



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

GUILHERME LUIS FRANÇA SCHMALZ

**O ESTUDO DOS EFEITOS DE TRATAMENTO TÉRMICO NA MICROESTRUTURA
E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AÇOS MARAGING MODIFICADOS
COM Nb E Ti**

FORTALEZA

2024
GUILHERME LUIS FRANÇA SCHMALZ

O ESTUDO DOS EFEITOS DE TRATAMENTO TÉRMICO NA MICROESTRUTURA E
NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AÇOS MARAGING MODIFICADOS COM Nb
E Ti

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

Coorientador: Prof. Dr. Miloslav Běreš.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S372e Schmalz, Guilherme Luis França.
O estudo dos efeitos de tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas de aços maraging modificados com Nb e Ti / Guilherme Luis França Schmalz. – 2024.
68 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
Coorientação: Prof. Dr. Miloslav Béřeš.
1. Aço maraging. 2. Tratamento térmico. 3. Microestrutura. 4. Propriedade mecânica. 5. Caracterização metalúrgica. I. Título.

CDD 669

GUILHERME LUIS FRANÇA SCHMALZ

O ESTUDO DOS EFEITOS DE TRATAMENTO TÉRMICO NA MICROESTRUTURA E
NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AÇOS MARAGING MODIFICADOS COM Nb
E Ti

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao
Programa de Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de engenheiro metalurgista.

Aprovada em: 02/10/2024

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Miloslav Béreš
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Mohammad Masoumi
Universidade Federal do ABC (UFABC)

À estrada, que a tudo dei fé.

AGRADECIMENTOS

creio que na primeira semana do curso de metalurgia, veio aos meus ouvidos um aviso “*ninguém se forma sozinho*”. em nenhum momento quis provar *isso*, mas é possível sentir, ao final dessa estrada, as muitas sombras que se formam sob esses dois sois.

devo iniciar essa larga lista de agradecimentos pelo meu *gênesis*, a minha mãe cassemira, que possui as mãos marcadas pelas minhas por vezes escorregadias e a quem doou-se a mim de forma autêntica, ao meu pai carlos, aquele que sempre me olhou com uma métrica esperança e ao meu irmão nicolas, que coloridamente me acalmou com suas flores carismáticas na tarde de um domingo. saúdo ainda meu primo davi, que me mostrou brega e poeticamente a como agradecer por letras minúsculas.

não posso esquecer de agradecer aos meus amigos acadêmicos que me nutriram com seus gloriosos discursos de esquina, devo essas humildes três linhas e minha simpatia por nunca me mostrarem suas costas suadas. dedico este trabalho a vocês.

agradeço especialmente a minha segunda casa, o laboratório lacam e a todos seus anfitriões. os brilhos de seus olhos refletem as palavras aqui escritas, obrigado por colocarem mais de dez dedos nesse trabalho. aos ilustres pesquisadores: isabel ferreira, por fornecer as micrografias mais artísticas desse laboratório; édipo oliveira, o verdadeiro rei dos difratogramas e pedro pinheiro por contribuir com uma gentileza cítrica nas reconstruções.

agradeço ainda ao prof. dr. hamilton ferreira gomes de abreu a quem me entregou a oportunidade de viver a academia de forma científica, ao prof. dr. miloslav béreš por toda sua orientação e preocupação, ao dr. luís flávio gaspar herculano por toda mão sob meu ombro e sorriso largo. o que seria o lacam sem vocês?

a minha altruísta companheira, iana monteiro. se esse trabalho eclode alguma cor é graças ao seu sorriso e suor pingado sob essas páginas.

e àqueles que testaram sua tenacidade aqui... bom, vocês sabem que só precisam *envelhecer* um pouco.

"וַיְבָרֵךְ אֱלֹהִים"

(Gênesis 1:2)

“Assim como o peso faz pender a balança, assim a evidência determina o espírito”

(Ensaaios, Michel de Montaigne)

“A ciência, a nova nobreza!

O progresso. O mundo caminha!

Por que não giraria?”

(Um tempo no inferno, Arthur Rimbaud)

RESUMO

Os aços *maraging* modificados se mostram excelentes candidatos a otimização das propriedades de ultra-resistência já conhecidas nesses materiais. Além de aliar as características associadas a liga FeNi18%, o incremento de outros elementos de liga pode aprimorar as propriedades desse material. Por isso, a compreensão do comportamento microestrutural e de suas propriedades mecânicas se faz necessário através do entendimento das reais influências do teor desses elementos em diferentes condições de tratamento térmico comumente aplicados a esses materiais. Assim, três ligas de aço *maraging* foram investigadas variando-se o teor de titânio e nióbio submetendo-as a diferentes temperaturas de solubilização seguidas do envelhecimento. Através das técnicas de difração de raio-X, ensaios de dureza, microscopia ótica e eletrônica de varredura/ EBSD foi possível identificar as fases presentes nas amostras e avaliar suas características de acordo com diferentes níveis de solubilização. Dessa forma, a análise evidenciou que o tratamento de solubilização não influencia significativamente os valores de dureza, apesar das amostras com Ti terem se mostrado ligeiramente superiores quando envelhecidas. Os aços apresentaram uma microestrutura completamente martensítica que variam o tamanho de grão de acordo com a temperatura de solubilização. Amostras com Ti tiveram os maiores tamanhos de grão, evidenciando o nióbio como agente refinador dessas ligas. Além disso, alguns picos de austenita retida foram detectados em temperaturas críticas de solubilização para amostras contendo nióbio.

Palavras-chave: *maraging*, solubilização, microestrutura, dureza, titânio e nióbio.

ABSTRACT

Modified maraging steels are excellent candidates for optimizing the ultra-strength properties already known in these materials. In addition to combining the characteristics associated with the FeNi18% alloy, the addition of other alloying elements can improve the properties of this material. Therefore, understanding the microstructural behaviour and its mechanical properties is necessary through understanding the real influences of the content of these elements in different heat treatment conditions commonly applied to these materials. Thus, three maraging steel alloys were investigated by varying the titanium and niobium content and subjected to different solution annealing temperatures followed by aging. Using X-ray diffraction techniques, hardness tests, optical and scanning electron microscopy/EBSD, it was possible to identify the phases present in the samples and evaluate their characteristics according to different levels of heat treatment. Therefore, the analysis showed that the solution annealing treatment does not significantly influence the hardness values, despite the samples with Ti being slightly superior when aged. The steels presented a completely martensitic microstructure that varied in grain size according to the solution annealing temperature. Samples with Ti had the largest grain sizes, highlighting niobium as a refining agent for these alloys. Furthermore, some retained austenite peaks were detected at critical solution annealing temperatures for niobium-containing samples.

Keywords: maraging, solution annealing, microstructure, hardness, titanium, niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classes dos aços maraging relacionado a suas propriedades mecânicas	18
Figura 2 - Relação da dureza com diferentes temperaturas de envelhecimento.....	19
Figura 3 - Representações esquemáticas: a) VIM, b) câmara, c) VAR, d) ESR.....	21
Figura 4 - Micrografias de precipitados Ni ₃ Ti e NiAl em um sistema Fe-12Ni.....	22
Figura 5 - Diagrama de transformação de fase para o sistema Fe-Ni.....	26
Figura 6 - Diminuição da dureza com o aumento do tempo de solubilização.....	27
Figura 7 - Curvas de histerese térmica no diagrama Fe-Ni	28
Figura 8 - Gráfico TTT para a formação de precipitados de um aço maraging 350	29
Figura 9 - Comportamento da dureza durante o tratamento de envelhecimento.....	30
Figura 10 - Relação da tenacidade a fratura e limite de resistência em aços maraging	32
Figura 11 - Comparação da dureza do maraging solubilizado e solubilizado + envelhecido ..	33
Figura 12 - Ilustração da incidência da onda entre planos atômicos de acordo com a Lei de Bragg	35
Figura 13 - Esquema do funcionamento do EBSD formando o padrão de Kikuchi	35
Figura 14 - Exemplo do padrão de linhas de Kikuchi	36
Figura 15 - acima e à esquerda, um cristal cúbico projetando seus polos na esfera de referência e à direita, a projeção dos planos (111) do cubo em uma figura de polo. Abaixo, representação das projeções estereográficas.....	38
Figura 16 - Representação gráfica do tratamento de solubilização	44
Figura 17 - Representação gráfica do tratamento de solubilização	45
Figura 18 - Organograma da pesquisa	49
Figura 19 - Gráfico dos valores de dureza Rockwell C por temperatura de solubilização para os três materiais solubilizados.	51
Figura 20 - Gráfico dos valores de dureza Rockwell C por temperatura de solubilização para os três materiais solubilizados e envelhecidos.	52
Figura 21 - Difratoograma de Raio-X da amostra Ti em ordem crescente de temperatura de solubilização.	53
Figura 22 - Difratoograma de Raio-X da amostra Nb+Ti em ordem crescente de temperatura de solubilização.	54
Figura 23 - Difratoograma de Raio-X da amostra Nb em ordem crescente de temperatura de solubilização.	54
Figura 24 - Difratoogramas de Raio-X da amostra Nb_1160 e Nb+Ti_1210, da esquerda a	

direta, identificando picos de austenita retida (γ).	55
Figura 25 - Micrografias das amostras no estado como recebida; Ti (A), Nb+Ti (B), Nb(C), respectivamente.	56
Figura 26 - Micrografias ótica das amostras Ti (A) solubilizada. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.	57
Figura 27 - Micrografias ótica das amostras Nb+Ti (B) solubilizada. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.	57
Figura 28 - Micrografias ótica das amostras Nb (C) solubilizada. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.	57
Figura 29 - Micrografias ótica da amostra Ti solubilizada e envelhecida. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.	58
Figura 30 - Micrografias ótica da amostra Nb+Ti solubilizada e envelhecida. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.	58
Figura 31 - Micrografias ótica da amostra Nb solubilizada e envelhecida. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.	58
Figura 32 - Micrografias com o contorno de grão austenítico revelado para os três materiais solubilizados e envelhecidos; a) Ti_1060, b) Nb+Ti_1060, c) Nb_1060.	59
Figura 33 - Imagens da reconstrução da austenita prévia para os três materiais solubilizados e envelhecidos através dos dados de EBSD; sendo a) Ti_860, b) Nb+Ti_860, c) Nb_860.	61
Figura 34 - Imagens da reconstrução da austenita prévia para os três materiais solubilizados e envelhecidos através dos dados de EBSD; sendo a) Ti_960, b) Nb+Ti_960, c) Nb_960.	62
Figura 35 - Imagens da reconstrução da austenita prévia para os três materiais solubilizados e envelhecidos através dos dados de EBSD; sendo a) Ti_1060, b) Nb+Ti_1060, c) Nb_1060.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições químicas	42
Tabela 2 - Valores médios de dureza HRC para os três materiais sem tratamento.....	50
Tabela 3 - Quantificação do tamanho de grão de acordo com a temperatura de solubilização e liga.	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Do aço <i>maraging</i>	17
3.1.2 Propriedades mecânicas dos aços <i>maraging</i>	17
3.1.3 Fabricação dos aços <i>maraging</i>	20
3.2 Dos elementos de liga no aço <i>maraging</i>	21
3.2.1 Influência do Ni	22
3.2.4 Influência do Ti	23
3.2.5 Influência do Nb	24
3.3 Dos tratamentos térmicos em aços <i>maraging</i>	25
3.3.1 Tratamento térmico de solubilização	25
3.3.2 Tratamento térmico de envelhecimento	28
3.4 Da caracterização microestrutural e mecânica do aço <i>maraging</i>	31
3.5 Da microanálise em microscopia eletrônica de varredura e técnica EBSD	33
3.6 Da reconstrução das relações de orientação da austenita	37
3.7 Da importância do estudo de novas composições do aço <i>maraging</i>	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 MATERIAIS	41
4.2 MÉTODOS	42
4.2.1 Preparação das amostras	42
4.2.2 Tratamentos térmicos	43
4.2.2.1 Tratamento de solubilização	44
4.2.2.2 Tratamento de envelhecimento	45
4.2.3 Microscopia ótica - MO, microscopia eletrônica de varredura – MEV e difração de elétrons retroespalhados - EBSD	46
4.2.4 Simulação da reconstrução da austenita prévia	47
4.2.5 Ensaio de dureza Rockwell C	47
4.2.6 Difração de raio-X	48
4.3 ORGANOGRAMA	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50

5.1 Análise da dureza	50
5.2 Detecção de fases via difração de Raio-X	53
5.3 Microscopia ótica	56
5.4 Dados de EBSD e análise da austenita prévia	60
6 CONCLUSÕES	64
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Ao material que molda o tempo moderno exige-se cada vez mais a compreensão de suas características. Os passos da contemporaneidade demarcam novos limites aos aços que sustentam o berço do avanço tecnológico à medida que convocam pesquisadores para este progresso alquimista. Dentre as vertentes desse campo na atualidade, os aços do tipo “*maraging*” possuem um importante destaque. Esses, são popularmente conhecidos por suas excelentes propriedades mecânicas devido aos seus elementos de liga como o Ni, Co, Ti, Mo, entre outros. Além de seu baixo teor de carbono em sua composição química que defere a eles a classificação de ligas ferrosas de ultra-resistência. Assim, esta liga é capaz de desenvolver excelentes valores de limite de escoamento ainda que aliados a uma boa tenacidade à fratura, estabelecendo, assim, uma das suas principais características.

A premissa desse estudo está ligada a otimização das propriedades mecânicas, uma vez que essas são a razão-mor para as diversas aplicações dos aços *maraging* que vão desde peças aeronáuticas até componentes de centrífugas enriquecedoras de urânio (J. M. Pardal, 2007). Os principais fatores influenciadores dessa ideia são os tratamentos térmicos e os elementos de liga. Quanto aos tratamentos térmicos, é conhecido que a solubilização seguida do envelhecimento traz grandes benefícios a resistência mecânica. Tendo o endurecimento do material causado principalmente pela precipitação de intermetálicos durante o envelhecimento. Isto porque, a microestrutura desses materiais possui uma morfologia diferente da tradicional encontrada em aços comuns, em consequência do baixo teor de carbono (Magnee, 1974). Além disso, os elementos de liga como o Ni, Al, Co, Ti, entre outros, são agentes fundamentais na precipitação de intermetálicos endurecedores durante o envelhecimento (Silva, 2021).

