

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

CARLOS MATEUS BRAGA DE ALMEIDA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA AUSTENITA REVERTIDA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO MARAGING 300

FORTALEZA 2021

CARLOS MATEUS BRAGA DE ALMEIDA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA AUSTENITA REVERTIDA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO MARAGING 300

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso

FORTALEZA 2021

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)

A445a Almeida, Carlos Mateus Braga de.

Análise da influência da austenita revertida na resistência à corrosão do aço maraging 300 / Carlos Mateus Braga de Almeida. – 2021. 54 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2021. Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva. Coorientação: Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso.

1. Aço Maraging . 2. Austenita Revertida . 3. Resistência à corrosão . 4. Polarização Potenciodinâmica. 5. Título. I. Título.

CARLOS MATEUS BRAGA DE ALMEIDA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA AUSTENITA REVERTIDA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO MARAGING 300

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovado em: ___/__/___

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso (Coorientador) Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Cândido Jorge de Sousa Lobo Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus. Aos meus pais e meu irmão. E aos amigos que fiz durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar toda a saúde e proteção para trilhar meu caminho até aqui.

À minha família: meus pais, Rose e Fernando, e meu irmão Tiago, que me deram todo amor e educação que um lar poderia oferecer na minha formação como cidadão.

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de concluir esta etapa tão importante em minha vida.

Ao PET Metalúrgica, sobretudo aos colegas que me foram mais importantes no programa: Isaque Brito, Juliana Albuquerque, Édrio Gouveia, e à Professora Janaína Machado, pelos conselhos importantes que me foram oferecidos sob sua tutoria.

Aos amigos Iuri Araújo, Letícia Rabelo e Yanka Maria, pessoas essenciais à minha graduação, e que levarei para toda a vida.

Ao professor Jorge Luiz, por sua enorme atenção e apoio, tanto neste trabalho no qual foi meu coorientador, quanto em outros momentos que se fez presente em minha graduação.

Ao professor Marcelo José, meu orientador, pela disponibilidade e apoio durante a graduação.

À Banca examinadora, pela disponibilidade.

"Dê boas vindas àqueles que podem fazer você melhorar. O processo é mútuo pois os homens aprendem enquanto ensinam."

Sêneca

RESUMO

Desde o seu surgimento os aços maraging ganharam vasta aplicação na engenharia e na indústria, uma vez que suas propriedades mecânicas são de grande utilidade. Estes aços possuem uma combinação única de alta resistência mecânica e tenacidade à fratura. Entretanto, pouco se sabe quanto à resistência à corrosão destas ligas, e como seu processo de fabricação influencia nesta propriedade. Assim, ganha importância este estudo, visando entender o processo corrosivo destas ligas. O presente trabalho buscou estudar a influência da austenita revertida na resistência à corrosão do aço maraging 300 em meio aquoso de 3,5% NaCl, nas condições para diferentes temperaturas de tratamento térmico de envelhecimento (480 °C, 570 °C, 600 °C e 650 °C, todos por 3 h). Buscando observar o surgimento da austenita revertida no material, foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X. O estudo eletroquímico tomou como base os resultados dos ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Curvas de Polarização Potenciodinâmica. Também foram coletados os valores de dureza Rockwell C das amostras envelhecidas, visando relacionar estes resultados com a presença da austenita revertida. Os resultados apontaram que as amostras submetidas a maiores temperaturas de envelhecimento apresentaram picos mais intensos de austenita revertida, bem como menores valores de dureza e menor resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aço Maraging. Austenita Revertida. Resistência à corrosão.

ABSTRACT

Since its inception, maraging steels have gained wide application in engineering and industry, as their mechanical properties are of great use. These steels have a unique combination of high mechanical strength and fracture toughness. However, little is known about the resistance of these alloys to corrosion, and how their manufacturing process influences this property. Thus, this study gains importance, aiming to understand the corrosive process of these alloys. The present work aimed to study the influence of reversed austenite on the corrosion resistance of maraging 300 steel in an aqueous medium of 3.5% NaCl, under conditions for different aging heat treatment temperatures (480 °C, 570 °C, 600 °C and 650 °C, all for 3 h). Seeking to observe the appearance of reversed austenite in the material, X-Ray Diffraction technique was used. The electrochemical study was based on the results of the Open Circuit Potential (OCP) and Potentiodynamic Polarization Curves tests. The Rockwell C hardness values of the aged samples were also collected in this work, aiming also to relate these results with the presence of reversed austenite. The results showed that samples submitted to higher aging temperatures showed more intense peaks of reversed austenite, as well as lower hardness values and lower corrosion resistance.

Keywords: Maraging Steel. Reverse Austenite. Corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de um sistema binário Fe-Ni
Figura 2 - Microestrutura de um aço maraging 18Ni grau 30021
Figura 3 - Comparação das propriedades mecânicas do aço maraging frente a outros
aços de alta resistência
Figura 4: Curvas de dureza em função da temperatura de envelhecimento28
Figura 5 - Arranjo experimental para a determinação do Potencial de Corrosão30
Figura 6 - Montagem da Célula Eletroquímica - a) Imagem teórica b)1. Contra eletrodo
de platina, 2. Eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag(s) / AgCl(s), sat. KCl) e
3. Eletrodo de trabalho (amostras utilizadas para análise)
Figura 7 - Simulação termodinâmica Temperatura (°C) x Fases (% de massa) para aço
Maraging 300, via TERMO-CALC TCW3
Figura 8 - DRX da amostra do aço Maraging 300 solubilizada e envelhecida a 480 °C
por 3 h (Coka, $\lambda = 1,7889$ nm)
Figura 9 - DRX da amostra do aço Maraging 300 solubilizada e envelhecida a 570 °C
por 3 h (Cok α , λ = 1,7889 nm)
Figura 10 - DRX da amostra do aço Maraging 300 solubilizada e envelhecida a 600 $^\circ$ C
por 3 h (Cok α , $\lambda = 1,7889$ nm)
Figura 11 - DRX da amostra do aço Maraging 300 solubilizada e envelhecida a 650 °C
por 3 h (Coka, $\lambda = 1,7889$ nm)
Figura 12 - Microscopia ótica do aço Maraging 300 mostrando os grãos da austenita
prévia nas amostras: a) solubilizada, b) solubilizada e envelhecida a 480 °C por 3h e c)
solubilizada e envelhecida a 570 °C por 3 h
Figura 13 - MEV da superfície de amostras do aço Maraging a) solubilizada e
envelhecida a 480 °C por 3 h e b) solubilizada e envelhecida a 570 °C por 3 h
mostrando a microestrutura. É possível visualizar as ripas de martensita
Figura 14 - Dureza Rockwell C versus temperatura para as amostras do aço Maraging
300
Figura 15 - Potencial de circuito aberto para as amostras do aço maraging 300 em
diferentes temperaturas de envelhecimento
Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço maraging 300
em diferentes temperaturas de envelhecimento em meio aquoso 3,5 % NaCl45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química usual em % de massa de aços maraging 18% Ni das
classes 200, 250, 300 e 35019
Tabela 2 - Relação de alguns campos e aplicações dos aços maraging23
Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos aços maraging %18Ni das classes 200, 250, 300
e 350, sob condições de solubilização e solubilização com posterior envelhecimento 25
Tabela 4 - Composição química da austenita revertida a 773, 843 e 913 K 27
Tabela 6 - Valores de dureza na escala Rockwell C para as amostras do aço Maraging
300 em diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento, além de solubilização43
Tabela 7 - Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão obtidas das curvas
de polarização potenciodinâmica para as amostras do aço maraging 300 em diferentes
envelhecimentos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	.15
2	OBJETIVOS	.17
	2.1 Objetivo Geral	.17
	2.2 Objetivos Específicos	.17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.18
	3.1 Aços Maraging	.18
	3.2 Aplicações dos Aços Maraging	. 22
	3.3 Tratamentos Térmicos	.23
	3.4 Austenita Revertida	.25
	3.5 Estudo da Dureza	.27
	3.6 Estudo do Processo Corrosivo	. 28
	3.6.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)	. 29
	3.6.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	. 30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	.31
	4.1 Materiais	.31
	4.2 Metodologia	.31
	4.2.1 Simulação Termodinâmica	. 32
	4.2.2 Preparação das Amostras	. 32
	4.2.3 Tratamento Térmico	. 32
	4.2.4 Preparação Metalográfica das Amostras	. 33
	4.2.5 Caracterização Microestrutural	. 33
	4.2.5.1 Grão da Austenita Prévia	. 33
	4.2.5.2 Microestrutura do Aço Maraging 300	. 33
	4.2.6 Difração de Raios-X	. 34
	4.2.7 Ensaio de Dureza Rockwell C	. 34
	4.2.8 Ensaios Eletroquímicos	. 34
	4.2.9 Potencial de Circuito Aberto (OCP)	.36
	4.2.10 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	.36
	4.2.8.3 Micrografias após ensaio de corrosão	.36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	.37
	5.1 Simulação Termodinâmica	. 37
	5.2 Difração de Raios-X	. 38
	5.3 Caracterização Microestrutural	.41
	5.3.1 Grão da austenita prévia por Microscopia Ótica	.41

