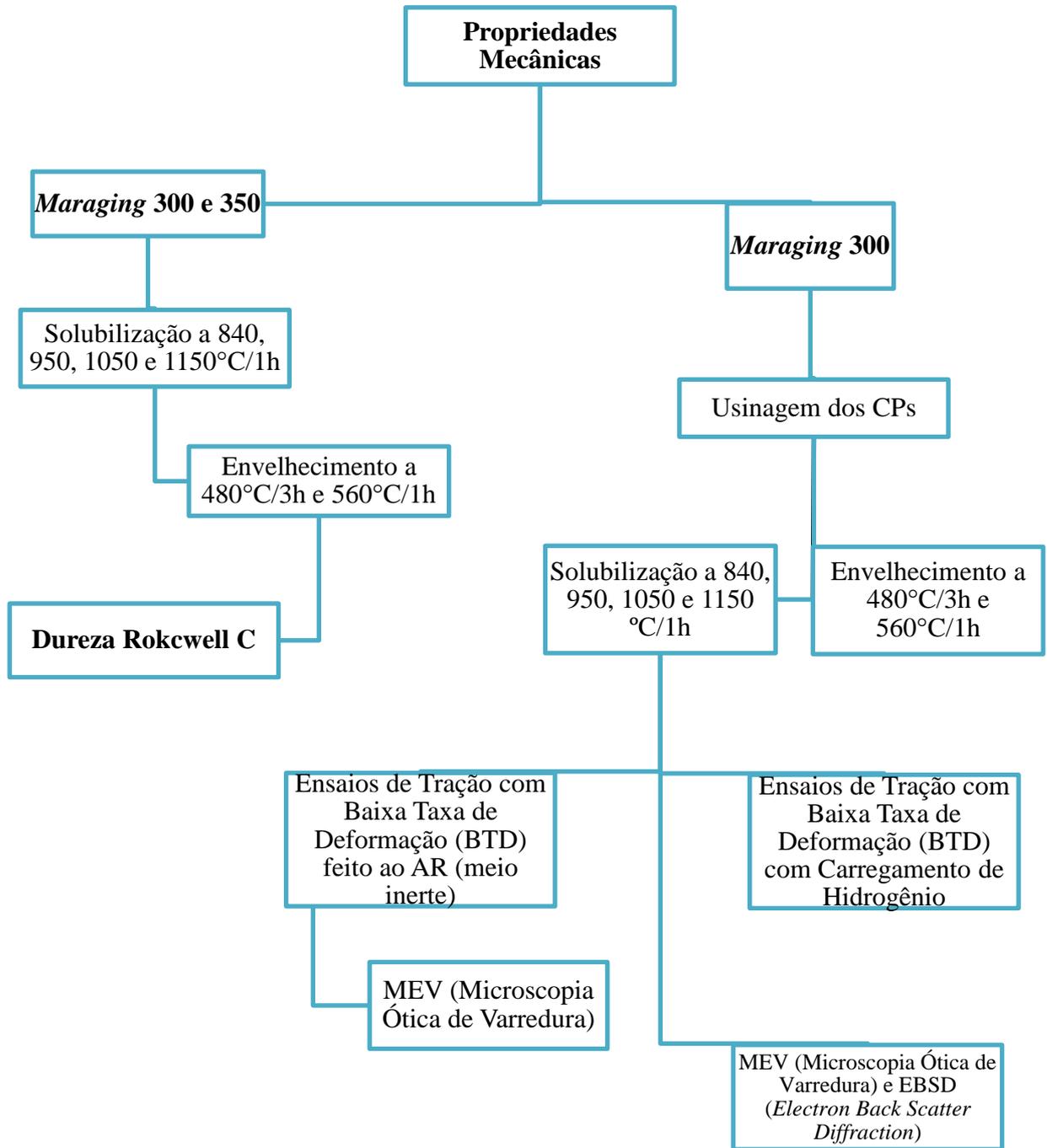
Foram realizadas diferentes técnicas experimentais para realização deste trabalho. As caracterizações e procedimentos realizados nos aços *maraging* 300 e 350 estão especificados nos fluxogramas da Figura 16, Figura 17 e Figura 18.

Figura 16 – Processo de elaboração da Caracterização Microestrutural e Procedimental do trabalho.



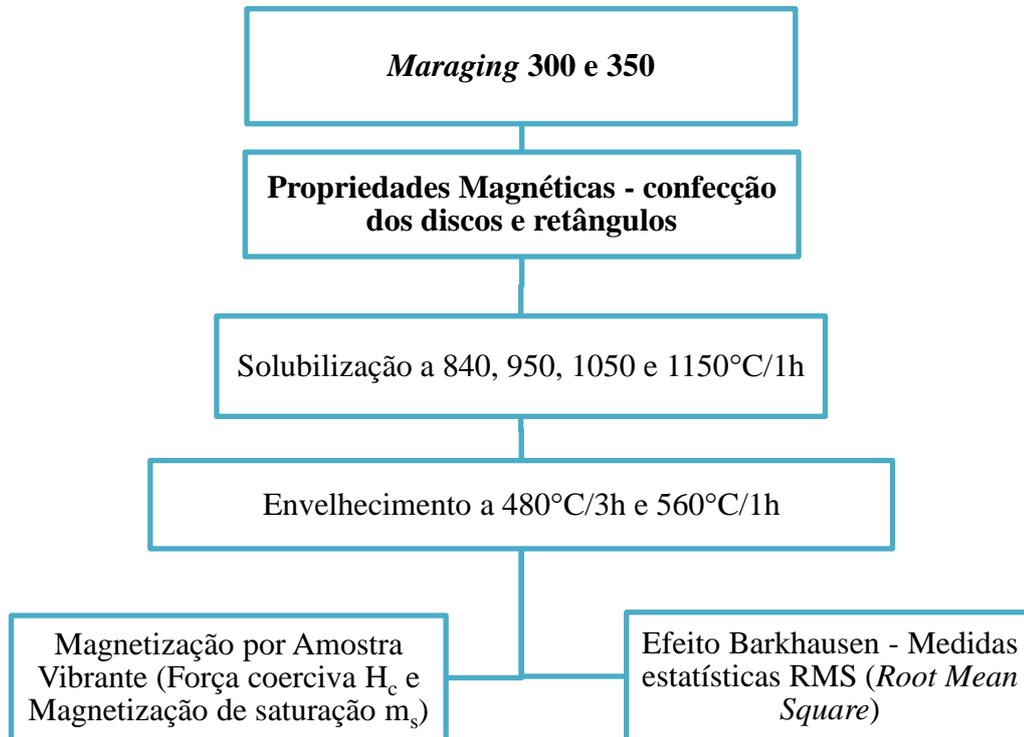
Fonte: Própria da autora.

Figura 17 – Processo de elaboração da Caracterização das Propriedades Mecânicas.



Fonte: Própria da autora.

Figura 18 – Processo de elaboração da Caracterização das Propriedades Magnéticas



Fonte: Própria da autora.

#### 4.3 Simulações Termodinâmicas

Inicialmente foi feito um estudo termodinâmico dos aços *Mararing* 300 e 350 utilizando o *software Thermo-Calc*®. Com as simulações, foi possível selecionar as temperaturas para os tratamentos térmicos de solubilização (840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C, todos por 1 h) e de envelhecimento (480°C/3h e 560 °C/1h). Como entrada de dados, foram fornecidas as composições químicas das duas ligas e a faixa de temperatura de 400 °C a 1400 °C. O banco de dados usado para estimar as fases previstas foi o TCFE6. O software faz uma previsão das fases que estarão presentes nas ligas quando a mesmas atingirem o equilíbrio termodinâmico.

## 4.4 Tratamentos Térmicos

### 4.4.1 Tratamento Térmico de Solubilização

As amostras dos aços *maraging* 300 e 350 passaram por tratamento de solubilização. Fundamentado em estudos exploratórios, foram propostas quatro temperaturas de solubilização: 840, 950, 1050 e 1150 °C por 1 h. Essa metodologia escolhida tem a finalidade de analisar influência da temperatura de solubilização no crescimento do grão da austenita prévia e a consequente influência nas propriedades mecânicas e propriedades magnéticas do material. As amostras foram cortadas com dimensões médias de 11,0 mm x 10,0 mm x 5,0 mm, e logo após cortadas, submetidas às solubilizações de 840, 950, 1050 e 1150 °C por 1 h e resfriadas ao ar. Os tratamentos térmicos de solubilização foram realizados em fornos do tipo mufla da marca EDG Equipamentos®, modelo 3200 da Universidade Federal do Ceará (UFC).

### 4.4.2 Caracterização Microestrutural após Solubilização

Após a etapa de solubilização dos aços *maraging* 300 e 350, as amostras passaram pelo método convencional de metalografia com lixamento com lixas de SiC com granulação de 100, 220, 320, 400, 600, 1200, 2000 e 2500 *mesh* com fluxo contínuo de água. Posteriormente foi feito um polimento com Alumina ( $Al_2O_3$ ) com granulação de 1  $\mu$  e 0,05  $\mu$ , lavadas com água destilada e álcool e secas ao ar quente com uso de um secador. Em seguida, as amostras foram submetidas a um ataque eletrolítico (Tabela 7) para revelar os contornos de grão da austenita prévia. O tempo do ataque eletrolítico utilizado foi escalonado variando de (30 min a 20 s), sendo possível identificar que, amostras tratadas termicamente com menor temperatura de solubilização, o tempo de ataque era um pouco mais demorado, enquanto nas amostras tratadas termicamente com maior temperatura de solubilização, o ataque eletrolítico era mais rápido. O mesmo procedimento foi feito para as amostras solubilizadas e envelhecidas.

Tabela 7 – Parâmetros do ataque eletrolítico para revelar o contorno de grão austenítico.

<b>Contorno de Grão da Austenita Prévia (Amostra Solubilizada)</b>	
<b>Reagente</b>	<b>Parâmetros</b>
20 % de ácido crômico (H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	10volts (DC), tempo escalonado.

Fonte: Própria da autora.

Em seguida foram feitas imagens das superfícies atacadas para registrar o grão da austenita prévia por uso de Microscopia Ótica (MO) em um microscópio marca Zeiss modelo Axio Imager M2m pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC).

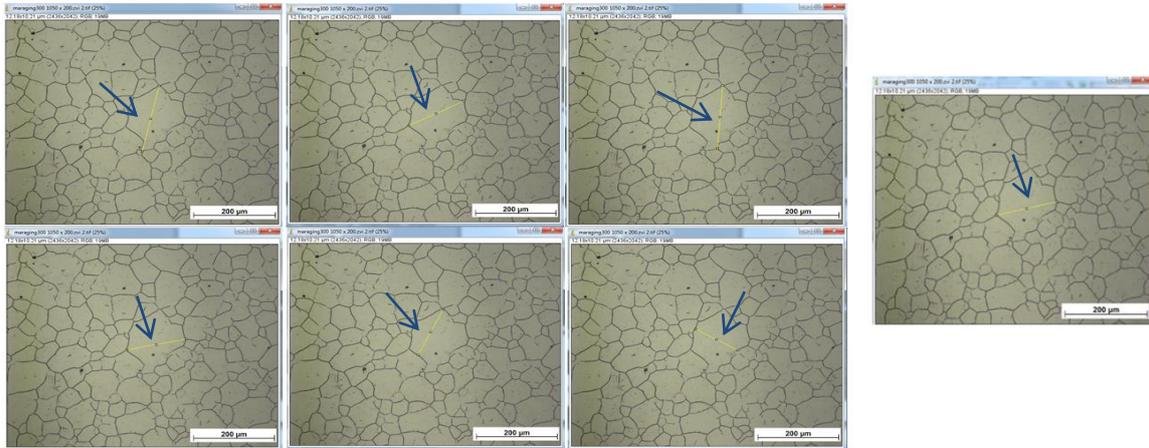
#### 4.5 Tratamentos térmicos de envelhecimento

Após a etapa de solubilização, os materiais foram submetidos ao tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas de 480 °C por 3 h e 560 °C por 1 h. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM da Universidade Federal do Ceará (UFC).

##### 4.5.1 Medidas de Tamanho do Grão

As medidas de tamanho de grão nas amostras dos aços maraging da classe 300 e 350 preparadas na caracterização microestrutural foram realizados de acordo com a norma ASTM E 112-96 (2004), utilizando medidas em diâmetro em cada amostra. Foram escolhidos 10 grãos e feitos 7 medidas em cada. O programa utilizado para o processamento das medidas do grão foi o *software ImageJ* (2016) projetado para imagens científicas multidimensionais. O procedimento da medida do tamanho de grão é mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Representação das medidas do tamanho de grão.



Fonte: Própria da autora.

#### 4.6 Caracterização da Estrutura Martensítica

Após a caracterização microestrutural das amostras, foram escolhidas as condições especificadas na Tabela 8 para o estudo das estruturas martensíticas presentes nos aços *maraging* da classe 300 e 350. Foi utilizado o método convencional de metalografia com lixamento com lixas de SiC com granulação de 100, 220, 320, 400, 600, 1200, 2000 e 2500 *mesh* com fluxo contínuo de água. Posteriormente foi feito um polimento com Alumina ( $Al_2O_3$ ) e granulação de 1  $\mu$  e 0,05  $\mu$ , lavadas com água destilada e álcool e secas com ar quente. Em seguida as amostras foram atacadas utilizando os reagentes para revelar a estrutura martensítica que está especificado na Tabela 9. Os resultados foram analisados por microscopia óptica (MO) em um equipamento marca Zeiss modelo Axio Imager M2m e microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um equipamento PHILIPS® modelo XL30 da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Tabela 8 – Condições de tratamentos térmicos para a caracterização da estrutura martensítica.

<b>Tratamento térmico</b>		
<b>Maraging Classe</b>	<b>Solubilização</b>	<b>Envelhecimento</b>
<b>300</b>	1150 °C/1 h	480 °C/3 h - 560 °C/1 h
<b>350</b>	1150 °C/1 h	480 °C/3 h - 560 °C/1 h

Fonte: Própria da autora.

Tabela 9 - Reagentes utilizados para caracterização da estrutura martensítica.

Reagentes	Composição Química	Tempo de ataque
<b>Vilella</b>	Ácido pícrico (1g) + HCl (5ml) + etílico (95%)	3 a 10 s sob imersão
<b>Nital 4%</b>	HNO <sub>3</sub> (4%) em etílico	3 a 10 s sob imersão

Fonte: Própria da autora.

#### 4.7 Propriedades mecânicas

##### 4.7.1 Dureza *Rockwell* na Escala C (HRc)

As curvas de dureza vs. tempo de envelhecimento foram obtidas para as amostras solubilizadas e envelhecidas a 840, 950, 1050 e 1150 °C e 480°C por 3 h e 560°C por 1 h respectivamente. Foram realizadas em media cerca de 6 medidas de dureza por cada condição de tratamento. 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 da Universidade Federal do Ceará (UFC). A pré-carga e carga principal aplicada foram de 10 e 150 kgf, respectivamente. As medidas foram realizadas na forma de perfis em linha.

##### 4.7.2 Escolha do material e das condições para os ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD)

Baseado nos resultados obtidos na caracterização microestrutural, foi escolhido o aço *maraging* da classe 300 para realização dos ensaios de Tração Baixa taxa de Deformação (BTD) ao ar e com hidrogênio com proteção catódica. Fundamentado também nos resultados, foram escolhidas as condições de tratamento térmico para os corpos-de-prova que estão especificados na Tabela 10. Os ensaios de BTD foram feitos segundo as normas ASTM G129-06 (2006) e ASTM F1624-09 (2009), respectivamente.

Tabela 10 - Condições de tratamento térmico para os corpos-de-prova para os ensaios de BTB.

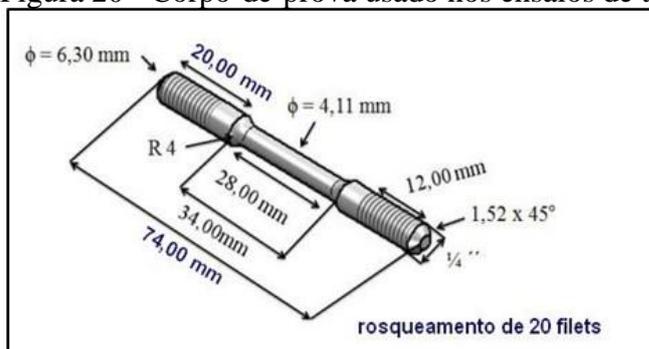
Condições de Tratamento Térmico		
Maraging Classe	Solubilização	Envelhecimento
	840 °C/1 h, 950 °C/1h	480 °C/3h – 560 °C/1h
<b>300</b>	1050 °C/1 h, 1150 °C/1 h	480 °C/3h – 560 °C/1h

Fonte: Própria da autora.

#### 4.8 Corpos-de-Prova

De uma bolacha com 33,3 cm de diâmetro por 1,0 cm de espessura de aço *maraging* 300, foi retirando um retângulo com 13,5 cm x 17,3 cm x 1,0 cm de dimensões. A partir do material cortado, foram produzidos 20 corpos-de-prova de tração 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 20 mostra um desenho do corpo-de-prova usado nos ensaios BTB. Após a usinagem dos corpos de provas, os mesmos passaram pelo processo de solubilização e envelhecimento citados na Tabela 10, porém em forno a vácuo. Esses tratamentos térmicos nos corpos de prova para os ensaios de BTB foram feitos na Universidade Federal Fluminense, no Rio de Janeiro. Após esses tratamentos térmicos, as amostras foram lixadas em seu comprimento útil para eliminar possíveis restos de óxidos que pudessem interferir nas medidas de BTB. A Figura 21 mostra, da esquerda para a direita, a superfície das amostras na condição como recebida, tratada termicamente e lixada após tratamentos térmicos em forno a vácuo, respectivamente.

Figura 20 - Corpo-de-prova usado nos ensaios de tração BTB.



Fonte: Adaptado de (Santos, 2014).

Figura 21 - Corpos-de-prova de tração para os ensaios BTB.



Fonte: Própria da autora.

#### 4.9 Tratamentos Térmicos dos CPs

Os tratamentos térmicos de solubilização (840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C) e envelhecimento a 480 °C/3 h e 560 °C/1 h, respectivamente, foram realizados nos corpos-de-prova já usinados para os ensaios de BTB. O forno a vácuo onde foram realizados os tratamentos térmicos para os ensaios de BTB está mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Forno com tubo de quartzo a vácuo.



Fonte: Própria da autora.

#### 4.10 Ensaio de Tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD).

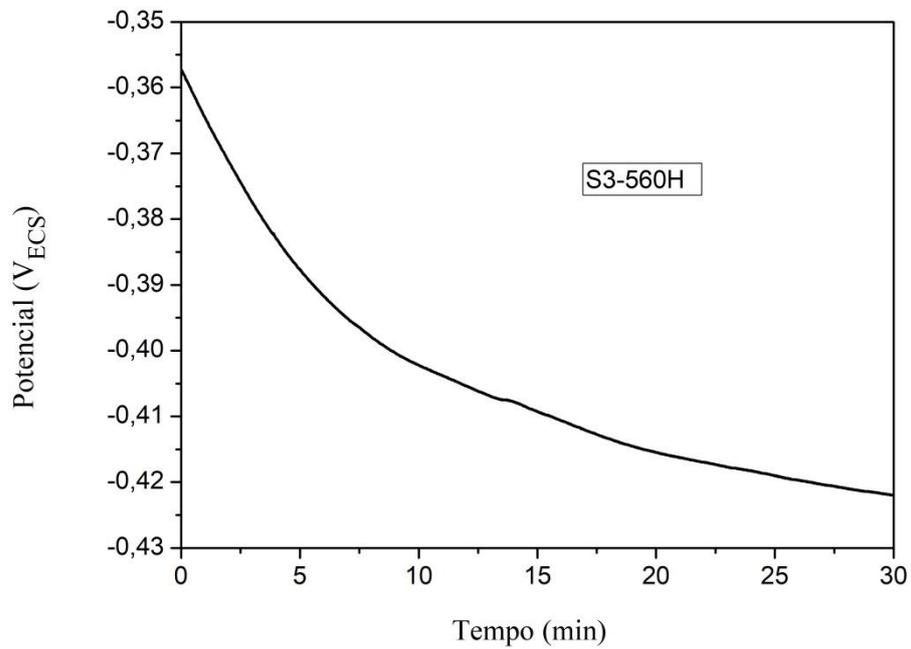
As amostras confeccionadas estavam na condição como recebida (820 °C). Seguiram-se os mesmos tratamentos térmicos anteriores, porém em forno a vácuo. Os ensaios de BTD foram feitos usando taxas de deformação de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  para os ensaios ao ar e a uma taxa de deformação de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para os ensaios em solução com carregamento de hidrogênio. A diferença nas taxas de deformação foi devido a uma limitação do equipamento. Os ensaios seguiram a norma ASTM G129 (3). Foram feitos ensaios ao ar (meio inerte) nas amostras que passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas extremas de solubilização (840 °C e 1150 °C) e ensaios em solução aquosa de 3,5 % de NaCl com carregamento de hidrogênio nos os corpos de prova em todas as condições de tratamentos térmicos. Os ensaios de BTD foram conduzidos em uma máquina de tração da marca Cortest® modelo Cortest's Constant Extension Rate mostrada na Figura 23. A pré-carga aplicada foi de 44 kN. Antes dos ensaios BTD nas amostras hidrogenadas, foi medido o potencial de circuito aberto (OCP) por 30 min em solução, como pode ser visto na Figura 24. O OCP das amostras ficou em torno de -0,42 V. Após os 30 min, as amostras foram hidrogenadas por 24 h aplicando um potencial catódico de  $-1,2 V_{ECS}$  seguindo a norma ASTM F1624-09. A hidrogenação continuou durante o ensaio de BTD até a fratura das amostras. A Figura 25 mostra esse procedimento. A interrupção no gráfico indica o momento em que a amostra fraturou.

Figura 23 – Máquina de tração para os ensaios de BTB.



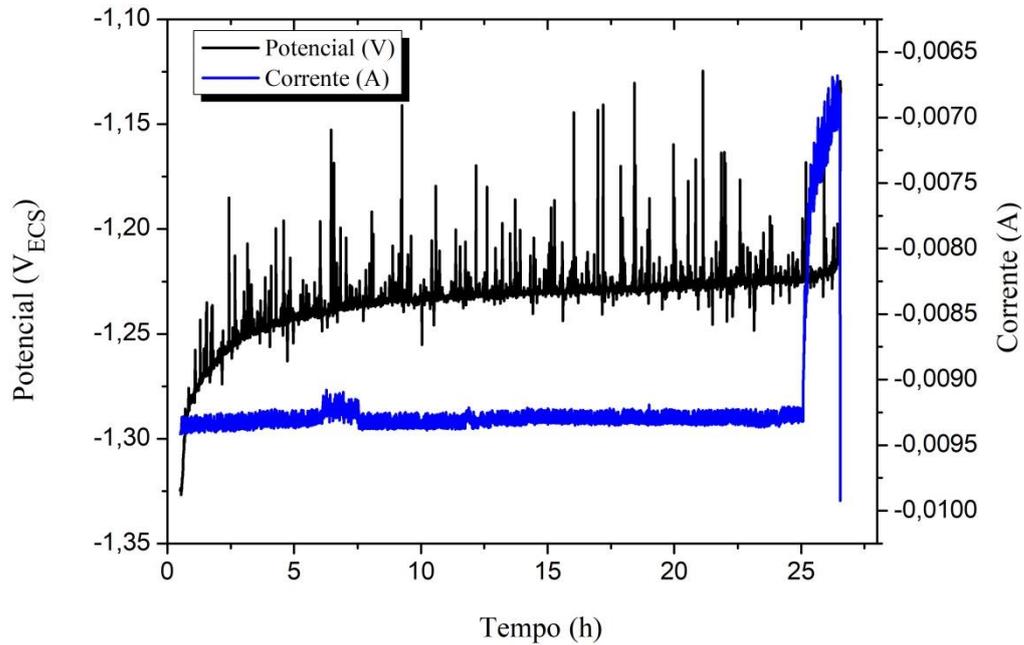
Fonte: própria da autora.