A solubilização em aços *maraging* tem como objetivo a completa austenitização e o crescimento de grãos promovendo ao material uma maior ductilidade ainda que mantendo uma boa dureza e tenacidade a fratura. O resfriamento nessa condição transforma a microestrutura em uma martensita mole CCC (Cubo de Corpo Centrado) que dá razão a propriedade do aço, podendo também reter a austenita prévia em condições críticas de tratamento. (Lima Filho V. X., 2016) Estudou uma ampla faixa de temperaturas de solubilização verificando o comportamento exponencial do crescimento de grão a partir de 1050°C. Esse crescimento possui efeitos importantes nas propriedades mecânicas.

Em função da limitação de alguns tratamentos térmicos, atualmente pesquisadores vêm estudando os efeitos de microligações de elementos de liga (Ti, Al, Nb) aliando um baixo custo de fabricação e mantendo suas qualidades ou até mesmo incrementando as propriedades dos aços *maraging*. Assim, os aços modificados permitem uma mudança significativa de suas características mesmo que induzidas por uma baixa diferença em sua composição. O estudo dos efeitos do Nb nesses materiais ainda é escasso, apesar de evidenciarem seu desempenho promissor como refinador de grãos austeníticos (Parvinian & Daniel E. Sievers, 2021). Por vez, o titânio possui um papel importante no fortalecimento da solução sólida dos *maraging*, apesar de também controlar o crescimento de grão através da nucleação de intermetálicos e carbonetos nos contornos de grão (Lima Filho V. X., 2018).

Assim, o presente estudo se propõe a investigar as influências que o Nb e o Ti possuem na microestrutura e nas propriedades mecânicas de três aços *maraging* modificados e submetidos a diferentes temperaturas de solubilização seguidos de envelhecimento. Dessa forma, é possível dissertar sobre as diferentes características do aço *maraging* almejando fornecer uma fonte de pesquisa para acadêmicos e aspirantes metalúrgicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

A premissa desta pesquisa foi ancorada no objetivo de analisar as influências que diferentes temperaturas do tratamento de solubilização seguido do envelhecimento causam em três aços *maraging* modificados por Nb e Ti. Investigando o comportamento de suas microestruturas e propriedades mecânicas têm se o objetivo de ampliar os conhecimentos dos efeitos dessas condições.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Verificar a mudança dos valores de dureza nos materiais, de acordo com os tratamentos térmicos realizados.
- b) Investigar a influência que os teores de Nb e Ti possuem no comportamento da microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço *maraging*.
- c) Detectar as fases presentes nas amostras e seus planos cristalográficos relacionando as diferentes condições de solubilização.
- d) Avaliar o comportamento e a morfologia das microestruturas das três ligas de *maraging* de acordo com o crescimento da temperatura de solubilização.
- e) Comparar as avaliações da austenita prévia por meio teórico (reconstrução da fase mãe) e prático (revelação dos contornos da austenita prévia)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Do aço *maraging*

No dia 11 de setembro de 1959 um pesquisador da International Nickel Company, Inc. (INCO), atualmente do grupo VALE S.A. patenteou uma nova liga de aço que prometia aliar alta tenacidade e alta resistência mecânica. Tratava-se de uma liga quaternária de Fe-Ni-Co-Mo com percentual de 20-25% de Ni, que mantinha o material majoritariamente austenitizado a temperatura ambiente e que por conta de seus elementos de ligas precipitava intermetálicos capazes de endurecer o aço. O pesquisador era Clarence George Bieber e quase cinco anos depois do patenteamento, a liga foi reconhecida e sua comercialização iniciada. O nome do material levava seu percentual de Ni seguido do valor de sua resistência à tração em ksi (Fonseca, 2021), assim como mostrado na figura 1. Em 1962, outros trabalhos, da mesma companhia, relataram benefícios com a redução do teor de Ni para 18% (United States Patente Nº US 3093518., 1963). A nova composição aumentava a temperatura Ms (temperatura de início da transformação martensítica) e facilitava o endurecimento por envelhecimento, no qual trabalhava com um material martensítico supersaturado e com alta densidade de discordâncias (Fonseca, 2021).

Dado a sua popularização nos anos 70, o material começou a ser popularmente conhecido como aço *maraging*, i.e. *mar-* em referência a martensita e *-aging* ao tratamento de envelhecimento. Os aços *maraging* começaram a ser aplicados em processos críticos confirmando sua classificação como aços de ultra resistência. As aplicações vão desde equipamentos esportivos até rotores de alta velocidade em motores elétricos e componentes aeroespaciais/ aeronáuticos (Pardal J. M., 2012)

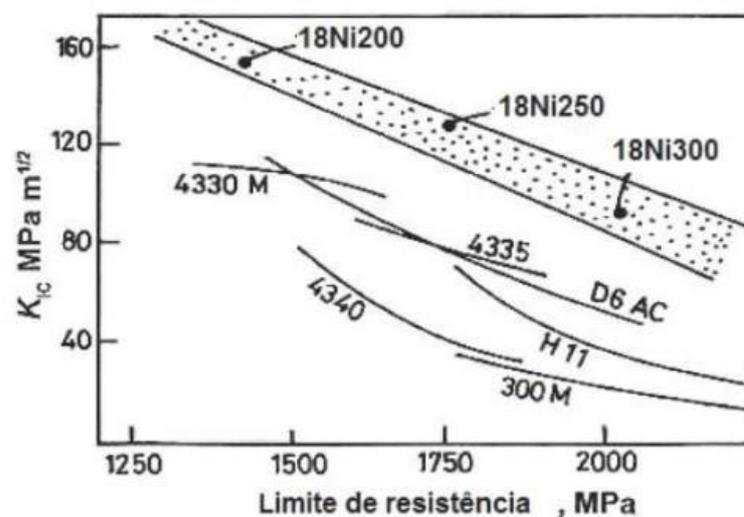
3.1.2 Propriedades mecânicas dos aços *maraging*

As aplicações de ultra resistência dos aços *maraging* se devem a vários fatores ligados a sua composição que corroboram para entrega de propriedades mecânicas que, comparados a

aços convencionais, muitas vezes são tidas como antagônicas. As principais características presentes neste material são a alta resistência à tração, elevada dureza, boa soldabilidade, boa conformabilidade e usinabilidade (Silva, 2021).

Devido ao seu alto teor de Ni, Co, Ti e Mo, o aço *maraging* favorece a formação de intermetálicos (Ni_3Mo , Ni_3Ti , Fe_2Mo etc.), que promovem um endurecimento por precipitação e permitem altos valores de limite de escoamento, podendo alcançar os 2400 MPa (CHIAVERINI, 2012). A praticamente ausência de carbono ($< 0,03\%$) classifica-o como uma impureza e permite a formação de uma martensita mole e dúctil em seu estado solubilizado, livre de carbonetos fragilizantes (TiC) que dificultam a soldagem (Silva, 2021).

Figura 1 - Classes dos aços *maraging* relacionado a suas propriedades mecânicas

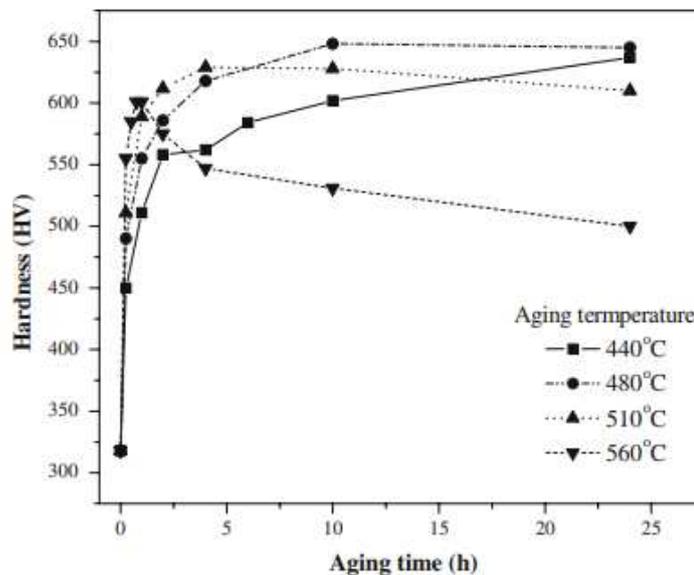


Fonte: (HAMAKER & BAYER, 1968)

O tratamento de envelhecimento foi alvo de vários estudos na tentativa de maximizar os valores de dureza. Segundo (Wei Sha, 1993) é observado um rápido endurecimento nos primeiros 30 minutos do envelhecimento em um aço *maraging* 300. Isso acontece pois logo nos primeiros minutos de tratamento, o material alcança a energia de nucleação de fases coerentes μ , S e ou ω . Para tempos mais longos, a dureza é incrementada pela precipitação de Fe_2Mo , $\text{Ni}_3(\text{Mo},\text{Ti})$ e Fe_2Mo , alcançando seu pico de dureza após 60 minutos (Viswanathan & Ganguly, 1993). (S.S.M. Tavares, 2004) observou que a temperatura é inversamente proporcional ao tempo de envelhecimento no intuito de elevar a dureza. Ainda segundo ele, na primeira hora de tratamento o aço *maraging* 350 alcança um aumento significativo da dureza para as

temperaturas analisadas (440°C, 500°C, 560°C e 650°C), seguido de uma diminuição linear para temperaturas acima de 560°C e um aumento gradual para temperaturas abaixo de 500°C até 25 horas de tratamento, como pode ser verificado na Figura 2. A queda linear da dureza observada por (S.S.M. Tavares, 2004) ocorre para longos tempos de envelhecimento e acontece em decorrência da formação da austenita revertida que não é transformada em martensita na solidificação (Pardal J. M., 2012). Esse fenômeno é retratado em diversas pesquisas e será comentado em outra sessão da revisão, apesar de não ser o foco do presente trabalho.

Figura 2 - Relação da dureza com diferentes temperaturas de envelhecimento



Fonte: (S.S.M. Tavares, 2004).

Dessa forma, foi impulsionado nos anos 2000 uma grande quantidade de pesquisas em volta da ideia de maximizar as propriedades mecânicas do aço *maraging* com diferentes configurações de seus fatores, seja o tempo ou a temperatura do tratamento, a velocidade de resfriamento, ou mesmo novas composições. (D.G. Lee, 2005) analisou a influência da inserção de diferentes teores de Nb (0,03% e 0,06%) em aço *maraging* de acordo com três temperaturas de envelhecimento (455°C, 482°C e 510°C). Foi verificado, que na primeira hora do tratamento a dureza aumentou em cerca de 47-63% comparado às amostras sem tratamento (HRC 29.4) e que os maiores valores foram promovidos por tratamentos com maiores temperaturas. Ademais, uma redução de 3% no valor de dureza foi observada após a solubilização de 815°C que antecipa o envelhecimento.

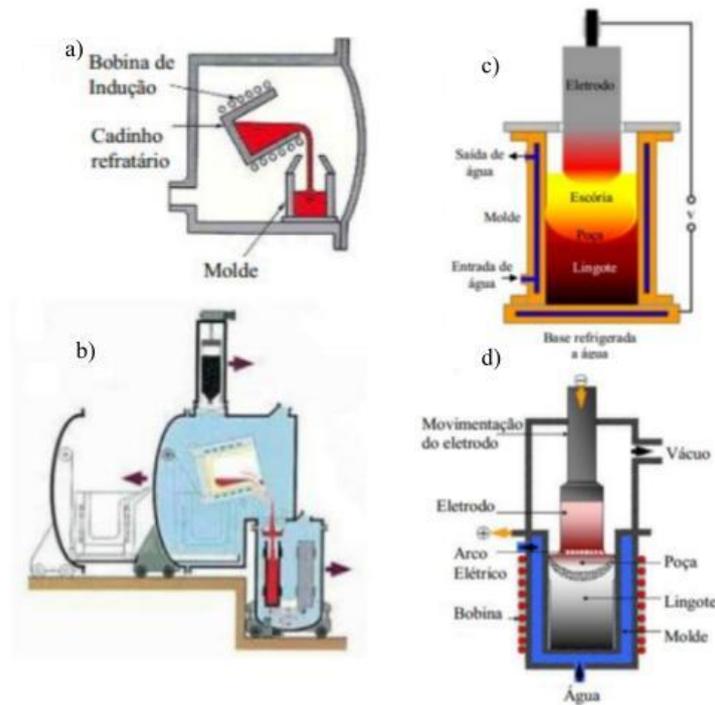
3.1.3 Fabricação dos aços *maraging*

Sabe-se que a fabricação do aço *maraging* acontece em duas etapas que procuram enriquecer o aço em elementos de liga conhecidos, como Ni, Mo, Co e Ti, assim como diminuir o teor de impurezas como S, Si, N e C, já que esses são responsáveis por diminuir a resistência do *maraging* (US Patente Nº 2004/0093983, 2004). A primeira etapa é realizada no forno de fusão a vácuo por indução, conhecido como VIM (*Vacuum Induction Melting*). A fusão da matéria prima acontece por meio da passagem de corrente elétrica em bobinas de cobre resfriadas a água em uma câmara controlada a vácuo. Esse isolamento evita que contaminantes reajam com a solução, como por exemplo, a segregação de Oxigênio e Nitrogênio evita a formação de óxidos ou carbonitretos, i.e. inclusões indesejadas, com elementos de liga importantes como o Al e o Ti (ARABI, DIVANDARI, & HOSSEINI, 2006). Em seguida, o vazamento do metal acontece para um molde pressionado por gás argônio.