5.3.2 Microestrutura martensítica por MEV	41
5.4 Ensaio de Dureza	
5.5 Ensaios Eletroquímicos	
5.5.1 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto	44
5.5.2 Polarização Potenciodinâmica	45
5.5.3 Inspeção visual das amostras pós ensaio de corrosão	
5.5.4 Inspeção em Microscopia Ótica após ensaio de corrosão	47
6 CONCLUSÃO	
7 TRABALHOS FUTUROS	51
8 REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

Com vários estudos acerca de sua utilização e desenvolvimento, os aços maraging consistem em ligas quaternárias Ni-Co-Mo-Ti de baixo carbono. A considerável presença de seus elementos de liga e o baixo teor de carbono conferem a esse tipo de liga características bastante específicas, como, respectivamente, a grande capacidade de endurecimento por precipitação e a boa soldabilidade.

Em aços maraging, geralmente realiza-se a sequência de tratamentos térmicos de solubilização, têmpera e envelhecimento. Estes tratamentos, juntamente com sua distribuição de elementos de liga, conferem a este tipo de material uma combinação entre ductilidade, tenacidade, resistência mecânica e altíssima dureza que o tornam de grande valia para indústrias como aeroespacial, bélica e nuclear, haja vista também a excelente relação entre resistência mecânica e peso dos aços maraging (MAGNÉE et al, 1974).

A solubilização é geralmente realizada a 820 °C por 1 h e tem o objetivo de austenitizar completamente o material, aliviar tensões internas e proporcionar maior ductilidade e tenacidade à liga que, em temperatura ambiente, possui estrutura martensítica do tipo Tetragonal de Corpo Centrado (TCC) (MAGNÉE et al, 1974; SHA; GUO, 2009).

A têmpera é realizada logo após a solubilização, consistindo em um resfriamento ao ar, trazendo o material de volta à estrutura martensítica. Entretanto, por se tratar de uma liga de baixo carbono, a martensita nesse caso é formada a partir do cisalhamento da rede cristalina, sendo dura e resistente, e sem perder a tenacidade e ductilidade adquiridas na solubilização (SHA; GUO, 2009).

O envelhecimento é o tratamento térmico que dá o nome às ligas desse tipo -*"Mar"* de martensíta, e *"Aging"* de envelhecido(a). Este tratamento, por meio de um aquecimento acima de 400 °C, gera uma precipitação de compostos intermetálicos na liga, tornando estes materiais ainda mais duros (MAGNÉE et al, 1974).

Muito se foi aperfeiçoado nos aços maraging desde o seu surgimento, quando C.G. Bieber os apresentou na *International Nickel Company (Inco)* no final dos anos 50. Inicialmente foram produzidos dois tipos de aços maraging chamados de aço 20 e 25 % níquel (Ni) (FLOREEN, 1968). Contudo, as ligas criadas logo precisaram ser modificadas devido à sua excessiva fragilização, surgindo então as ligas maraging

atuais, que foram desenvolvidas após a adição de molibdênio (Mo), cobalto (Co) e pequenas quantidades de titânio (Ti) ao sistema Fe-Ni martensítico (DECKER et al, 1979). Hoje a classe 18% Ni é amplamente utilizada, tendo seus graus diferenciando-se quanto à composição e quanto à resistência à tração em ksi. São exemplos as ligas C200, C250, C300 e C350.

Entretanto, por mais que as propriedades mecânicas se destaquem nas ligas de aço maraging, a resistência à corrosão ainda é pouco estudada, trazendo a necessidade de uma abordagem mais profunda desse aspecto no desempenho do material, uma vez que variações nos parâmetros de envelhecimento podem favorecer o surgimento da fase austenita e precipitados ricos em níquel, de modo a prejudicar a resistência à corrosão da liga. A chamada austenita revertida possui influência em propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas, e tem relação direta com altos níveis de envelhecimento, ou também chamados superenvelhecimentos (VISWANATHAN, 2005).

Portanto, a partir de um tratamento de envelhecimento gerando as melhores propriedades mecânicas possíveis, vê-se como fundamental estudar a formação da chamada austenita revertida, rica em níquel, assim como estudar mais detalhadamente de que maneira a presença desta fase influencia na resistência à corrosão de uma classe de aço maraging como o C300. Um ambiente corrosivo como o NaCl em 3,5%, por exemplo, se mostra então uma possibilidade interessante de análise do comportamento do material no que se diz respeito à resistência à corrosão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a influência da austenita revertida na resistência à corrosão do aço maraging 300 em meio aquoso de 3,5% NaCl.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar a influência da temperatura de envelhecimento na formação da austenita revertida no material.
- Analisar a influência da austenita revertida na dureza do aço maraging 300.
- ✓ Verificar, através de medidas de difração de raio-x, a presença da austenita revertida gerada nos tratamentos térmicos de envelhecimento.
- Estudar a influência da austenita revertida na resistência à corrosão por intermédio da técnica eletroquímica chamada de polarização potenciodinâmica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção consiste em um compilado de informações acerca dos aços maraging, discutindo aspectos como o seu surgimento, seu aprimoramento ao passar dos anos, assim como os fenômenos envolvidos em sua produção. A partir destes fenômenos, será explanado sobre a austenita revertida, fase de maior interesse deste trabalho. Além disso, de modo a buscar resultados mais precisos e nítidos mais à diante, a seção fundamenta duas formas de estudar o comportamento de metais quanto à sua resistência à corrosão, bem como a medição da dureza do material.

3.1 Aços Maraging

Em meados da década de 50, através da Companhia Internacional do Níquel, os aços maraging tiveram origem nas primeira ligas Fe-Ni. Estas ligas possuíam grande capacidade de endurecimento por precipitação em temperaturas de aproximadamente 425 a 510 °C e eram compostas por 75% Fe e 25% Ni, ou 80% Fe e 20% Ni (FLOREEN, 1968).

Entretanto, ainda que as ligas apresentassem boas combinações de resistência e ductilidade, revelavam excessiva fragilização após atingirem altos níveis de dureza. A melhora desta deficiência veio devido à adição de elementos de liga, transformando o material em uma liga quaternária de Ni-Co-Mo-Ti de ultra-alta resistência, com a quantidade de Ni situando-se em 18% (MAGNÉE et al, 1974).

Dentre os elementos citados, os primeiros a serem incorporados à liga foram Co (7-9%) e Mo (3- 5%), por Decker, Eash e Goldman, em 1962, após observarem melhoras nas propriedades mecânicas após a adição destes elementos em uma liga Fe-Ni 18% envelhecido.