Figura 24 – Medida de OCP para uma das amostras S3-560H do aço *maraging* 300 antes dos ensaios de BTB.



Fonte: própria da autora.

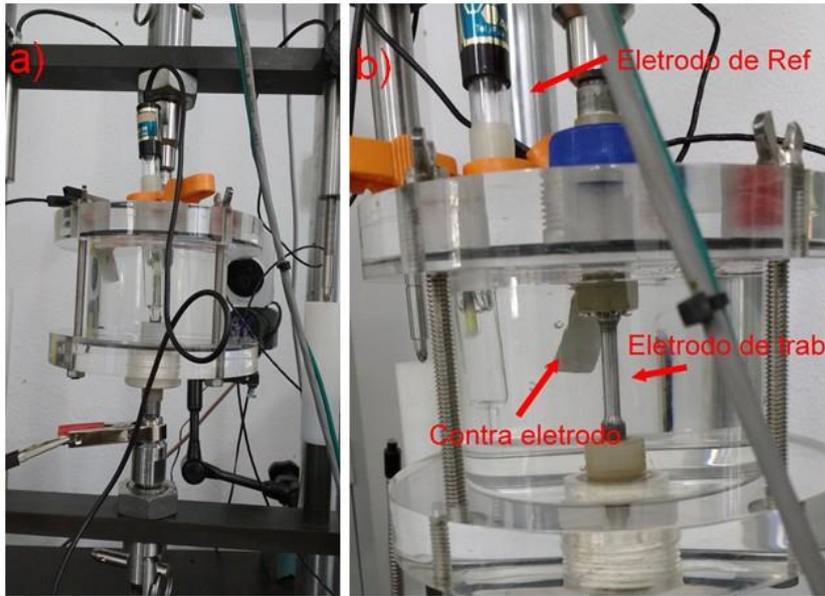
Figura 25 – Hidrogenação de uma das amostras em potencial de  $-1,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$  por 24 h e durante o ensaio de BTd.



Fonte: própria da autora.

Foi usado um potenciostato portátil da marca Autolab para o carregamento de hidrogênio e uma célula eletroquímica mostrada na Figura 26. Na célula utilizada, o eletrodo de trabalho era o aço Mar 300, o contra eletrodo uma chapa de platina e o eletrodo de referência usado foi o eletrodo de calomelano saturado. Esse procedimento é descrito por Solheim et al (2013). Após os ensaios de BTd, foram tiradas micrografias (em MEV) da secção transversal fraturada das amostras para avaliar as trincas. Os ensaios de BTd foram feitos a temperatura ambiente e em duplicata.

Figura 26 – Célula eletroquímica usada nos ensaios BTD.



Fonte: Própria da autora.

#### 4.11 Identificação das amostras

Para facilitar a identificação das amostras e sua condição de tratamento térmico, as amostras foram etiquetadas conforme o esquema da Tabela 11. Nesse esquema, as amostras foram divididas em dois grupos: grupo 1, as amostras do aço Maraging 300 solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas a 480 °C/3 h e grupo 2, as amostras dos mesmos aços solubilizadas e envelhecidas a 560 °C/1 h. A condição de solubilização está representada com algarismos que variam de 1 a 4, indicando as quatro temperaturas de solubilização em ordem crescente. O envelhecimento é descrito pelos últimos algarismos como sendo 480 e 560. Logo a amostra S2-560 indica o aço maraging (300) solubilizado a 950 °C por 1 h e envelhecido a 560 °C por 1 h. Essa identificação foi usada para discussão dos resultados evitando assim a repetição de termos longos que descrevem as condições de tratamentos térmicos das amostras ao longo do texto, assim como nas legendas dos gráficos.

Tabela 11 – Esquema de etiquetagem das amostras.

Grupos	Amostras	Solubilização	Envelhecimento
Grupo 1	S1-480	840 °C / 1 h	
	S2-480	950 °C / 1 h	480 °C / 3 h
	S3-480	1050 °C / 1 h	
	S4-480	1150 °C / 1 h	
Grupo 2	S1-560	840 °C / 1 h	
	S2-560	950 °C / 1 h	560 °C / 1 h
	S3-560	1050 °C / 1 h	
	S4-560	1150 °C / 1 h	

Fonte: Própria da autora.

#### 4.12 Difração de Raio X (DRX)

Também foram realizadas medidas de DRX nas amostras envelhecidas a 560 °C por 1 h, para detectar austenita revertida (reversiva). As amostras foram lixadas até 400 mesh (papel SiC). As medições foram realizadas utilizando um difractômetro Philips® X'Pert Pro com uma radiação de  $\text{CoK}\alpha$  (0,1799 nm). O ângulo  $2\theta$  variou de 45° a 104°. Essa medida foi realizada apenas para o segundo grupo de amostras, pois o envelhecimento das amostras do primeiro grupo (480 °C) até 50 h não forma a austenita revertida, como relatado em estudo anterior (SANTOS, 2014).

#### 4.13 Análise de EBSD (*Electron Back Scatter Diffraction*)

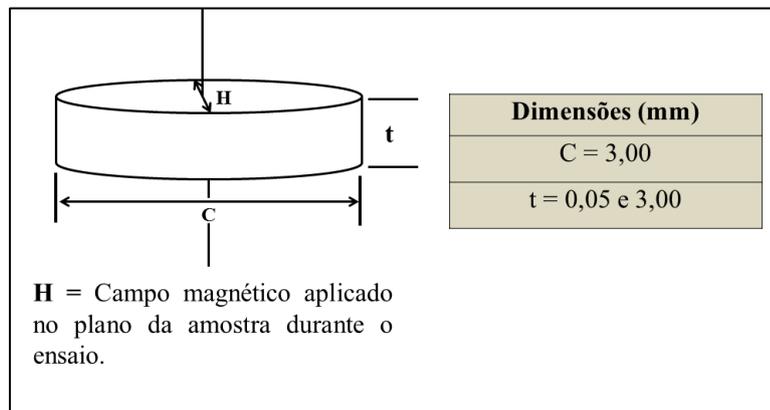
Para análise de EBSD, foram escolhidas duas amostras do aço *Maraging* 300: as amostras etiquetadas como A1-480 e A4-560. Essa técnica foi usada para analisar o caminho preferido das trincas em relação à orientação do cristal na região da ponta da trinca. Para esta análise, a região fraturada das amostras foi preparada por lixamento utilizando SiC até 600 mesh seguida de polimento com pasta diamantada de 6, 3, 1  $\mu\text{m}$  e posterior polimento final de suspensão de sílica coloidal 0,5  $\mu\text{m}$ .

#### 4.14 Propriedades magnéticas

##### 4.14.1 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

Os ensaios de propriedades magnéticas foram feitos nos aços Maraging 300 e 350 para os dois grupos de amostras mostrados na Tabela 11. As amostras inicialmente com dimensões 10,0 mm x 10,00 x 2 mm foram solubilizadas e envelhecidas passando pelo método convencional de metalografia com lixamento com lixas de SiC com granulação de 100, 220, 320, 400, 600 mesh com fluxo contínuo de água. Após o processo de lixamento, as amostras foram cortadas em formato de disco. As dimensões eram de 3,0 mm de diâmetro e espessura a menor possível (entre 0,05 e 3,00 mm). O esquema das amostras está mostrado na Figura 27. As medidas foram feitas com uso de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) EGG-PAR modelo 4500. As medições foram feitas à temperatura ambiente com campo máximo aplicado de 5 kOe (400 kA / s), com 1ms de tempo constante e tempo total de medição de 30 min.

Figura 27 - Propriedades dos discos para a realização de ensaios magnéticos.



Fonte: adaptado de (Pardal, 2004)

#### 4.14.2 Efeito Barkhausen

O Ruído Magnético Barkhausen (RMB) foi medido nas amostras dos aços Maraging 300 e 350 solubilizados em várias temperaturas e envelhecidos a 480 °C/3 h e 560 °C/1 h. As dimensões médias das amostras foram 0,98 mm x 0,87 mm x 0,20 mm. As amostras foram lixadas até 220 mesh. As amostras foram borrifadas com álcool e secadas com secador. O controle das variáveis de excitação e de processamento e aquisição dos sinais de RMB foram realizados pelo módulo BarkTech, desenvolvido integralmente no Laboratório de Dinâmica e Instrumentação do Departamento de Engenharia Mecânica da POLIUSP (Ladin-PME-EPUSP). A medida RMB foi feita usando uma sonda (Figura 28) composta de um yoke eletromagnético que produz um campo magnético alternado sobre a amostra, e também uma bobina para detectar o sinal RMB. A resposta da bobina é proporcional a um campo  $B$  variável no tempo que é produzido usando um campo alternante  $H$  com frequência  $f$ . A mudança gerada na magnetização induz impulsos elétricos na bobina. O RMB é isolado usando amplificação e o uso de filtros do tipo passa-banda. Os resultados dessas medidas foram expressos como medidas estatísticas RMS (*Root Mean Square*) e representa a raiz quadrada do valor quadrático médio (em volts) dos sinais RMB ao longo do tempo segundo a equação 3 já apresentada anteriormente. Os parâmetros usados para a medida do sinal RMB estão mostrados na Tabela 12.

Figura 28 - Sonda usada nas medidas de RMB.



Fonte: própria da autora.

Tabela 12 - Resumo dos parâmetros que foram usados para as medidas do sinal RMB

<b>RMB excitação (parâmetros)</b>	<b>Valor</b>
Frequência de amostragem	350 kHz
Número de medidas na amostra	35000
Frequência de excitação	10 Hz
Amplitude de excitação	2 V
Repetições	11

Fonte: Própria do autor

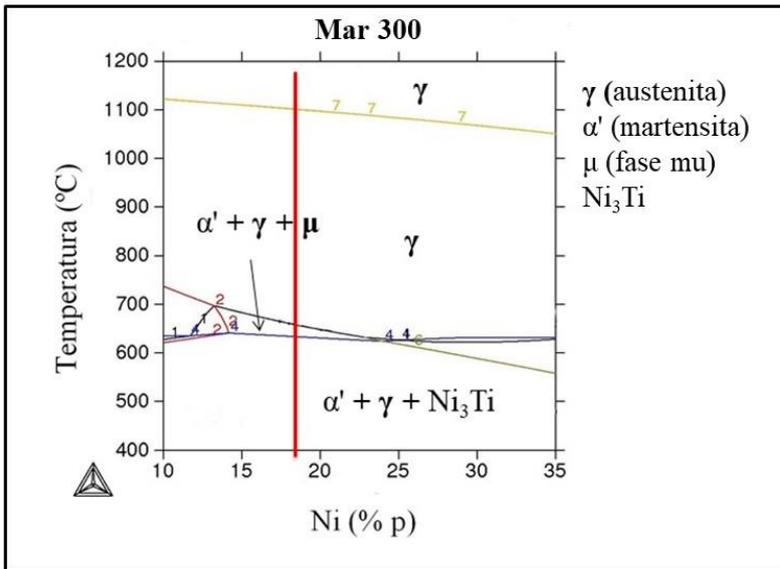
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Simulações termodinâmicas

As fases previstas para cada liga e a respectiva temperatura são mostradas na Figura 29 e Figura 30. A linha vertical vermelha representa a composição de Ni (% em peso) para cada liga: 18,28 % de Ni para a liga *Maraging* 300 e 17,65 % de Ni para a liga *Maraging* 350. De acordo com as simulações apresentadas para o aço *maraging* 300, na faixa de temperatura que vai de 400 °C a 630 °C, aproximadamente, as fases estáveis são martensita ( $\alpha'$ ), austenita ( $\gamma$ ), fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . A porcentagem máxima da fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  chega a 3%. Essa última é responsável pelo endurecimento da liga durante o envelhecimento. Entre 400 e 623 °C, as fases martensita, austenita e a fase  $\mu$ , coexistem nas ligas. Em 648 °C aproximadamente a quantidade de austenita formada é de 90%. Acima de 650 °C aproximadamente, a simulação termodinâmica prevê que a liga se encontra no campo austenítico ( $\gamma$ ) com 100% de formação da fase austenita ( $\gamma$ ). Essas simulações levaram em consideração a porcentagem de cada fase presente. A fração volumétrica da austenita tende a aumentar com o aumento da temperatura tanto de envelhecimento como de solubilização, ao passo que a fração volumétrica das outras fases tende a diminuir até se transformarem completamente em austenita (por volta de 650 °C para as ligas estudadas). Em relação ao composto intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , estudos anteriores mostram que sua fração volumétrica pode chegar a 3% em aços *Maraging* 300 após tratamento térmico de envelhecimento a 510 °C por 128 h (SHA et al, 1993).

A simulação termodinâmica realizada para o aço *maraging* 350 indica que as fases estáveis são martensita ( $\alpha'$ ), austenita ( $\gamma$ ), fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , na faixa de temperatura de 400°C a 650°C aproximadamente. À medida que a temperatura aumenta, a fase austenita tende a aumentar, logo na temperatura de 660°C a porcentagem de austenita formada é de 91%. Acima de 680°C, a liga se encontra no campo austenítico ( $\gamma$ ) com 100% de formação da fase austenita ( $\gamma$ ). Assim como para o aço *maraging* 300, a porcentagem de austenita tende a aumentar para o aço *maraging* 350. Apesar de essas simulações não mostrarem o carbeto de titânio, seu efeito no crescimento de grão não pode ser ignorado.

Figura 29 - Diagrama de fases para o aço *maraging* 300 calculado pelo *software* ThermoCalc® baseado na composição química desse aço.



Fonte: própria da autora.

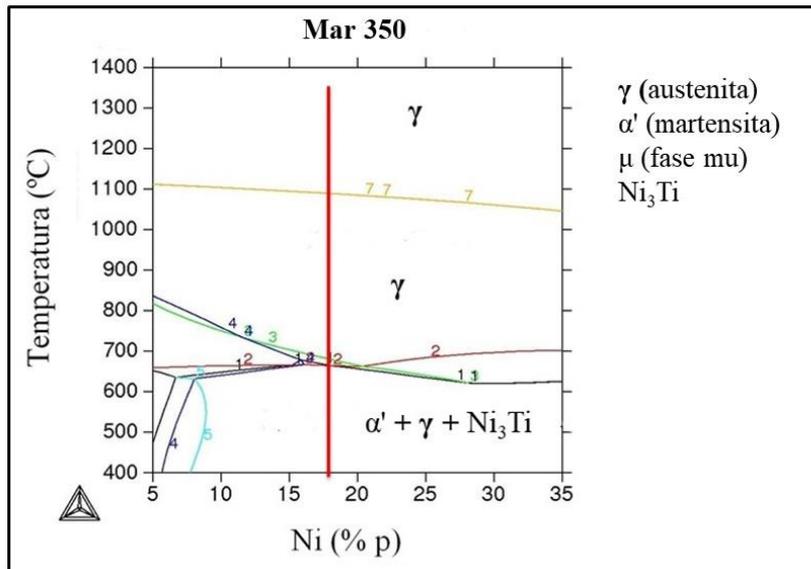
A Tabela 13 traz um resumo das fases previstas na simulação do *ThermoCalc*® para o aço *Maraging* 300. A mesma tabela também se aplica ao aço *Maraging* 350.

Tabela 13- Temperatura de transformação de fases do aço *Maraging* 300.

<b>Aço <i>Maraging</i> 300</b>	
<b>Faixa de temperatura</b>	<b>Fases formadas</b>
400 °C à 630 °C	$\alpha' + \gamma + \text{Ni}_3\text{Ti}$
400 °C à 630 °C	$\alpha' + \gamma + \mu$
648 °C	( $\gamma$ ) 90 %
Acima de 650 °C	( $\gamma$ ) 100 %

Fonte: própria da autora.

Figura 30 - Diagrama de fases para o aço *maraging* 350 calculado pelo *software* Thermo-Calc® baseado na composição química desse aço.



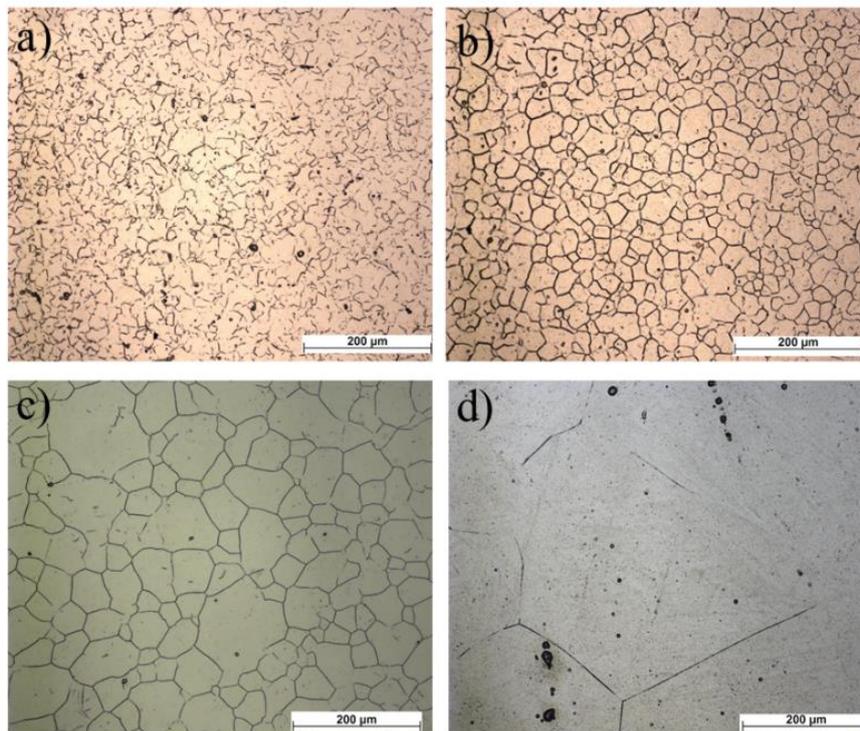
Fonte: própria da autora.

## 5.2 Estudo do crescimento do grão austenítico prévio

A Figura 31 apresenta os resultados qualitativos para o tamanho de grão (grão austenítico prévio) das amostras do aço *Maraging* 300 após as solubilizações nas temperaturas de 840, 950, 1050 e 1150 °C durante 1 h. Inicialmente, nota-se que o crescimento do grão se mantém lento entre as duas primeiras temperaturas de solubilização (840 °C e 950 °C). Em aproximadamente 1000 °C nota-se que o grão cresce consideravelmente atingindo um tamanho máximo para esse tratamento térmico em 1150 °C. Os precipitados em aços *Maraging* funcionam como barreira para o movimento de discordâncias. Nas duas primeiras temperaturas (840 °C e 950 °C), o crescimento do grão se dá de forma lenta indicando, possivelmente, a presença de precipitados remanescentes que funcionam como um sistema de ancoramento impedindo o crescimento do grão (Figura 31(a) e (b)). Em temperaturas mais elevadas (1050 °C e 1150 °C), esse possível sistema de ancoramento deixa de existir pela dissolução desses precipitados remanescentes na matriz, deixando as discordâncias livres para se movimentarem e assim, aumentar o grão austenítico prévio (Figura 31(c) e (d)). Com o aumento do tamanho de grão no processo de solubilização, os aços *Maraging* ficam mais moles e de mais fácil usinagem pelos motivos já citados. Esse aço na condição como recebido para essa pesquisa (solubilizado a 820 °C) possuía tamanho de grão semelhante ao da micrografia da Figura 31(a). O mesmo apresentou fácil

usinabilidade no momento do corte para os corpos de prova. Resultados semelhantes foram observados por Lima Filho, (LIMA FILHO *et al*, 2017). Amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas nas temperaturas de tratamento térmico de 860, 900, 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 °C por 1 h obtiveram um aumento no tamanho dos grãos da austenita prévia. Padial (PADIAL, 2002), estudando um aço *maraging* 400 solubilizado em 900, 950, 1000 e 1050°C, observou que a 900°C foram visto precipitados finos. Em 950°C, observou também a presença de precipitados e evidência de coalescimento. Em 1000°C, coalescimento e evidência da dissolução dos precipitados e a 1050°C, ripas de martensita e alta densidade de discordâncias sem precipitados. Foi também observado que a dissolução dos precipitados ocorre de forma efetiva a partir de 1050 °C.

Figura 31 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h.

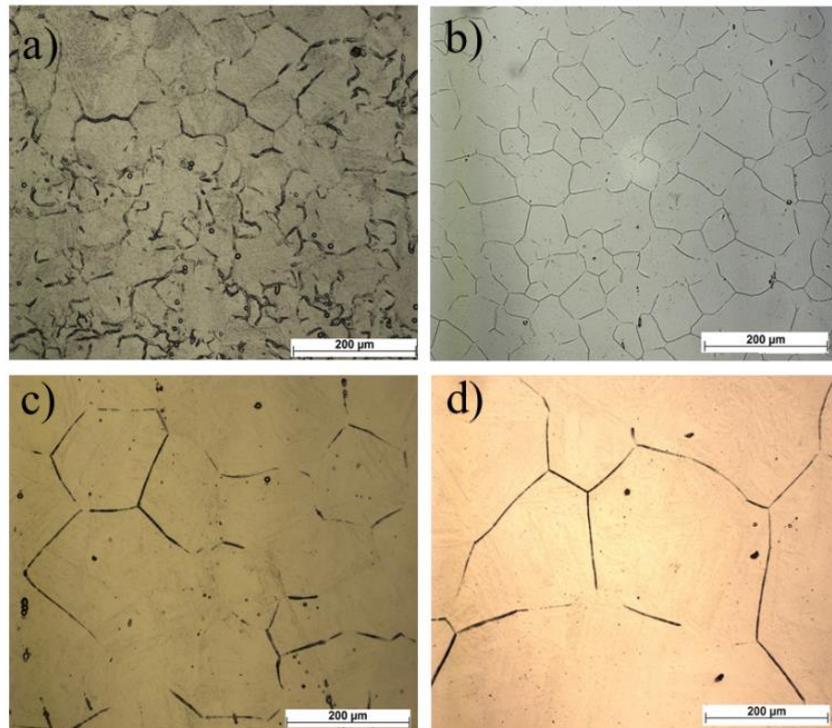


Fonte: Própria da autora.

A Figura 32 apresenta os resultados para o tamanho de grão do aço Mar 350 solubilizado em diversas temperaturas por uma hora. As micrografias apresentam um resultado semelhante ao encontrado para o aço Mar 300. Nas duas primeiras temperaturas de solubilização (840 °C e 950 °C), o crescimento do grão se dá de forma lenta. Os grãos são

quase do mesmo tamanho em ambos os casos. Para o tratamento térmico de 1050 °C há um aumento considerável no tamanho de grão e a 1150 °C, o aumento no tamanho do grão é bem nítido. A Figura 34 nos dá uma ideia de crescimento de grão austenítico prévio para ambos os aços. Após 950 °C, a inclinação do gráfico tamanho de grão x temperatura é acentuada, indicando um aumento na velocidade do tamanho de grão. Os motivos para esse aumento no crescimento do grão austenítico prévio são os mesmos já citados para o aço Mar 300.

Figura 32 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço maraging 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C.