Para um maior refinamento da composição, o aço *maraging* passa pelo processo de refusão contínua a vácuo, também conhecido pela sigla VAR (*Vacuum Arc Remelting*). O arco elétrico formado, no qual é a principal fonte de calor, se dá através da diferença de potencial entre 20V a 50V entre um eletrodo consumível e o lingote capaz de garantir uma maior purificação e um maior controle no resfriamento do mesmo. Isso é possível pois a corrente contínua (no qual, o valor irá variar de acordo com o material) é capaz de fragmentar quimicamente as inclusões em partes menores liberando sulfetos e óxidos, segregando elementos indesejados e homogeneizando quimicamente o material a fim de alcançar melhores propriedades mecânicas (REED, 2006).

Outro recente método que vem sendo adotado como uma etapa do refino do aço é a Refusão por Eletroescória (ESR). Essa técnica, ao contrário da VAR, se beneficia da escória como condutora de corrente e principal fonte de calor por efeito Joule, além de um excelente agente dessulfurante. Além disso, o processo permite um eficiente controle da solidificação homogeneizando o lingote, diminuindo sua porosidade e retirando grande parte das micro inclusões por meio de reações químicas (VALLE, 2010), (PADIAL, 2002), (REED, 2006)

Figura 3 - Representações esquemáticas: a) VIM, b) câmara, c) VAR, d) ESR.



Fonte: (VALLE, 2010)

3.2 Dos elementos de liga no aço *maraging*

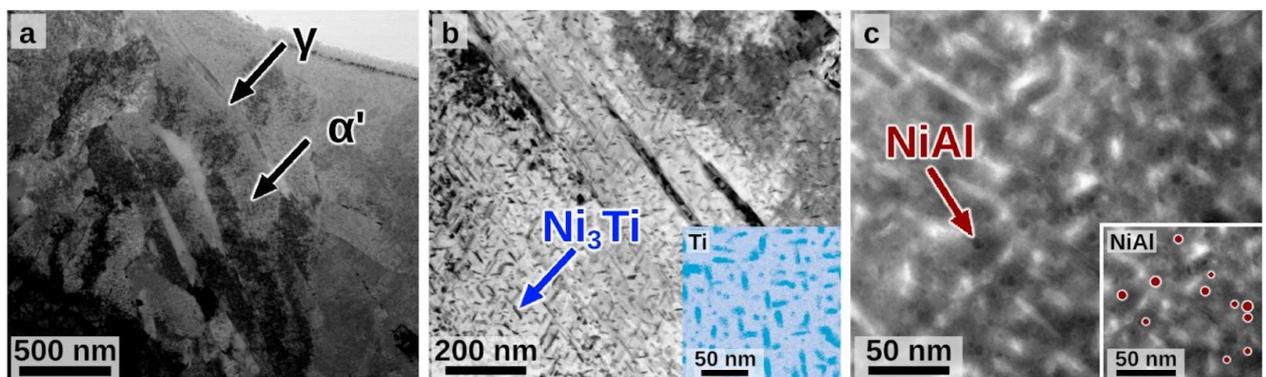
Como mencionado anteriormente, as propriedades mecânicas dos aços *maraging* se devem principalmente aos seus elementos de liga. Desde a retenção da austenita até a formação de intermetálicos, o entendimento da ciência por trás das influências concomitantes ajuda os pesquisadores no discernimento de composições mais eficazes aos seus objetivos. Dessa forma, faz-se necessário a compreensão dos mais significativos elementos presentes nesse material para o objetivo do presente trabalho, i.e. o estudo individualizado dos elementos de liga pode ser arriscado já que as influências nos resultados são concomitantes com o sistema heterogêneo.

3.2.1 Influência do Ni

A presença do Ni em aços *maraging* permite uma estrutura totalmente austenítica acima de 750°C, na qual, quando resfriada, mesmo a baixas velocidades de resfriamento, transforma-se em uma martensita cúbica de corpo centrado formada por cisalhamento. Porém, inicialmente esses aços eram fabricados com 20-25% de Ni o que colocava a M_s a temperaturas abaixo do ambiente, assim, suas propriedades seriam valorizadas somente em aplicações criogênicas. Isso porque, quando mantido a temperatura ambiente, essa estrutura essencialmente austenítica não favorece o endurecimento por precipitação. Dessa forma, os aços *maraging* 18Ni elevaram a temperatura M_s para faixa de 200°C a 300°C, a depender do teor de outros elementos, facilitando a transformação martensítica quando comparado aos 20Ni e 25Ni. Além disso, esse elemento possui uma grande influência na transformação martensítica e na reversão austenítica, segundo o princípio da histerese térmica, a qual terá uma abordagem aprofundada mais à frente (Silva, 2021).

Ademais, é responsável pelo endurecimento através da formação dos precipitados Ni_3Ti (Ti, Mo) e NiAl. A formação desses compostos e suas influências é estudada através da variação dos teores de elementos de liga o que, obviamente, é tido como um fator diretamente proporcional à resistência mecânica. (Stefan Zeisl, 2022) verificou que mesmo em uma liga de *maraging* Fe-12Ni, contendo 1,5% de Ti, a precipitação de Ni_3Ti foi um dos principais fatores para o endurecimento e aumento da tenacidade da liga.

Figura 4 - Micrografias de precipitados Ni_3Ti e NiAl em um sistema Fe-12Ni.



Fonte: (S. Zeisl, 2022)

A figura 4 a) mostra ripas de martensita acompanhadas de grãos de austenita revertida, enquanto as figuras 4 b) e c), identificam precipitados de Ni₃Ti com aproximadamente 20mm de comprimento e de NiAl com 5mm. A diferença de seus tamanhos justifica seus efeitos nas propriedades mecânicas revelando que, apesar de o NiAl possuir uma alta coerência com a matriz α -Fe (Z.K. Teng, 2012), o Ni apresenta uma maior solubilidade com o Ti gerando um endurecimento da matriz. Esse fenômeno é corroborado também por outros elementos de liga, como Mo e Co, que influenciam diretamente na nucleação desses intermetálicos (Stefan Zeisl, 2022).

3.2.4 Influência do Ti

Sobre a influência do titânio no aço *maraging*, sabe-se que a formação de Ni₃Ti cresce de acordo com o teor do elemento e, conseqüentemente, promove o endurecimento do material. Quando comparado com ligas sem a presença de Ti, o endurecimento se comporta de maneira mais lenta no envelhecimento, justificado pela baixa quantidade e diversidade de precipitados. Porém, ainda em comparação, a presença desse elemento pode reduzir a dureza do material mais rapidamente durante o tratamento, pois o superenvelhecimento gera um engrossamento acelerado do Ni₃Ti (Schober, 2009).

A adição de titânio no aço promove uma maior resistência à tração devido à alta densidade de discordância (S. Dehgahi, 2020). Dessa forma, teores iguais ou acima de 1,5% ajudam na transformação martensítica por cisalhamento durante o resfriamento, já que o níquel será retirado da matriz sólida, i.e. os grãos austeníticos, para a formação do precipitado aumentando, assim, a temperatura Ms (Pardal J. M., 2012). Apesar de estudos recentes não encontrarem uma grande diferença na fração volumétrica da martensita (α') quando comparado com dois aços *maraging* de alto e baixo teor de Ti (S. Dehgahi, 2020). Isso porque, o Ti rejeitado da região intergranular da austenita pode facilitar a formação da austenita retida (γ). Há também a formação do carboneto fragilizante TiC, porém a sua nucleação é limitada pela baixa presença de carbono nesses materiais (M. Ahmed, 1994).

Ao estudar as influências de elementos de liga em um aço *maraging* 300, (Anderson, 1964), desenvolveu a equação que se segue a baixo para quantificar o limite de escoamento. É possível notar o grande impacto que uma baixa porcentagem de Ti é capaz de promover no valor de YS. Além disso, o Ti atua como estabilizador da fase austenítica mole e refinador, pois

os precipitados Ti (C,N) se formam no contorno dos grãos (Magnee, 1974), (T. DebRoy, 2018). O refino é causado pelo ancoramento dessas fases nos contornos de grão da matriz austenítica dificultando o crescimento dos grãos (Lima Filho V. X., 2018).

$$YS \text{ (MPa)} = 104 + 63 (\% \text{ em peso de Co}) + 195 (\% \text{ em peso de Mo}) + 552 (\% \text{ em peso de Ti})$$

(Equação 1)

3.2.5 Influência do Nb

A compreensão das influências do Nb em ligas *maraging* surge de uma iniciativa de pesquisadores que almejam alcançar altos desempenhos com esse material aumentando suas propriedades mecânicas e relativizando seus custos de produção. Isto é, a microligação de elementos como Ti, V e Nb são capazes de aumentar a tenacidade, a dureza e a resistência à tração em temperaturas ambientes através do refinamento de grãos e endurecimento por precipitação (Parvinian & Daniel E. Sievers, 2021). Assim como os elementos de liga já apresentados, o Nb atua como um micro ligante que fortalece a solução sólida a partir da nucleação de precipitados com a maioria dos elementos de liga presentes, assim como carbonetos em ligas de aço (M. Ahmed, 1994).

O estudo dos mecanismos de ligação do Nb é bastante complexo e cada composição reage de maneira diversa, porém alguns autores verificaram benefícios na formação de microligados com variados elementos. Recentes trabalhos revelaram uma melhoria na resistência ao escoamento do material no uso de B. A mobilidade lenta para a difusão e engrossamento de precipitados desses elementos controlou a formação da austenita revertida endurecendo o material (P Ponguru Senthil, 2019). A adição de Nb também confere uma maior estabilidade da austenita retida através do refinamento do grão, o que diminui a temperatura Ms (Khaisterkamp, 1999). Esse mecanismo pode ser justificado pelo aumento da quantidade de austenitas retidas no aço. Estudos apontam que a adição de Nb aumenta em 25% o volume de austenita retida, na qual promove um maior endurecimento ao material (M. Onink, 1998) (Tanmay Bhattacharyya, 2011). Outros estudos também verificaram a afinidade do Nb na formação *in situ* de carbonetos ((Nb, Ti)N e NbC) presentes na martensita, no qual, através do estudo de parâmetros de rede indicaram que esses são deficientes em teores de N e C,

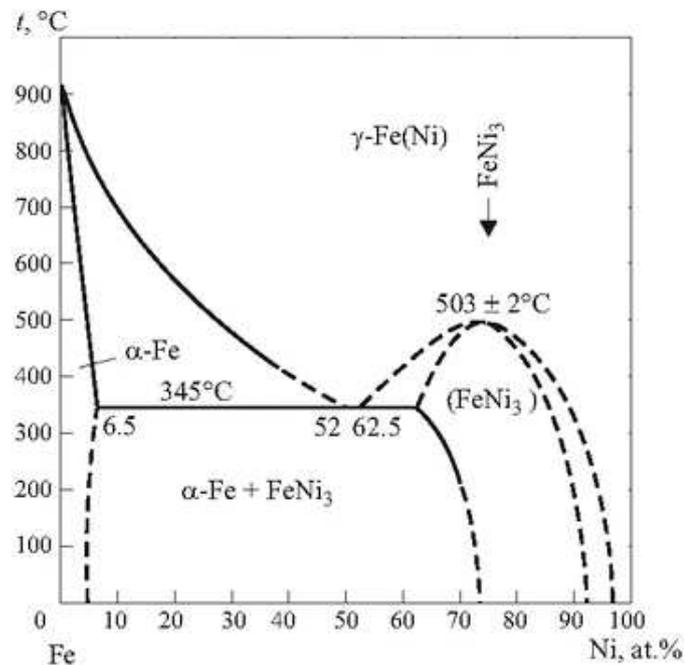
essencialmente fragilizantes (GK Tirumalasetty, 2011) Dessa maneira, a resistência ao desgaste e a dureza podem ser aumentadas controlando-se a razão atômica Ti/Nb, tendo sido observado a maximização das propriedades a 1:3 (Xu Mao, 2024).

3.3 Dos tratamentos térmicos em aços *maraging*

3.3.1 Tratamento térmico de solubilização

O tratamento de solubilização consiste em dissolver fases presentes na liga e reduzir a segregação de precipitados oriundos da solidificação da liga fundida. Normalmente tendo uma duração de 1h-3h, o tratamento isotérmico é finalizado com o resfriamento ao ar ou em água; no caso do *maraging*, a velocidade de resfriamento não irá influenciar a taxa da transformação martensítica, ao contrário das martensitas ricas em carbono presentes em aços carbono. Isso porque, em aços *maraging*-Ni 18 o alto teor de níquel atrelado a baixíssima presença de carbono estabelece uma temperatura de Ms bastante acima da temperatura ambiente, promovendo uma estrutura majoritariamente martensítica a 25°C. Dessa forma, a figura 5 representa o diagrama Fe-Ni, útil para o estudo das transformações decorrentes dos tratamentos térmicos nesse material. Vale ressaltar, que o interesse por esse processo está ligado a melhores propriedades mecânicas, caso uma boa ductilidade e usinabilidade sejam os objetivos. Porém, geralmente, a diminuição da segregação de precipitados faz parte de um plano de incremento da resistência mecânica promovida pela precipitação de intermetálicos no tratamento de envelhecimento seguinte (Silva, 2021).