Com a presença de cobalto, há uma diminuição de solubilidade do molibdênio na matriz martensítica proporcionando uma maior quantidade de precipitados durante o envelhecimento do que nas ligas com adição de apenas molibdênio. 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).

Em 1964, após comparar ligas com elementos como alumínio (Al), berílio (Be), nióbio (Nb), manganês (Mn), molibdênio (Mo), silício (Si), tântalo (Ta), titânio (Ti) ou tungstênio (W), em ligas ternárias possuindo ferro e níquel, observou-se que o titânio (Ti), em relação aos outros elementos proporciona um maior endurecimento na liga (FLORENN, 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).

A Tabela 1 evidencia a distribuição dos elementos nas quatro classes mais comuns de aço maraging.

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

Tabela 1 - Composição química usual em % de massa de aços maraging 18% Ni das classes 200, 250, 300 e 350.

Fonte: adaptado de Magnée et al, 1974.

Devido ao níquel presente, os aços maraging são originalmente constituídos por uma matriz martensítica de alta resistência que pode ser de microestrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC) ou Tetragonal de Corpo Centrado (TCC), sendo ambas de baixíssimo teor de carbono, de modo que esta ausência de carbono confere uma significativa melhora na temperabilidade, formabilidade, e uma combinação de resistência e tenacidade (SHA; GUO, 2009). Contudo, este mesmo níquel promove a redução da resistência da rede cristalina ao movimento das discordâncias e reduz a energia de interação das discordâncias com os átomos intersticiais, o que produz alívio de tensão e, consequentemente, reduz a susceptibilidade do aço à ruptura por fragilização (MAGNÉE et al, 1974). O carbono presente nesses materiais é considerado como impureza e estas são projetadas para resistir limites de resistência entre 1300-2400 MPa. Outro ponto associado à ausência de carbono nos aços maraging é a sua excelente soldabilidade, não necessitando pré-aquecimento destas ligas nos processos de solda tanto no estado solubilizando, quanto no estado envelhecido, tornando-o um material ainda mais versátil (MAGNÉE et al, 1974).

Tendo em vista sua composição, os aços maraging tem o comportamento baseado no diagrama de equilíbrio Fe-Ni, mostrado na figura 1. O diagrama apresenta as fases L (líquido), δ Fe (solução sólida – ferrita δ), (Fe,Ni) (solução sólida – austenita), (solução sólida – ferrita alfa) e FeNi₃ (composto intermetálico). A fase martensítica surge com o resfriamento rápido a partir do campo γ .





Fonte: Adaptado de The Materials Information Society, 1996.

De modo geral, o aço maraging 18Ni grau 300 apresenta estrutura assim como a mostrada na Figura 2, utilizando um ataque com o reagente de Marble (FAROOQ *et al.*, 1987). Este tipo particular de martensita é chamado geralmente de martensita massiva, e irá formar em até 25 % de níquel. Se a quantidade de níquel ultrapassa de 25 %, a

estrutura em lâminas será substituída por uma martensita do tipo maclada (FLOREEN,1968).



Figura 2 - Microestrutura de um aço maraging 18Ni grau 300.

Fonte: Avelino Junior, 2017.

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).

Como é possível visualizar na Figura 3, temos uma comparação entre as propriedades mecânicas do aço em questão face a outros aços de alta resistência.



Figura 3 - Comparação das propriedades mecânicas do aço maraging frente a outros aços de alta resistência.

Fonte: Adaptado de FLOREEN, 1969.

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). A Tabela 2 mostra a relação de alguns campos e aplicações dos aços maraging.

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

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

Fonte: Adaptado de (Güiza et al, Sha Guo, 2009)

3.3 Tratamentos Térmicos

Associado à distribuição característica dos elementos de liga e à quase ausência de carbono, outro fator fundamental para que os aços maraging tenham combinações tão especiais de propriedades mecânicas são os tratamentos térmicos geralmente utilizados.

A princípio, a fim de garantir que os precipitados da liga se solubilizem e promovam um determinado alívio de tensões residuais que possam ter surgido durante o trabalho a quente ou a frio, o tratamento para os aços maraging da classe 18% níquel que assegura uma transformação completa no campo austenítico é um recozimento (solubilização) com temperaturas mais elevadas (FLOREEN, 1968; MAGNÉE et al, 1974; SCHMIDT; et al, 1990).

Este tratamento deve ser realizado acima da temperatura final de transformação de martensita para austenita, permanecendo na faixa de temperatura do campo austenítico por tempo suficiente para homogeneizar a liga, ou seja, colocar todos os elementos pertencentes à liga em solução sólida (PADIAL, 2002). 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. Em seguida, ao resfriar o metal ao ar, espera-

se a presença de uma estrutura totalmente martensítica, por meio do cisalhamento da rede cristalina, diante de um mecanismo adifusional, sendo esta etapa chamada de têmpera (FLOREEN, 1968; MAGNÉE et al, 1974; SCHMIDT et al, 1990).

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, 1978).

O objetivo é obter uma distribuição muito fina de precipitados, que propicie um limite de resistência muito elevado. Segundo Vasudevan et al (1990), a precipitação inicial ocorre nas discordâncias, seguida por uma etapa de crescimento dos precipitados pelo mecanismo de difusão ao longo das discordâncias. Logo, a alta densidade de precipitados formados é atribuída à alta densidade de discordâncias da estrutura martensítica em ripas. 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 (PARDAL, 2004; VASUDEVAN, 1990).

O superenvelhecimento ou *overaging* pode ocorrer devido às elevadas temperaturas de envelhecimento e/ou ao elevado tempo deste tratamento térmico. No *overaging* ocorre coalescimento do precipitado e consequentemente, perda de resistência mecânica, além disto, pode ocorrer a formação de Fe₂Mo a partir dos precipitados. Este aumento local do teor de Ni em solução sólida estabiliza a austenita mesmo à temperatura ambiente após o *overaging*. Esta austenita é chamada de "austenita revertida" com consequente redução da resistência mecânica (SCHMIDT; et al, 1990).

Vários parâmetros microestruturais dos precipitados dos aços maraging parecem controlar as propriedades mecânicas. A presença de partículas endurecedoras, tensões de coerência e diferenças menores de fração volumétrica apresentam grande influência, mas o fator principal é atribuído ao tamanho extremamente fino do precipitado (PADIAL, 1994). A Tabela 3 ilustra as características mecânicas das diferentes classes de aços maraging sob as condições solubilizada e envelhecidas.

Propriedade	Condição	18 Ni 200	18 Ni 250	18 Ni 300	18 Ni 350
	Solubilizada	800	800	790	830
Tensão de	Solubilizada	1310 - 1550	1650 - 1830	1790 - 2070	2390
Escoamento (MPa)	e Envelhecida				
	Solubilizada	1000	1010	1010	1150
Limite de	Solubilizada	1340 - 1590	1690 - 1860	1830 - 2100	2460
Resistência (MPa)	e Envelhecida				
	Solubilizada	17,0	19,0	17,0	18,0
Alongamento (%)	Solubilizada e Envelhecida	6,0-12,0	6,0-10,0	5,0-10,0	8,0
	Solubilizada	79,0	72,0	76,0	70,0
Redução em Área	Solubilizada	35,0-67,0	35,0-60,0	30,0 - 50,0	36,0
(%)	e Envelhecida				

Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos aços maraging %18Ni das classes 200, 250, 300 e 350, sob condições de solubilização e solubilização com posterior envelhecimento.

Fonte: SCHMITT, 2014 (Adaptado).

3.4 Austenita Revertida

Um dos pontos chaves a se estudar nos aços maraging é a presença da fase chamada de austenita revertida, uma vez que ela pode influenciar significativas mudanças nas propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas desses materiais a partir da prolongação dos tempos e/ou aumento da temperatura de tratamentos térmicos de envelhecimento, também chamados de super envelhecimento.