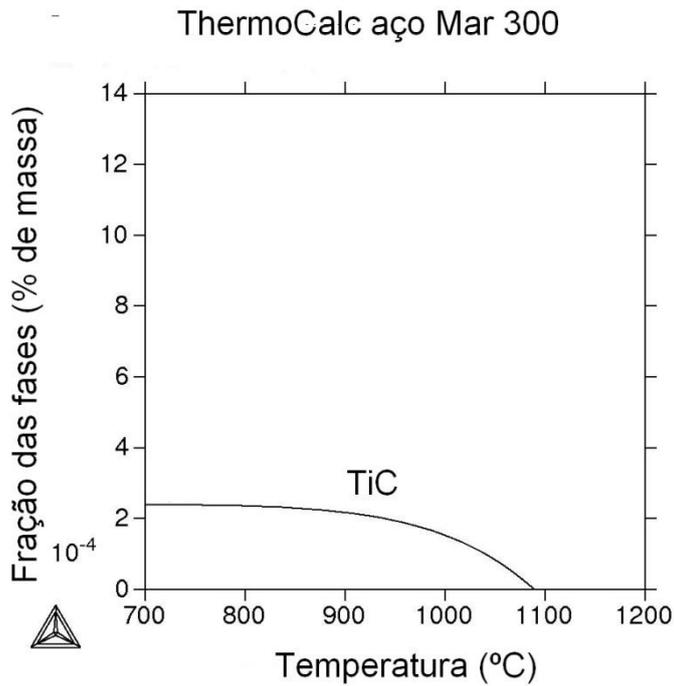


Fonte: Própria da autora.

Analisando o gráfico da Figura 34, observa-se que o aço *maraging* 300, apresenta uma leve inclinação do gráfico entre os tratamentos térmicos de solubilização a 840 °C e 950 °C. Essa leve inclinação indica que houve crescimento de grão, porém de forma lenta. Entre 950 °C e 1050 °C há um aumento na inclinação do gráfico indicando também um aumento do crescimento de grão da austenita prévia. Muito provavelmente a essa temperatura, os precipitados remanescentes começam a se dissolverem dando condições para um aumento mais acentuado do grão austenítico. A partir de 1050 °C, o aumento na inclinação do gráfico fica bem mais evidente assim como o aumento no tamanho do grão austenítico. Para essa faixa de temperatura, os precipitados remanescentes já deixaram de existir possibilitando um aumento máximo do grão austenítico. Avaliando o crescimento de grão do aço *maraging* 350,

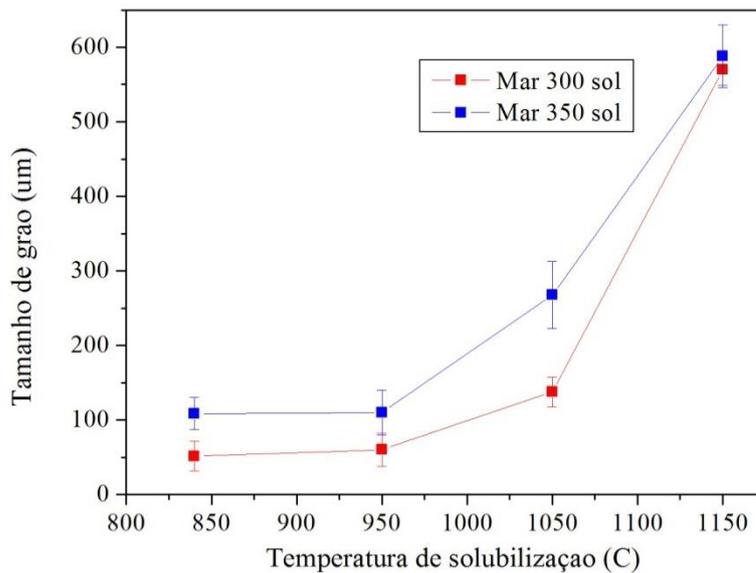
após 950 °C, a inclinação do gráfico tamanho de grão x temperatura é acentuada, indicando um aumento na velocidade do tamanho de grão. Os motivos para esse aumento no crescimento do tamanho de grão da austenita prévia são os mesmos já citados para o aço Mar 300. O estudo feito por Lima Filho *et al*, mostrou que a curva do tamanho de grão versus a temperatura de solubilização é equivalente aos resultados encontrados nesse trabalho. Nos trabalhos desse autor, as amostras do aço *maraging* 300 foram tratadas termicamente 860, 900, 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 °C por 1 hora, logo foi constatado uma taxa de crescimento relativamente lenta entre 860 e 1000 °C e uma elevação na taxa de crescimento acima de 1150 °C (LIMA FILHO *et al*, 2017). Na Figura 34, é possível observar que o *Maraging* 350 já começa com um tamanho de grão maior que do aço *Maraging* 300, porém, a 1150 °C, seus tamanhos de grão se igualam. Essa diferença no crescimento do grão austenítico prévio pode estar relacionado com a diferença de composição química referente ao carbono presente em ambas as ligas, sendo que, no aço *maraging* 300 a composição do carbono é de 0,043% enquanto no aço *maraging* 350 é de 0,0023%. Da interação dos elementos carbono (C) e titânio (Ti) obtém-se o carbeto de titânio (TiC). Como nas primeiras simulações do *ThermoCalc*® o TiC não foi detectado, outra simulação levando em conta a porcentagem de massa das fases foi realizada (Figura 33). O precipitado TiC é o último a se dissolver nos tratamentos térmicos de solubilização como pode ser visto na Figura 33. A partir de 1050 °C, seu teor já é bastante baixo, liberando o crescimento do grão austenítico prévio. O precipitado TiC impede um início do crescimento de grão austenítico prévio mais evidente para o aço *maraging* 300, logo que para o aço *maraging* 350, inicia-se com um tamanho de grão austenítico prévio maior devido a menor quantidade de precipitado formado por causa da menor quantidade de carbono.

Figura 33- Simulação termodinâmica para o aço *maraging* 300 mostrando a dissolução do carboneto de titânio (TiC) com a temperatura de solubilização.



Fonte: Própria da autora.

Figura 34 - Crescimento do tamanho do grão austenítico prévio (em diâmetro), para as amostras dos aços *maraging* 300 e 350 solubilizadas a 840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h.



Fonte: Própria da autora.

A Figura 35 apresenta um modelo matemático para o crescimento do grão no aço *maraging* 300 após o tratamento térmico de solubilização nas temperaturas de 840, 950, 1050 e 1150 °C por 1 h. O crescimento do grão para o aço *maraging* obedece a uma função exponencial representada pela equação 4, tamanho de grão (TG) versus temperatura (T). Os pontos em azul no gráfico da Figura 35 representam os tamanhos de grão para cada temperatura de solubilização. A linha vermelha é o gráfico simulado representado pela equação 4.

$$TG(T) = A \exp(T/t_i) + y_0 \quad (\text{Equação 4})$$

Os valores simulados para os parâmetros dessa equação são:

$$A = 7.873E-6$$

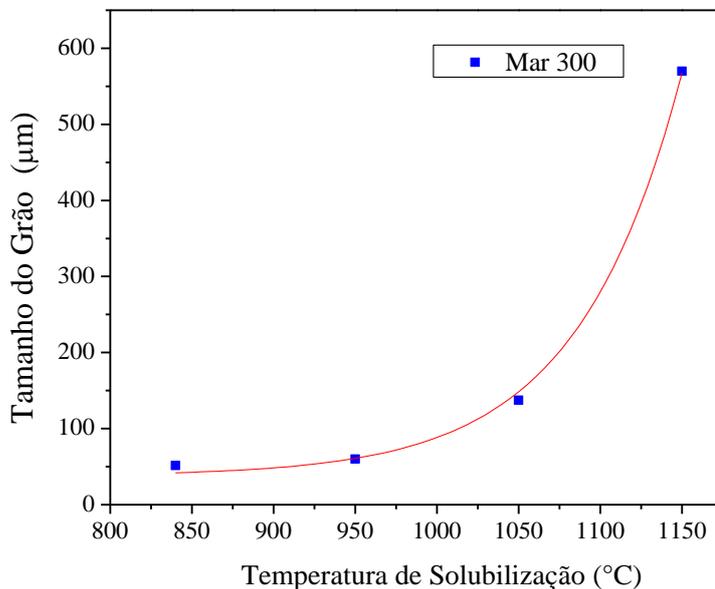
$$t_i = 63.80184$$

$$y_0 = 37.8475$$

$$R^2 = 0.99881$$

O parâmetro  $R^2$  mede a proximidade que pontos que representam os tamanhos de grão (pontos azuis) têm de se encaixarem na a curva da simulação (curva vermelha). Quanto mais próximos do gráfico da simulação esses pontos estiverem, mais próximo de 1,0 será o valor desse parâmetro. Nesse caso, os pontos azuis são praticamente pontos do gráfico representado pela curva vermelha, o que prova que, em modelo matemático, esse crescimento é, de fato, exponencial.

Figura 35 – Crescimento exponencial do grão austenítico prévio, para as amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C.



Fonte: Própria da autora.

A medida quantitativa do tamanho de grão foi fixada de acordo com a norma ASTM E 112-96 (2004), que classifica o grão em uma escala que vai de 00 a 14,0. A amostra do aço *Maraging* 300 solubilizada a 840°C por 1 h apresenta um diâmetro de 51,5 µm enquanto para o aço *Maraging* 350 solubilizado a mesma temperatura o diâmetro é 108,7 µm indicando que o mesmo tratamento térmico de solubilização nos aços *maraging* com diferentes limites de resistência para 300 Ksi (2068 MPa) e 350 Ksi (2413 MPa) têm tamanho de grãos iniciais diferentes (ver Tabela 14 e Tabela 15). O aço *maraging* 300 apresenta uma composição química em elementos de ligas diferente do aço *maraging* 350. Este pode ser um dos fatores que interfere na diferença do tamanho de grão do aço *maraging* 300 para o aço *maraging* 350. Outra possível explicação para isso é a existência da interação entre esses elementos de liga. Os aços *maraging* 300 e 350 estudados nesse trabalho têm um alto conteúdo dos elementos níquel, cobalto, molibdênio e titânio e um teor baixíssimo de carbono, sendo que, no aço *maraging* 300 a quantidade de carbono é maior em relação ao aço *maraging* 350 como já citado anteriormente e uma formação maior de carbeto de titânio (TiC) pode estar sendo formada. Enquanto no aço *maraging* 300 o cobalto é 9,41%, no Mar 350 é 11,65%. O teor de titânio na liga *Maraging* 350 dessa pesquisa é quase o dobro do teor na liga 300 (Tabela 6). De acordo com Elghozi (1965); Kalish *et al* (1971); Magnée (1974) uma quantidade

aumentada de titânio causa um aparecimento do composto intermetálicos de Ti(C,N) nos contornos dos grãos da austenita.

Tabela 14 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C.

<b>Tamanho do Grão</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>
<b>5.5</b>	840	51,5
<b>5.0</b>	950	60,1
<b>2.5</b>	1050	137,4
<b>00</b>	1150	569,8

Fonte: Própria da autora.

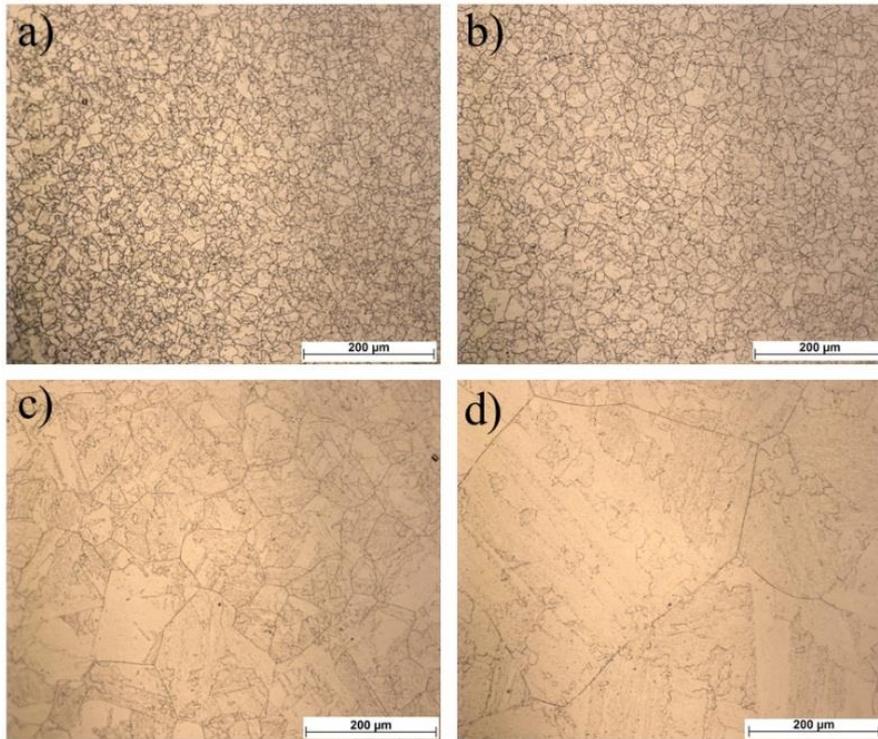
A Figura 36 mostra os tamanhos de grão para o aço Mar 300 solubilizado em diversas temperaturas e envelhecido a 480 °C por 3 h. As micrografias além de revelarem o tamanho de grão austenítico prévio, também revelam a estrutura martensítica que se formou. O tamanho de grão austenítico prévio não é influenciado pelo tratamento térmico de envelhecimento das amostras do aço *Maraging* 300 permanecendo praticamente a mesma situação de quando as amostras foram solubilizadas. As diferenças de resultado de tamanho de grão para ambos os casos (somente solubilizada e solubilizada-envelhecida) são meramente estatísticos. O tratamento térmico de envelhecimento irá modificar as propriedades mecânicas do aço *Maraging* pela formação de precipitados previstos na simulação termodinâmica.

Tabela 15 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C.

<b>Tamanho do Grão</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>
<b>3.5</b>	840	108,7
<b>1.0</b>	950	267,7
<b>0.5</b>	1050	323,0
<b>00</b>	1150	587,6

Fonte: Própria da autora.

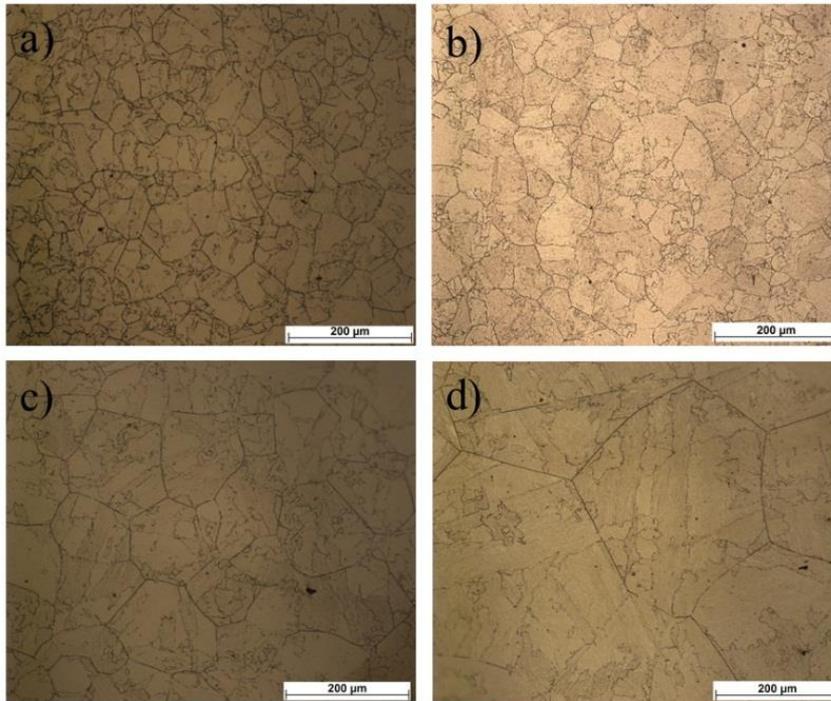
Figura 36 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480 °C por 3 h.



Fonte: Própria da autora.

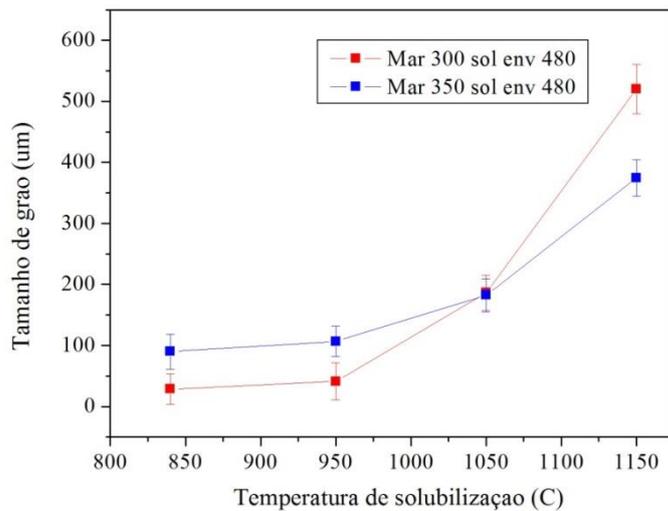
A Figura 37 apresenta as micrografias do aço Mar 350 solubilizado em várias temperaturas e envelhecido a 480 °C por 3 h. O tamanho de grão austenítico prévio novamente não foi alterado com envelhecimento. É possível também visualizar nas micrografias a estrutura martensítica. O gráfico da Figura 38 é semelhante aos casos anteriores, mostrando que o tratamento térmico de envelhecimento não altera o tamanho de grão.

Figura 37 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h.



Fonte: Própria da autora.

Figura 38 - Crescimento do tamanho do grão austenítico prévio (em diâmetro), para as amostras do aço *maraging* 300 e 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h.



Fonte: Própria da autora.

O tamanho de grão da austenita prévia foi medido também após diferentes condições tratamento de solubilização e envelhecimento feitos nas amostras dos aços *Maraging* 300 e

350. Comparando-se os valores de tamanho de grão da Tabela 16 e Tabela 17 para os aços *maraging* 300 e 350, respectivamente, observa-se que os grãos da austenita prévia do aço *maraging* 350 são maiores do que os grãos do aço *maraging* 300 para as mesmas condições de tratamentos térmicos. Quando comparados os grãos da austenita prévia do aço *maraging* 300 na condição de tratamento de solubilização 840°C/1 h e envelhecimento 480°C/3 h com o aço *maraging* 350, é plausível uma diferença de tamanho de grão. Como citado anteriormente no experimento com os aços Mar 300 e 350, nas condições de tratamento térmico somente solubilizado, os tamanhos de grãos da austenita prévia crescem com a mesma proporção das condições de tratamento agora envelhecidas. Os efeitos no aumento dos tamanhos de grãos podem ser consequências dos elementos de ligas e da composição dos compostos intermetálicos que são formados durante o processo de solubilização e envelhecimento. Como já citado anteriormente, a quantidade de carbono e formação do precipitado carbeto de titânio (TiC) presente na liga é um possível influenciador na diferença de tamanho de grão austenítico prévio. Porém outros fatores podem influenciar na fase inicial do tamanho de grão da austenítico prévio.

Tabela 16 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a 840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h.

<b>Tamanho do Grão</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>
<b>7.5</b>	840	28,6
<b>6.0</b>	950	41,3
<b>2.0</b>	1050	186,2
<b>00</b>	1150	520,2

Fonte: Própria da autora.

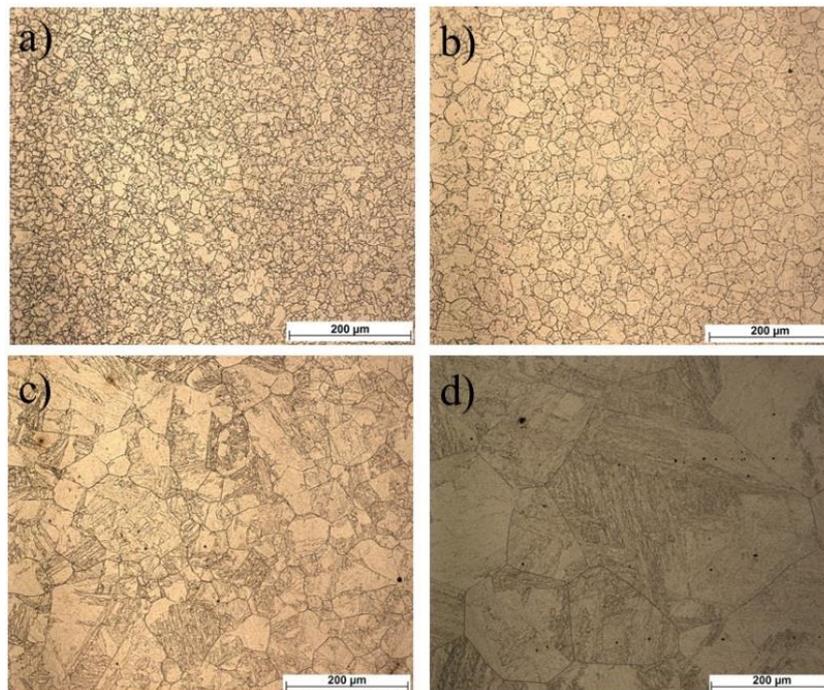
Tabela 17 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a 840 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h e envelhecida a 480 °C por 3 h.

<b>Tamanho do Grão</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>
<b>4.0</b>	840	89,9
<b>3.5</b>	950	106,8
<b>2.0</b>	1050	182,4
<b>0</b>	1150	374,6

Fonte: Própria da autora.

A Figura 39 mostra as micrografias do aço Mar 300 solubilizado em várias temperaturas e envelhecido a 560 °C por 1 h. Novamente é possível observar a estrutura marenítica dentro dos contornos de grão, principalmente na micrografia da Figura 39d. Para essa temperatura, como já foi discutido antes, as simulações termodinâmicas preveem o surgimento de Ni<sub>3</sub>Ti e a fase martensítica, além de austenita. Apesar da simulação termodinâmica não ter previsto a fase  $\mu$ , essa também pode se formar para esse tratamento térmico e para tempos prolongados de tratamento de envelhecimento, pode chegar a uma fração volumétrica de 4% (SHA *et al*, 1993).

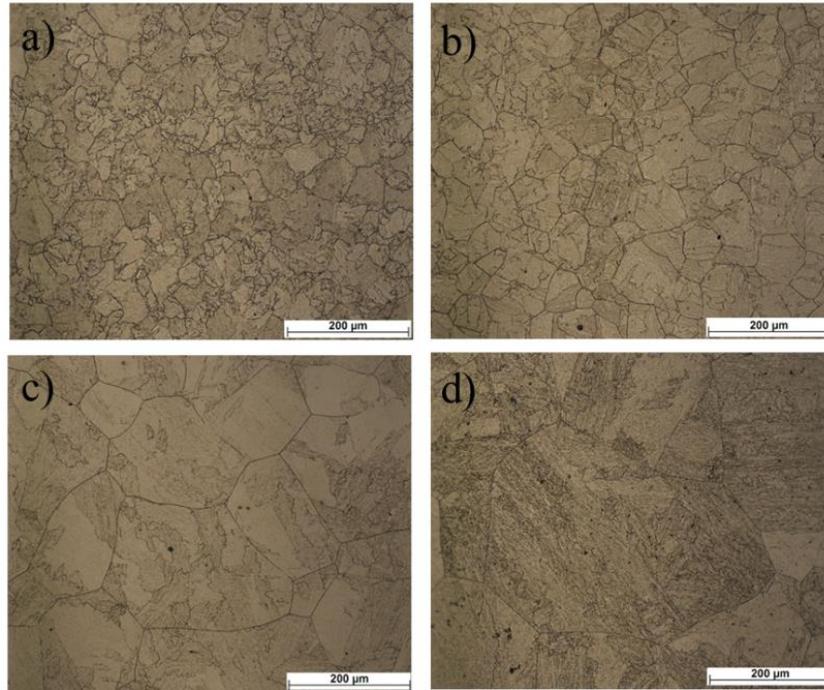
Figura 39 - Crescimento do grão austenítico prévio para as amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C por 1 h e envelhecida a 560 °C por 1 h.



Fonte: Própria da autora.