Figura 5 - Diagrama de transformação de fase para o sistema Fe-Ni

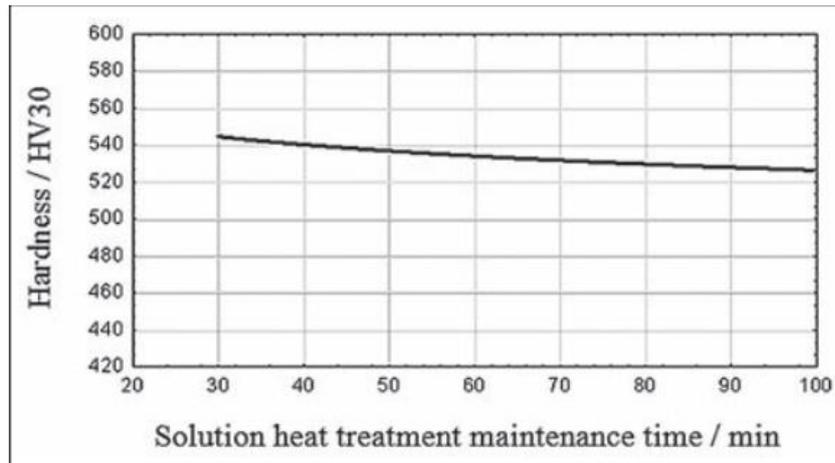


Fonte: (SILMAN, 2012)

Analisando o diagrama é possível verificar que para uma liga Ni 18% a austenitização ocorre a 640°C; porém, as condições são baseadas em um modelo ideal em equilíbrio que não considera outros elementos de liga. Portanto, na prática, a austenitização completa ocorre por volta dos 820°C para C300. O que não desvaloriza a porção teórica do diagrama, mas indica uma direção ao estudo. Outros autores estudaram a influência de temperaturas mais elevadas que promovam uma maior saturação de elementos de liga na matriz, alcançando melhores desempenhos

Quanto à dureza, a solubilização do material a reduz ligeiramente em decorrência do crescimento dos grãos, podendo alcançar valores mínimos com tempos excessivos de tratamento (aproximadamente 30 Rockwell na escala C). Por isso, define-se por convenção a duração de 1h para o tratamento nesses aços. A seguir, a representação do efeito da dureza em relação ao tempo de solubilização em um aço *maraging* 300. Observa-se que a diminuição da dureza acontece rapidamente já no início do tratamento, justamente pelo coalescimento dos grãos que facilitam a movimentação das discordâncias (FLOREEN, 1978).

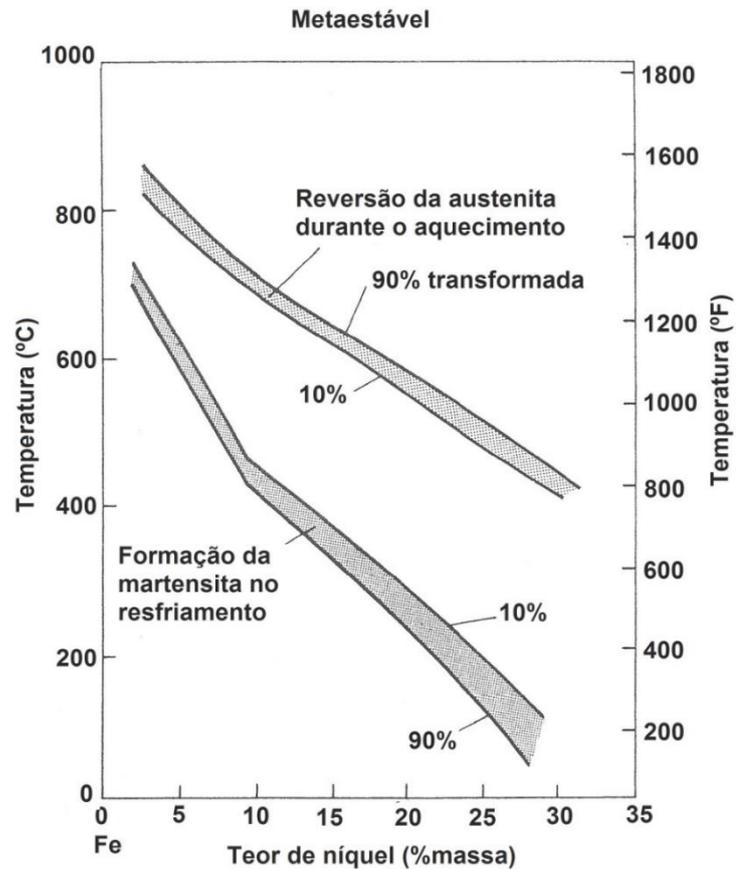
Figura 6 - Diminuição da dureza com o aumento do tempo de solubilização



Fonte: (NIOAȚĂ, 2012).

Ademais, vale a compreensão do sistema metaestável. Portanto, o princípio metalúrgico que caracteriza os *maraging*, chamado histerese térmica, possibilita a transformação martensítica no resfriamento sem que sofram com a reversão da austenita. Através do diagrama representado na figura 7, a metalurgia física explica que para maiores teores de Ni no aço, a temperatura no resfriamento para a M_s tende a diminuir, mas não só isso. O diagrama ainda exemplifica duas condições de transformação, a primeira que ocorre no aquecimento permitindo a austenitização, e outra, a temperaturas menores, que permite a transformação da austenita primária em martensita sem a retenção dessa durante o resfriamento. Dessa forma, cria-se uma diferença da temperatura entre a reversão austenítica (A_s) e a M_s , i.e., há uma faixa de temperatura dessas transformações que permite o aquecimento deste material em altas temperaturas sem que ocorra a reversão austenítica mesmo para longos períodos de tempo. Esse tratamento é comumente chamado de envelhecimento (Loureiro, 2020).

Figura 7 - Curvas de histerese térmica no diagrama Fe-Ni



Fonte: (FLOREEN, 1978).

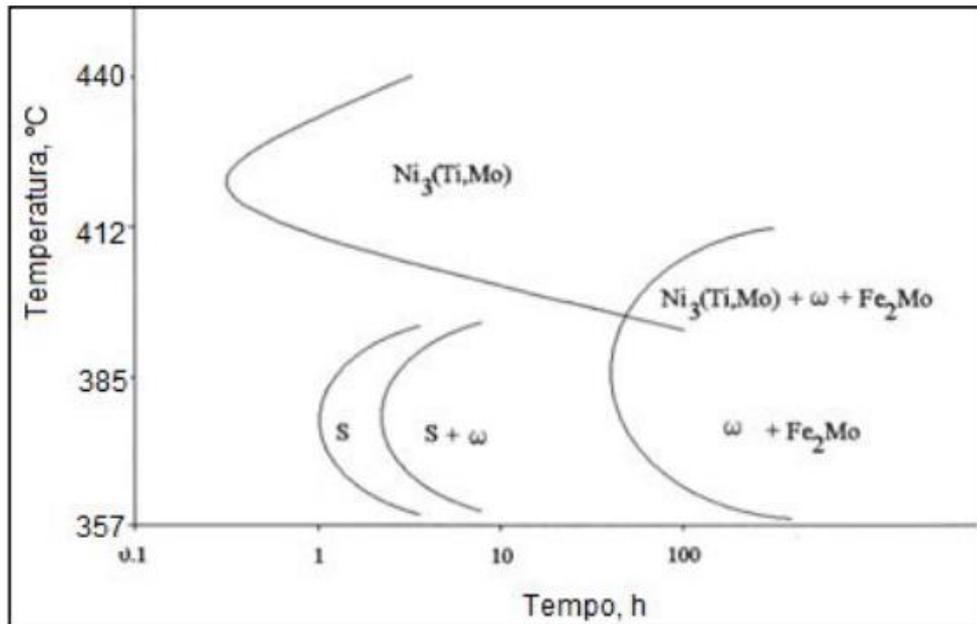
3.3.2 Tratamento térmico de envelhecimento

O tratamento de envelhecimento tem como objetivo a precipitação de compostos de segunda fase formados pelos elementos de liga presentes na matriz Fe-Ni. A histerese térmica comentada, permite que elementos insolúveis presentes na matriz martensítica acumulem energia durante longos períodos e formem precipitados endurecedores. Precipitação essa que é caracterizada por ser fina e uniforme podendo nuclear diversos intermetálicos, dentre eles: $Ni_3(Ti,Mo)$, N_3Mo , Ni_3Ti , Fe_2Mo e $FeMo$. Assim, o incremento na resistência mecânica é provocado fundamentalmente por distorções da rede cristalina que irão agir como barreiras na movimentação de discordâncias e, conseqüentemente, dificultar o cisalhamento do material.

Dessa forma, o tempo, deformação prévia e a temperatura do tratamento térmico são variáveis fundamentais para a cinética dessas transformações e suas qualidades. Tempos longos

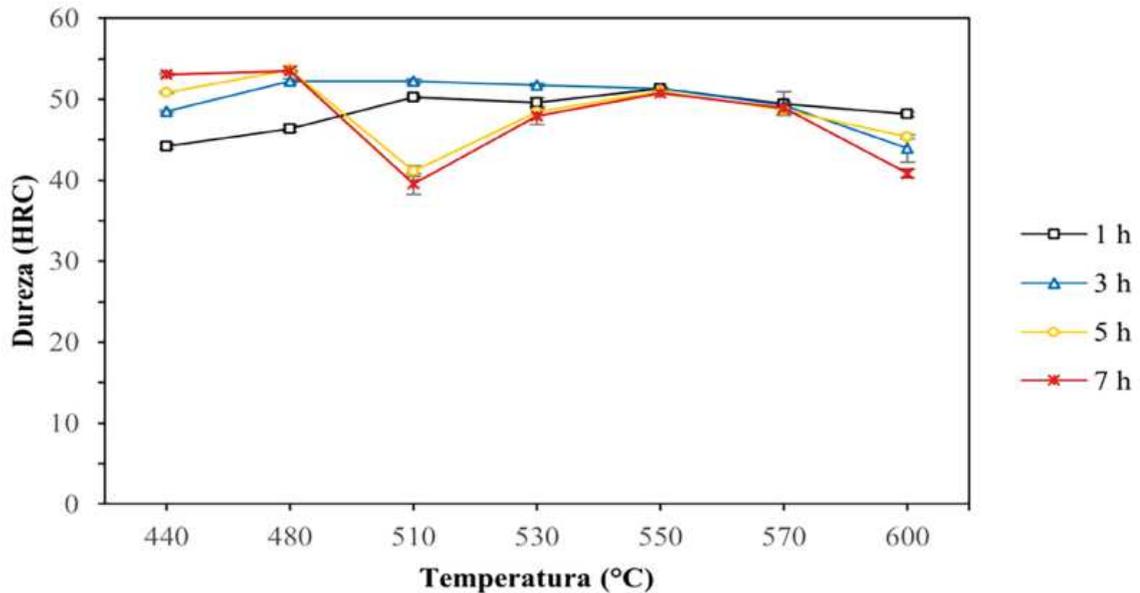
(acima de 2h) provocam o engrossamento de compostos (Ni_3Ti) e o surgimento de precipitados esféricos de Fe_2Mo , que irão reduzir o valor da dureza. Por isso, algumas ligas comerciais submetem o material a uma deformação plástica (laminação) antes que irá aumentar a taxa de difusão dos elementos de liga (Ni, Ti e Mo). Logo, a cinética de precipitação de compostos com esses elementos será acelerada, promovendo uma maior quantidade de compostos nucleados. Assim, essa rota se torna bastante promissora para a maximização das propriedades mecânicas, apesar de não ser desenvolvido no presente estudo. A figura 9 representa a relação da dureza com o aumento da temperatura para um aço *maraging* 300 envelhecido por 1, 3, 5 e 7 horas, no qual, os melhores resultados aparecem a 480°C . Além disso, é possível notar o efeito do superenvelhecimento que começa a aparecer para temperaturas acima 550°C . Temperaturas altas também podem facilitar a precipitação de fases indesejáveis, por isso admite-se que a condição ideal para o tratamento de envelhecimento nesses materiais é: $480^\circ\text{C}/3\text{h}$ (Pardal J. M., 2012).

Figura 8 - Gráfico TTT para a formação de precipitados de um aço *maraging* 350



Fonte: (TEWARI, MAZUMDER, BATRA, & DEY, 2000).

Figura 9 - Comportamento da dureza durante o tratamento de envelhecimento



Fonte: (Filho, et al., 2024)

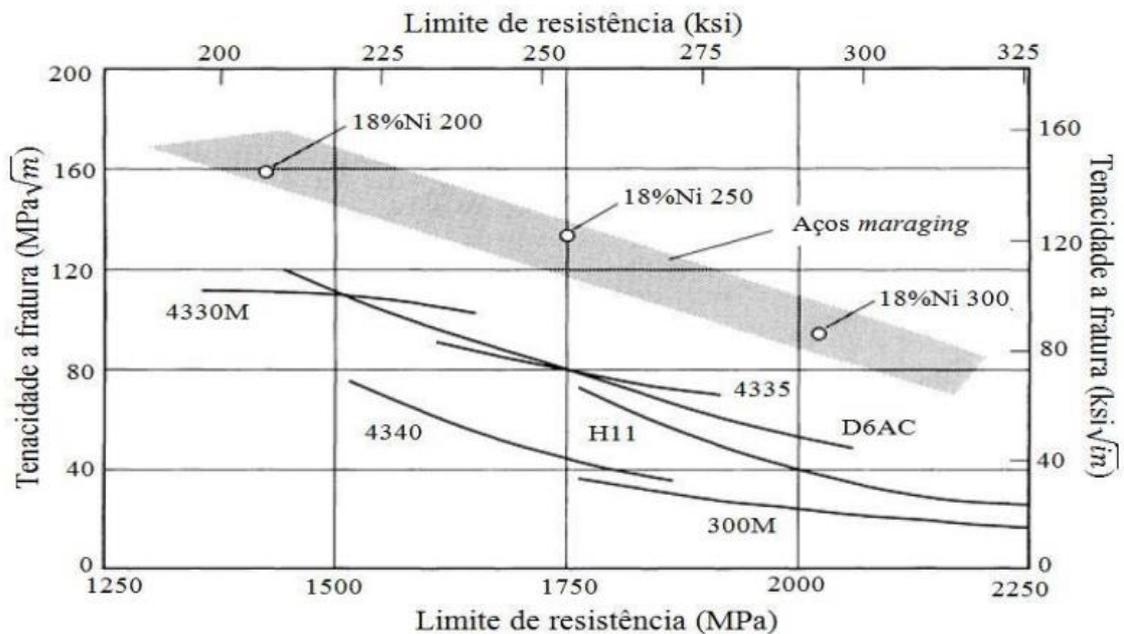
Ademais, estudando as condições do tratamento, é conhecido na literatura o fenômeno de superenvelhecimento que geralmente é evitado por suas desqualificações quanto às propriedades mecânicas e magnéticas. Isso ocorre em razão do prolongamento do tratamento, provocando a segregação de átomos de níquel nos contornos de austenita prévia, estabilizando-a e dificultando a transformação de reversão das ripas de martensita, formando a chamada austenita retida ou reversa. Além disso, o amolecimento da liga é causado pela perda da resistência da movimentação das discordâncias através do crescimento dos precipitados e seu coalescimento. A reversão da austenita é influenciada por vários fatores, porém autores verificaram que temperaturas mais baixas podem exigir tempos muito mais longos quando comparados com temperaturas um pouco mais altas. Por exemplo, (Xiaodong Li, 1995) observaram que para um aço *maraging* 350 o envelhecimento de 430°C promove a reversão da austenita após 64h. Porém, o aumento da temperatura para 640°C reduz esse tempo para 2h. Portanto, convém-se utilizar a temperatura de 480°C, na qual a reversão da austenita irá acontecer por volta de 8h de tratamento, estabelecendo um tempo hábil para o endurecimento do aço sem um demasiado gasto de energia e evitando a formação da austenita retida.