Em relação à cinética de formação da austenita revertida, sugere-se que esta tem relação com os teores de níquel, cobalto, molibdênio e titânio presentes na liga. Nesse sentido, estudos sugerem que teores de níquel e molibdênio mais elevados aceleram a reversão, enquanto maiores teores de cobalto e titânio retardam sua formação (SCHMIDT; et al, 1990).

Uma maneira de se entender a formação da austenita revertida é dividindo-o em três etapas no aço Maraging, descritas a seguir.

Primeira etapa: forma-se Ni₃Ti devido à alta difusividade de Ti e ao bom ajuste entre o precipitado e a matriz. Depois que se forma, este intermetálico apresentará uma

morfologia esferoidal, uma alta coerência com a matriz e um menor teor de Ti em relação ao especificado pela estequiometria.

Segunda Etapa: os precipitados de Ni₃Ti crescem em forma de barras. Do mesmo modo, o Ti da matriz se desloca rapidamente para os precipitados, enquanto os átomos de Mo se difundem de maneira mais lenta na mesma direção.

Terceira Etapa: o gradativo enriquecimento em Mo dos precipitados favorece a formação de esferoides da fase μ nas vizinhanças do Ni³Ti. Por isso, o Mo presente neste intermetálico migra progressivamente para a fase μ e, para manter a estequiometria, a quantidade correspondente de Ni será liberada para a matriz. É a partir deste fenômeno que se espera a formação de austenita reversa em estágios avançados do envelhecimento (SCHMIDT; et al, 1990).

A busca por mais informações sobre as particularidades da austenita revertida, ainda que com alta instabilidade, além das mudanças mencionadas anteriormente, é comumente ligada também ao enriquecimento de níquel da matriz cúbica de corpo centrado. Esse enriquecimento geralmente está associado à dissolução de precipitados existentes aumentando o teor de Ni em solução sólida. Este aumento local do teor de Ni estabiliza a austenita mesmo à temperatura ambiente após o envelhecimento, dando origem à austenita revertida com consequente redução da resistência mecânica (PETERS, 1968).

Já em relação à influência da temperatura de envelhecimento, sugere-se que o teor de níquel na austenita formada diminui à medida em que ocorrem determinados aumentos da temperatura de envelhecimento, uma vez que a força necessária para a transformação da martensita para austenita aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento, desta forma, menos Ni é requerido para a transformação (LI; YIN, 1995). A Tabela 4 mostra a composição da austenita revertida de acordo com sua temperatura de envelhecimento.

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

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

Fonte: Li e Yin, 1995.

Com longo tempo de envelhecimento, a resistência mecânica começará a sofrer uma queda. Isto é o resultado do superenvelhecimento no sentido convencional das reações de coalescimento das partículas dos precipitados e do início da reversão à austenita.

Felizmente, a resposta ao envelhecimento acontece de forma rápida e anterior ao início das reações descritas. Essa rápida cinética de endurecimento pode ser explicada diante da ausência de um visível estágio de nucleação e a acelerada difusão proporcionada pela alta densidade de discordâncias na matriz martensítica (PADIAL, 1994)

3.5 Estudo da Dureza

Outro foco do presente trabalho é identificar e relacionar a dureza obtida nas diferentes temperaturas de envelhecimento face à presença da austenita revertida.

De acordo com o estudo de Lima Filho (2018), no qual avaliou-se a influência tanto da temperatura de solubilização quanto de envelhecimento do aço maraging 300, espera-se uma significativa queda na dureza obtida nos aços a partir do aumento da temperatura de envelhecimento (LIMA FILHO, 2018).

Na Figura 4 estão as curvas de dureza em função da temperatura de envelhecimento, com destaque para as curvas de 480 e 570 °C, sob solubilização de 820 °C, que também foram abordadas no presente estudo.



Figura 4: Curvas de dureza em função da temperatura de envelhecimento.

Fonte: Lima Filho, 2018.

3.6 Estudo do Processo Corrosivo

Sabe-se, a partir da literatura disponível, que corrosão do tipo generalizada é a mais comum na exposição atmosférica dos aços maraging 18Ni. Tem-se que a profundidade de pites que podem ser encontrados é mais superficial do que em aços de alta resistência (POORNIMA et al.,2010).

Bellager e Rameau (1996) estudaram o efeito de uma solução em pH ligeiramente ácido, com ou sem cloreto em água radioativa, na corrosão do aço maraging e concluíram que o comportamento de corrosão desse aço no potencial de corrosão depende do pH, e que intermediários da reação anódica formados na superfície do aço maraging favorecem a passividade.

No estudo de Bellager (1996), foi observado que o potencial de corrosão do aço maraging não depende da concentração de carbonato em um pH alcalino.

Neste estudo citado, foi investigado eletroquimicamente o aço maraging 18 % Ni grau 250 em meio de ácido sulfúrico, e mostrou-se que a velocidade de corrosão é influenciada pela concentração de H_2SO_4 e o aumento da temperatura, revelando que o aço na condição solubilizada tem sua resistência à corrosão elevada com o aumento dos parâmetros investigados (Bellanger, G. e Rameau, J.J., 1996; KUMAR et al., 2013).

Este trabalho terá foco na influência da austenita revertida na resistência à corrosão do aço maraging grau 300 em meio aquoso de 3,5% NaCl, uma vez que, na literatura, ainda são escassos os estudos que abordam o comportamento de resistência à corrosão deste aço.

3.6.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Ao introduzir um metal em uma solução eletrolítica, ou seja, que conduz eletricidade por meio de eletrólitos em estado aquoso, haverá uma interface condutor metálico – condutor iônico com uma distribuição não homogênea de carga. Surge então uma diferença de potencial (potencial de eletrodo ou potencial de corrosão) entre o metal e a solução (WOLYNEC, S. .2003).

Este potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica ou, no caso de existir mais de uma curva de uma dada espécie, pela intersecção das curvas-soma. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de potencial em circuito aberto (WOLYNEC, S. 2003).

Na figura 5, é possível visualizar como se é realizada medida de potencial de circuito aberto. O metal cujo potencial será medido é chamado de eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectadas a um multímetro de alta impedância, possibilitando a medição direta do potencial de corrosão.

Também é possível acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo. Para isso, é interessante conectar ao multímetro um registrador e proceder a um registro contínuo da variação do potencial com o tempo.



Figura 5 - Arranjo experimental para a determinação do Potencial de Corrosão.

Fonte: adaptado de WOLYNEC, S.2003

ET: Eletrodo de trabalho:

ER: Eletrodo de Referência;

Em medições eletroquímicas, os eletrodos utilizados com maior frequência são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e de cobre-sulfato de cobre.

3.6.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

No método das curvas de polarização potenciodinâmica é possível determinar parâmetros importantes no estudo do comportamento anódico/catódico de um metal. Consiste em aplicar um potencial no eletrodo de trabalho, enquanto são medidas as variações de corrente. Através dos resultados, é possível determinar a taxa de corrosão, a capacidade de proteção da camada passiva, as regiões de ativação e passivação e, inclusive, a presença de precipitados na amostra (WOLYNEC,2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O material utilizado para a realização deste trabalho foi o aço Maraging 18% Ni da classe 300 cedido pelo Laboratório de Caracterização de Materiais da UFC (LACAM).

A Tabela 5 mostra a composição química da liga metálica citada, cedida pelo fabricante.

Tabela 5 - Composição química do aço maraging 300 em porcentagem de massa.

Aço maraging 300 (% wt)						
Ni	Со	Mo	Ti	Al	С	Fe
18,28	9,41	4,73	0,73	0,071	0,0043	Bal.

Fonte: Fabricante do aço.