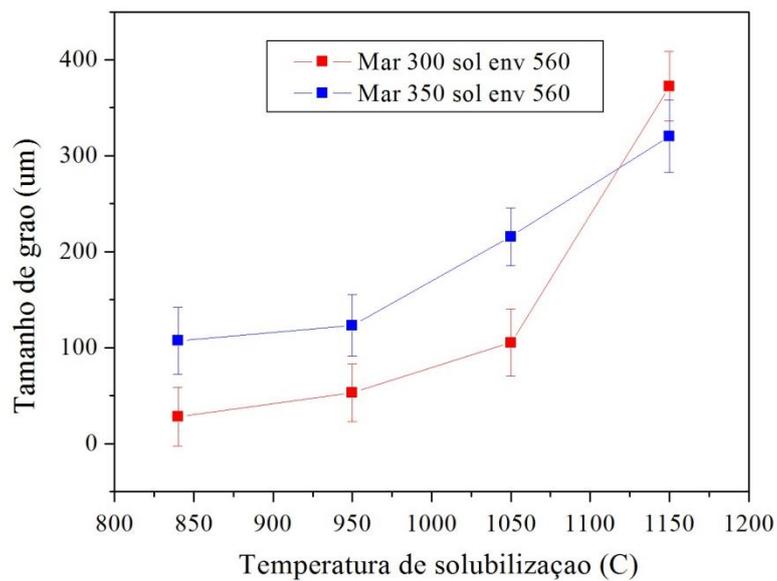
A Figura 40 mostra as micrografias do aço *Maraging* 350 solubilizado em várias temperaturas e envelhecido a 560 °C por 1 h. Assim como para o aço Mar 300 na mesma condição, é possível observar a estrutura martensítica para esse tratamento térmico. Comparando-se os gráficos da Figura 41, há uma diferença no tamanho do grão austenítico prévio para ambos os aços na mesma condição.

Figura 40 - Crescimento do grão austenítico prévio, para as amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h.



Fonte: Própria da autora.

Figura 41 - Crescimento do tamanho do grão austenítico prévio (em diâmetro), para as amostras do aço *maraging* 300 e 350 solubilizadas a a) 840 °C, b) 950 °C, c) 1050 °C e d) 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h.



Fonte: Própria da autora.

Nas mudanças de tratamentos térmicos utilizando os aços *maraging* 300 e 350 é possível observar que o crescimento do grão da austenita prévia mantém-se em crescimento em relação aos tratamentos anteriores. Na Tabela 18 e Tabela 19 é apresentada a relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço *maraging* 300 e 350 solubilizados e envelhecidos a 560 °C por 1 h. Nota-se que o crescimento inicial do grão do aço *maraging* 300 é menor que do aço *maraging* 350. É admissível dizer que o aço *maraging* 350 tem um tamanho de grão da austenita prévia maior que o aço *maraging* 300. Podem existir vários fatores como citados anteriormente para a diferença do crescimento de grãos dos aços *Maraging* 300 e 350. Um dos fatores pode ser o processo de forjamento destes aços. Estudos realizados por Padial (2002) mostram que um material homogeneizado a alta temperatura ocorre à dissolução dos elementos de liga microsegregados e posteriormente um grande crescimento dos grãos, porém com um posterior tratamento termomecânico (forjamento) se obterá além da quebra da estrutura de solidificação, o refinamento do grão.

Tabela 18 - Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h.

<b>Tamanho do Grão</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>
<b>7.5</b>	840	28,0
<b>5.5</b>	950	53,0
<b>3.5</b>	1050	105,3
<b>0</b>	1150	372,4

Fonte: Própria da autora.

Tabela 19- Relação do tamanho de grão em diâmetro para amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a 840 °C – 950 °C – 1050 °C e 1150 °C e envelhecida a 560 °C por 1h.

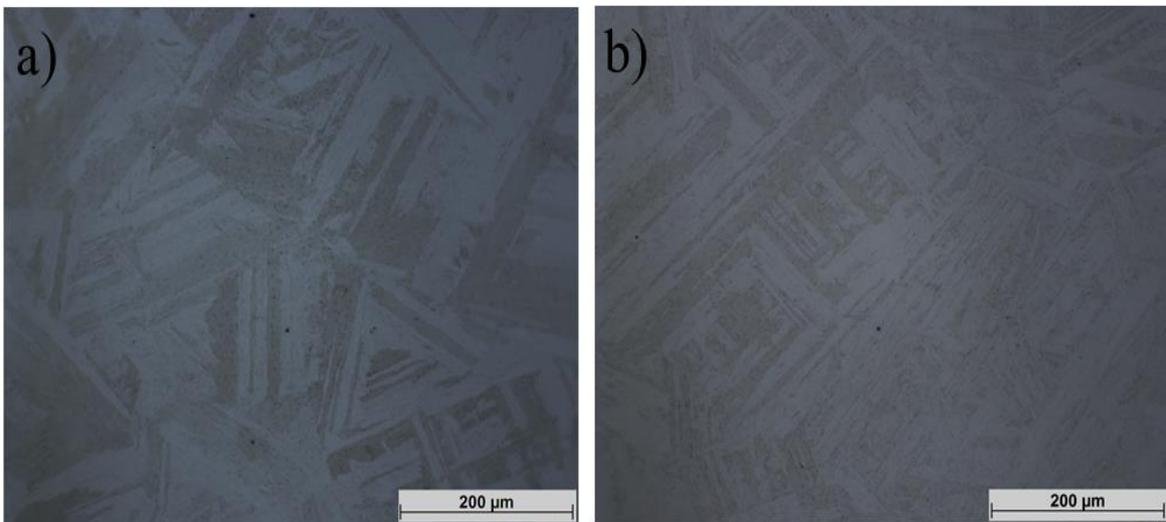
<b>Tamanho do Grão</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Diâmetro (µm)</b>
<b>3.5</b>	840	107,2
<b>3.0</b>	950	123,2
<b>1.5</b>	1050	215,8
<b>0.5</b>	1150	320,4

Fonte: Própria da autora.

### 5.3 Microestrutura martensítica envelhecida

Após o tratamento térmico de envelhecimento (480 °C por 3 h e 560 por 1 h), o ataque químico com os reagentes vilella e Nital (ver materiais e métodos) revelou a microestrutura martensítica envelhecida. Assim, na condição envelhecida a uma temperatura ambiente, a estrutura é totalmente martensítica como descrevem alguns autores (FLOREEN, 1968; MAGNÉE *et al*, 1974; SCHMIDT *et al*, 1990). Na Figura 42 é apresentada a micrografia óptica do aço *maraging* 300 solubilizado a 1150 °C e envelhecido a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h após o ataque químico. A morfologia desta martensita é em forma de ripas como pode ser visto na Figura 42 (a) e (b). Nas regiões mais escuras é possível ver a estrutura martensita evidente. Como assim sugere Pardal (2004), composições entre 10 e 25% Ni em qualquer taxa de resfriamento, a morfologia é caracterizada em uma estrutura martensita em forma de ripas.

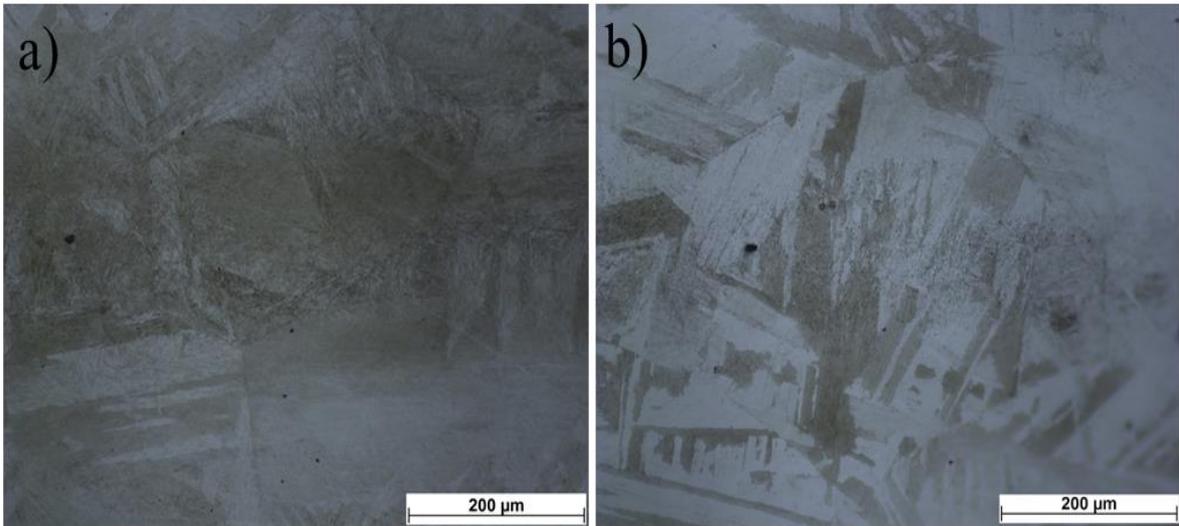
Figura 42- Micrografia óptica das amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h respectivamente.



Fonte: Própria da autora.

Comparando as micrografias das amostras envelhecidas do aço *maraging* 300 e 350 representados nas Figura 42 e Figura 43 com a mesma metodologia de envelhecimento e ataque químico, se observa que ambas as micrografias ópticas expõem a matriz martensítica. É possível visualizar nas figuras Figura 43 (a) e (b) do aço *maraging* 350, características microestruturais da martensita.

Figura 43- Micrografia óptica das amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h, respectivamente.



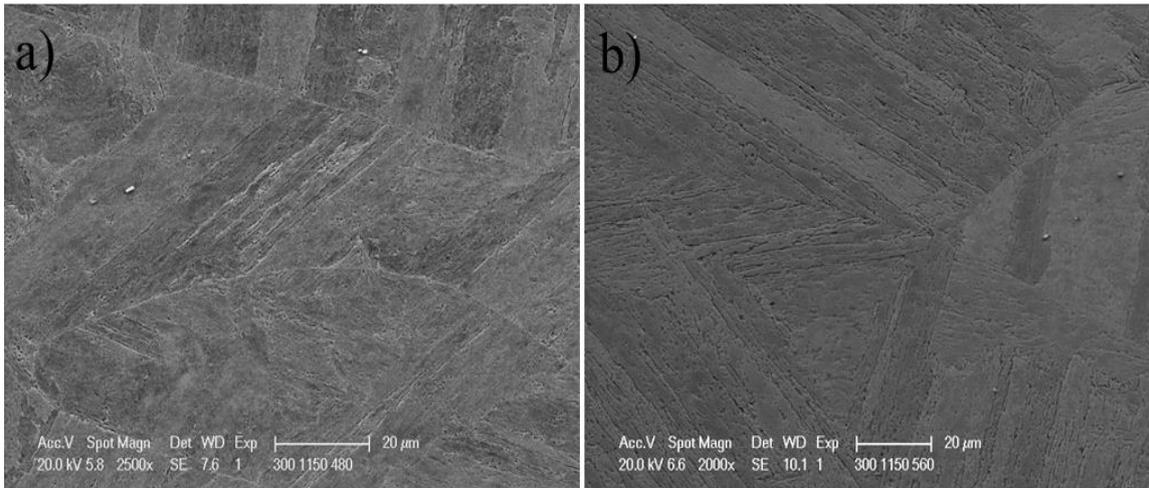
Fonte: Própria da autora.

Nos MEVs da Figura 44, é observada com maiores detalhes a existência das ripas martensíticas (“*lath*”) nas amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas e envelhecidas nas condições anteriores. Os reagentes vilella e nital revelaram os blocos, contornos de pacotes e a ripas da microestrutura martensítica como pode ser observado na Figura 44. A Figura 44 (a), amostra solubilizada a 1150 °C por 1 h e envelhecida por 480 °C por 3 h apresenta uma microestrutura totalmente martensítica. Nos estudos Pardal *et al*, (2005), alcançou-se resultados semelhantes ao revelar a microestrutura do aço *maraging* 300 solubilizado e envelhecido a 480 °C com diferentes intervalos de tempo entre 15 minutos e 24 horas. Em seus resultados, não houve a precipitação da austenita reversa.

Pesquisas realizadas por VISWANATHAN *et al* (1993); MAGNÉE *et al*, (1974); LI *et al*, (1995), em temperaturas abaixo de 500°C, não é corriqueira a formação de austenita reversa no envelhecimento. Já em longos períodos de tratamentos térmico de envelhecimento, a austenita pode ser formar. Considerando o tratamento térmico de envelhecimento realizado nesse trabalho de 480 °C por 3 h, não foi observado austenita reversa como pode ser visto na figura 28. Já resultados de difratogramas encontrados por Pardal *et al* (2008) indicam a presença de austenita precipitada em tempos de envelhecimento de 650°C por 1 h. Vale ressaltar que boas micrografias foram obtidas com estes reagentes para diferentes tempos de ataque. Martins (2015), trabalhando com amostras do aço *maraging* 300 tratadas a 600 °C por 30 min e 4 h por meio de difratograma, observou que picos de austenita crescem à medida que o tempo de envelhecimento cresce. Kempen *et al*, (2011) estudando amostras do aço

*maraging* 300 envelhecidas a 480 °C por 5 h ressalta que o tratamento térmico aplicado provoca um aumento da fase austenita reversa. Segundo Pardal *et al*, (2005), para longos períodos de envelhecimento é inevitável a reversão da austenita, porque a martensita é metaestável e se transforma em austenita estável.

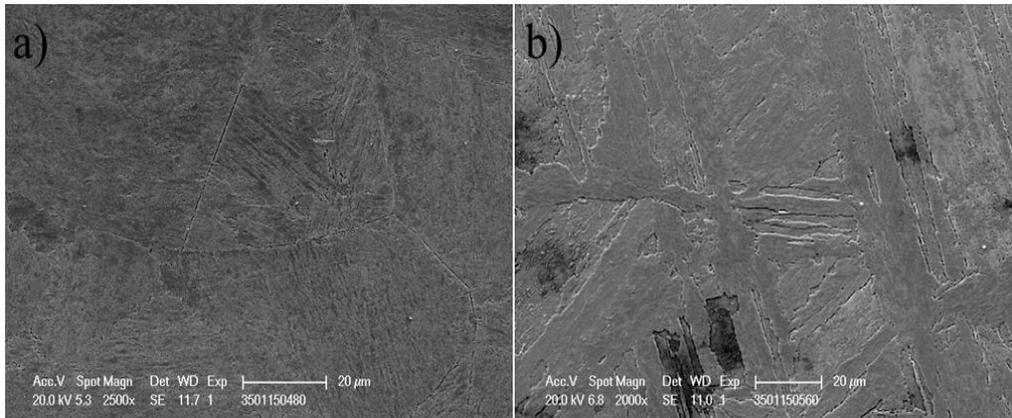
Figura 44- Micrografias em MEV das amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas a 1150 °C e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h respectivamente.



Fonte: Própria da autora.

Todas as micrografias obtidas por MEV nas amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a 1150 °C e envelhecidas a 480 °C por 3 h e 560 por 1 h (Figura 45) deixam evidente a estrutura martensita em forma de ripas martensitas. A Figura 45(a), condição de envelhecimento a 480 °C por 3 h evidencia a existência da estrutura martensita mais refinada com contornos de grãos aparentes, o que pode ter sido ocasionado pela menor temperatura de envelhecimento. Na condição de tratamento a 560°C por 1 h, Figura 45(b), é possível ver pontos claros e escuros, indicando a presença de diferentes fases intermetálicas que são resultantes do envelhecimento do aço *maraging*. Em estudos realizados por LI *et al*, (1995), observa-se que em um tratamento térmico de envelhecimento de 640°C por 2 h para um aço *maraging* 350, ocorre o surgimento da austenita reversa nos contornos de grão da austenita prévia.

Figura 45- Micrografias em MEV das amostras do aço *maraging* 350 solubilizadas a 1150 °C por 1 h e envelhecidas a 480°C por 3 h e 560°C por 1 h respectivamente.



Fonte: Própria da autora.

#### 5.4 Dureza Rockwell C

Os valores de dureza Rockwell C em função dos tratamentos térmicos para os aços *maraging* 300 e 350 estão mostrados na Tabela 20 e Tabela 21, respectivamente. Na Figura 46, o ensaio de dureza Rockwell C feito em amostras do aço *maraging* 300 do primeiro grupo (480°C/3 h) mostra que, por curtos períodos de tempo, a dureza aumenta lenta e continuamente, em relação ao tamanho de grão que tende a aumentar com o aumento da temperatura de solubilização. Esse aumento pode ser considerado desprezível.

Tabela 20 – Valores médios de dureza Rockwell C em função dos tratamentos térmicos para o aço *maraging* 300.

<b>Envelhecimento a 480 °C/ 3 h</b>			
Dureza média (HRc)	Temperatura de solubilização (°C)	TG (µm)	Erro Dureza (HRc)
53,75	840	28,5	0,5
52	950	41,3	1,15
53	1050	186,3	0,58
54	1150	520,1	0,58

Fonte: Própria da autora.

Tabela 21 - Valores médios de dureza Rockwell C em função dos tratamentos térmicos para o aço *maraging* 350.

<b>Envelhecimento a 560 °C/ 1 h</b>			
Dureza média (HR <sub>C</sub> )	Temperatura de solubilização (°C)	TG (μm)	Erro Dureza (HR <sub>C</sub> )
57,75	840	28,1	0,96
58	950	53,1	0
57,25	1050	105,3	1,26
57	1150	372,4	0

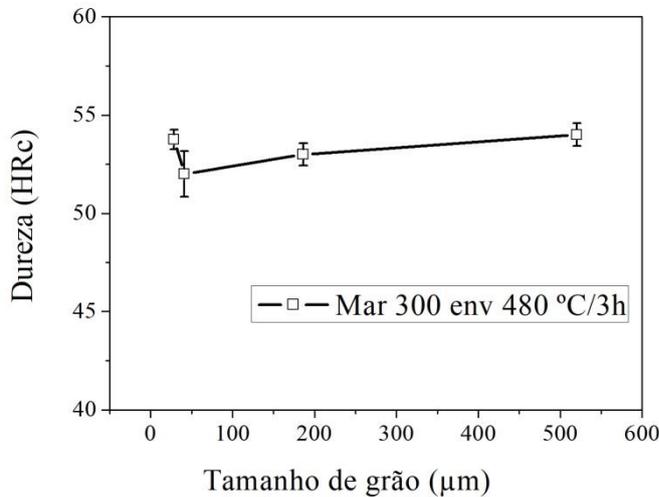
Fonte: Própria da autora.

A solubilização é um fator inteiramente prevalecente no aumento do tamanho de grão para os ensaios realizados nesse trabalho e está correlacionada diretamente com os tratamentos de envelhecimento. Logo a dureza do material deve ser sempre estudada em relação à solubilização e envelhecimento.

Para a amostra A1-480, o pico de dureza encontrado foi de 53,75 HR<sub>C</sub> para um tamanho de grão de 28,5 μm. Quando analisada a amostra A4-480, o pico de dureza encontrado foi de 54 HR<sub>C</sub> para um tamanho de grão de 520,2 μm. É possível observar que o aumento da dureza permanece quase constante, ou seja, não teve aumento significativo da dureza em relação ao tamanho de grão, porém o tamanho de grão teve aumento significativo deixando evidente a relação do tamanho de grão com as temperaturas de solubilização. Nessa temperatura de envelhecimento, não se observa queda (superenvelhecimento) até 3 horas de tratamento.

Martins (2015) encontrou resultados semelhantes para o aço *maraging* 300 envelhecido a 480°C/4 h com um pico de dureza de 601 HV. Utilizando a norma de dureza ASTM E140 – 05, este valor corresponde a 55HR<sub>C</sub>. Para o estudo realizado nesse trabalho, empregando a norma de dureza ASTM E140 – 05, a conversão o pico de dureza Vickers é de 577 HV, que é um resultado próximo do encontrado pelo autor citado.

Figura 46 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço *maraging* 300 envelhecido a 480°C/3 h.



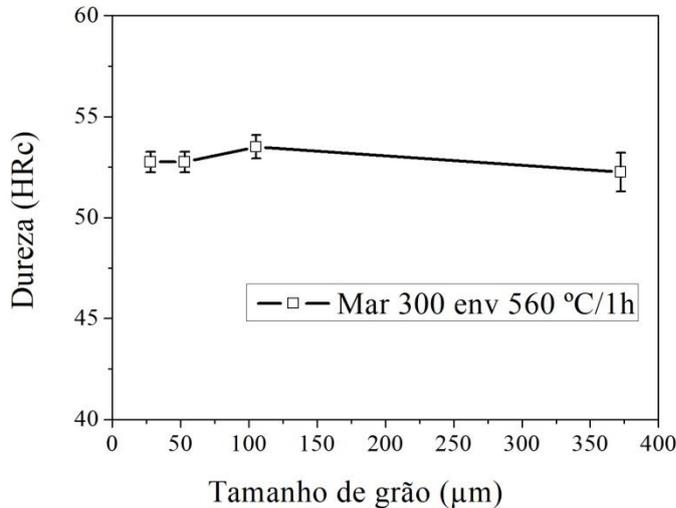
Fonte: Própria da autora.

A Figura 47 apresenta a curva de variação de dureza Rockwell C para o aço *maraging* 300 do segundo grupo (560 °C/1 h) em função do tamanho de grão. Com o tratamento térmico de envelhecimento de 560 °C/1 h, os valores de dureza permanecem quase constantes em relação ao crescimento de grão, atingindo um valor máximo de 372,4 μm para a amostra A4-560 com um pico de dureza de 52,25 HR<sub>C</sub>.

Para a amostra A1-560, o tamanho de grão é de 28,0 μm tendo um pico de dureza de 52,75 HR<sub>C</sub> como pode ser visto na Tabela 20. Os valores de tamanho de grão em temperaturas mais elevadas de solubilização são significativamente maiores. Contudo, as durezas permanecem quase constantes para diferentes temperaturas de solubilização e envelhecimento utilizados nesse trabalho.

Resultados obtidos por Pardal *et al*, (2005) revelam que após o tempo de 1 h em um envelhecimento a 560 °C, observa-se superenvelhecimento. Nesse trabalho, os resultados das amostras do *maraging* 300 com envelhecimento a 480 °C/3 h apresentam picos de durezas suavemente maiores que amostras tratadas a 560°C/1 h que pode ser atribuído à precipitação por nucleação e crescimento de partículas Ni<sub>3</sub>(Ti, Mo) nas discordâncias da matriz martensítica. Este fenômeno acontece mais rapidamente nas amostras tratadas 560 °C/1 h (TEWARI *et al*, 2000 e MANGNÉE *et al*, 1974).

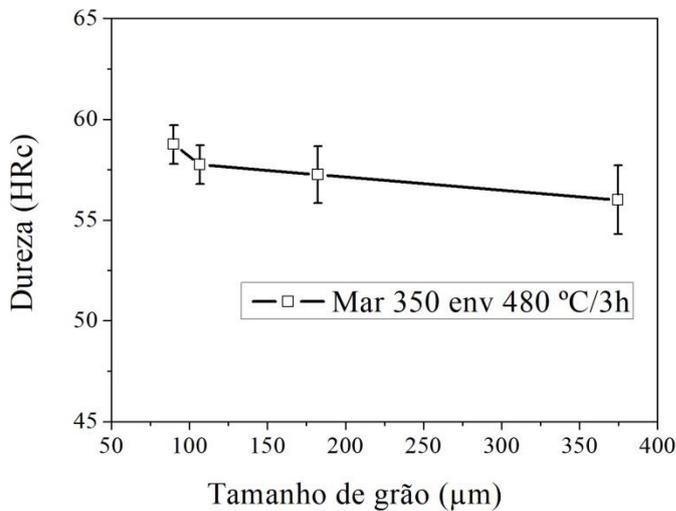
Figura 47 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço *maraging* 300 envelhecido a 560 °C/1 h.



Fonte: Própria da autora.