3.4 Da caracterização microestrutural e mecânica do aço *maraging*

Diante das condições de natureza física, termo física e química é possível dissertar sobre as características que contemplam as especialidades da liga *maraging* com a finalidade de direcionar o estudo ao seu objetivo técnico. Portanto, é possível explicar sobre alguns tópicos relacionados às propriedades mecânicas no intuito de ampliar a noção do conteúdo antes do aprofundamento nos mecanismos microestruturais da dureza, a qual possui protagonismo nesta pesquisa.

Assim, para efeito de comparação entre os materiais, o limite de escoamento e a tenacidade à fratura são propriedades importantes que avaliam a aplicação dos mesmos. No caso do *maraging*, é de conhecimento geral que os valores de resistência à tração e tratabilidade são superiores aos aços convencionais, como por exemplo tendo o limite de escoamento na faixa de 1400 a 2400 Mpa. A justificativa é conduzida pela concomitância dos fatores já expostos, sendo o teor de Ni um fator primordial na transformação martensítica e na precipitação. Geralmente, segregado aos contornos de grão da austenita solubilizada, o níquel executará a função de estabilizador da matriz e nucleador de precipitados endurecedores, assim, permitindo que a austenita transforma-se em uma martensita com morfologia típica em ripas, rica em discordâncias. Sabe-se também que essa morfologia é causada pela baixa quantidade de carbono desses materiais, sendo comum em aços doces (acima de 0,06% em C) as chamadas martensitas em maclas. Dessa forma, diferentes composições do *maraging* podem ser ajustadas para a confecção de diversos custos/ benefícios relativizados a suas aplicações, ou seja, esses aços são classificados quanto ao limite de escoamento em ksi. A figura 10 exemplifica de forma detalhada a relação inversamente proporcional da tenacidade à fratura com o limite de resistência mecânica indicando a nomenclatura das respectivas classificações (por exemplo, 18%Ni 200 = 200 ksi).

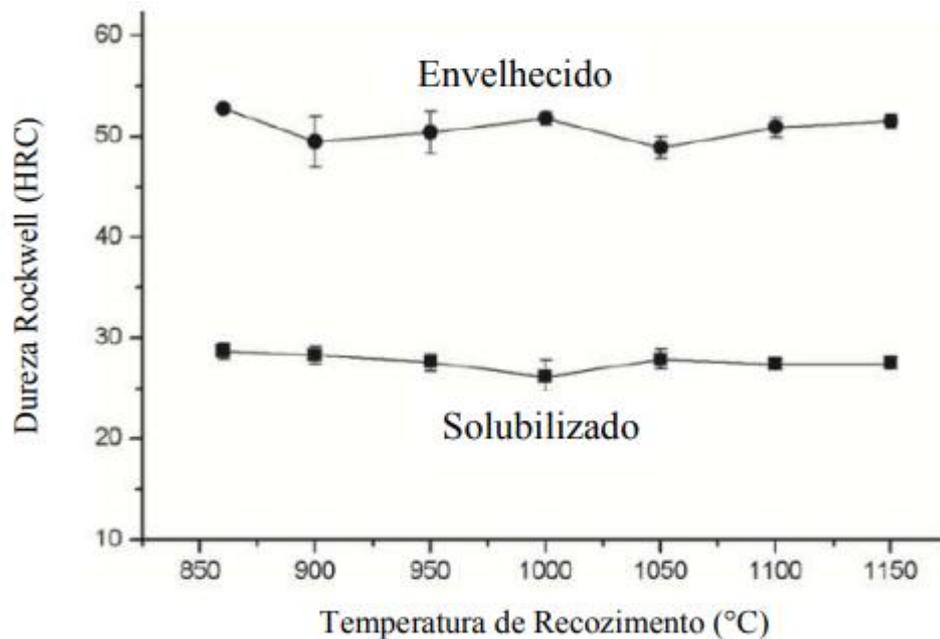
Figura 10 - Relação da tenacidade a fratura e limite de resistência em aços *maraging*



Fonte: (SCHMIDT & ROHRBACK, 1991).

Outra propriedade que se destaca na caracterização dos materiais é a dureza, na qual pode-se tirar conclusões críticas com análises relativamente simples quando comparadas aos ensaios de outras propriedades. A medição da deformação plástica permanente em um material pode creditar compreensões sobre os esforços exigidos em trabalhos abruptos. Em aços convencionais, essa qualidade é atrelada a um mecanismo intrínseco e inversamente proporcional a ductilidade, o que de fato em parte se encontra na liga aqui estudada. Porém, a diferença está na natureza dessa propriedade. Como já dito, os *maraging* são conhecidos por serem materiais bastante versáteis, aliando boa ductilidade e usinabilidade no seu estado solubilizado. Tendo uma dureza em torno de 30-35 HRC e em seu estado envelhecido há o endurecimento em cerca de 50% através da precipitação, assim representado na figura 11. A questão é que mesmo em seu estado envelhecido, o *maraging* possui a capacidade de preservar boa parte de sua ductilidade. Isso porque diferente dos aços com alto teor de carbono a austenita CFC (Cubo de Face Centrada), quando temperada, transforma-se em uma martensita dura, enquanto na liga Fe-Ni a martensita CCC é mole. Dessa forma, o envelhecimento mantém sua ductilidade agregando a dureza dos interméticos formados.

Figura 11 - Comparação da dureza do *maraging* solubilizado e solubilizado + envelhecido



Fonte: (Lima Filho V. X., 2018) (Loureiro, 2020).

3.5 Da microanálise em microscopia eletrônica de varredura e técnica EBSD

É imprescindível compreender os mecanismos microestruturais manejados por tratamentos térmicos sem a utilização das ferramentas da microanálise. No estudo de imagem, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), ganha relevância ao detectar detalhes fundamentais na compreensão das características do arranjo cristalino. A técnica utiliza a interação de elétrons emitidos com o material para produzir imagens de alta resolução em escala micro e nanométrica. Segundo (Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova, 2016) “A técnica de microscopia eletrônica de varredura utiliza geralmente os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados emitidos do volume de interação quando os elétrons de alta energia cinética se chocam com os átomos da amostra.” e acrescenta “As imagens geradas possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado, no monitor, é a transcodificação da energia de elétrons detectados.” Por isso, a resolução não somente é definida pelos fatores regentes ao microscópio e/ou a amostra, mas também aos fenômenos que ocorrem no volume dessa interação. Além disso, é válido ressaltar que os resultados dessa técnica são limitados as informações dispostas na imagem, ou seja, é possível observar as características morfológicas dos materiais, porém não é possível acusar o tipo de fase presente ou mesmo a quantidade de um determinado

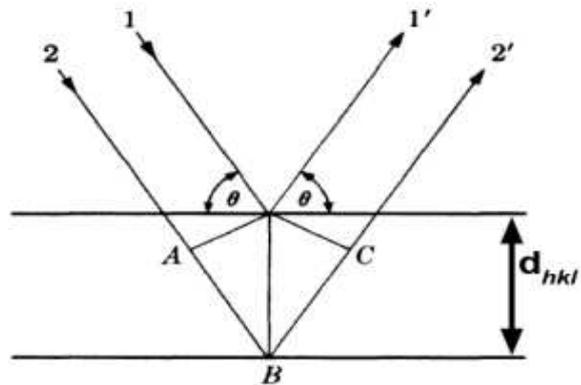
elemento; é possível, através de uma análise secundária, acusar o tamanho de grão, porém não é possível diferenciar suas orientações cristalográficas ou mesmo quantificar determinada fase. Assim, é necessário acoplar outras ferramentas, como o EDS (Detector de Energia Dispersiva) e o EBSD (Difrador de Elétrons Retroespalhados), para o estudo conjunto dessas informações e a conclusão das propriedades e seus fatores do material em questão. Transformando assim, o EBSD quase em um sinônimo aos trabalhos com o MEV.

O EBSD é uma ferramenta fundamental para o estudo microestrutural, definido como uma técnica capaz de identificar as orientações cristalográficas de mono ou policristais, possibilitando o estudo da textura na grande maioria de materiais inorgânicos, em especial os materiais metálicos. As análises são ainda capazes de revelar tamanhos de grão, características de contornos de grão (como fases segregadas, intermetálicos) e identificar fases em foco. Seu funcionamento se baseia na Lei de Bragg (equação 2), a qual equaciona a difração de ondas espalhadas incidentes em um cristal, i.e. caso uma onda com comprimento equiparável ao espaçamento interatômico for incidido numa rede cristalina, essa onda será refletida em cada plano do cristal (Figura 12). Assim, a difração de raio-X pode ser relacionada através da ordem de reflexão (n), o comprimento de onda (λ), a distância interplanar dos átomos (d) e o ângulo de desvio do feixe incidente (θ). Dessa forma, é possível determinar a direção de cada cristal através do valor do ângulo de difração emitido pela máquina e a distância interatômica (Sitzman, 2006)

$$n.\lambda = 2.d.\theta \quad \text{(Equação 2)}$$

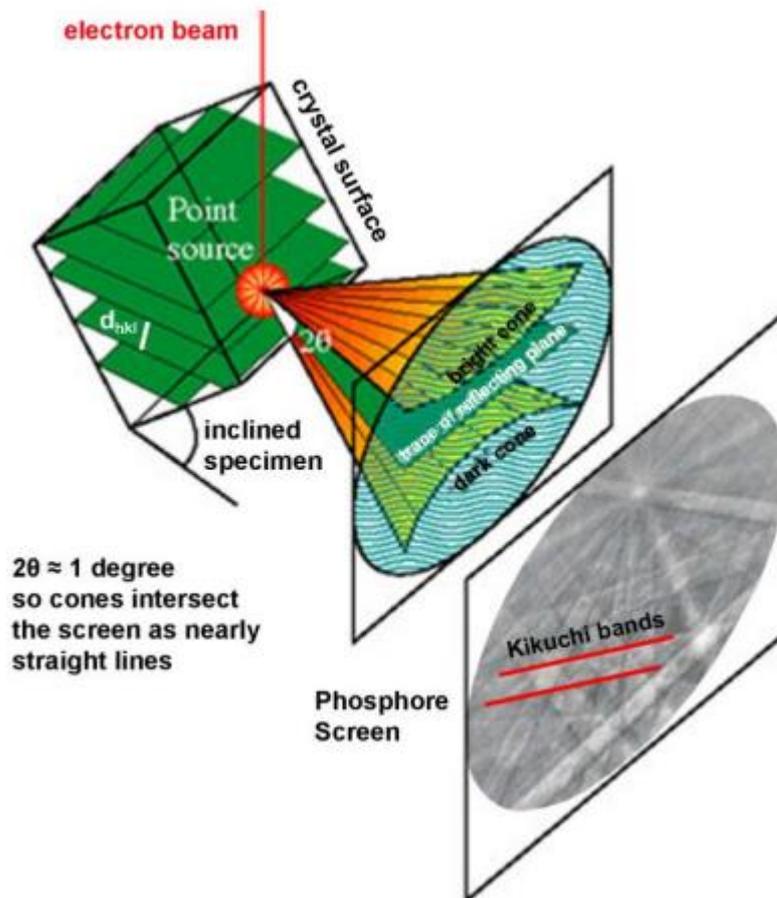
Vale a pena ressaltar que a eficiência dessa análise está ligada ao bom funcionamento do equipamento e principalmente a preparação da amostra. Portanto, é essencial que a superfície esteja livre de contaminantes (como óxidos, sujeiras), assim como devidamente plana para que o feixe de elétrons tenha um maior aproveitamento da rede cristalina a ser analisada. Pois, qualquer barreira entre o feixe e o material será tida como inconsistência podendo comprometer a validade dos resultados. Na metodologia será melhor explanado as exigências dessa preparação.

Figura 12 - Ilustração da incidência da onda entre planos atômicos de acordo com a Lei de Bragg



Fonte: (Cullity, 2014).