4.2 Metodologia

A metodologia definida para a elaboração deste trabalho foi dividida nas etapas que estão descritas a seguir:

- ✓ Etapa 01: Estudo termodinâmico do aço Maraging 300 através de simulações de Thermo-Calc;
- ✓ Etapa 02: Solubilização das amostras a 820 °C por 1 hora e corte das amostras;
- ✓ Etapa 03: Envelhecimento das amostras a 480 °C, 570 °C, 600 °C e 650 °C, todos por 3 horas;
- ✓ Etapa 04: Caracterização metalográfica das amostras para realização das etapas 05 e 06;
- ✓ Etapa 05: Raio-X das amostras para detecção da austenita reversa;
- ✓ Etapa 06: Ensaio de Dureza Rockwell C das amostras;
- ✓ Etapa 07: Ensaios de corrosão: Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Polarização Potenciodinâmica.

4.2.1 Simulação Termodinâmica

Para conhecer a temperatura de solubilização e de envelhecimento do material, por meio do software ThermoCalc®, foi feito um diagrama Temperatura x Fases (% de massa). O ThermoCalc® se mostra muito útil neste tipo de análise, visto que é um software de termodinâmica computacional flexível que possui pacotes de base de dados para diversos tipos de fases em equilíbrio, diagramas de fase, cálculos de transformação de fases e avaliações termodinâmicas utilizando como base o método CALPHAD (Cálculo Computacional de Diagramas de Fases) (SUNDMAN,1991). Assim, o ThermoCalc® se mostra também uma importante ferramenta no desenvolvimento de novos materiais, permitindo uma redução de experimentos e consequentemente, otimizando o tempo necessário para se obter os resultados desejados.

Neste trabalho, foi utilizada junto ao ThermoCalc® a base de dados TCFE6.

4.2.2 Preparação das Amostras

O aço utilizado neste trabalho foi recebido em forma de lingote, com dimensões aproximadas de 8x5x6 cm. Foram realizados diversos cortes utilizando serra manual do Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) da Universidade Federal do Ceará (UFC) Para a obtenção de amostras de aproximadamente 10x10 mm. Em seguida, três amostras de cada parâmetro de temperatura foram separadas para posterior realização do tratamento térmico de solubilização das amostras à 820 °C por 1 hora no forno mufla no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.2.3 Tratamento Térmico

Após serem solubilizadas à 820 °C por 1 h, as amostras de aço *maraging* 300 foram separadas em grupos de 3 para cada parâmetro de temperatura (480 °C, 570 °C, 600 °C e 650 °C) para o tratamento térmico de envelhecimento no tempo de 3 horas cada, e resfriadas ao ar. O Objetivo desta metodologia foi analisar a influência do aumento da temperatura do tratamento térmico de envelhecimento na formação da austenita revertida no material.

4.2.4 Preparação Metalográfica das Amostras

Após a etapa de solubilização das amostras de aço maraging 300, realizou-se em cada uma delas o procedimento convencional de metalografia com lixamento seguindo a granulação de 80#, 100#, 220#, 320#, 400#, 600# com fluxo contínuo de água e em seguida lavadas com água e álcool e secadas com jato de ar quente imediatamente após lixamento. Em seguida deu-se início a etapa de realização das medidas de Raio-X.

4.2.5 Caracterização Microestrutural

4.2.5.1 Grão da Austenita Prévia

Após os tratamentos térmicos, as amostras do aço maraging 300 foram lixadas com lixas de 100 a 2500 Mesh e polidas com alumina de granulação de 1 μ e 0,05 μ , lavadas, borrifadas com álcool e secadas em um secador. Para revelar o contorno de grão, as amostras passaram por um ataque eletrolítico com o uso de 20% de ácido crômico. O ataque foi feito a uma voltagem de 10 V com tempo escalonado até a revelação dos contornos de grão. As imagens foram obtidas em um microscópio ótico (MO) Zeiss modelo Axio Imager M2m.

4.2.5.2 Microestrutura do Aço Maraging 300

Para revelar a microestrutura do aço maraging 300, foi usado o mesmo procedimento metalográfico anterior. Foi feito um ataque químico usando os reagentes Nital 4% e Vilella. As amostras foram submersas nesses reagentes por um tempo de, no máximo, 10 segundos. Após o ataque, foram feitas imagens usando um Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca PHILIPS® modelo XL30.

4.2.6 Difração de Raios-X

Para visualizar a presença da austenita revertida no material, utilizou-se a técnica não destrutiva de difração de raios-x (DRX) nas amostras. As amostras foram uma a uma posicionadas no difratômetro PHILIPS modelo X'PERT PRO do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando como fonte de radiação o Cok α de comprimento de onda de 1,7889 nm. O intervalo angular 20 utilizado variou de 45° a 105°. O passo angular foi de 0,005 graus por varredura e o tempo de contagem foi de 1 segundo.

Este procedimento foi realizado para cada parâmetro de temperatura usado, 480 °C, 570 °C, 600 °C e 650 °C, com de tempo de envelhecimento de 3 horas.

4.2.7 Ensaio de Dureza Rockwell C

A dureza utilizada nessa pesquisa foi na escala Rockwell C. Foram realizadas 7 medidas em cada amostra, sendo que o menor e maior valor foi descartado e calculada a média das demais medidas como sendo o resultado de dureza. Foi utilizada uma carga de 150 KgF com o uso de identador de diamante. O tempo de aplicação da carga em cada medida foi de 10 s.

4.2.8 Ensaios Eletroquímicos

Para a avaliação do comportamento eletroquímico do aço maraging 300, neste trabalho foram utilizadas duas técnicas: Potencial de Circuito Aberto (OCP) e ensaio de Polarização Potenciodinâmica.

Para as medidas realizadas, utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da UFC juntamente com o software Nova 2.1.2.

Depois de concluídos os ensaios de Raio-X, as amostras foram embutidas em resina epox para realização de lixamento progressivo em lixas d'água de granulometrias 100, 220,320, 400 e 600. Após o lixamento garantir que as superfícies das peças não apresentassem planos, com o intuito de evitar que a solução de NaCl utilizada nos ensaios de corrosão não penetrasse nos poros da resina e evitar corrosão por frestas, as amostras foram esmaltadas, deixando em média uma área exposta de 0,40 cm² para contato com a solução NaCl em cada corpo de prova.

No estudo em questão, foi utilizada uma célula eletroquímica tradicional de três eletrodos, sendo eles: 1. Contra eletrodo de platina, 2. Eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag(s) / AgCl(s), sat. KCl) e 3. Eletrodo de trabalho (amostras utilizadas para análise), como exposto na Figura 6. Como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa de 3,5% NaCl.

Para que se minimizasse as interferências externas na realização dos ensaios, a célula eletroquímica foi fixada dentro de uma gaiola de Faraday. Em seguida, foram medidas as áreas superficiais de cada amostra foram medidas após a realização dos ensaios eletroquímicos, obtendo uma média das áreas de aproximadamente 0,413 cm²

Os ensaios de corrosão foram realizados em temperatura ambiente e em triplicatas, buscando garantir a replicabilidade dos resultados.

Figura 6 - Montagem da Célula Eletroquímica - a) Imagem teórica b)1. Contra eletrodo de platina, 2. Eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag(s) / AgCl(s), sat. KCl) e 3. Eletrodo de trabalho (amostras utilizadas para análise).

b)



Fonte: Cardoso, 2011.

a)



Fonte: Próprio Autor

4.2.9 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Inicialmente, para determinar o potencial de circuito aberto (OCP), as amostras foram mergulhadas na solução de 3,5% de NaCl por 30 minutos. Durante esse tempo, o sistema deve permanecer sem nenhuma influência externa do aparelho na amostra, ou seja, não se aplica nenhum tipo de potencial nem de corrente. Assim, o sistema entra em equilíbrio juntamente os eletrodos e a solução até atingir o potencial de equilíbrio.

4.2.10 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Para este procedimento, utilizou-se varredura das curvas de polarização potenciodinâmica de -0,62 V a -0,15 V com uma taxa de varredura de 1 mV/s, iniciando após 30 minutos de imersão no OCP para cada amostra.