Amostras do aço *maraging* 350 foram utilizadas para análise da dureza mecânica nas condições de envelhecimento de 480 °C/3 h e 560 °C/1 h. Na Figura 48 é apresentada a curva de variação de dureza Rockwell C para a condição de envelhecimento de 480 °C/3 h em função do tamanho de grão. Os resultados obtidos permitem concluir que existe um pequeno decaimento da variação média da dureza Rockwell C em relação ao crescimento do tamanho de grão. Para a amostra B1-480, foi encontrado um pico de dureza de 58,75 HR<sub>C</sub> e um tamanho de grão 89,9 μm. Quando ocorre o aumento da temperatura de solubilização até 1150 °C/1 h mantendo o mesmo envelhecimento, o pico de dureza encontrado é de 56 HR<sub>C</sub> exibindo um decaimento suave na curva de variação da dureza e um crescimento do grão de 374,6 μm, que é quase quatro vezes maior em tamanho que no tratamento inicial. Os resultados encontrados para o aço *maraging* 350 na condição de envelhecimento a 480 °C/3 h permitem afirmar que a variação da dureza Rockwell C e o crescimento do tamanho do grão analisados são maiores em relação ao aço *maraging* 300 na condição de envelhecimento a 480 °C/3 h.

Figura 48 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço *maraging* 350 envelhecido a 480°C/3h.



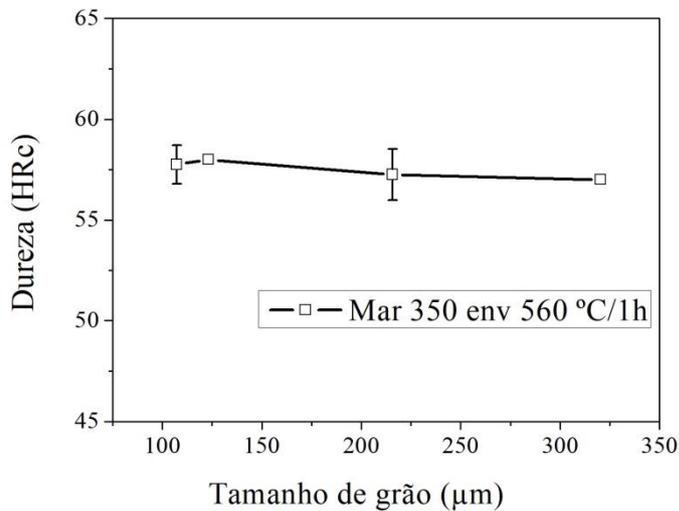
Fonte: Própria da autora.

A curva de dureza para o aço *maraging* 350 na condição de envelhecimento a 560 °C/1 h em função do tamanho de grão é apresentado na Figura 49. Como observado nos resultados encontrados, à variação de dureza em relação ao tamanho de grão são quase inalteráveis. O crescimento do tamanho de grão é realçado e evidente no caso da condição inicial em relação ao estado final de tratamento estudado nesse trabalho. Para a amostra B1-560, o tamanho de grão encontrado foi de 107,2 μm e um pico de dureza de 57,75 HR<sub>C</sub>.

Quando se muda o tratamento de solubilização para 1150 °C/1 h e mantém o mesmo envelhecimento, o grão cresce exponencialmente em relação ao tratamento inicial e a dureza varia de forma minimizada. Os resultados encontrados para o tratamento citado foram de 320,4 μm e 57 HR<sub>C</sub>. Pode-se concluir que existe uma pequena variação na dureza do material em relação ao tamanho de grão.

Segundo Pardal *et al*, (2005), o decréscimo da dureza é pertinente à precipitação de austenita, ao crescimento dos precipitados, ao coalescimento e a incoerência dos precipitados com afinidade à matriz formada durante superenvelhecimentos. Estudo realizado por Pardal *et al*, (2005) em amostras do aço *maraging* 300 submetidas a diferentes temperaturas de envelhecimento entre 440 °C e 650 °C e tempos de tratamento térmico que variaram entre 15 minutos e 24 horas, observou-se que nas amostras superenvelhecidas ocorre um decréscimo da dureza.

Figura 49 - Curva de dureza em função do tamanho de grão para o aço *maraging* 300 envelhecido a 560°C/1h.

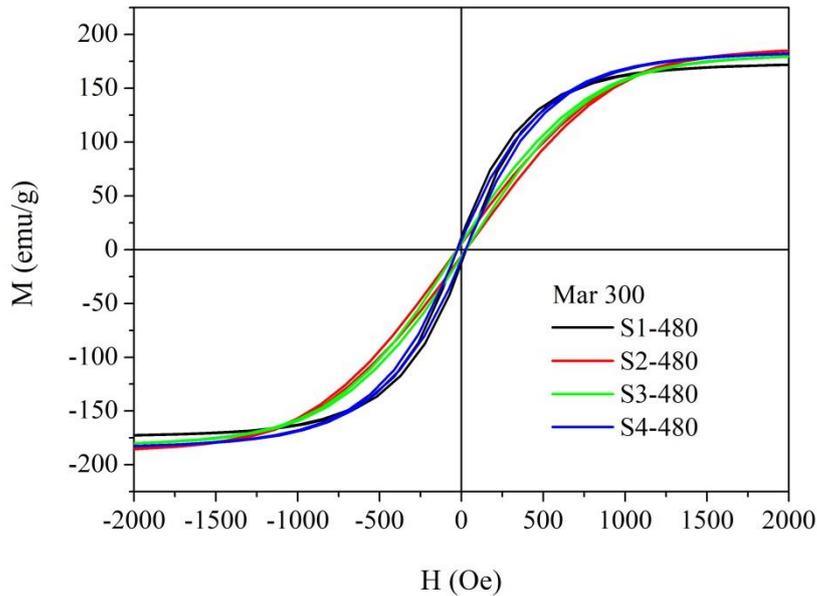


Fonte: Própria da autora.

## 5.5 Resultados das medidas de VSM

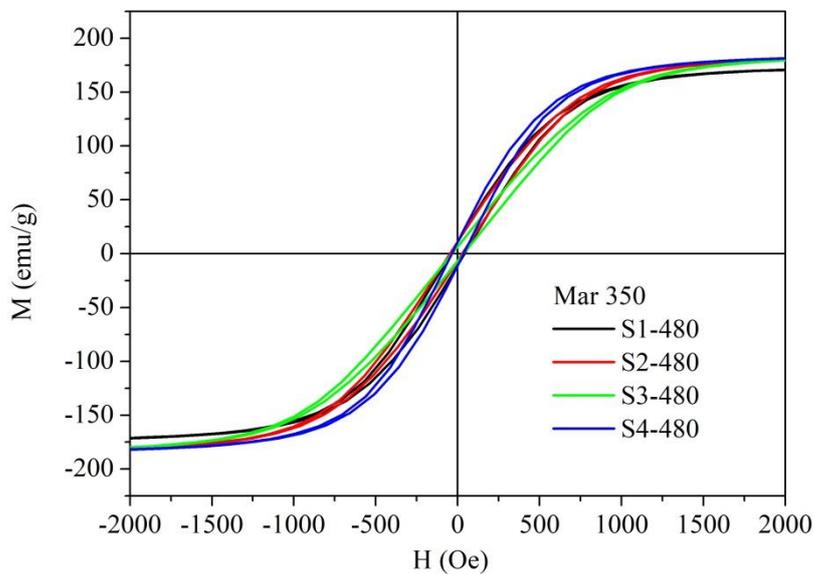
A Figura 50 e Figura 51 mostram as curvas de histerese magnética para amostras dos aços *maraging* 300 e 350, respectivamente, solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas a 480 °C por 3 h. Como pode ser visto pelas curvas de histerese, essa classe de aço tem comportamento magnético mole, pois a espessura das curvas de histerese é estreita. Tanto o aço *maraging* 300 como o aço *maraging* 350 apresentou o mesmo comportamento magnético independente do tratamento térmico a que foram submetidos. Essa é uma característica importante nesses aços levando em consideração suas aplicações em rotores de alta velocidade e motores elétricos. Segundo Belozarov, além de uma boa resistência mecânica, aços para tais aplicações precisam ter propriedades magnéticas apropriadas tais como magnetização de saturação, magnetização remanente e força coercitiva (Belozarov, 1995). Também é possível notar na Figura 50 e Figura 51 que a temperatura de solubilização e, portanto, o tamanho de grão alterou levemente alguns parâmetros magnéticos dos aços *maraging* 300 e 350. Comportamento semelhante foi encontrado para esses dois aços solubilizados em várias temperaturas e envelhecidos a 560 °C por 1 h.

Figura 50 – Curvas de histerese para o aço *maraging* 300 solubilizado em várias temperaturas e envelhecido a 480 °C por 3 h.



Fonte: Própria da autora.

Figura 51 - Curvas de histerese para o aço *maraging* 350 solubilizado em várias temperaturas e envelhecido a 480 °C por 3 h.

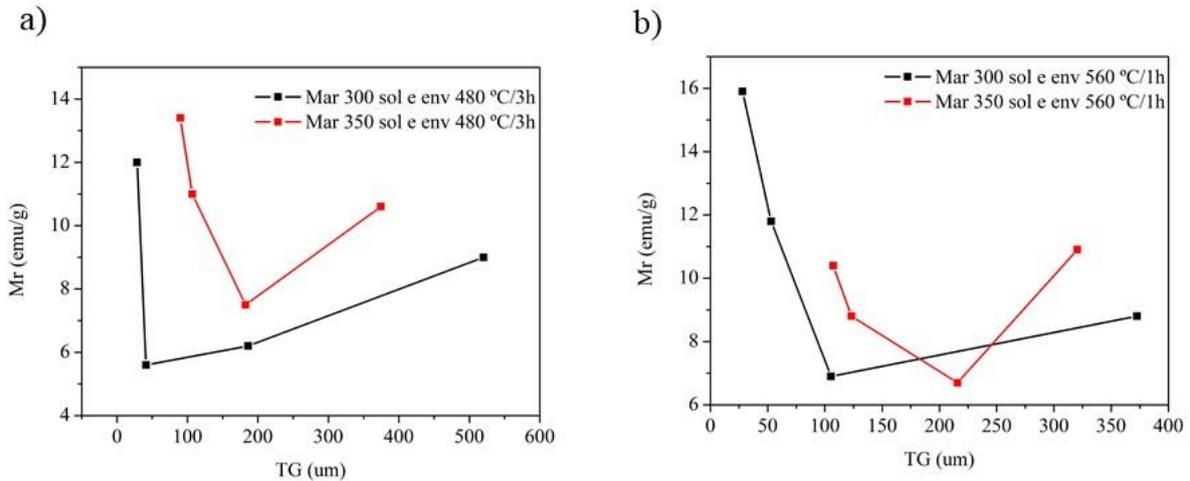


Fonte: Própria da autora.

Um dos parâmetros afetados com o tamanho de grão foi a magnetização remanescente como pode ser visto nos gráficos da Figura 52. Para o menor tamanho de grão, tanto o aço *maraging* 300 como o aço *maraging* 350 apresentaram o maior valor de magnetização

remanescente nas duas condições de envelhecimento ( Figura 52a e Figura 52b). Quanto menor o tamanho de grão, mais capacidade o aço *Maraging* tem de reter o magnetismo. A magnetização remanescente cai entre os grãos de tamanho 30  $\mu\text{m}$  e 40  $\mu\text{m}$  para o aço *Maraging* 300, ou seja, entre as solubilizações a 840  $^{\circ}\text{C}$  e 950  $^{\circ}\text{C}$ . Já para o aço *Maraging* 350, essa queda na magnetização remanescente ocorre entre os tamanhos de grão de 92  $\mu\text{m}$  a 184  $\mu\text{m}$ , ou seja, entre as temperaturas de solubilização de 840  $^{\circ}\text{C}$  a 1050  $^{\circ}\text{C}$ . A partir de 950  $^{\circ}\text{C}$  (40  $\mu\text{m}$  de tamanho de grão), há um aumento na magnetização remanescente para o aço *Maraging* 300. Já para o aço *Maraging* 350, esse aumento na magnetização remanescente se dá a partir do grão de tamanho 184  $\mu\text{m}$  (solubilização a 1050  $^{\circ}\text{C}$ ). Um comportamento semelhante é observado também para os aços *Maraging* 300 e 350 solubilizados em várias temperaturas e envelhecidos a 560  $^{\circ}\text{C}$  por 1 h ( Figura 52b). Os defeitos cristalinos funcionam como barreira para a movimentação dos domínios magnéticos. Como o contorno de grão é considerado um defeito na rede cristalina, quanto mais contornos de grão o material possuir (menor tamanho de grão), maior será a resistência à movimentação dos domínios magnéticos. Por outro lado, quanto maior o grão, mais domínios magnéticos haverá dentro do grão, indicando que o material também reterá um pouco mais de magnetização como pode ser observado para os maiores tamanhos de grão em ambas condições de envelhecimento. A amostra do aço *Maraging* 300 solubilizada a 950  $^{\circ}\text{C}$  por 1 h e envelhecida a 480  $^{\circ}\text{C}$  por 3 h (tamanho de grão de 40  $\mu\text{m}$ ) apresentou um comportamento atípico ( Figura 52a), pois seu valor de reminiscência apresentou uma queda brusca entre as temperaturas de solubilização de 840  $^{\circ}\text{C}$  e 950  $^{\circ}\text{C}$  (os dois menores tamanhos de grão), considerando que o tamanho de grão não variou tanto entre essas temperaturas (30  $\mu\text{m}$  e 40  $\mu\text{m}$ , respectivamente) para que haja essa queda no valor da magnetização remanescente.

Figura 52 – Variação da magnetização remanescente com o tamanho de grão.

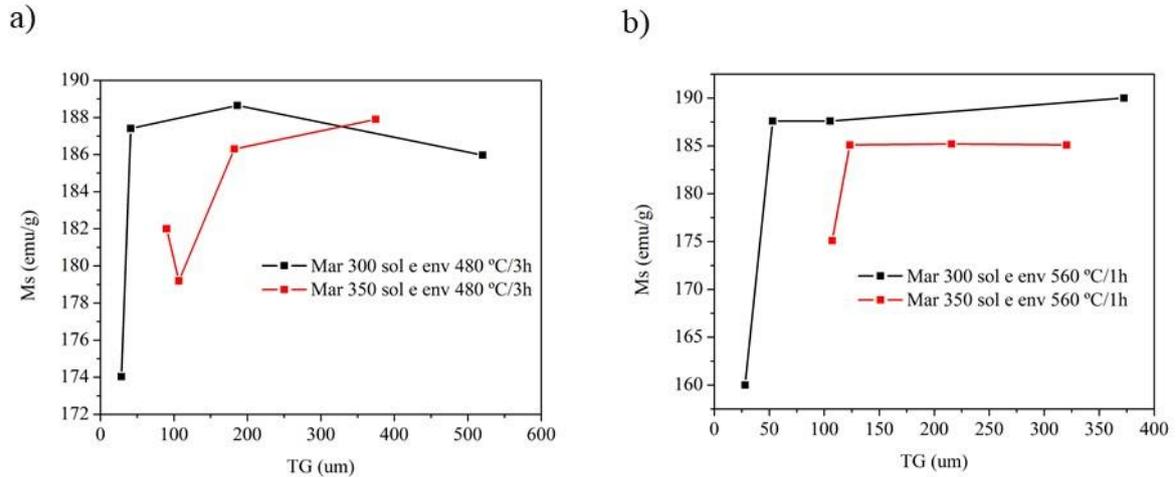


Fonte: Própria da autora.

A Figura 53 mostra a variação na magnetização de saturação em relação ao tamanho de grão. É observada uma tendência no aumento da saturação magnética com o aumento do tamanho de grão, principalmente para as amostras envelhecidas a 560 °C por 1 h (Figura 53b). Quanto maior o tamanho de grão, mais domínios magnéticos haverá dentro do grão e isso requer valores mais elevados de magnetização para se chegar à saturação.

A variação da força coercitiva com tamanho de grão é mostrada na Figura 54 para ambas as condições de envelhecimento. É possível perceber uma leve diminuição da força coercitiva com o aumento da temperatura de solubilização, e, portanto, com o aumento do tamanho de grão. Ou seja, quanto maior o tamanho de grão, maior é a tendência de o aço Maraging ser um material magnético mole, porém, para maiores tamanhos de grão, o mesmo perderia em propriedades mecânicas, principalmente na presença de hidrogênio.

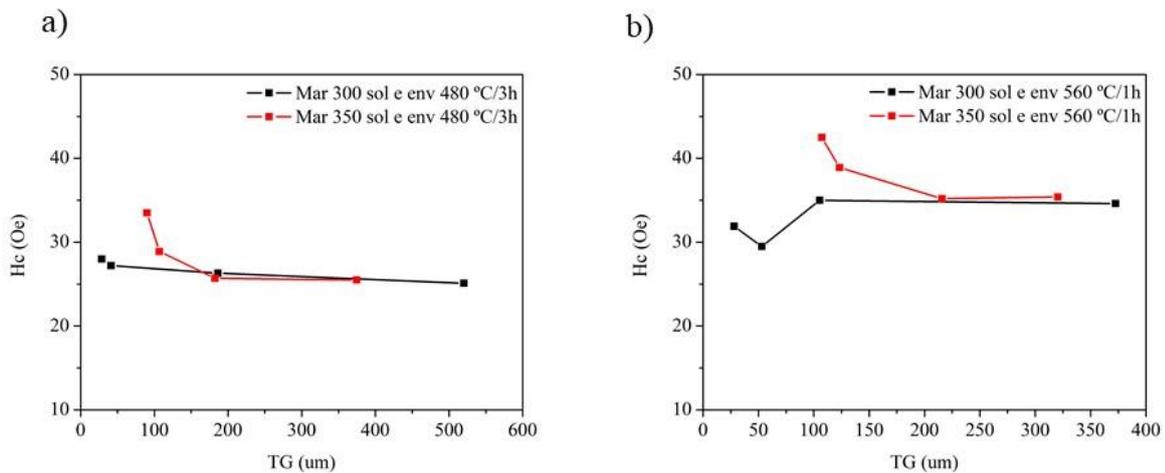
Figura 53 – Variação da magnetização de saturação com o tamanho de grão.



Fonte: Própria da autora.

Em todos os casos analisados, é observado que a variação dos parâmetros magnéticos em relação ao tamanho de grão é menos intensa para o aço *Maraging* 350. Isso pode ser atribuído ao fato de o aço *Maraging* 350 já começar com um tamanho de grão maior que o aço *Maraging* 300 na temperatura de solubilização de 840 °C por 1 h em ambas as condições de envelhecimento. O aço *Maraging* 350 começa com um tamanho de grão três vezes maior que o tamanho de grão do aço *Maraging* 300 nessa mesma condição.

Figura 54 – Variação da força coercitiva com o tamanho de grão.

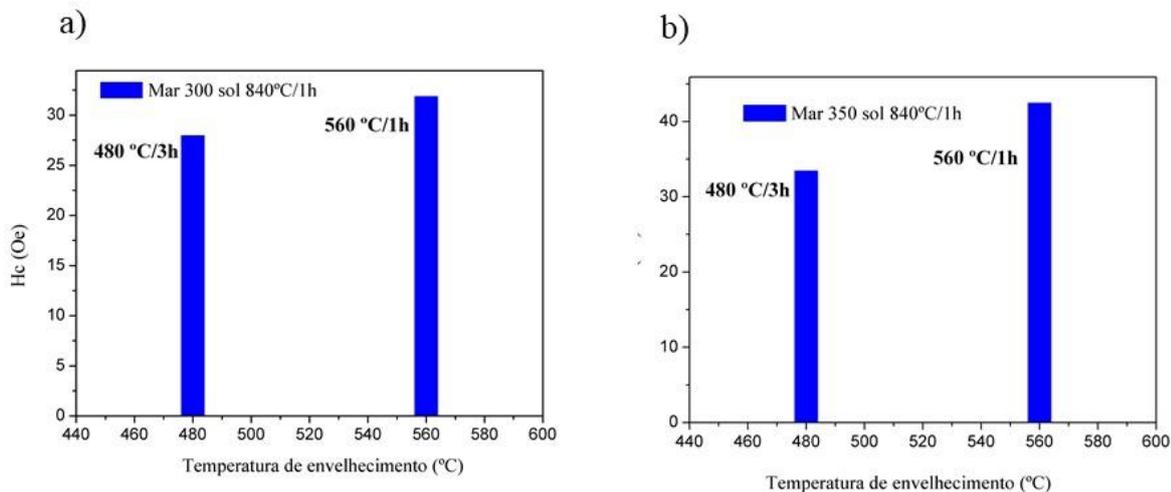


Fonte: Própria da autora.

A Figura 55 mostra a variação da força coercitiva para ambos os aços *Maraging* 300 (Figura 55a) e *Maraging* 350 (Figura 55b) solubilizados a 840 °C por uma hora e envelhecidos a 480 °C por 3 h e 560 °C por 1 h. É possível observar que aumentando a temperatura de

envelhecimento, de 480 °C/3h para 560 °C/1h, há um leve aumento da força coercitiva. Tavares et al estudaram o envelhecimento do aço Maraging 350 laminado e envelhecido em várias temperaturas entre 560 °C e 700 °C para tempos de envelhecimento de uma hora. Os autores concluíram que o aumento da temperatura de envelhecimento faz aumentar a força coercitiva para esse aço até um valor máximo em 650 °C. Os autores atribuíram esse efeito à formação de austenita reversa rica em níquel na faixa de temperatura estudada (TAVARES *et al*, 2004). Pardal et al realizaram o mesmo estudo para o aço *Maraging* 300 também laminado e envelhecido nas mesmas condições estudadas por Tavares et al e chegaram a mesma conclusão. A força coercitiva também aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento atingindo um valor máximo em 650 °C (PARDAL *et al*, 2007). O envelhecimento de aço *Maraging* entre 450 °C e 600 °C é rápido e intenso sendo atribuído à precipitação de fases ricas em níquel como Ni<sub>3</sub>(Mo, Ti) podendo haver reversão de austenita (MAGNÉE, 1974; LECOMTE *et al*, 1985; TEWARI, 2000). O aumento da temperatura de envelhecimento acima de 560 °C provoca um endurecimento magnético (aumento da força coercitiva) alargando a curva de histerese. Essa é uma característica indesejada para materiais magnéticos mole como os aços *Maraging* da classe 300.

Figura 55 – Variação da força coercitiva com a temperatura de envelhecimento



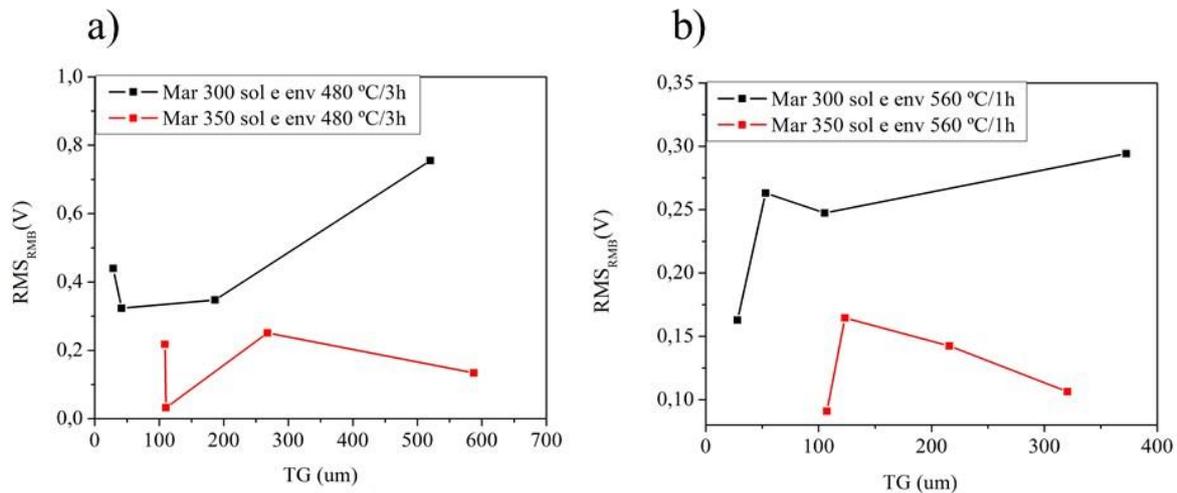
Fonte: Própria da autora.