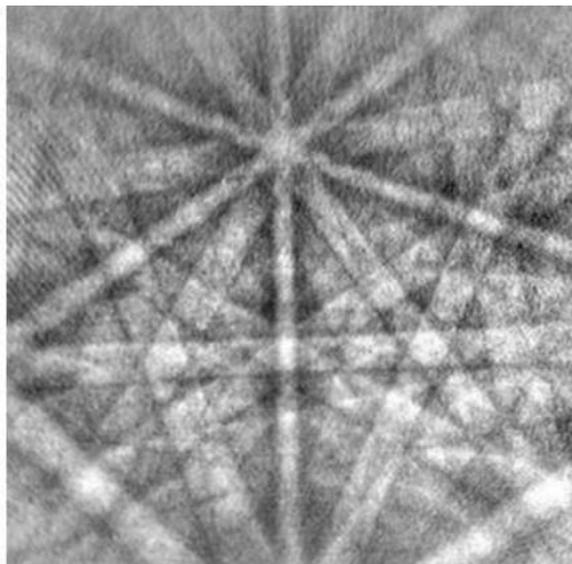
Figura 13 - Esquema do funcionamento do EBSD formando o padrão de Kikuchi



Fonte: (Sitzman, 2006).

A coleta de informações pelo EBSD é bastante complexa e exige maiores noções da cristalografia e dos equipamentos do MEV, mas é imprescindível seguir o estudo sem a explicação da formação das linhas de Kikuchi. Antes de avançar é preciso saber que para essa análise é necessário conhecer o material em questão, ou seja, a composição dos principais elementos. Pois, a interpretação do padrão formado na tela de fósforo será realizada por meio da comparação do padrão teórico e experimental. Por isso, muitas vezes o MEV vem acompanhado do espectrômetro de raio-X no qual pode ser utilizado rapidamente para conferir a composição. Seguindo, a partir do momento que o canhão lança o feixe de elétrons sobre a amostra inclinada a 70° com a normal, os feixes retroespalhados são lançados contra a tela de fósforo que começa a interagir formando o padrão de linhas de Kikuchi (Figura 14). Esse padrão é importante pois, as linhas formadas mostram a intensidade com que, no volume de interação da amostra analisado, uma determinada orientação é dada, ou seja, além da identificação das direções e suas intensidades que um determinado conjunto de cristais possui, a espessura das linhas também representa a distância entre planos interatômicos. A interpretação das orientações é feita a partir da medição dos ângulos entre as linhas estabelecidas no padrão. Ademais, nem todas as orientações do volume interativo são calculadas, a fins de eficiência do processo são selecionadas de cinco a dez bandas mais intensas do conjunto (Sitzman, 2006).

Figura 14 - Exemplo do padrão de linhas de Kikuchi



Fonte: (Sitzman, 2006).

3.6 Da reconstrução das relações de orientação da austenita

Os contornos de grão, geralmente, acumulam impurezas que podem favorecer a difusão de novas fases, e.g., o níquel segregado da austenita é acumulado nos contornos e interstícios para a nucleação da martensita durante seu resfriamento, i.e., esta “interfase” criada a partir da nucleação de “fase filha” (martensita) possui uma orientação que, na verdade, foi reorientada e oriunda dos átomos da “fase mãe” (austenita); a esse conceito dá-se o nome de Relação de Orientação (RO). Uma relação de orientação é o paralelismo (e a paralelismo entende-se: uma baixa diferença angular) estabelecida entre duas orientações cristalográficas de fases diferentes, podendo ser encontrada em transformações de fases, deformações e tratamentos térmicos de recristalização (Andrade, 2020). Comumente representadas pela seguinte forma:

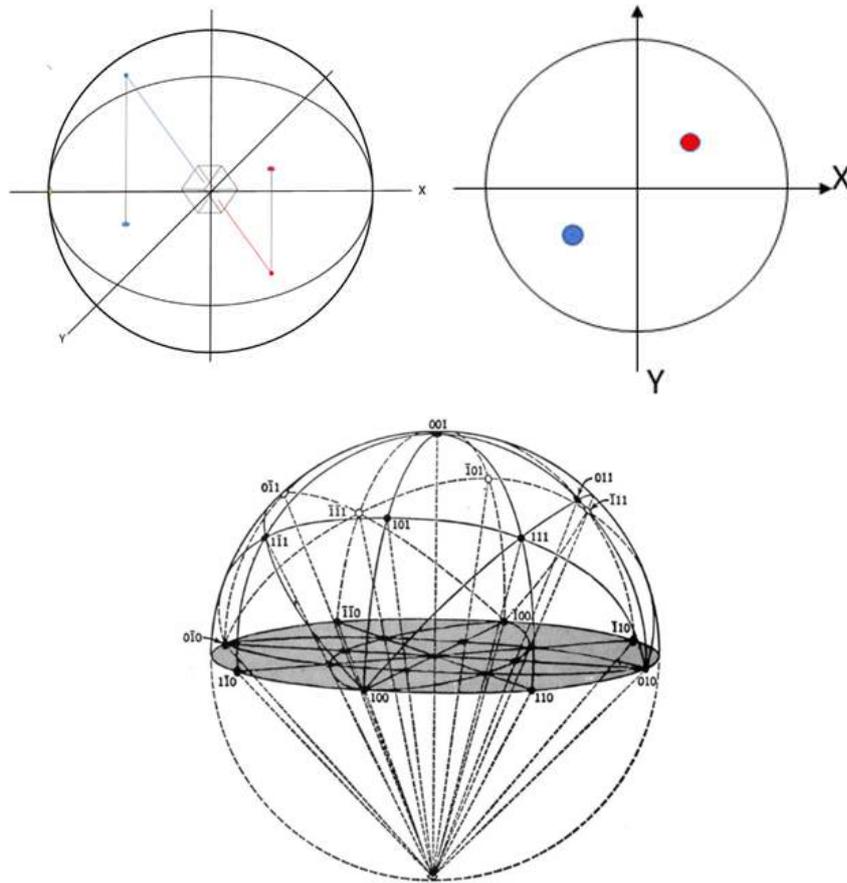
$$\{hkl\} \parallel \{h'k'l'\}$$

$$\langle uvw \rangle \parallel \langle u'v'w' \rangle$$

Em trabalhos recentes, foi considerado que durante a transformação de fase, a martensita e a austenita prévia formam relações de orientação não randômicas e planos de hábito para minimizar a energia da interface, a presença de discordâncias e, conseqüentemente, a energia de ativação para nucleação. Isto é, algumas relações seriam favorecidas por um melhor ajuste entre dois cristais dispondo de uma organização determinada e intrínseca ao material. Logo, a movimentação atômica para a formação de uma determinada relação se basearia na menor energia de interfase e, conseqüentemente, na menor energia de ativação favorecendo o crescimento de núcleos. Dessa forma, o estudo das relações de orientação possui uma preocupação direta às propriedades mecânicas, assim como ao estudo de anisotropia e de textura (H.K.D.H. Bhadeshia, 2006).

A identificação das relações de orientação pode ser realizada a partir de operações discretas de Figuras de Polo (FP) que funcionam como um estereograma ideal das orientações. Plotadas a partir de dados de EBSD, as comumente chamadas FP's são funções teóricas de distribuição de direção, no qual, a determinada família dessa (normais à família de planos do cristal fixado ao centro da esfera) será projetada ao plano cartesiano por uma esfera de referência. Assim, dado um mapa com uma quantidade de cristais determinada, o cálculo da figura de polo irá avaliar as intensidades de cada direção que constam na $\{hkl\}$, como representado na figura 15.

Figura 15 - acima e à esquerda, um cristal cúbico projetando seus polos na esfera de referência e à direita, a projeção dos planos (111) do cubo em uma figura de polo. Abaixo, representação das projeções estereográficas.



Fonte: Autor (2024) e (Wahlstrom, 1969).

Dado a importância desse estudo, algumas pesquisas voltaram a atenção para o entendimento dessas características nos aços *maraging*. A transformação martensita acontece durante o resfriamento por cisalhamento quando os grãos de austenita prévia sofrem uma reestruturação interna não difusional formando ripas com alta densidade de discordância da fase α CCC. Assim, a martensita formada terá uma orientação influenciada pela fase mãe (austenita prévia) que obedecerá a uma relação de orientação que irá do tempo/temperatura de tratamento e principalmente a taxa de deformação. Essa transformação possui uma grande influência da precipitação de fases como η -Ni₃Ti, com geometria hexagonal e morfologia em bastões, que são nucleadas nos contornos de grão, área primordial para o entendimento das ROs. Assim, a relação precisa ser estabelecida entre as três fases presente nesse mecanismo: austenita prévia (γ) CFC, martensita (α') CCC e a fase η -Ni₃Ti. Segundo (JIN I. SUK, 1993), as relações encontradas são coexistentes e podem ser definidas em dois tipos: Kurdjumov–Sachs (K-S) e

Nishiyama-Wassermann (N-W); sendo essa mais comumente encontrada na presença de austenita retida. A seguir, a descrição das relações presentes entre as três fases seguido de sua representação em figuras de polo:

Tipo 1 K-S: $(110)\alpha \parallel (00-1)\eta \parallel (111)\gamma$; $[1-11]\alpha \parallel [11-0]\eta \parallel [10-1]\gamma$

Tipo 2 N-W: $(110)\alpha \parallel (00-1)\eta \parallel (-111)\gamma$; $[001]\alpha \parallel [2-10]\eta \parallel [0-11]\gamma$

A propósito, vale a pena ressaltar que geralmente as famílias $\{110\}$, $\{111\}$ //ND, presente na RO da martensita, apresentam melhores desempenhos quanto à resistência mecânica promovido principalmente por seu sistema de deslizamento e seu fator de empacotamento. Enquanto as famílias $\{001\}$ //ND geralmente apresentam ser mais frágeis. Relativizando aos tratamentos, pode se dizer que a solubilização do aço *maraging* na faixa de 800°C a 1000°C pode intensificar as orientações que incrementam a tenacidade e a dureza, enquanto para tratamentos acima dos 1000°C pode intensificar a fibra $\{001\}$ //ND facilitando a inicialização de trincas no material (MOHAMMAD, 2016).

Dessa forma, a relação de orientação estabelecida para o aço *maraging* é capaz de associar as orientações indexadas pela martensita, com as relações teóricas da austenita prévia. Uma vez identificado a relação, pode-se acusar os contornos de grão pertencentes a fase mãe, através do mapa de EBSD, facilitando a investigação do tamanho de grão do material austenitizado durante a solubilização.

3.7 Da importância do estudo de novas composições do aço *maraging*

Diante do exposto, há diversos fatores que influenciam as propriedades dos aços *maraging* e todas têm sua relação com a composição química. Não à toa a preocupação dos cientistas da INCo na década de 70 quanto ao teor de Ni instigou pesquisas que ajudaram a estabelecer a classificação de ultra resistência para esses materiais. A importância da liga *maraging* é crescente tornando infundável as pesquisas relacionadas a suas caracterizações.

Dessa maneira, o presente estudo busca incrementar a compreensão quanto aos elementos de liga Ti e Nb no aço *maraging* modificado, numa tentativa de balancear seus

benefícios motivado pelos resultados de outros estudos. Inicialmente Ahmed et. al. 1994 explanou a influência nas propriedades mecânicas na adição de 2% em massa em um aço *maraging* 350. Mais recentemente, (D.G. Lee, 2005) estudou a influência de três composições de Nb (0,00%, 0,03% e 0,06%) em *maraging* e observou que para maiores concentrações o limite de escoamento é maximizado através do tratamento de solubilização + envelhecimento.

A tendência da substituição do Ti por Nb pode ser explicada por exigências cada vez mais intensas que relacionam o custo do material com propriedades por vezes inversas, sendo a causa-mor a capacidade de aliar tenacidade com a resistência mecânica. É difundido na literatura os benefícios quanto ao incremento no limite de escoamento através da adição de teores elevados de titânio, porém alguns estudos aprofundados de seus mecanismos microestruturais em *maraging* comprovam fatores que fragilizam ou impedem o aprimoramento de suas propriedades. A precipitação de Ti(C,N) é capaz de diminuir a capacidade da absorção de energia durante impacto e fragilizá-lo, o que comumente é encontrado em aços que passam de 1,5% no teor de titânio (Hoseini, 2008). Dessa forma, se faz necessário despertar o interesse dos benefícios que a concomitância na composição de Nb com Ti, ou mesmo somente o Nb com a matriz pode desenvolver nessas ligas a fim de evoluir as aplicações de engenharia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordadas as informações técnicas do trabalho, contemplando os materiais usados, detalhando suas características assim como os ensaios utilizados nas máquinas utilizadas nesse processo para conseguir os resultados objetivados. A ideia é apresentar as características utilizadas nos métodos a fim de demonstrar as condições que validam os resultados e não o aprofundamento instrumental em seus campos de estudo em si. Ao final, é explanado a metodologia da pesquisa fornecendo uma visão mais esquemática das etapas que a constituíram através do organograma.

4.1 MATERIAIS

No presente estudo foram cedidos, pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), três amostras de aço *maraging* com teores de Nb e Ti variados. O material é oriundo do projeto “*maraging* Nb” vinculado ao CNPq. A fabricação dos lingotes ocorreu por meio da rota VIM formando barras de 60mmx60mm nas quais foram deformadas a 1220°C por um laminador semi-industrial deformando-as em 50% adquirindo a dimensão de 50mmx30mm. Além disso, esses materiais possuíam uma superfície bastante oxidada, semelhante aos materiais laminados a quente, as quais se devem ao processo de homogeneização que enriquecem a carepa em carbonitreto de Ti quando em contato com o ar.

A composição química foi atestada através da técnica de espectrometria de emissão óptica por uma pistola espectrométrica (Olympus Vanta), pertencente ao LPC (Laboratório de Pesquisa em Corrosão – UFC). A seguinte tabela 1 apresenta a composição química das três amostras, nas quais assemelham-se à classe 300 dos aços *maraging* comerciais. Além disso, foi possível identificar a fração de outros elementos importantes como C (naturalmente nulo para essa família de aços), Ni, Nb, Ti e Co. Dessa forma, foram organizados os materiais de acordo com a porcentagem de Nb nos materiais, ou seja, a amostra A contém o maior volume de Nb dentre as três amostras; em modo decrescente, a amostra C possui o menor teor de Nb. Assim, a amostra A possui o menor volume de Ti, a C o maior e a B valores intermediários de Nb e Ti. Identificando a composição do material em estudo foi possível estudar as melhores condições de tratamento térmico e assim obter os resultados qualitativos e quantitativos esperados.