Os ensaios eram finalizados quando a densidade de corrente atingia valores superiores a 1 mA/cm².

4.2.8.3 Micrografias após ensaio de corrosão

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram borrifadas em álcool e secadas com o uso de um secador. Após esse procedimento, foram feitas imagens das superfícies corroídas usando o microscópio Leica modelo DMI 3000.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Simulação Termodinâmica

Na figura 7, exibe-se o diagrama de fases obtido a partir do software Thermo-Calc® para o aço maraging 300, cuja composição está descrita na tabela 5. A partir do gráfico, observa-se que a temperatura de solubilização ideal para o aço maraging 300 é a partir de 700 °C, e por este motivo, foi realizada uma solubilização utilizando a temperatura de 820 °C, objetivando então a total dissolução das fases do material em estudo. Em relação às temperaturas de envelhecimento, uma vez que a partir de 400 °C observa-se a presença do composto Ni₃Ti, que confere maior resistência mecânica ao material, foi escolhida uma faixa de temperatura que abrangesse esta região, sendo as temperaturas escolhidas em 480 °C, 570 °C, 600 °C e 650 °C. A fase austenita também está presente para essas temperaturas de envelhecimento.





Fonte: Próprio Autor.

5.2 Difração de Raios-X

A seguir, nas Figuras 8 à Figura 11 são mostrados os difratogramas das amostras estudadas com o resultado obtido para o DRX nas amostras envelhecidas à 480 °C, 570 °C, 600° C e 650° C por 3 horas, respectivamente.



Figura 8 - DRX da amostra do aço Maraging 300 solubilizada e envelhecida a 480 °C por 3 h (Cok α , λ = 1,7889 nm).

Na Figura 8, para o envelhecimento de 480 °C por 3 h, não há a presença da austenita revertida. Somente os picos de martensita são identificados. Esses picos são dos planos (110), (200) e (211). Pode-se dizer que esse resultado é consistente, visto que estudos anteriores preveem que este tipo de aço sob envelhecimento de 480 °C por tempos menores que 50 horas não forma austenita revertida (SANTOS, 2014).



Figura 9 - DRX da amostra do aço Maraging 300 solubilizada e envelhecida a 570 °C por 3 h (Cok α , λ = 1,7889 nm).

Fonte: Próprio Autor.

O difratograma da Figura 9 mostra os picos referentes à martensita, além disso, mostra as posições onde os picos da austenita revertida podem estar presentes. Devido ao alto *background* da medida, não é possível visualizar com clareza os picos da austenita revertida, pois os mesmos têm intensidade muito pequena para o tratamento térmico realizado.





Fonte: Próprio Autor.

Já no difratograma da Figura 10, pode-se identificar de maneira clara os picos referentes à fase austenita, juntamente com a fase martensita, indicando uma quantidade mais significativa da austenita revertida a partir do envelhecimento a 600 °C por 3 h.



Figura 11 - DRX da amostra do aço Maraging 300 solubilizada e envelhecida a 650 °C por 3 h (Cok α , λ = 1,7889 nm).

Fonte: Próprio Autor.

O difratograma da Figura 11 mostra de forma ainda mais evidente os picos referentes à austenita revertida, além dos picos referentes à martensita. É possível observar o surgimento do pico da austenita revertida (111) ao lado esquerdo do pico da martensita (110). À medida que a temperatura de envelhecimento foi aumentando, os picos referentes à austenita revertida também foram aumentado de intensidade progressivamente. Isso é um indicador de que essa fase está aumentando de teor com o aumento de temperatura. Além disso, tem-se na literatura que o envelhecimento dos aços maraging 18Ni em temperaturas acima de 500 °C por tempos prolongados pode formar austenita revertida devido à dissolução parcial de Ni₃ (Ti, Mo) (SHA et al,1993; VISWHANATHAN et al, 1993; TEWARI et al, 2000; LI et al 1995; VISWHANATHAN, 2005).

5.3 Caracterização Microestrutural

5.3.1 Grão da austenita prévia por Microscopia Ótica

A Figura 12 mostra os grãos revelados da austenita prévia. Mesmo após o equilíbrio termodinâmico com o meio externo (após as amostras serem resfriadas ao ar), os grãos da austenita prévia permanecem no material. O tamanho médio desses grãos é de 40 μm, o que garante que os grãos não cresceram muito.

Figura 12 - Microscopia ótica do aço Maraging 300 mostrando os grãos da austenita prévia nas amostras: a) solubilizada, b) solubilizada e envelhecida a 480 °C por 3h e c) solubilizada e envelhecida a 570 °C por 3 h.



Fonte: Próprio Autor

5.3.2 Microestrutura martensítica por MEV.

Na Figura 13, é mostrada a microestrutura do aço maraging 300. É possível observar a estrutura martensítica em forma de ripas. Para o aço maraging, não é necessário fazer uma têmpera para atingir essa microestrutura, pois em temperatura

ambiente, sua matriz já é martensítica. Os contrastes nas imagens da Figura 13 podem estar relacionados à presença de diferentes fases devido ao envelhecimento.

Figura 13 - MEV da superfície de amostras do aço Maraging a) solubilizada e envelhecida a 480 °C por 3 h e b) solubilizada e envelhecida a 570 °C por 3 h mostrando a microestrutura. É possível visualizar as ripas de martensita.



Fonte: Próprio Autor.

5.4 Ensaio de Dureza

Na figura 14, temos os resultados de dureza obtidos, tanto para as amostras envelhecidas, quanto para a amostra somente solubilizada a 820 °C por 1 h, buscando visualizar de maneira mais ampla a influência do envelhecimento e da austenita revertida na dureza do aço maraging 300.



Figura 14 - Dureza Rockwell C versus temperatura para as amostras do aço Maraging 300.

Fonte: Próprio Autor.

Os dados da figura 14 também estão dispostos na tabela 6, na qual pode-se observar que as amostras envelhecidas com maior temperatura apresentaram menores resultados de dureza, sugerindo que o aumento da temperatura de envelhecimento influencie de maneira negativa na dureza do aço maraging 300, assim como já previsto (LIMA FILHO, 2018).

Tendo em vista também os resultados de Difração de Raios-X, é possível reafirmar a correlação que a austenita revertida possui em diminuir a dureza do material.

Este comportamento reforça a relação direta com o fenômeno da reversão da austenita, que aumenta o percentual de reversão com o aumento da temperatura e tempo de tratamento e com os fenômenos de superenvelhecimento.

Nesse processo há o coalescimento e crescimento dos precipitados em temperaturas após a dureza de pico, levando à diminuição da resistência mecânica como um todo e ainda o aumento da incoerência dos precipitados com a matriz (LIMA FILHO, 2018).

A formação da austenita, por sua vez, pode se iniciar nas regiões onde devido à dissolução de precipitados são mais ricas em níquel (PARDAL, J. M. *et al*,2005)

Tabela 5 - Valores de dureza na escala Rockwell C para as amostras do aço Maraging 300 em diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento, além de solubilização.

Tratamento térmico	Dureza Rockwell C	Erro
Solubilizada a 820 °C / 1 h	34,0	0
Sol + env a 480 °C / 3 h	53,0	0,58
Sol + env a 570 °C / 3 h	45,0	0,82
Sol + env a 600 °C / 3 h	39,5	0,58
Sol + env a 650 °C / 3 h	41,5	0,55

Fonte: Próprio Autor.

5.5 Ensaios Eletroquímicos

Neste tópico serão apresentados os resultados dos ensaios de monitoramento potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica.

5.5.1 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto

A Figura 15 mostra o gráfico de monitoramento do potencial de circuito aberto para as amostras de aço maraging 300 envelhecidas por 3 horas, nas temperaturas de 480 °C, 570 °C, 600°C e 650 °C em solução de 3,5% NaCl. Pelo do gráfico gerado, é possível perceber que após 1800 segundos de ensaio, o potencial estabilizou e a solução atingiu o equilíbrio com a amostra.