## 5.6 Resultados de Ruído Magnético Barkhausen

A Figura 56 mostra os resultados de ruído Barkhausen para as amostras dos aços *Maraging* 300 e 350 solubilizados em várias temperaturas e envelhecidos a a) 480 °C/3h e b)

560 °C/1h. Nos gráficos mostrados, o valor de  $RMS_{RMB}$  está plotado em função do tamanho de grão e este está em função da temperatura de solubilização como já foi mostrado antes.

Figura 56 – Ruído magnético Barkhausen em função do tamanho de grão para os aços *Maraging* 300 e 350 solubilizados em várias temperaturas e envelhecidos a a) 480 °C/3h e b) 560 °C/1h.



Fonte: Própria da autora.

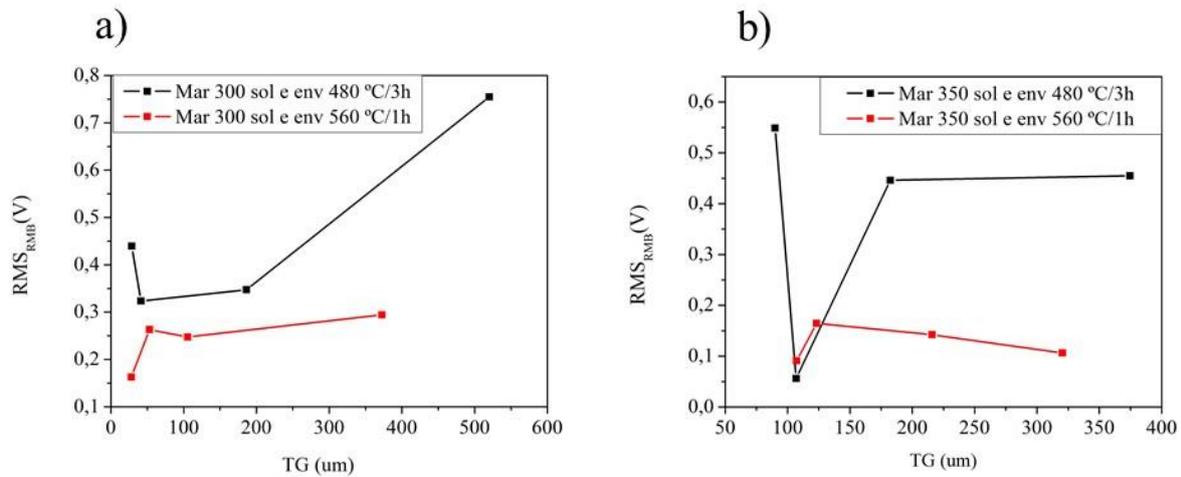
Os gráficos da Figura 56 mostram variações diferentes no RMB quando os dois aços são comparados. O ruído Barkhausen é causado pela movimentação irreversível das paredes de domínios magnéticos durante o processo cíclico de magnetização nos materiais ferromagnéticos. Esse movimento das paredes de domínio assim como o ruído magnético Barkhausen (RMB) é fortemente influenciado pela microestrutura do material ferromagnético (V. Moorthy, 1997) assim como pelo seu tamanho de grão (Anglade-Rivera et al, 2001; R. Ranjan, 1987) e composição (M. Blaow *et al*, 2006; J. Kameda et al, 1987).

É conhecido da literatura que o tamanho da parede de domínio magnético é proporcional à raiz quadrada do diâmetro médio do grão (GATELIER-ROTHERA *et al*, 1998; DEGAUQUE, 1982). Então, para as amostras com grão refinado (menor tamanho de grão), o número de domínios e paredes que se moverão é bem maior que para as amostras que apresentaram grãos maiores (ANGLADA-RIVERA *et al*, 2001). Se o sinal RMB dependesse exclusivamente do tamanho de grão, os gráficos mostrariam uma queda no sinal RMB com o aumento do tamanho de grão. Os resultados mostram que o sinal RMB aumenta para o aço Maraging 300 e que o mesmo diminui para o aço Maraging 350 para as condições de solubilização em várias temperaturas e envelhecidos a 480 °C por 3 h indicando que não

somente o tamanho de grão está influenciando no sinal RMB, mas também há influência dos precipitados.

A Figura 57 mostra os resultados de ruído Barkhausen para as amostras dos aços *Maraging 300* e *350* solubilizados em várias temperaturas e envelhecidos em duas condições. Nesses gráficos, o efeito do envelhecimento para cada aço é comparado.

Figura 57 – Ruído Magnético Barkhausen em função do tamanho de grão austenítico para amostras a) do aço *Maraging 300* e b) do aço *Maraging 350*.



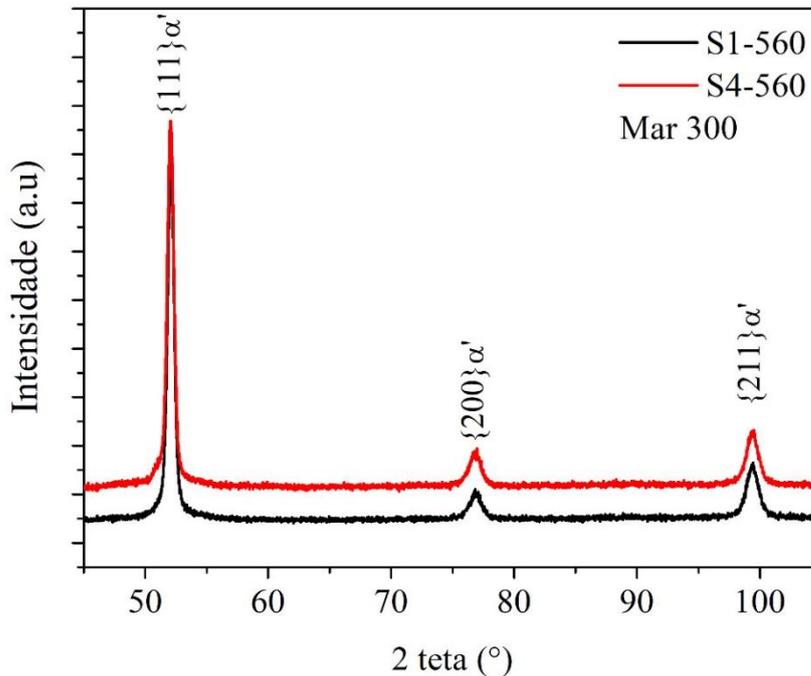
Fonte: Própria da autora.

É possível observar que para ambos os aços, o envelhecimento a 560 °C por 1 h gera menos ruído magnético do que a 480 °C por 3 h. Isso pode ser um indício da presença de austenita reversa, uma vez que essa fase é paramagnética, causando uma diminuição no ruído magnético Barkhausen.

### 5.7 Análises dos resultados de difração de raio-X (DRX)

Para detectar a presença de austenita revertida após o tratamento de envelhecimento a 560 °C / 1 h, foi realizada a medição de DRX em amostras do aço *maraging 300*. A Figura 58 mostra o padrão de DRX para as amostras S1-560 e S4-560. Somente os picos da estrutura da BBC podem ser vistos neste difratograma correspondente à fase de martensita ( $\alpha'$ ).

Figura 58 - Padrão de DRX de amostras do aço *maraging* 300 (a) S1-560 e (b) S4-560.



Fonte: Própria da autora.

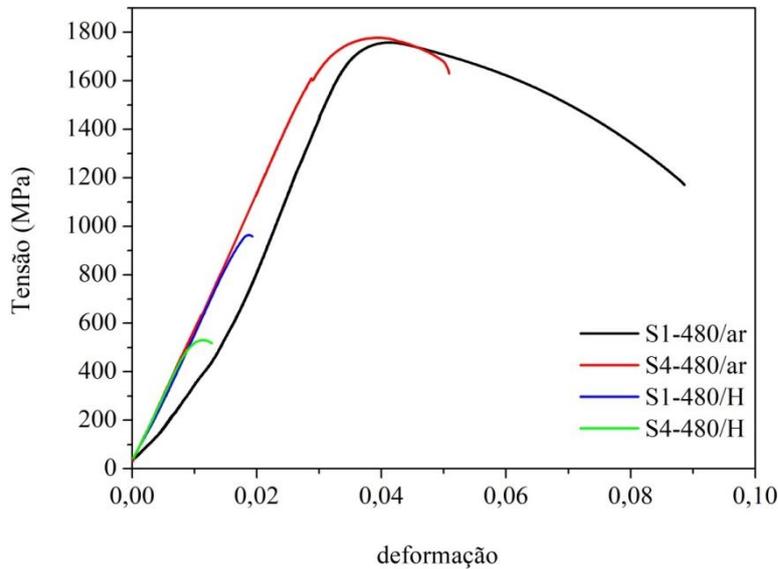
É bem estabelecido na literatura que o envelhecimento de aço de 18Ni 300 em temperaturas superiores a 500 °C por tempo prolongado pode promover a formação de austenita revertida como consequência da dissolução parcial de Ni<sub>3</sub> (Ti, Mo) (SHA et al, 1993; VISWANATHAN et al, 1993; TEWARI et al, 2000; LI et al, 1995; VISWANATHAN, 2005). Entretanto, nesta pesquisa, nenhum pico de difração correspondente à austenita revertida nem os picos dos compostos intermetálicos foram encontrados indicando que a fração volumétrica dessas fases está abaixo do limite de detecção da técnica que é em torno de 5% (CULLITY, 1978). Além disso, Sha et al (SHA, 1993) relataram que, após o envelhecimento do aço *maraging* 300 em 510 °C por 128 h, a fração volumétrica de precipitados era menor que 4% em peso. Além disso, Pardal et al (PARDAL, 2007) observaram que a quantidade de austenita revertida em *maraging* 300 envelhecido a 560 °C por 1 h é de cerca de 5%. Portanto, austenita revertida pode existir em amostras do grupo B, mas seu conteúdo é muito baixo para ser detectado por DRX.

## 5.8 Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD) ao ar e em solução com carregamento de hidrogênio.

Nessa seção, são apresentados os ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) tanto para as amostras do aço *Maraging* 300 ensaiadas ao ar como para as amostras desse aço ensaiadas em solução aquosa de 3,5 % de NaCl com carregamento de hidrogênio sob polarização catódica de  $-1,2 V_{ECS}$ .

Os gráficos da Figura 59 apresentam os resultados de BTD tanto para as amostras ensaiadas ao ar como para as amostras hidrogenadas. Foram selecionadas as amostras S1-480 e S4-480 por representarem os extremos do tamanho de grão. De acordo com os resultados apresentados na Figura 59, as amostras hidrogenadas em solução apresentaram uma redução drástica na resistência mecânica. A amostra S1-480/ar suportou uma tensão máxima de 1764 MPa quando ensaia ao ar. Já a amostra na mesma condição de tratamento térmico ensaiada em solução com carregamento de hidrogênio suportou uma tensão máxima de 965 MPa. As amostras ensaiadas ao ar sofreram deformação plástica, ao passo que as amostras ensaiadas em solução com carregamento de hidrogênio sofreram pouca ou quase nenhuma deformação plástica prevalecendo a fratura frágil. Nessas condições, as amostras hidrogenadas apresentam baixa ductilidade sendo de difícil determinação do limite de escoamento, que para as amostras S1-480/ar e S4-480/ar (tratadas ao ar) foi de 1721 MPa e 1778 MPa, respectivamente.

Figura 59 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTB para amostras do aço *Maraging* 300 em diferentes solubilizações e envelhecidas a 480 °C/3h. Os tamanhos de grãos selecionados são os extremos (menor e maior grão).

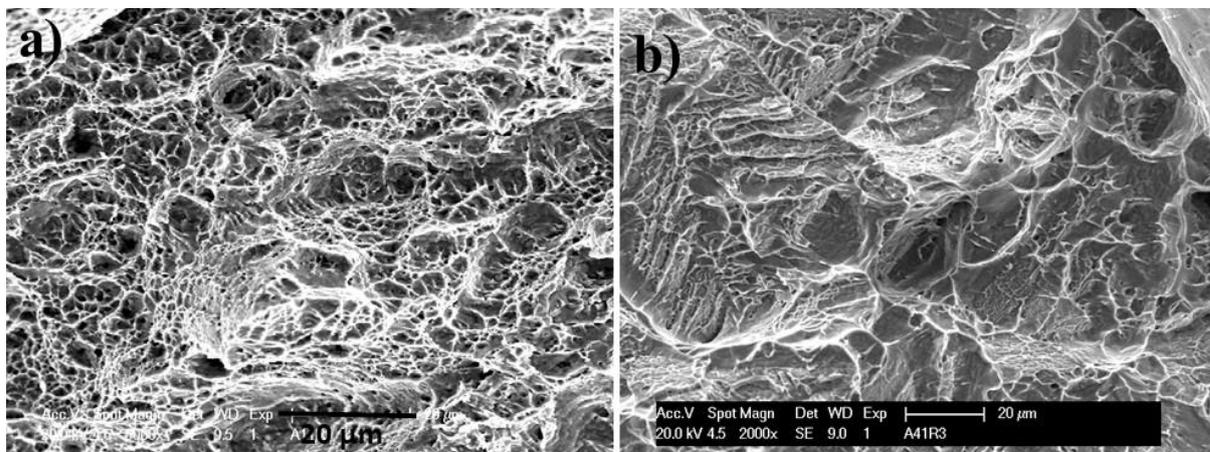


Fonte: própria da autora

As amostras ensaiadas em solução também apresentaram redução no alongamento de aproximadamente 76,4%. Essas reduções nas propriedades mecânicas em aço *Maraging* em contato com o hidrogênio também foram reportadas em outros trabalhos (REDDY, 1992; WANG, 2013; SANTOS, 2014). Também é possível observar a influência do tamanho de grão na resistência mecânica do aço *Maraging* 300. As amostras ensaiadas ao ar apresentaram limite de resistência à tração semelhante em torno de 1780 MPa, porém a S1-480/ar apresentou um maior alongamento do que a amostra S4-480/ar. As amostras ensaiadas em solução com carregamento de hidrogênio também apresentaram comportamentos mecânicos diferentes. A amostra S1-480/H apresentou um limite de resistência à tração de 965 MPa ao passo que a amostra solubilizada a S4-480/H apresentou um limite de resistência à tração de 527 MPa, ou seja, quanto menor o tamanho de grão, mais resistência mecânica terá o material, pois grãos pequenos agem como barreira ao deslocamento de discordâncias, sendo um comportamento já esperado.

A Figura 60 apresenta as fractografias de MEV para as amostras submetidas ao ensaio BTB ao ar. As seções transversais vistas nessa figura correspondem às amostras S1-480/ar e S4-480/ar, respectivamente.

Figura 60 – Fratografia de MEV para as amostras (a) S1-480/ar e (b) S4-480/ar, tracionadas em BTD ao ar.



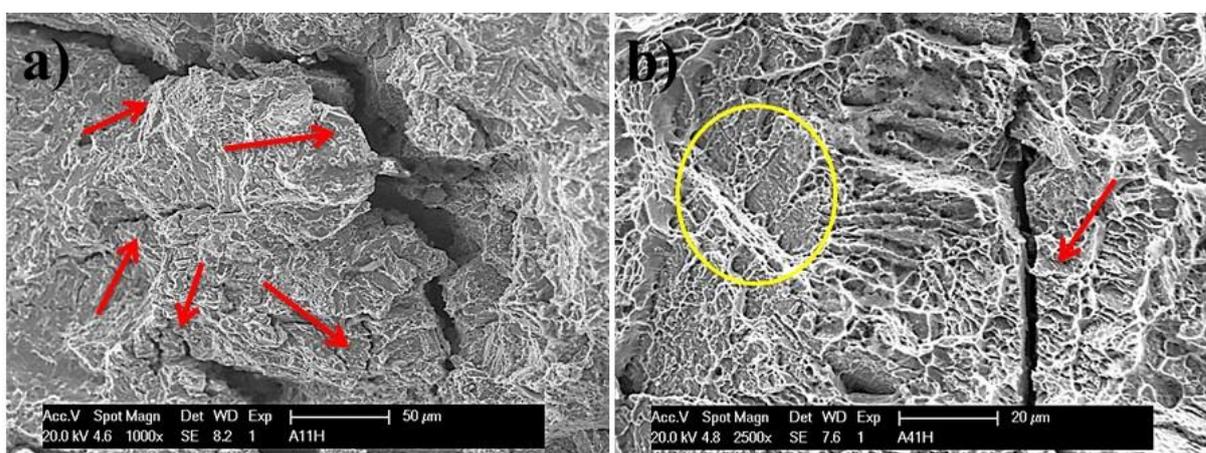
Fonte: própria da autora.

Do ponto de vista microscópico, uma fratura pode ocorrer pelos seguintes micromecanismos: clivagem, quase-clivagem, *dimples*, fadiga e intergranular (DIETER, 1988). Na fratografia da Figura 60a são observados *dimples*, estruturas características de deformação plástica. Pela quantidade de *dimples* formados na superfície fraturada, é possível concluir que a amostra de menor grão (S1-480/ar) sofreu grande deformação plástica. A fratografia da Figura 60b também apresenta *dimples*, porém esses são rasos e em menor quantidade, indicando que a deformação plástica sofrida por essa amostra (S4-480/ar) não foi tão intensa. Do ponto de vista microscópico, esse micromecanismo (*dimples*) caracteriza-se por três estágios distintos: nucleação, crescimento e coalescimento de vazios formando os *dimples* sobre a superfície de fratura (GUIMARÃES, 1997). Esses resultados estão em concordância com as curvas tensão x deformação apresentadas na Figura 59. Não foi observada a presença de trincas em nenhuma das superfícies fraturadas para as amostras ensaiadas ao ar. Santos et al (SANTOS, 2015) encontrou resultados semelhantes ao estudar um aço *Maraging* 300 em ensaios de BTD ao ar. Amostras que experimentaram maior deformação plástica apresentaram uma maior quantidade de *dimples*. É observado que o tamanho de grão influenciou no formato dos *dimples*. Para a amostra com menor tamanho de grão, os *dimples* foram mais intensos. A distribuição de precipitados, sua concentração e resistência também influenciam no formato dos *dimples* (GUIMARÃES, 1997).

A Figura 61 apresenta as fratografias de MEV das amostras submetidas ao ensaio BTD com carregamento de hidrogênio. Na Figura 61a é possível observar trincas induzidas pelo hidrogênio (setas vermelhas) de diferentes tamanhos na superfície fraturada da amostra

S1-480/H. Destaca-se uma trinca maior que se propagou ao longo da superfície e algumas microtrincas. A Figura 61b mostra a superfície da amostra S4-480/H. É possível observar uma trinca induzida pelo hidrogênio (seta vermelha) ao longo da superfície, assim como regiões de quase-clivagem (circulo em amarelo). A região de quase-clivagem, assim como as trincas são resultados da concentração de hidrogênio que se difundiu nos contornos de grão e ao longo das ripas de martensita (WANG et al, 2013; TSAY et al, 2006, SANTOS, 2015). Em ambas as superfícies, não foram observadas dimples, indicando que a fratura das amostras em contato com o hidrogênio foi do tipo frágil. Esses resultados corroboram com as curvas tensão x deformação mostradas na Figura 59.

Figura 61 – Trincas induzidas pelo hidrogênio nas superfícies de fratura do aço *Maraging 300* a) S1-480/H e b) S4-480/H tracionadas em BTB em solução hidrogenada.

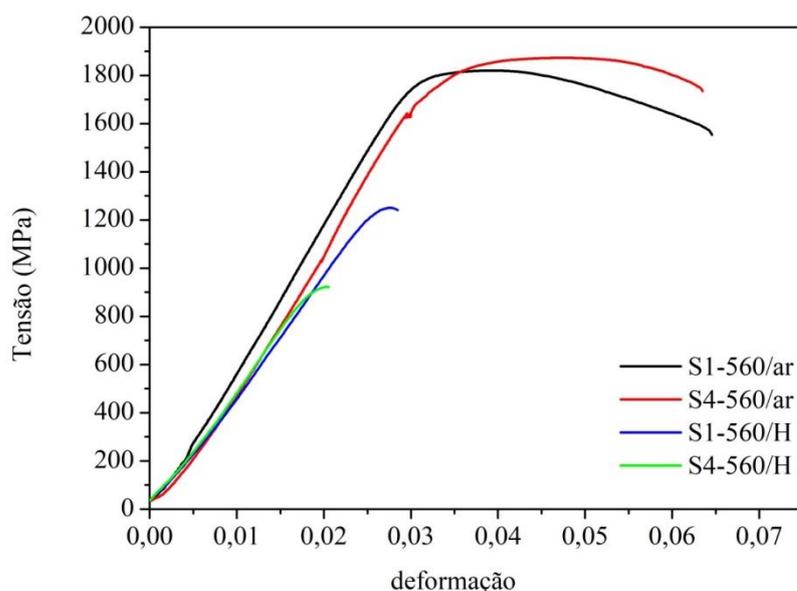


Fonte: própria da autora.

A Figura 62 apresenta os gráficos para as amostras tracionadas em BTB tanto ao ar como hidrogenadas. As condições de solubilização selecionadas são os extremos (840 °C/1h e 1150 °C/1h) por apresentarem menor e maior tamanho de grão, respectivamente. O envelhecimento foi de 560 °C/3h. É possível observar que o padrão de resultado se repete em relação aos gráficos de tensão x deformação da Figura 59. As amostras ensaiadas ao ar apresentaram maior resistência mecânica em relação às amostras ensaiadas em solução carregada de hidrogênio. O limite de resistência mecânica para as amostras ensaiadas ao ar para o menor e maior grão (S1-560/ar e S4-560/ar) foram 1814 MPa e 1880 MPa, respectivamente. Já o limite de resistência mecânica para as amostras ensaiadas em solução com carregamento de hidrogênio foi de 1248 MPa para a amostra de menor grão (S1-560/H) e 922 MPa para a amostra de maior grão (S4-560/H). A redução no alongamento para as

amostras ensaiadas em solução carregada de hidrogênio foi de aproximadamente 62%. Mais uma vez foi possível observar os efeitos degradantes na resistência mecânica do aço *Maraging 300* quando o mesmo entra em contato com o hidrogênio.

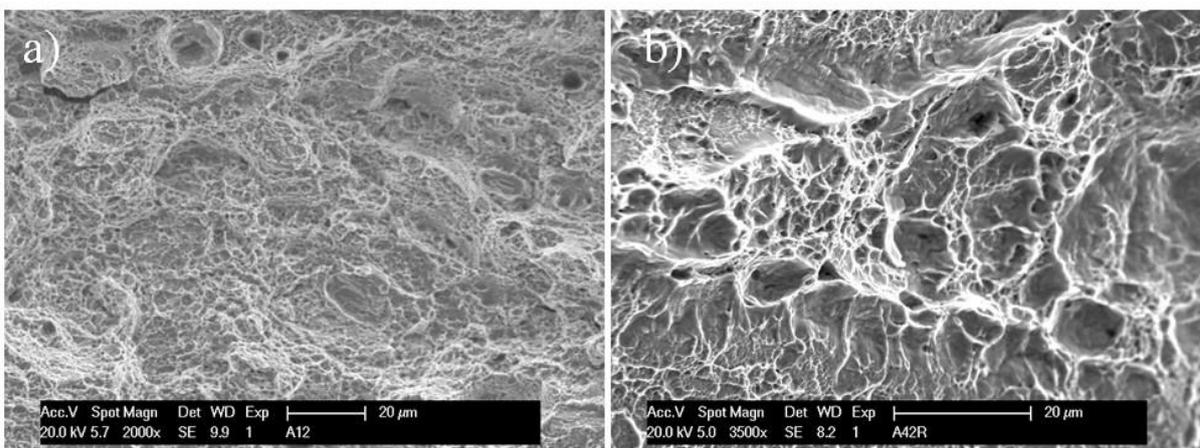
Figura 62 - Curvas de tensão x deformação para os ensaios BTD para amostras do aço *Maraging 300* em diferentes solubilizações e envelhecidas a 560 °C/1h. Os tamanhos de grãos selecionados são os extremos (menor e maior grão).