Tabela 1 - Composições químicas

	Ni	Co	Mo	Si	Ti	Nb	Fe
Ti (A)	18,46	8,98	4,98	1,04	0,71	-	bal.
Nb+Ti (B)	18,63	9,01	5,01	1,33	0,40	0,79	bal.
Nb (C)	18,29	9,08	5,11	1,73	-	1,52	bal.

Fonte: Autor (2024).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das amostras

Com a peça bruta em posse, algumas considerações precisam ser feitas primordialmente a preparação, a primeira delas refere-se ao planejamento do tamanho das amostras que serão produzidas e a localização da peça em que serão retiradas. A segunda demonstra preocupação quanto à orientação em que essas peças serão analisadas, isso porque como a análise das orientações de grãos será uma variável importante na pesquisa, o conhecimento da direção de laminação do lingote é fundamental ao sistema de referência teórico. Assim, os três lingotes recebidos foram preparados igualmente, isto é, passaram por uma etapa de corte transversal com uma espessura de aproximadamente 0,5 cm e direção de laminação demarcada a fim de seguir a preparação até a análise em *cross-over*. Complementando a etapa de corte, as peças passaram ainda por cortes de aperfeiçoamento até chegarem em amostras em formato de pequenos cubos, medindo aproximadamente 0,5cm x 1cm x 1cm. O corte foi realizado por uma máquina de corte geológica. Ademais, é importante afirmar que toda a preparação foi realizada por equipamentos oferecidos pelo LACAM.

Dessa forma, foram coletadas 54 amostras, sendo metade para o ensaio de dureza e a outra metade para análise de imagem, sendo divididas igualmente em 18 amostras, das 54, para cada um dos três tipos de material. Válido ressaltar, que todos os corpos de prova passaram pelos tratamentos térmicos explicados no tópico seguinte, antes dos ensaios posteriores.

A preparação metalográfica foi iniciada com o embutimento das amostras cortadas de aço *maraging* em baquelite. Após isso, foram levadas ao lixamento com lixas de SiC e granulometria crescente de 80 a 1200 meshs. Em seguida, as amostras foram polidas manualmente com pasta de diamante com granulometria crescente de 6 a 1 μ m. Ambas as técnicas utilizaram equipamentos de rotação por motor elétrico. Ademais, as amostras que seguiram para a análise em EBSD, houve o polimento aprimorado utilizando uma máquina semiautomática em que a amostra é polida em contato com sílica coloidal. A seguir lista das informações técnicas (fabricante/ modelo) dos equipamentos e insumos utilizados:

- Embutidora: TECLAGO/ EM30D;
- Politriz e Lixadeira: AROTEC/ Aropol 2V-PU;
- Pasta de diamante: AROTEC;
- Politriz semi-automática: MINIMET 1000.

Diante da diversidade de métodos utilizados, é válido diferenciar ainda as preparações quanto a necessidade de cada qual. Para o tratamento térmico, depois de cortadas, as amostras foram lixadas parcialmente apenas para retirar o óxido superficial. Para a análise de dureza Rockwell, espectrometria e difração de raio-X, as amostras, livres de embutimento, foram lixadas até a granulometria de 400 meshs.

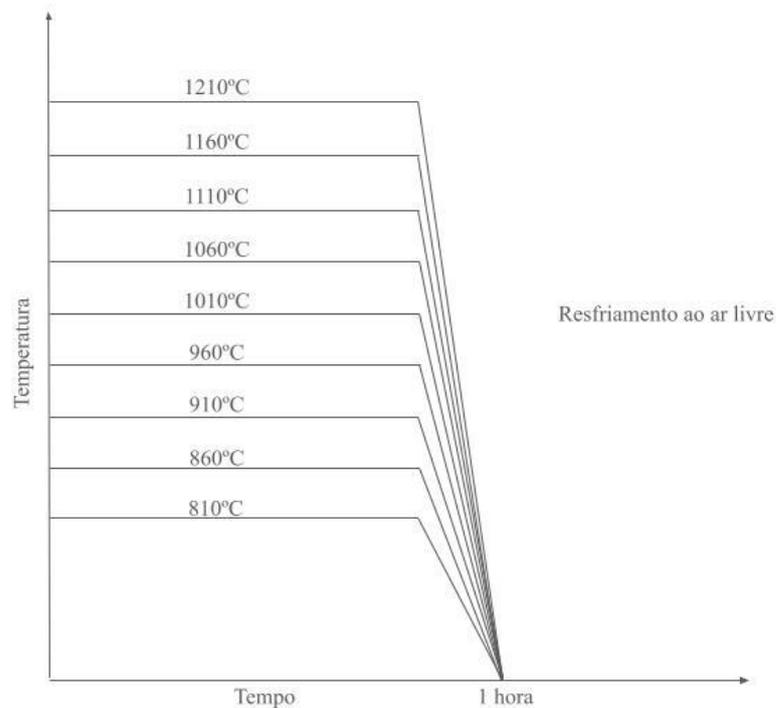
4.2.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos realizados nesta pesquisa consistem na solubilização seguida do envelhecimento de todas as amostras. Para todos os tratamentos os fornos foram pré-aquecidos até a temperatura acertada, sem a presença dos corpos de prova durante o aquecimento. Além disso, foram utilizados dois fornos para a solubilização por conta das limitações de aquecimento. Para a solubilização das temperaturas de 810°C a 1060°C, foi utilizado o forno mufla do tipo caixa, já para temperaturas acima de 1060°C, o forno mufla da marca Sanchis foi usado, ambos seguindo as normas NR 10 e NR 12.

4.2.2.1 Tratamento de solubilização

Com o objetivo de promover a austenitização completa dos *maraging* modificados, quantificar o crescimento de grãos da austenita prévia e analisar o comportamento transformação martensítica, foram selecionadas nove temperaturas solubilização. Esse tratamento também induz a redução de tensões residuais causadas por trabalhos a frio e a quente durante sua fabricação, dissolvendo precipitados. As amostras foram adicionadas no forno na temperatura que as competem, permanecendo o período de 1h. As temperaturas exploradas foram: 810, 860, 910, 960, 1010, 1060, 1110, 1160 e 1210°C. O resfriamento foi feito ao ar livre até a temperatura ambiente, uma vez que a velocidade de resfriamento não influencia a transformação martensítica.

Figura 16 - Representação gráfica do tratamento de solubilização

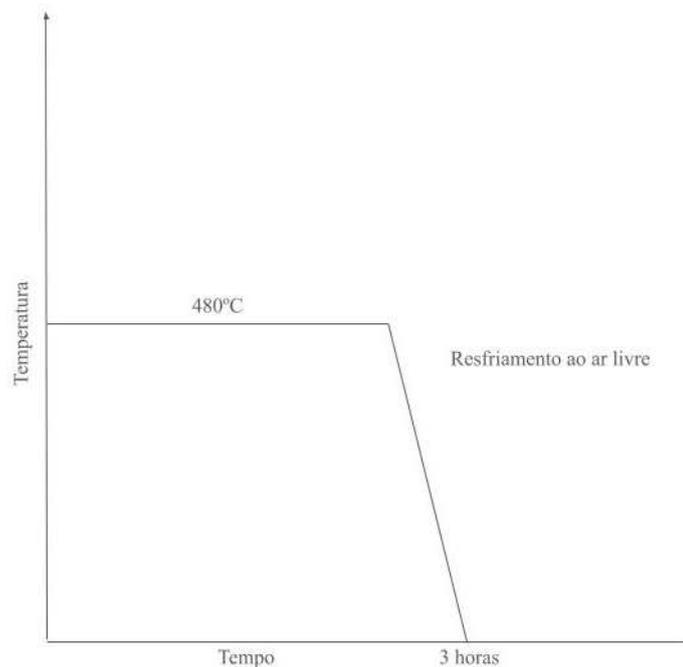


Fonte: Autor (2024).

4.2.2.2 Tratamento de envelhecimento

O tratamento de envelhecimento tem como princípio a precipitação de intermetálicos que endurecerão o material. Esses compostos são formados a partir de elementos de ligas segregados preferencialmente nos contornos de grão, por isso, é factível acusar que aços *maraging* com grãos mais refinados possuem uma maior tendência a essas precipitações. Há diversos tipos de intermetálicos que surgem nesse tipo de material, podendo assumir diferentes dimensões, tipos de morfologia e tipos de estrutura cristalina. A temperatura de nucleação desses é em torno de 480 a 520 °C. Para esse trabalho escolheu-se a temperatura mais usual a fim de avaliar com mais precisão as influências dos dois tratamentos. Além disso, as amostras foram envelhecidas por 3 horas em um forno mufla, a 480°C isotermicamente seguido do resfriamento ao ar livre até a temperatura ambiente, obedecendo os mesmos cuidados de aquecimento comentados no tratamento de solubilização da subseção 3.2.2.1.

Figura 17 - Representação gráfica do tratamento de solubilização



Fonte: Autor (2024).

4.2.3 Microscopia ótica - MO, microscopia eletrônica de varredura – MEV e difração de elétrons retroespalhados - EBSD

Com o objetivo de analisar o comportamento da microestrutura das amostras expostas às diferentes condições, após a preparação metalográfica e seu devido ataque químico, foi possível observar as características de todas as amostras a partir de uma análise qualitativa por imagem. Isto é, comparando com as demais condições é possível distinguir as amostras que sofreram um maior refino dos grãos, possibilitando escolher determinadas amostras que seguirão para a análise semi-quantitativa via MEV. Fornecidos pelo LACAM, foram utilizados dois microscópios para obtenção das imagens óticas: Olympus® (modelo BX51M) e Zeiss (modelo Axio Imager M2m) com câmera digital acoplada. Ademais, em relação à preparação metalográfica uma etapa foi adicionada para a análise ótica. Após o polimento das amostras, foi realizado o processo de ataque químico superficial para revelação da microestrutura. O ataque funciona com base na diferenciação da corrosão de fases e partes específicas promovendo um contraste desejado da estrutura, isto é, regiões mais reativas à solução são destacadas mais rapidamente que outras. O ataque químico realizado utilizou a solução conhecida como “Marble” ($4\text{gCuSO}_4 + 20\text{ml HCl} + 20\text{ml H}_2\text{O}$) capaz de revelar a microestrutura em ripas da martensita rica em ferro, sendo limitado na identificação dos contornos austeníticos. Assim, para revelar os contornos da microestrutura austenítica prévia foi utilizado o ataque eletrolítico ($20\% \text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{água destilada}$, a 20V) que possibilitou também uma maior precisão a quantificação média do tamanho de grão. Em complemento, todas as micrografias foram adquiridas utilizando a magnificação da lente objetiva de 20x.

A escolha das amostras que seguiram para a análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi baseada em uma relação linear do comportamento microestrutural observado na técnica ótica. Assim, foram escolhidas as temperaturas de solubilização a 860, 960 e 1060°C para as três composições. Dessa forma, em prol de uma análise mais minuciosa da microestrutura, as amostras foram levadas ao MEV de modelo QUANTA 450 FEG - FEI localizado na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Vale a pena ressaltar, que esta análise foi realizada após a ótica, ou seja, as amostras foram retrabalhadas na preparação para retirar a camada atacada quimicamente, voltando às etapas de polimentos para técnica descritas na subseção 3.2.1.

A análise quantitativa da estrutura cristalina do material foi realizada via difração de elétrons retroespalhados (EBSD), um sistema secundário anexado ao mesmo equipamento de MEV citado acima, porém com a adição do equipamento EBSD Oxford-HKL e seu sistema de tratamento de dados Channel 5 Oxford HKL. Através dessa técnica é possível reconhecer as orientações dos grãos de martensita avaliando suas interações com um mapa multifásico criado a partir das referências de IPFs. (Figuras de Pólo Inversas). Por fim, os parâmetros de operação do equipamento foram definidos como 20 kV de tensão do elétron acelerado, operando em modo de elétrons secundários (SE) e com uma distância (step-size) de 0,05 μ m entre as varreduras de elétrons.

4.2.4 Simulação da reconstrução da austenita prévia

Com a obtenção dos resultados via EBSD, é possível reconhecer as orientações cristalográficas das ripas de martensita formadas, porém o reconhecimento da matriz austenítica a qual deu origem a fase filha é complexa. Sabe-se que a austenita prévia, i.e. a fase mãe da martensita, possui informações determinantes para a investigação da relação de orientação e suas relações com as propriedades mecânicas desses materiais. Dessa forma, é possível através de operações discretas auxiliadas pelo programa MTEX, reconstruir a relação de orientação da fase prévia e seus contornos, facilitando o dimensionamento. Para isso, é escolhido o modelo teórico que condiga com o material a fim de garantir uma reconstrução válida. Assim, neste trabalho foi usada a transformação Kurdjumov-Sachs (KS) com 24 variantes possíveis (KITAHARA et al., 2006), a qual é comumente encontrada em aços *maraging*, i.e. materiais com baixo teor de carbono.

4.2.5 Ensaio de dureza Rockwell C

A dureza é uma das propriedades mais importantes dos materiais e é definida como a capacidade de um material riscar e ser riscado, refletindo seu aspecto frágil contrapondo a ductilidade. Como o material é praticamente todo martensítico, o ensaio de macro dureza é capaz de medir a propriedade de forma totalitária. Assim, para a averiguação do material foi utilizada a técnica de Rockwell C comumente aplicada para aços, de acordo com a norma (Patente N° ABNT ISO 6508-1, 2019).

Foram preparadas 27 amostras para as nove temperaturas de solubilização e os três materiais usados, lixando todas da granulometria de 80 a 400 meshs. O durômetro utilizado foi disponibilizado pelo LACAM e trata-se do modelo HR-300 da marca Mitutoyo, com penetrador de diamante e previamente calibrado. Para uma precisa aferição, o ensaio foi realizado sete vezes para cada amostra, descartando o maior e menor valor, realizando a média das cinco restantes. Ademais, utilizou-se o programa OriginLab para a construção dos gráficos com valores do cálculo de médias de dureza.