No ensaio, pode-se observar que para algumas amostras, dependendo do tempo de tratamento térmico submetido, estabilizaram seu valor de potencial mais facilmente. Este foi o caso das amostras tratadas a 480 °C, 600 °C e 650 °C, que entre 1200 e 1500 segundos de ensaio, apresentam seus potenciais bastante estáveis quando comparandose com o resultado final, se estabilizando mais rapidamente, diferente da amostra à 570 °C de tratamento, uma vez que comparando esta com as anteriores, para 700 segundos de ensaio, ainda não era possível observar que o potencial estava próximo ao resultado do OCP final.

O valor de OCP é somente um potencial estabilizado e que, na maioria das vezes, pode coincidir com o potencial de corrosão da liga metálica.

Do ponto de vista da velocidade em que estas reações vão ocorrer, é válida a utilização das curvas de polarização potenciodinâmica, que poderá reafirmar, através dos valores de potencial de corrosão e densidade de corrente, a correlação entre a presença da fase austenita revertida e a resistência à corrosão do material.



Figura 15 - Potencial de circuito aberto para as amostras do aço maraging 300 em diferentes temperaturas de envelhecimento.

Fonte: Próprio Autor.

5.5.2 Polarização Potenciodinâmica

No ensaio de resistência à polarização, o objetivo é monitorar da taxa de corrosão e indicar a resistência à corrosão de materiais em meios aquosos (WOLYNEC, 2003)

A Figura 16 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica referente às amostras de aço maraging 300 envelhecidas por 3 horas, nas temperaturas de 480 °C, 570 °C, 600°C e 650 °C, respectivamente.

Sabe-se que quanto maior a resistência à polarização, mais resistente ao processo corrosivo este material será, uma vez que polarizar um material consiste em tirá-lo do seu ponto de equilíbrio e movê-lo para outro potencial.

Uma vez alterado o potencial do material, o mesmo sofre o processo de corrosão. A densidade de corrente indicará se o material passivou ou não. Um aumento contínuo de densidade de corrente para valores altos de corrente anódica (da ordem de 10⁻⁴ mA/cm²) indica que o material não tem resistência à corrosão.

Quando o material revela-se mais ativo que outro, significa que ele é um material de maior tendência a sofrer corrosão. Neste trabalho, por sua vez foi possível identificar uma correlação entre a temperatura de envelhecimento e o potencial de corrosão.



Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço maraging 300 em diferentes temperaturas de envelhecimento em meio aquoso 3,5 % NaCl.

Fonte: Próprio Autor

Pode-se observar pelas curvas de polarização da Figura 16, assim como na tabela 7, a seguir, que as amostras com maior temperatura de envelhecimento apresentaram menores potenciais de corrosão, indicando que as crescentes temperaturas tornam os materiais menos nobres quanto à corrosão sob o ponto de vista termodinâmico.

Em relação à densidade de corrente, todas as amostras apresentaram comportamento semelhante. Em nenhuma delas há passivação, pois a densidade de corrente só aumenta com o aumento de potencial. Todas as densidades de corrente na Figura 16 tem a mesma ordem de grandeza para o mesmo valor de potencial. Ao atingir o valor de 1 mA/cm², o ensaio de polarização potenciodinâmica é encerrado. Após esse valor de corrente, só há a dissolução do material. A amostra envelhecida há 480 °C além de apresentar um potencial de corrosão mais nobre, também apresenta a menor densidade de corrente quando comparada às demais. Isso pode ser um indicativo de que a austenita revertida tem um efeito negativo na resistência à corrosão do aço maraging 300.

Os potenciais de corrosão e densidade de corrente de corrosão podem ser visualizados na Tabela 7. À medida que a temperatura de envelhecimento foi aumentando, o potencial de corrosão ficou mais negativo. Já na densidade de corrente, não houve alteração em sua ordem de grandeza.

Tabela 6 - Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão obtidas das curvas
de polarização potenciodinâmica para as amostras do aço maraging 300 em diferentes
envelhecimentos.

Amostra	Potencial de corrosão (V vs	Densidade de corrente de
	Ag/AgCl)	corrosão (A/cm ²)
Mar 300 env 480 °C / 3 h	-0,38	2,57 x 10 ⁻⁶
Mar 300 env 570 °C / 3 h	-0,39	1,83 x 10 ⁻⁶
Mar 300 env 600 °C / 3 h	-0,41	2,60 x 10 ⁻⁶
Mar 300 env 650 °C / 3 h	-0,42	1,74 x 10 ⁻⁶

Fonte: Próprio Autor

5.5.3 Inspeção visual das amostras pós ensaio de corrosão

Após os ensaios de corrosão, as amostras passaram por uma inspeção visual a olho nu (Figura 17). É possível a visualização de uma pequena mancha preta em todas as amostras, aparentemente indicando corrosão localizada. É possível também a visualização do esmalte que delimita a área útil de cada ensaio.



Figura 17 - Inspeção visual das amostras do aço maraging 300 após ensaio de corrosão potenciodinâmico.

Fonte: Próprio Autor

5.5.4 Inspeção em Microscopia Ótica após ensaio de corrosão

Após a inspeção visual a olho nu, as amostras foram levadas ao microscópio ótico para melhor visualização de sua superfície após ensaio de corrosão. A Figura 18 mostra, em detalhes, a macha preta que surgiu em todas as amostras do aço maraging 300. Algumas dessas manchas apareceram na interface área útil/esmalte. Apesar disso, não são consideradas frestas, pois não houve formação de produto de corrosão por baixo do esmalte.

O tipo de corrosão que o maraging 300 sofreu foi corrosão generalizada. O que se vê nas imagens da Figura 18 é o início do processo corrosivo, pois os ensaios eram finalizados para uma limitação de corrente de 1 mA/cm². O potencial máximo atingido nessas curvas de polarização foi de -0,15 V (vs Ag/AgCl).

Figura 18 - Superfícies corroídas das amostras do aço maraging 300 envelhecidas a a) 480 °C/ 3 h, b) 570 °C/ 3 h, c) 600 °C/ 3 h, e d) 650 °C/ 3 h após o ensaio de polarização potenciodinâmico.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 19 mostra em maiores detalhes a formação de produto de corrosão dentro da região corroída. É possível observar uma região circular e, dentro dela, a formação de produto de corrosão. Como não houve tempo de se propagar ao longo de toda a superfície, esse produto de corrosão ficou confinado à região circular.

Figura 19 - Formação de produto de corrosão na superfície do aço maraging a) 570 °C/3 h, e b) 650 °C/3 h após o ensaio de polarização potenciodinâmico.



Fonte: Próprio Autor

Santos (2014) estudando a resistência à corrosão em meio aquoso de 3,5% de NaCl para aço maraging 300 em diversas temperaturas de envelhecimento, chegou a um resultado semelhante ao obtido nesse trabalho. No ensaio de corrosão feito pelo autor citado, as curvas de polarização potenciodinâmica foram varridas até o potencial de 1,2 V (vs ECS) atingindo valores de corrente próximos a 1 A, o que ofereceu tempo para o aço maraging corroer ainda mais. As imagens obtidas pelo autor após os ensaios de corrosão mostraram a formação de um produto de corrosão de cor escura todo trincado (Figura 20).

Figura 20 - MO da superfície do aço maraging em quatro condições de envelhecimento, a) 561 °C, b) 571 °C, c) 581 °C e d) 601 °C, após ensaios de corrosão em meio aquoso de 3,5% de NaCl.



Fonte: Santos, 2014.

Segundo Santos (2014), o produto formado foi analisado por EDS e apresentou em sua formação, os elementos Fe, Ni, Co e Mo, elementos esses que são os mais abundantes na composição do aço maraging 300.