Fonte: própria da autora.

A Figura 63 apresenta as fractografias de MEV para as amostras ensaiadas ao ar do segundo grupo (amostras solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas a 560 °C/1h). É possível observar tanto na Figura 63a (S1-560/ar) como na Figura 63b (S4-560/ar) a presença de *dimples* de diferentes formas, tamanhos e profundidades indicando que antes da fratura, houve uma elevada estrição (grande deformação plástica) nas amostras desse grupo.

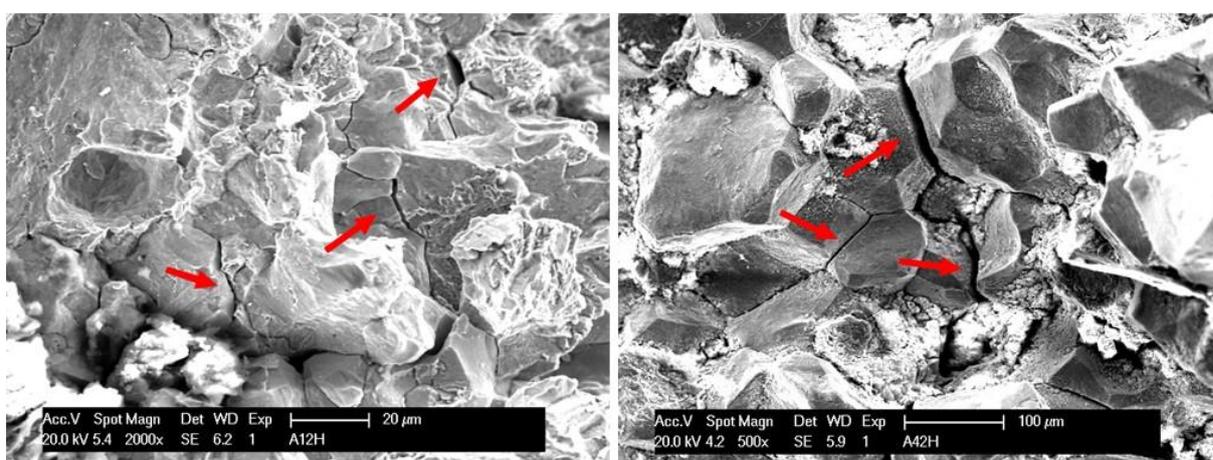
Figura 63 - Fratografia de MEV para as amostras (a) S1-560/ar e (b) S4-560/ar tracionadas em BTB ao ar.



Fonte: própria da autora.

A Figura 64 apresenta as fratógrafias em MEV para as amostras do segundo grupo que foram submetidas aos ensaios BTB com carregamento de hidrogênio. Tanto na Figura 64a (S1-560H), como na Figura 64b (S4-560H), é possível observar os grãos de forma tridimensional. Trincas induzidas pelo hidrogênio se propagaram ao longo dos contornos de grão em ambos os casos (setas vermelhas). Trincas maiores são observadas na Figura 64b. Em ambos os casos, não foram observados *dimples*. A ausência de *dimples* indica que a fratura foi do tipo frágil. As Fratógrafias tanto da Figura 63 (fratura dúctil) como da Figura 64 (fratura frágil) corroboram com as curvas tensão x deformação da Figura 62.

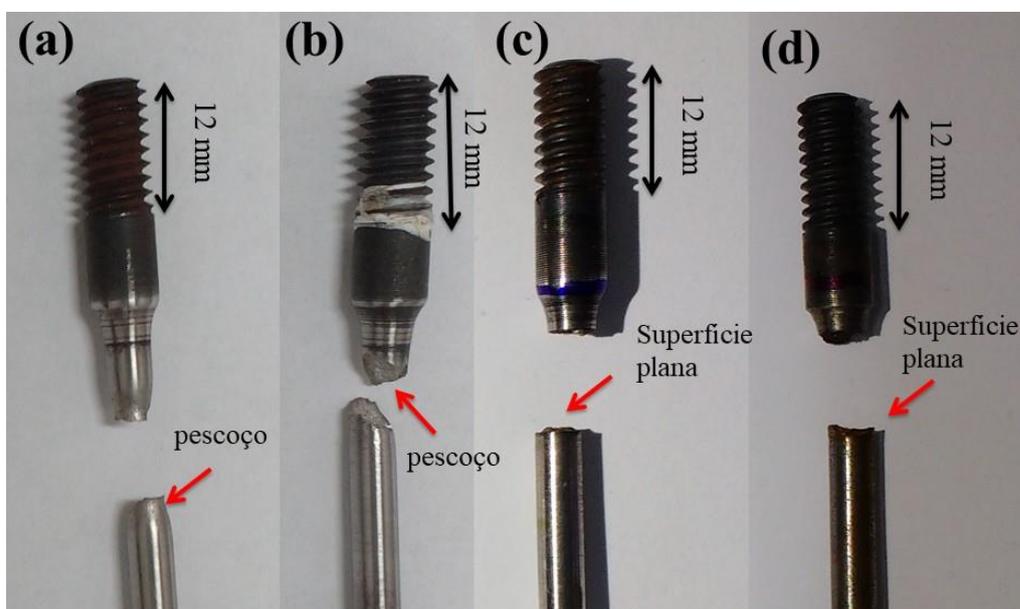
Figura 64 – Trincas induzidas pelo hidrogênio nas superfícies fraturada das amostras a) S1-560/H e b) S4-560/H tracionadas em BTB em solução hidrogenada.



Fonte: própria da autora.

A Figura 65 mostra as imagens da vista lateral de algumas amostras fraturadas. As Figura 65a-b, testadas ao ar, indicam que as amostras exibiram extensa deformação plástica com uma formação de pescoço que é típico de fractura dúctil. Em contraste, nas amostras testadas em solução hidrogenada (Figuras 7c-d) superfícies planas sem pescoço foram observadas confirmando o comportamento da fratura frágil. As curvas de tensão-deformação BTD das amostras S1-560 e S4-560 testadas ao ar e em solução hidrogenada são mostradas na Figura 62. Estas amostras exibiram comportamento mecânico semelhante aos encontrados nas amostras S1-480 e S4-480 na Figura 59.

Figura 65 - Fotos de visão lateral das amostras fraturadas a) S1-480/ar, b) S1-560/ar, c) S1-480/H e d) S2-560/H.

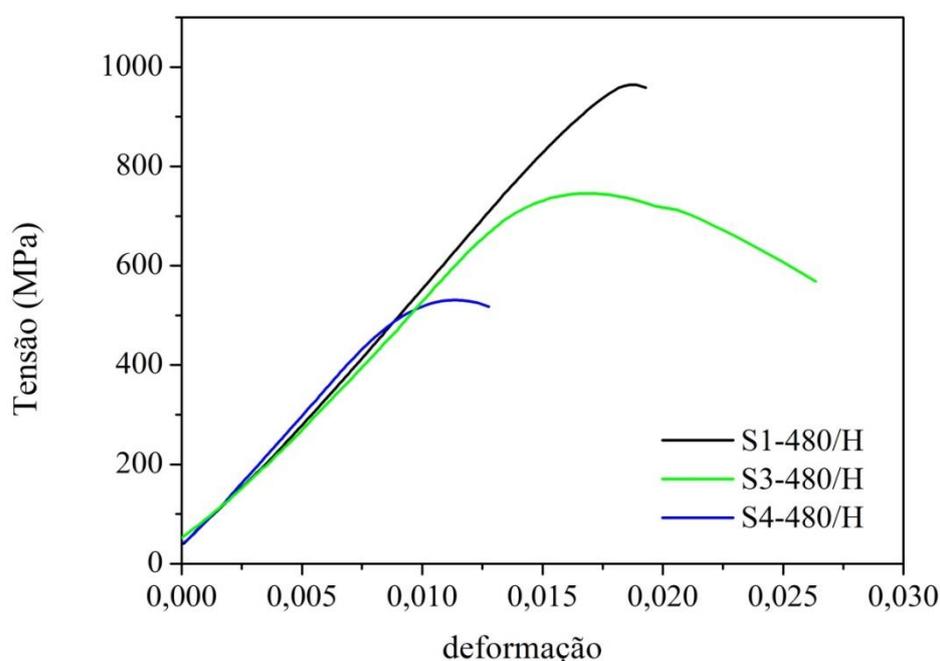


Fonte: própria da autora.

A Figura 66 mostra os gráficos dos ensaios BTD com carregamento de hidrogênio para as amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas a 480 °C por 3 horas. Em todas as condições de solubilização, as curvas mostram que quase não houve deformação plástica antes da fratura, com exceção da amostra S3-480/H que experimentou um pouco mais de deformação plástica antes do rompimento. A amostra S1-480/H, por ter o menor tamanho de grão, mesmo fragilizada por hidrogênio, continuou apresentando maior resistência mecânica que as demais. Os contornos de grão pequenos serviram de ancoragem à propagação das trincas, fazendo com que a mesma resistisse à tração por mais tempo. A amostra S4-480/H apresentou a menor resistência mecânica desse grupo. A

fragilização por hidrogênio agravou ainda mais essa baixa resistência mecânica ao induzir trincas que se propagaram pelos contornos de grão, fazendo com que essa amostra fraturasse para valores de tensão bem abaixo dos valores obtidos para as demais amostras desse grupo. A amostra S3-480/H apresentou um comportamento mecânico intermediário em relação às demais. As amostras S2-480/H fraturaram na região da rosca e, por esse motivo, não foi possível validar os ensaios para essa condição. Esse fato pode ser atribuído a problemas de usinagem das amostras.

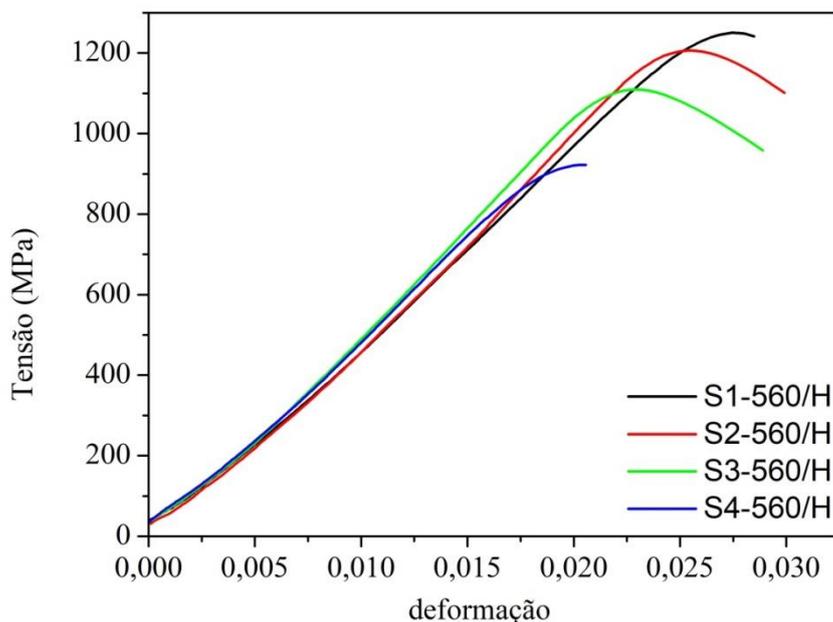
Figura 66 – Curvas tensão x deformação para as amostras hidrogenadas do primeiro grupo (solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas por 480 °C/3h).



Fonte: própria da autora.

A Figura 67 apresenta os gráficos dos ensaios BTB com carregamento de hidrogênio para as amostras do aço *maraging* 300 solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas a 560 °C por uma hora. É observado que o mesmo padrão de resultados se repetiu em relação ao primeiro grupo de amostras (Figura 66). A parte linear do gráfico é quase a mesma para todas as amostras. A resistência mecânica das amostras para o segundo grupo diminuiu à medida que o grão aumenta de tamanho. Como já foi dito antes, o hidrogênio difundido nas amostras intensifica ainda mais essa perda de resistência mecânica. As amostras dos dois grupos apresentaram fratura frágil com pouca ou quase nenhuma deformação plástica.

Figura 67 - Curvas tensão x deformação para as amostras hidrogenadas do segundo grupo (solubilizadas em várias temperaturas e envelhecidas por 560 °C/1h).



Fonte: própria da autora.

A fim de quantificar o dano causado pela fragilização por hidrogênio, um índice de fragilização, EI (do inglês *Embrittlement Index*), tendo em conta as propriedades mecânicas do material foi introduzido pela seguinte expressão (WANG *et al*, 2013):

$$EI(X) = \frac{X_{air} - X_{HE}}{X_{air}} \quad (\text{Equação 5})$$

onde X é a propriedade sob investigação, neste caso, o limite de resistência à tração e a deformação. O aumento deste índice indica que a propriedade mecânica é mais suscetível aos danos causados pelo hidrogênio. As propriedades mecânicas como limite de resistência à tração (LRT) e deformação (Def) das amostras S1-480/H, S4-480/H, S1-560/H e S4-560/H obtidas a partir de curvas de tensão-tensão em regime BTD (Figura 66 e Figura 67) são mostradas na Tabela 22, bem como, seu índice EI. Pelos resultados da Tabela 22, conclui-se que as amostras do segundo grupo (envelhecidas a 560 °C/1h) foram mais resistentes à fragilização por hidrogênio do que as amostras do primeiro grupo (envelhecidas a 480 °C/3h). Assim, sugerindo a presença de austenita revertida e / ou outros precipitados nestas amostras

nesta condição. Os resultados de DRX não detectaram a presença de austenita revertida, como já discutido antes (ver Figura 58). Porém, a técnica de ruído Barkhausen sugere que pode ter ocorrido a formação de alguma fase paramagnética no envelhecimento de 560 °C/1h, visto que o sinal RMB das amostras envelhecidas nessa condição caiu em relação às amostras envelhecidas a 480 °C/3h (ver Figura 57) e a austenita é uma fase paramagnética. É relatado na literatura que quando o aço maraging apresenta austenita revertida em sua microestrutura, apresenta melhor performance em relação à fragilização por hidrogênio (SANTOS, 2015 ; BÉREŠ, 2017; LIU, 2018; SHEN, 2017; TAKASAWA, 2012; WANG, 2013).

Tabela 22 - Propriedades mecânicas retiradas das curvas BTB para as amostras de aço *maraging* 300 testadas em ar e em solução hidrogenada.

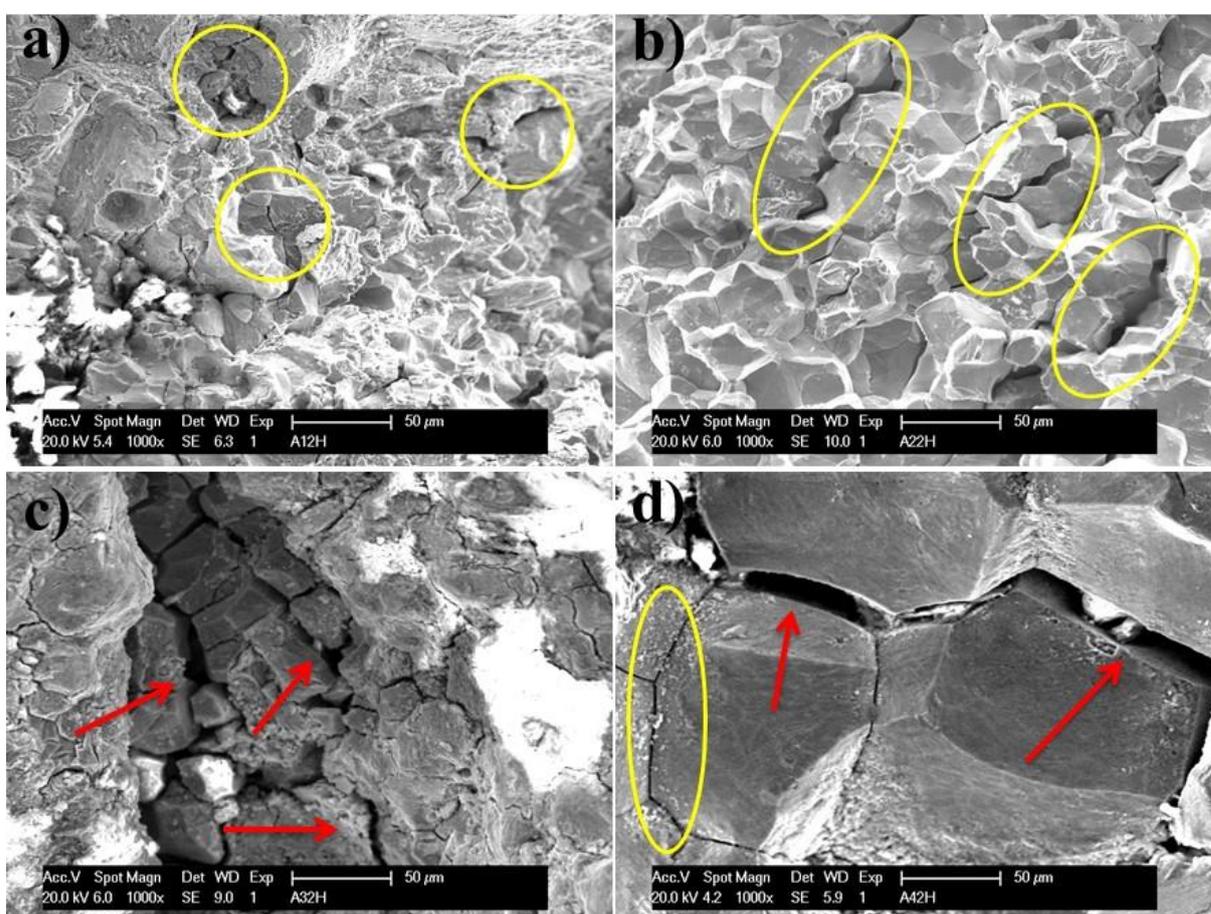
Condição	LRT/ar, MPa	LRT/H, MPa	Def/ar, %	Def/H, %	EI(def), %	EI(LRT), %
S1-480	1764	965	8.9	1.9	78.6	45.3
S4-480	1786	527	5.1	1.3	74.5	70.5
S1-560	1825	1243	6.4	2.8	56.2	31.2
S4-560	1873	929	6.3	2.0	68.2	50.4

Fonte: própria da autora.

A Figura 68 mostra as fractografias em MEV das amostras tracionadas em BTB em solução hidrogenada correspondentes às curvas de tensão x deformação da Figura 67 (amostras do segundo grupo). As fractografias estão com o mesmo aumento (1000x) para efeito de comparação da evolução do tamanho da trinca. É possível observar que há uma relação entre o tamanho de grão e a evolução da trinca. É observado que as trincas que se propagam nos contornos de grão da amostra S1-560/H (Figura 68a), amostra com o menor tamanho de grão, são trincas menores e de curto alcance de propagação (trincas destacadas nos círculos amarelos). Com o aumento do tamanho de grão na amostra S2-560/H (Figura 68b), há também um aumento na abertura da trinca entre os contornos de grão, indicando que ali, a tensão causada pelo hidrogênio foi maior do que no caso anterior (S1-560/H) (trincas destacadas por elipses em amarelo). Com o aumento de grão na amostra S3-560/H, é possível notar uma maior evolução no tamanho das trincas (Figura 68c) entre os contornos de grão e

com desprendimento dos mesmos (trincas destacadas pelas setas vermelhas). E por fim, para a amostra S4-560/H, amostra com o maior tamanho de grão, é possível notar ainda mais esse desprendimento de partes do grão (Figura 68d), nos contornos de grão (setas vermelhas), além de trincas menores que se formaram ao redor do grão no sentido de desprender o mesmo em outros pontos dos contornos (destacados na elipse em amarelo). Os tamanhos de grão para esse caso podem ser consultados na Tabela 17.

Figura 68 – Fratografias em MEV da superfícies fraturadas das amostras do segundo grupo a) S1-560/H, b) S2-560/H, c) S3-560/H, e d) S4-560/H, tracionadas em regime BTM em solução hidrogenada.

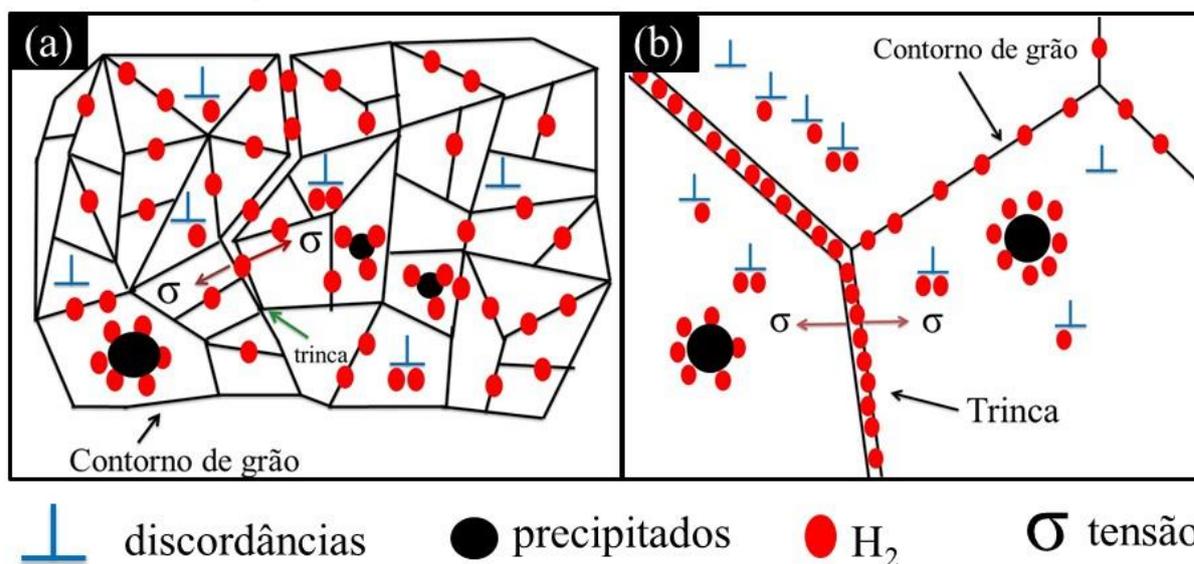


Fonte: própria da autora.

Diante do que foi observado na Figura 68, uma hipótese foi levantada sobre a influência do hidrogênio na evolução e propagação das trincas. Dos vários aprisionadores de hidrogênio, como precipitados, discordâncias, contornos de grão e etc, os contornos de grão são os aprisionadores de hidrogênio mais eficientes nos aços (LEE, 1986; LIU, 2016). É de se esperar que, quanto mais contornos de grão estiverem disponíveis na microestrutura do aço, mais hidrogênio o mesmo poderia acomodar, porém, considerando-se que todas as amostras

da Figura 68 tiveram o mesmo tempo de hidrogenação, com tempos aproximados de duração do ensaio (cerca de meia hora), o teor de hidrogênio difundido nas amostras é aproximadamente igual, em hipótese. Logo, quanto mais contornos de grão disponíveis na microestrutura do aço, mais sítios haverá para acomodar esse teor X de hidrogênio. Para amostras de grãos menores, a quantidade de contornos de grão acomodaria melhor o hidrogênio atômico ( $H^0$ ), por haver mais sítios para o mesmo se difundir. Esse hidrogênio atômico ao se encontra com outro hidrogênio atômico, forma o gás hidrogênio ( $H_2$ ). A tendência natural dos gases é de se expandir. Essa expansão causaria uma determinada tensão nos contornos de grão, conforme mostrado no esquema da Figura 69.

Figura 69 – Esquema hipotético da distribuição do hidrogênio gasoso nos contornos de grão das amostras hidrogenadas.



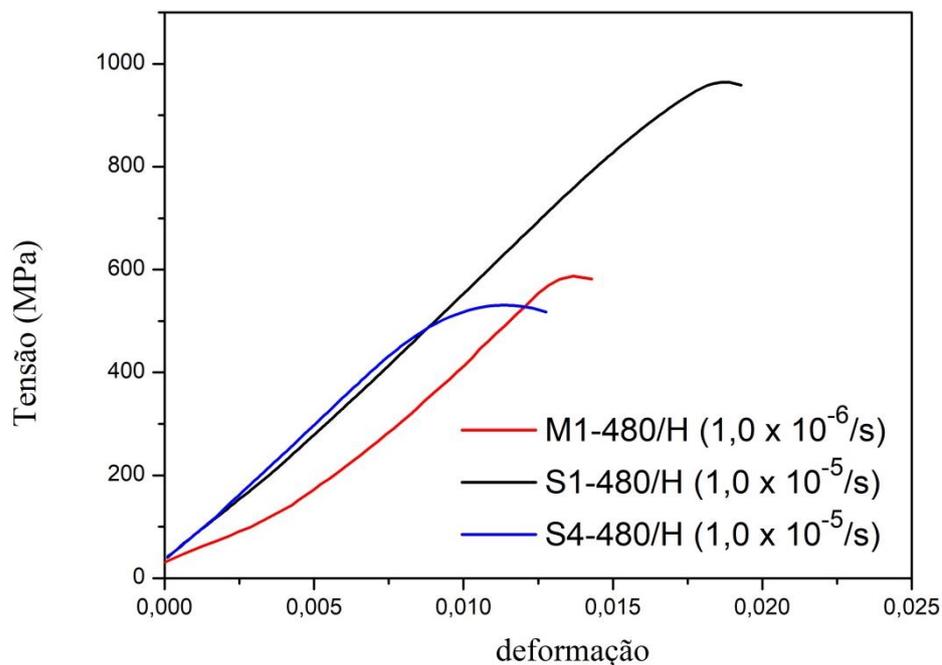
Fonte: própria da autora.

A tensão causada pelo gás hidrogênio nos contornos de grão aliada a tensão provocada pelo carregamento da máquina de BTB é suficiente para induzir trincas no material. A Figura 69a representa o esquema para a amostra de menor tamanho de grão (S1-560/H) e a Figura 69b, representa o esquema para a amostra com o maior tamanho de grão (S4-560/H). Essas amostras correspondem às amostras cujas fractografias foram mostradas na Figura 68(a-d). A amostra S1-560/H que possui o menor tamanho de grão acomodaria de forma mais eficiente, o hidrogênio gasoso, fazendo uma melhor distribuição do mesmo pelos contornos de grão. As tensões internas sofridas pelo  $H_2$  seriam menores, nesse caso, o que contribuiria para trincas menores e de curto alcance, pois os próprios contornos de grão ao longo do caminho da trinca inibiriam a propagação da mesma. A amostra S4-560/H acomodaria de forma mais precária o

H<sub>2</sub>, pois a mesma por possuir grãos maiores, teria disponível poucos contornos de grão para acomodar o gás H<sub>2</sub>. Considerando teores aproximados de hidrogênio difundido em ambos os casos, o hidrogênio estaria mais amontoado nos contornos de grão da amostra S4-560/H tensionando os contornos de grão dessa amostra de forma mais severa, que, combinado com a tensão externa exercida pela máquina BTB, acarretaria na ruptura e desprendimento do grão, como foi observado para as duas amostras de maior tamanho de grão (S3-560/H e S4-560/H). O desprendimento do grão é nítido nas fractografias da Figura 68(c-d) das amostras S3-560/H e S4-560/H, respectivamente.

O tempo em que o material passa em contato com o hidrogênio também influencia em sua fragilização. Nos gráficos da Figura 70, são mostrados três curvas tensão x deformação em regime BTB para três amostras do aço maraging 300. Nesse caso, foram escolhidos os extremos dos tamanhos de grão para essa análise. As amostras S1-480/H e S4-480/H foram tracionadas a uma taxa de deformação de  $1,0 \times 10^{-5}$ /s fraturando depois de 30 min de ensaio. Já a amostra M1-480/H foi solubilizada a 820 °C/1h e envelhecida também a 480 °C/3h (resultado cedido por Santos para comparação (SANTOS, 2014)). Essa amostra, em particular, foi tracionada a uma taxa de deformação de  $1,0 \times 10^{-6}$ /s fraturando depois de 4 h de ensaio. A taxa de tração por ser dez vezes menor do que a taxa anterior, proporcionou a essa amostra um maior tempo de contato com o hidrogênio. As três amostras passaram inicialmente pelo mesmo carregamento de hidrogênio nas mesmas condições (solução aquosa de 0,6 M NaCl e tempo de carregamento de hidrogênio que foi de 24 h). É observado que, ao comparar as amostras S1-480/H e M1-480/H, que são amostras com tamanhos de grão semelhantes, a amostra que passou mais tempo em contato com o hidrogênio (M1-480/H) apresentou uma maior fragilização ao ser comparada com a amostra S1-480/H tracionada em uma taxa dez vezes maior, e, portanto, menos contanto com o hidrogênio. Nesse caso, o teor de hidrogênio é diferente para as amostras M1-480/H e S1-480/H. A amostra M1-480/H quando comparada com a amostra S4-480/H (amostra com o maior tamanho de grão), mesmo tendo passado um maior tempo em contato com o hidrogênio, obteve uma performance semelhante ao da amostra S4-480/H. Mesmo possuindo menor tamanho de grão que a amostra S4-480/H e passando mais tempo em contato com o hidrogênio, o efeito do hidrogênio ainda não foi suficiente para deixar essa amostra com a menor fragilização para essa comparação. Isso indica que o refino do grão melhora a resistência à fragilização por hidrogênio, uma vez que, condições que favoreceriam a uma menor resistência à fragilização por hidrogênio por parte dessa amostra (M1-480/H), ainda sim, se mostrou um pouco mais resistente que a amostra S4-480/H.

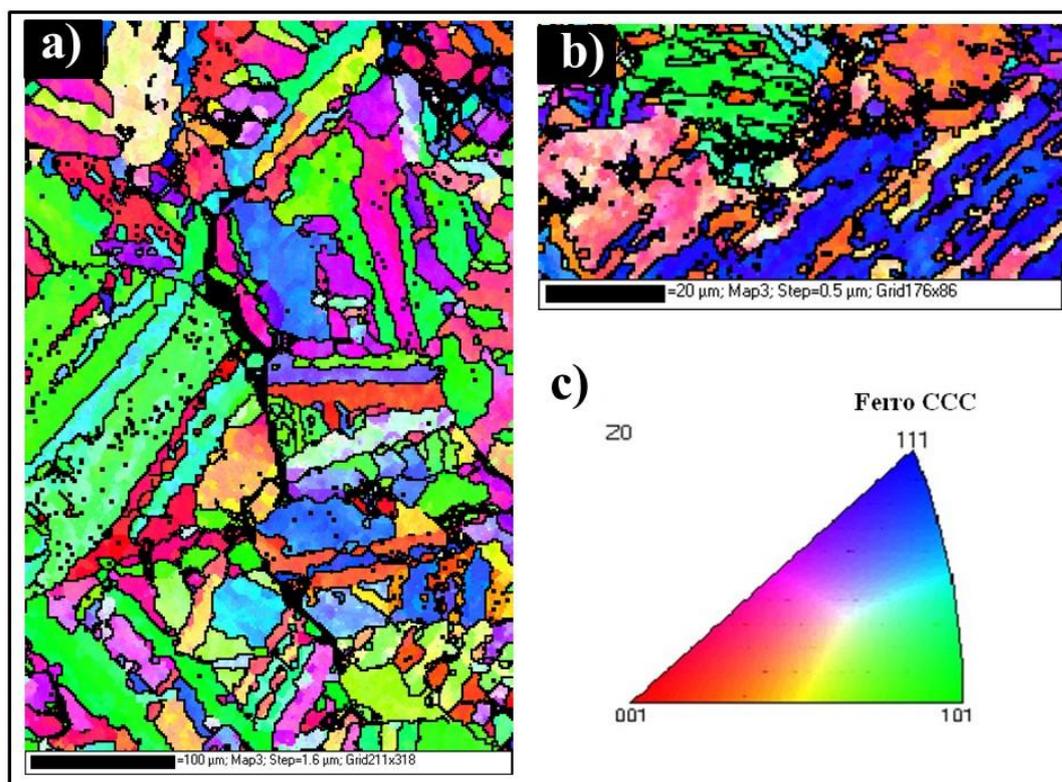
Figura 70 – Influência da taxa de deformação na fragilização por hidrogênio em amostras do aço *maraging* 300.



Fonte: própria da autora.

Os mapas de EBSD na região em torno da trinca que se propagam na superfície fraturada da amostra S4-560/H e S1-480/H são mostrados na Figura 71(a-b), respectivamente. A imagem se refere à orientação do cristal na região das pontas das trincas. Como pode ser visto, as trincas inicialmente se propagaram de forma intergranular ao longo dos limites de grãos orientados através de planos  $\{001\}$  representados pela cor vermelha. Isso ocorre independentemente da condição de envelhecimento. Sabe-se que a fratura de clivagem ocorre preferencialmente através desses planos cristalográficos em cristais de estrutura CCC (PINEAU, 2016).

Figura 71 – Mapa de orientação do EBSD das amostras (a) S4-560/H, (b) S1-480/H e (c) correspondente triângulo de cores IPF.



Fonte: própria da autora.

Além disso, o EBSD também revelou que a trinca continuou a se propagar, evitando os grãos  $\{101\}$  e  $\{111\}$ , vistos nas cores verde e azul, respectivamente. Essas orientações possuem alta resistência à propagação de trinca devido a sua maior densidade planar. Trabalhos anteriores relataram que em aços *maraging* 300, os planos  $\{001\}$  podem acumular tensões aproximadamente quatro vezes maiores que os planos  $\{111\}$ . Assim, pode-se concluir que os limites de grão orientados para  $\{001\}$  foram mais propensos a trincas induzidas por hidrogênio, devido à menor densidade atômica planar desta família, significando mais locais livres para propagação de trinca. Por outro lado, os planos cristalográficos mais densos  $\{111\}$  apresentaram maior resistência a trincas assistidas por hidrogênio. Estes resultados estão em boa concordância com outros autores (SANTOS, 2015; WANG *et al*, 2013). Na Figura 71a, é possível observar que a trinca da amostra S4-560/H nasce em planos  $\{001\}$ , se propaga e é interrompida por planos  $\{101\}$  marcado em verde. Já na Figura 71b, a trinca da amostra S1-480/H se propaga ao longo dos planos  $\{001\}$  marcados em vermelho. A trinca passa pela borda dos planos  $\{101\}$  e  $\{111\}$ , marcados em verde e azul, respectivamente, evitando os mesmos.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados parciais, pode-se concluir que:

- Os tratamentos térmicos modificaram o tamanho do grão para os aços Mar 300 e 350.
- Para as primeiras temperaturas de solubilização (840 °C e 950 °C), o tamanho de grão austenítico não varia muito.
- Após atingir aproximadamente 1000 °C, há um crescimento expressivo do grão austenítico prévio. Isso provavelmente se dá pela dissolução do precipitado TiC que segura o crescimento de grão para temperaturas abaixo de 1000 °C.
- O tamanho do grão austenítico prévio para ambos os aços Mar 300 e 350 cresce de forma exponencial com aumento das temperaturas de solubilização.
- Na maior temperatura de solubilização (1150 °C), o grão austenítico atinge o valor máximo pela classificação da norma ASTM E112-96.
- O tamanho de grão, assim como a presença indireta de austenita reversa, influencia nas propriedades magnéticas dos aços Mar 300 e 350, alterando os valores de magnetização de saturação, assim como a magnetização remanescente. Houve também variações no Ruído Barkhausen.
- O aço Mar 300 foi suscetível à fragilização por hidrogênio em todas as condições de tratamento térmico estudados. No entanto, amostras com menores tamanhos de grãos austenítico foram menos suscetíveis à fragilização por hidrogênio.
- O refinamento do grão austenítico melhora a resistência à fragilização por hidrogênio.
- As trincas induzidas pelo hidrogênio propagaram-se ao longo dos contornos dos grãos causando grandes danos na superfície fraturada. Os caminhos para a propagação da trinca induzida pelo hidrogênio intergranular foram nos contornos de grãos orientados ao longo de  $\{001\} // ND$ , enquanto as outras orientações  $\{111\}$  e  $\{110\} // ND$  foram mais resistentes à propagação de trinca.

## REFERÊNCIAS

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 112-96. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Philadelphia, PA, (2004).

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 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 “Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking”, 2006.

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.

ANGLADA, R. J.; PADOVESE, L. R; CAPO-SANCHEZ, J. Magnetic Barkhausen noise and hysteresis loop in commercial carbon steel: influence of applied tensile stress and grain size. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 231, n. 2-3, p. 299-306, 2001.

BARKHAUSEN, H. H. Barkhausen. **Phys. Z.** v. 20, p. 401, 1919.

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

BELOZEROV, E. V. *et al.* Formation of Magnetic Texture of a High-Strength Maraging Steel. **The physics of metals and metallography**, v. 79, n. 6, p. 606-613, 1995.

BÉREŠ, M. *et al.* Role of lattice strain and texture in hydrogen embrittlement of 18Ni (300) maraging steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 21, p. 14786-14793, 2017.

BERTOTTI, G.; FIORILLO, F.; MONTORSI, A. The role of grain size in the magnetization process of soft magnetic materials. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 9, p. 5574-5576, 1990.

BLAOW, M.; EVANS, J. T.; SHAW, B. A. Effect of hardness and composition gradients on Barkhausen emission in case hardened steel. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 303, n. 1, p. 153-159, 2006.

BOHN, F. **Magnetostricção e Ruído Barkhausen em Aços Elétricos de Grão Não-Orientado**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS, 2005.

CALLISTER, J. R W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. Ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 1999.

CALLISTER, J. R W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. Ed. rev. e aum. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2013.

CAMPOS, M .A.; SANCHEZ, J.C.; PADOVESE, L.R. Análise Não Destrutiva Por Efeito de Barkhausen do Comportamento Elasto-Plástico de Aço Carbono Submetido a Temperaturas Criogênicas em Santos, SP. *In*: XXVIII – CONGRESSO NACIONAL DE ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS E INSPEÇÃO, 2009, Santos, **Anais do XXVIII CONAEND & IEV, 14º IEV – Conferência Internacional sobre Evaluación de Integridad y Extensión de Vida de Equipos Industriale, São Paulo, SP, 2009.**

DECKER, R. F.; FLOREEN, S. Maraging steels--the first 30 years. **Maraging steels: recent developments and applications**, p. 1-38, 1988.

DECKER, R. F. Source book on maraging steels: a comprehensive collection of outstanding articles from the periodical and reference literature. **Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1979. 399 p, 1979.**

DEGAUQUE, J. *et al.* Influence of the grain size on the magnetic and magnetomechanical properties of high-purity iron. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 26, n. 1-3, p. 261-263, 1982.

DIETER, G. E. Mechanical Metallurgy. SI Metric Edition. **London: McGraw-Hill Book Company, 751p. 1988.**

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

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, n. 12, p. 6455-6464, 2010.

FARIAS, A. R. **Caracterização do Ruído Magnético Barkhausen em Materiais Estruturais Utilizando Transformada Wavelet**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – CDTN, Belo Horizonte, MG, 2005.

FAROOQUE, M. *et al.* The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade maraging steel. **Journal of materials science**, v. 33, n. 11, p. 2927-2930, 1998.

FLOREEN, A. G. F. *et al.* Transformações de fase e propriedades mecânicas de um aço maraging sem cobalto. **São Paulo**, 1994.

FLOREEN, S.; SPEICH, G. R. Some observations on the strength and toughness of maraging steels. **Source book on maraging steels, ASM**, p. 326-338, 1979.

FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steels. **Metallurgical Reviews**, v. 13, n. 1, p. 115-128, 1968.

GATELIER-ROTHERA, C. *et al.* Characterization of pure iron and (130 ppm) carbon–iron binary alloy by Barkhausen noise measurements: study of the influence of stress and microstructure. **Acta materialia**, v. 46, n. 14, p. 4873-4882, 1998.

GENTIL, V. **CORROSÃO**. 6. Ed. Rev. LTD. Rio de Janeiro. 2012.

GRIJALBA, F.; ARMANDO, F. **Desenvolvimento de Ensaio Não Destrutivo baseado no Ruído Magnético de Barkhausen para caracterização de tensões elásticas e deformações plásticas em aços**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica de Projeto e Fabricação). Universidade de São Paulo – SP, 2010.

GUIMARÃES, V. A. **Influência da taxa de resfriamento nas propriedades mecânicas e no micromecanismo de fratura de um aço microligado com nióbio e titânio.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas; 1997.

GÜIZA, G. M.C.; OLIVEIRA, C. A. S. **Aços maraging propriedades, processamento e usos como aço para ferramentas.** Disponível em: <<http://www.manufaturaemfoco.com.br/acos-maraging/> iSSN - 2238-8877. 2017>. Acesso em: 2 fev. 2019.

KALISH, D., RACK, H. J. Thermal Embrittlement of 18Ni (350) Maraging Steels. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 2665-2672, September 1971.

KAMEDA, J.; RANJAN, R. Nondestructive evaluation of steels using acoustic and magnetic Barkhausen signals—I. Effect of carbide precipitation and hardness. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 7, p. 1515-1526, 1987.

KEMPEN, K. *et al.* Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni-300 steel. **Physics Procedia**, v. 12, p. 255-263, 2011.

KITTEL, C. Physical theory of ferromagnetic domains. **Reviews of modern Physics**, v. 21, n. 4, p. 541, 1949.

KLEBER, X.; VINCENT, A. On the role of residual internal stresses and dislocations on Barkhausen noise in plastically deformed steel. **Ndt & E International**, v. 37, n. 6, p. 439-445, 2004.

LEE, J.Y.; LEE, S. M. Hydrogen trapping phenomena in metals with BCC and FCC crystals structures by the desorption thermal analysis technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 28, n. 3-4, p. 301-314, 1986.

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**, 1985.

LI, X.; YIN, Z. Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni (350) maraging steel. **Materials Letters**, v. 24, n. 4, p. 235-238, 1995.

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

LIMA, F. V. X.; BARROS, I. F.; ABREU, H. F. G. Influence of Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Maraging 300 Steel. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 10-14, 2017.

LIU, Q. *et al.* The role of the microstructure on the influence of hydrogen on some advanced high-strength steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 715, p. 370-378, 2018.

LIU, Q. *et al.* Hydrogen trapping in some advanced high strength steels. **Corrosion Science**, v. 111, p. 770-785, 2016.

MAGNÉE A.; DRAPIER J. M.; DUMONT J.; COUTSOURADIS D.; HABRAKENL. Cobalt Containing High-Strength Steel. **Bruxelles – Belgique: Centre D' information du Cobalt**, 128p, 1974.

MARTINS T. R. B. **Influência do Tratamento Térmico de Envelhecimento na Microdureza e na Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio do Aço Maraging**

**Classe 300.** Dissertação (Mestrado profissional em montagem industrial) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, 2015.

MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K. *Mechanical Behavior of Materials*. **New Jersey - USA: Prentice Hall**, 1998. 680 p.

MICHLER, T.; NAUMANN, J. Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 8, p. 2111-2122, 2008.

MOORTHY, V. *et al.* Microstructural characterization of quenched and tempered 0.2% carbon steel using magnetic Barkhausen noise analysis. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 171, n. 1-2, p. 179-189, 1997.

MORGAN, M. A. C. Ruído magnético de Barkhausen contínuo rotacional. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

DICKON, H. L. Ng. *et al.* Study of microstructure, mechanical properties, and magnetization process in low carbon steel bars by Barkhausen emission. **Materials Science and Engineering: A**, v. 358, n. 1-2, p. 186-198, 2003.

ORIANI, R. A. Hydrogen embrittlement of steels. **Annual review of materials science**, v. 8, n. 1, p. 327-357, 1978.

PADIAL, A. G. F. **Caracterização Microestrutural do Aço Maraging de Grau 400 de Resistência Mecânica Ultra-Elevada**. 2002. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, SP, 2002.

PARDAL, J. M. *et al.* Study of the austenite quantification by x-ray diffraction in the 18Ni-Co-Mo-Ti maraging 300 steel. In: **J. of alloys and compounds**, 393: 109-113 (2005).

PARDAL, J. M. *et al.* Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300. **Journal of materials science**, v. 42, n. 7, p. 2276-2281, 2007.

PARDAL, J. M. **Propriedades Mecânicas e Magnéticas do Aço Maraging Classe 300 em Diversas Condições de Tratamento Térmico**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

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 International, 1993.

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

POUND, B. G. The effect of aging on hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys. **Corrosion science**, v. 42, n. 11, p. 1941-1956, 2000.

RANJAN, R. *et al.* Grain size measurement using magnetic and acoustic Barkhausen noise. **Journal of Applied Physics**, v. 61, n. 8, p. 3199-3201, 1987.

RAO, M. N. Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steel. **International Journal of Materials Research**, v.11, p.1594-1607, 2006.

ROCHA, C. J. **Efeito do Tratamento Termomecânico na Microsegregação de um aço Maraging Grau 1900 Mpa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas-Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 1995.

SAKAMOTO, H.; OKADA, M.; HOMMA, M. Theoretical analysis of Barkhausen noise in carbon steels. **IEEE transactions on magnetics**, v. 23, n. 5, p. 2236-2238, 1987.

SANTOS, L. P. M. **AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO NO AÇO MARAGING 300**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SHEN, S. *et al.* Effect of solution-treated temperature on hydrogen embrittlement of 17-4 PH stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 703, p. 413-421, 2017.

REDDY, K. G.; ARUMUGAM, S.; LAKSHMANAN, T. S. Hydrogen embrittlement of maraging steel. **Journal of materials science**, v. 27, n.19, p. 5159-5162, 1992.

SANTOS, L. P. M. *et al.* Hydrogen embrittlement of ultra high strength 300 grade maraging steel. **Corrosion Science**, v. 101, p. 12-18, 2015.

SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treating of maraging steels. **ASM International, ASM Handbook.**, v. 4, p. 528-548, 1991.

SCHMIDT, M.; ROHRBACH, Kurt. Heat treating of maraging steels. **ASM International, ASM Handbook.**, v. 4, p. 219-228, 1991.

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

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

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

SOLHEIM, K. G. *et al.* The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 34, p. 140-149, 2013.

TAKASAWA, K. *et al.* Effects of grain size and dislocation density on the susceptibility to high-pressure hydrogen environment embrittlement of high-strength low-alloy steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p. 2669-2675, 2012.

TAVARES, S. S. M. *et al.* Magnetic properties of a Ni–Co–Mo–Ti maraging 350 steel. **Journal of alloys and compounds**, v. 373, n. 1-2, p. 304-311, 2004.

TAVARES, S. S. M.; NETO, J. M.; 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: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS*, Anais do 59º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2004. p. 1768 - 1775.

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

TIITTO K.; OTALA, M. in "Nondestructive Evaluation: Application to Materials Processing". **ASM Material Park, Ohio**, 1984, p. 161.

TITTO, S.; OTALA, M.; SÄYNAJÄKANGAS, S. Non-destructive magnetic measurement of steel grain size. **Non-Destructive Testing**, v. 9, n. 3, p. 117-120, 1976.

TSAY, L. W. *et al.* Effect of hydrogen environment on the notched tensile properties of T-250 maraging steel annealed by laser treatment. **Corrosion Science**, v. 44, n. 6, p. 1311-1327, 2002.

TSAY, L. W. *et al.* Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels. **Corrosion science**, v. 48, n. 8, p. 1926-1938, 2006.

TUMANSKI, S. Induction coil sensors - a review. **Measurement Science and Technology**, v. 18, n. 3, p. R31, 2007.

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

VISWANATHAN, U. K.; KISHORE, R.; ASUNDI, M. K. Effect of thermal cycling on the mechanical properties of 350-grade maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 3, p. 757-761, 1996.

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

WANG, Gang. *et al.* Microstructure effect on hydrogen-induced cracking in TM210 maraging steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 586, p. 142-148, 2013.