Para esse trabalho, não foi possível a análise em EDS, porém a mesma morfologia do produto de corrosão encontrado por Santos (2014) foi encontrada nesta pesquisa. Se trata de um produto de corrosão escuro e bastante descontínuo. Outra característica desse produto é o fato de ele não ser protetor, pois o mesmo não proporcionou a passivação das amostras.

A austenita revertida mostrou ter influência somente no potencial de corrosão das amostras, não mostrando influência no processo corrosivo mostrado nas imagens pós ensaios de corrosão.

6 CONCLUSÃO

Face aos resultados obtidos neste trabalho, inicialmente pode-se concluir que após observação dos picos de austenita observados, que a quantidade de austenita revertida no material aumentava de acordo com o aumento da temperatura de envelhecimento (480 °C, 570 °C, 600 °C e 650 °C).

Em relação à Dureza Rockwell C, neste estudo, assim como previsto na literatura, foi observada uma diminuição nos valores de dureza nas amostras sob temperaturas mais elevadas de envelhecimento, reforçando que a maior reversão de austenita cause esta diminuição na dureza do aço maraging 300.

Além disso, observou-se, segundo os ensaios eletroquímicos, que a fase em questão mostrou influência na resistência à corrosão do material.

Através dos ensaios eletroquímicos realizados (potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica), foi possível verificar que a resistência a corrosão do aço maraging 300 foi afetada para as amostras envelhecidas sob maiores temperaturas.

Por meio do Potencial de Circuito Aberto (OCP), juntamente com as curvas de polarização potenciodinâmica, observou-se que à medida que a temperatura de envelhecimento era aumentada, o potencial de corrosão se mostrava mais negativo. Já na densidade de corrente, não houve alteração em sua ordem de grandeza.

Na menor temperatura de tratamento (480 °C) obteve-se um potencial de corrosão mais nobre, além de uma menor densidade de corrente quando comparada às demais temperaturas, sugerindo que a austenita revertida possui um efeito negativo na resistência à corrosão do aço maraging 300.

Já a partir da observação microscópica foi visualizado o início do processo de corrosão generalizada nas amostras, não sendo possível observar uma evolução maior devido ao curto tempo do ensaio eletroquímico.

Também foi visualizado um produto de corrosão escuro e descontínuo nas superfícies das amostras, que não ofereceu passivação às mesmas, e que já foi encontrado por Santos (2014) em estudo anterior.

Sugere-se, portanto, que austenita revertida oferece influência somente no potencial de corrosão das amostras, não tendo nenhuma influência no processo corrosivo mostrado nas imagens pós ensaios de corrosão

7 TRABALHOS FUTUROS

Quantificar a austenita revertida após os tratamentos térmicos de envelhecimento do Aço Maraging 300.

Para complementar os ensaios eletroquímicos de OCP e Polarização Potenciodinâmica, realizar Ensaio de Impedância Eletroquímica, visto não foi possível completar esta atividade em devido à pandemia.

Comparar, nas condições usadas nestes estudo, a resistência à corrosão do Aço Maraging 300 com um aço carbono.

Identificar o produto de corrosão formado, utilizando a técnica de EDS.

8 REFERÊNCIAS

AVELINO JUNIOR, Arquimedes Fontes. ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO MARAGING GRAU 300 EM MEIO DE CLORETO CONTENDO CO2 E CO2 / H2S. 2017. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

BELLANGER, G; RAMEAU, J.J. Effect of slightly acid pH with or without chloride in radioactive water on the corrosion of maraging steel. Journal of Nuclear Materials, v. 228, p. 24-37, 1996.

CARDOSO, Jorge Luiz. Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço superaustenítico AL 6XN PLUS[™] e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI304L, 316L e 317L. 2011.

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. 2019. 126 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

CARVALHO, Leandro Gomes de. Estudo dilatométrico das transformações de fases em aços maraging M330 e M350. 2012. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

COBALT CONTAINING HIGH-STRENGTH STEELS. Bruxelles – Belgique: Centre D'information du Cobalt, 1974.

DECKER, R.F.; EASH, J.T.; E GOLDMAN, A. J. 18% Nickel Maraging Steel. In: Source Book on Maraging Steels. ASM, Metal Park. Ohio 44073. 1979. 384 p. FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steels. Metallurgical Reviews. v. 13. p. 115-128. 1968.

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: 25 jul. 2021

KUMAR, P; SHETTY, A.N. Electrochemical Investigation on the Corrosion of 18%Ni M250 Grade Maraging Steel under Welded Condition in Sulfuric Acid Medium. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, v. 49, n. 3, p. 253–260, 2013

KUMAR, P; SHETTY, A.N. Electrochemical Investigation on the Corrosion of 18%Ni M250 Grade Maraging Steel under Welded Condition in Sulfuric Acid Medium. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, v. 49, n. 3, p. 253–260, 2013.

LEITE, Antonio Marcos dos Santos. Investigação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável do tipo 2404 (UNS S82441). 2017. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

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

LIMA FILHO, Venceslau Xavier de. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO MARAGING 300. 2018. 137 f. Tese (Doutorado) - Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

LOPES, Julio C. O. OS AÇOS MARAGING. 2007. 19 v. - Curso de Ciência e Tecnologia dos Materiais, São Paulo, São Paulo, 2007.

LOUREIRO, Rodrigo de Carvalho Paes. Influência dos ciclos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço maraging 300 18% ni. 2020. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

MAGNÉE A., DRAPIER J.M., DUMONT J., COUTSOURADIS D., HABRAKEN L., NASCIMENTO, Cleberson Lopes do. Diagnóstico de corrosividade em eletrodo de aterramento elétrico cobreado. 2013. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

NIINOMI, M. (Ed.). Metals for Biomedical Devices. Boca Raton: Elsevier, 2010. NUNES, G.C.s. et al. Maraging-350 steel: Following the aging through diffractometric, magnetic and hyperfine analysis. 2016. 5 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Paraná,, 2016.

PADIAL, A. G. F. Transformações de fase e propriedades mecânicas de um aço maraging sem cobalto. Dissertação (mestrado) – IPEN, São Paulo, 1994.88 p.

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

POORNIMA, T.; JAGANNATHA, Nayak; SHETTY, A. Nityananda. Studies on Corrosion of Annealed and Aged 18 Ni 250 Grade Maraging Steel in Sulphuric Acid Medium. 2010. Curso de Metallurgy And Materials Engineering, Department Of Science And Humanities, Pesit Bangalore-560085, India, Karnataka, 2010.

SANTOS, Luis Paulo Mourão dos. Avaliação da fragilização por hidrogênio no aço maraging 300. 2014. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SARQUIS, Ivna Nazlé Cavalcante. Estudo da fragilização por hidrogênio em aços maraging 300. 2018. 52 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

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

SHA, W.; GUO, Z. Maraging steels: modelling of microstructure, properties and applications. Oxford [etc.]: Woodhead Publishing Limited, 2009.

SILVA, Jean Jefferson Moraes da. Análise de textura e propriedades magnéticas em aços maraging 300 e 350 em várias condições de tratamento. Fortaleza – CE 2005. 2005. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza -Ce, 2005.

SUNDMAN, B. Thermo-Calc, a general tool for phase diagram calculations. In: Computer Aided Innovation of New Materials. North Holland: Elsevier Science Publishers B. V., 1991. p. 795–798.

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

THE MATERIALS INFORMATION SOCIETY. Binary alloys phase diagrams. USA: ASM International 2nd Edition Plus Uptade, 1996. CD-ROM.

TORRES, Yanka Maria Araujo. Influência da austenita revertida na resistência à corrosão do aço maraging 350 em meio aquoso de 3,5% nacl. 2021. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

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

VISWANATHAN, U.K.; Dey, G. K.; Sethumadhavan, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maragingsteel, Mater. Sci. Eng. A. 398 (2005) 376–372.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166p.