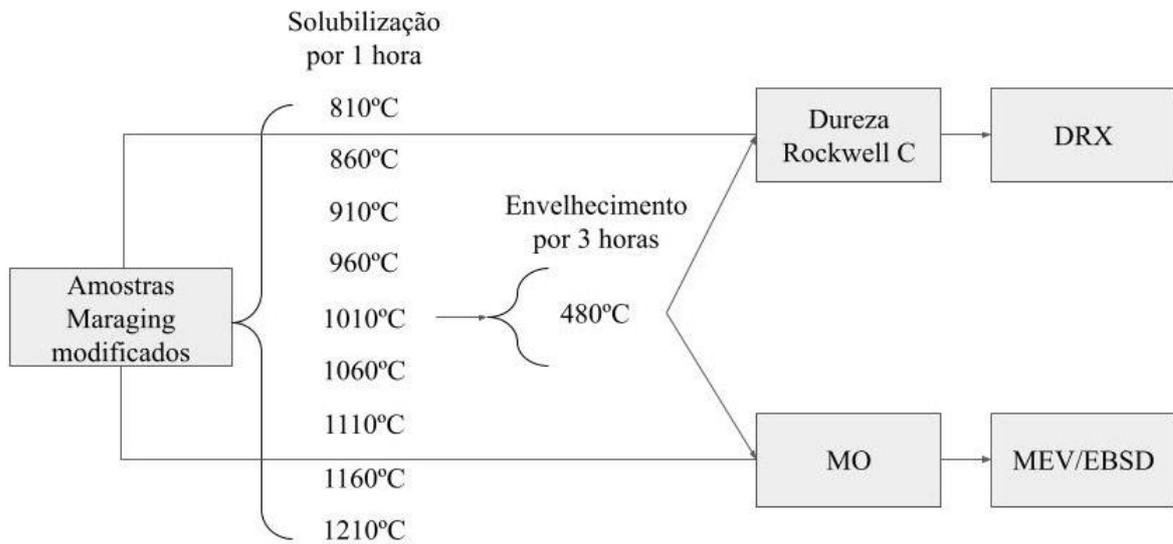
4.2.6 Difração de raio-X

Em paralelo, foram feitas análises via difração de raio-X a fim de detectar as fases presentes no material e seus planos cristalográficos, assim como a possível presença de austenita retida devido aos altos valores de temperatura na solubilização. É válido ressaltar, que não é possível identificar as fases dos precipitados devido ao baixo percentual desses materiais (cerca de 5%), ainda que tenham uma grande importância nos valores de dureza (Cullity, 2014). O trabalho foi realizado utilizando o difratômetro RIGAKU SmartLab SE concomitante ao seu sistema de aquisição de dados o *software* X'Pert Data Collector®. O tratamento dos dados assim como a aquisição dos difratogramas foi realizado através do *software* X'Pert Highscore e sua edição foi efetuada através do OriginLab. A difração ocorreu com a emissão da radiação $\text{Co-K}\alpha$ ($K\alpha = 1.788 \text{ \AA}$) proveniente do tubo de cobalto. Operando a 40,0 kV e corrente de 35,0 mA, variando o ângulo de detecção de 40° a 110°, com o passo = 0,02° a uma velocidade de 5°/min.

4.3 ORGANOGRAMA

A seguir a representação em fluxo do processo utilizado na pesquisa para o alcance dos resultados almejados.

Figura 18 - Organograma da pesquisa



Fonte: Autor (2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise da dureza

Inicialmente foram verificados os valores de dureza para o material no estado sem tratamento a fins comparativos com os estados tratados termicamente. A seguir, têm-se a tabela com os valores para as três ligas através do ensaio de dureza Rockwell C. Os resultados condizem com os valores conhecidos pela literatura para aço *maraging* não envelhecido.

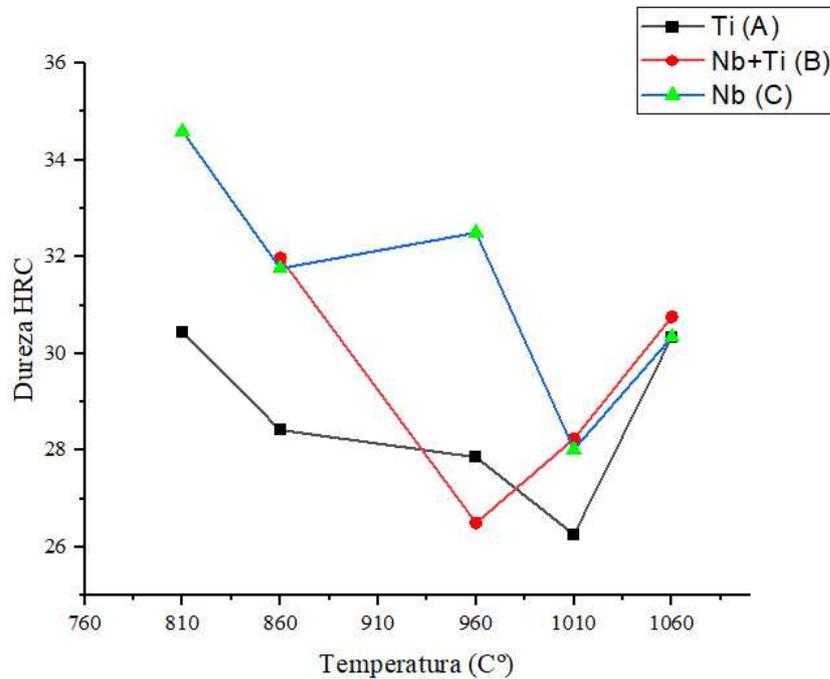
Tabela 2 - Valores médios de dureza HRC para os três materiais sem tratamento.

	Ti (A)	Nb + Ti (B)	Ti (C)
HRC	33,78	35,95	35,70

Fonte: Autor (2024)

Após o tratamento de solubilização, foram testadas as durezas das amostras. Foi observado uma redução linear do valor da dureza ao passo que a temperatura de solubilização aumentou. É obvio que materiais que possuem uma maior quantidade de contornos de grão são mais resistentes mecanicamente, por isso, a solubilização em temperaturas cada vez mais altas facilita o crescimento do grão austenítico e conseqüentemente diminui a presença de interstícios que irão dificultando a movimentação de discordâncias e por seguinte aumentar a resistência a deformação desses materiais. Além disso, outro fator importante que causa essa diminuição da dureza é a dissolução dos precipitados originado da fabricação que atuam como endurecedores. É possível notar ainda que a amostra de Nb (C) possui a maior dureza inicial, seja na condição sem tratamento ou mesmo na primeira temperatura de solubilização e que os três materiais acabam alcançando uma temperatura muito semelhante em temperaturas mais altas. É evidente que a solubilização diminui a dureza do material à medida que a temperatura aumenta, recuperando ligeiramente sua propriedade quando imposta a temperaturas acima de 1060°C. Esse fenômeno pode ser explicado pelo brusco crescimento de grão austenítico a temperaturas acima de 1050°C, como foi observado por (Lima Filho V. X., 2016) e será comprovado em micrografias mais adiante. A análise desse comportamento pode ser observada na figura 19.

Figura 19 - Gráfico dos valores de dureza Rockwell C por temperatura de solubilização para os três materiais solubilizados.



Fonte: Autor (2024).

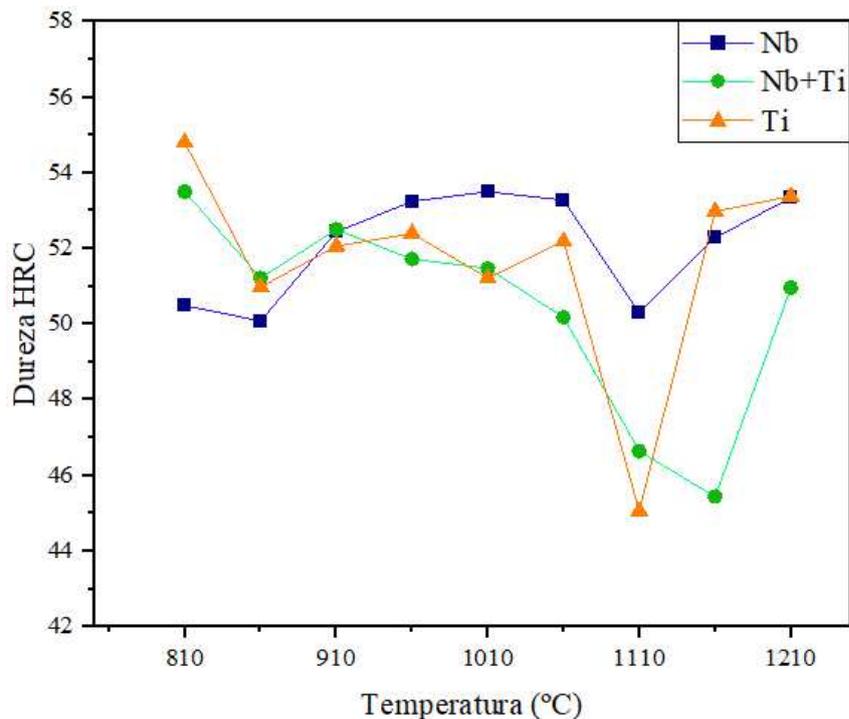
Após os tratamentos térmicos (solubilização + envelhecimento) conferidos as amostras, foram realizadas medições de macrodureza. Através da análise do gráfico X, pode-se observar que houve um incremento da dureza em cerca de 50% em relação com amostra ‘como recebida’. O que condiz com as influências do tratamento de envelhecimento estabelecido que através da nucleação de precipitados endurece o material. Outro fator importante para essa brusca elevação de dureza se deve a formação de um material completamente martensítico, no qual será confirmado mais adiante, através de sua predominante morfologia em ripas com alta densidade de discordâncias.

Analisando o comportamento das durezas para cada material, é possível verificar um certo padrão que segue a temperatura. Inicialmente a 810°C há a maximização da dureza para as amostras com Ti causado principalmente pela nucleação de intermetálicos com esse elemento, como o Ni_3Ti . Nessa temperatura os grãos de austenita prévia são mais refinados e seguem a relação Hall-Pitch, em que maiores contornos de grão dificultam a movimentação de discordância. Dessa forma, a dissolução de segundas fases a temperaturas mais elevadas de solubilização leva a um decréscimo gradual da dureza, inabilitando os mecanismos de endurecimento. A mínima dureza foi verificada a temperatura de 1110°C, o que pode ser

explicado pelo rápido crescimento de grãos de austenita prévia que acontece nessa temperatura, fato essa que será evidenciado no estudo das micrografias mais a frente (Masoumi & Barros, 2016).

Seguindo, a temperatura de 860°C houve uma queda de dureza, a qual, pode ser justificada principalmente pelo aumento do grau de dissolução de segundas fases e aumento do grão austenítico. Além disso, o crescimento de precipitados (Ni_3Ti) durante o envelhecimento nas amostras Ti e Nb+Ti e o comportamento estabilizador da austenita prévia no resfriamento que o Ti causa, podem ter contribuído para a perda de dureza. Enquanto para as amostras de Nb, a máxima dureza foi alcançada na temperatura de 1010°C, i.e., até essa temperatura o endurecimento se comporta de maneira lenta e gradual devido à baixa diversidade de precipitados nucleados. Após essa temperatura, o nível da dissolução dos precipitados, originados da fabricação, começa a crescer à medida que o tamanho de grão da austenita prévia cresce. Dessa forma, a dureza tende a minguar até a temperatura de 1110°C, já justificada, recuperando a dureza e mantendo-se na faixa média de 52 HRC até a maior temperatura investigada no presente trabalho.

Figura 20 - Gráfico dos valores de dureza Rockwell C por temperatura de solubilização para os três materiais solubilizados e envelhecidos.

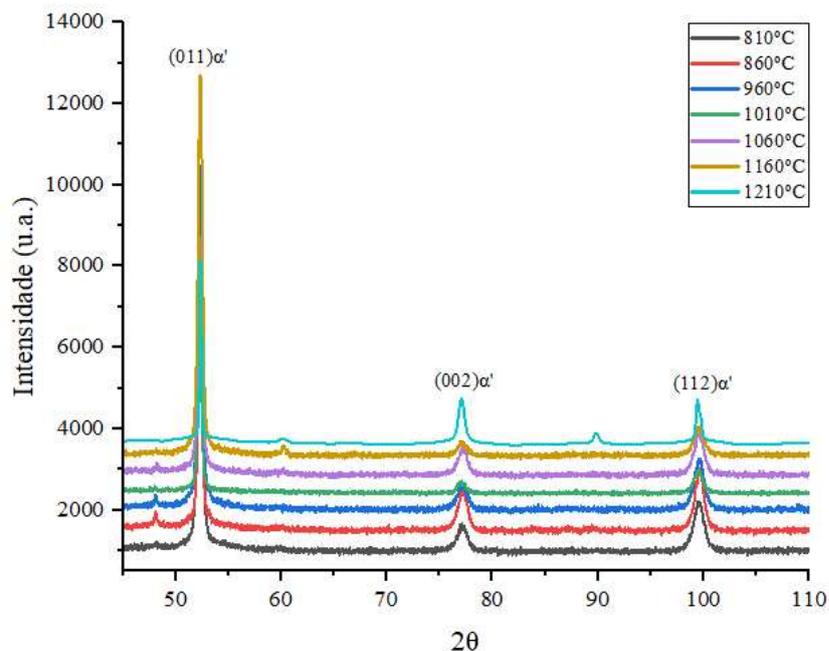


Fonte: Autor (2024).

5.2 Detecção de fases via difração de Raio-X

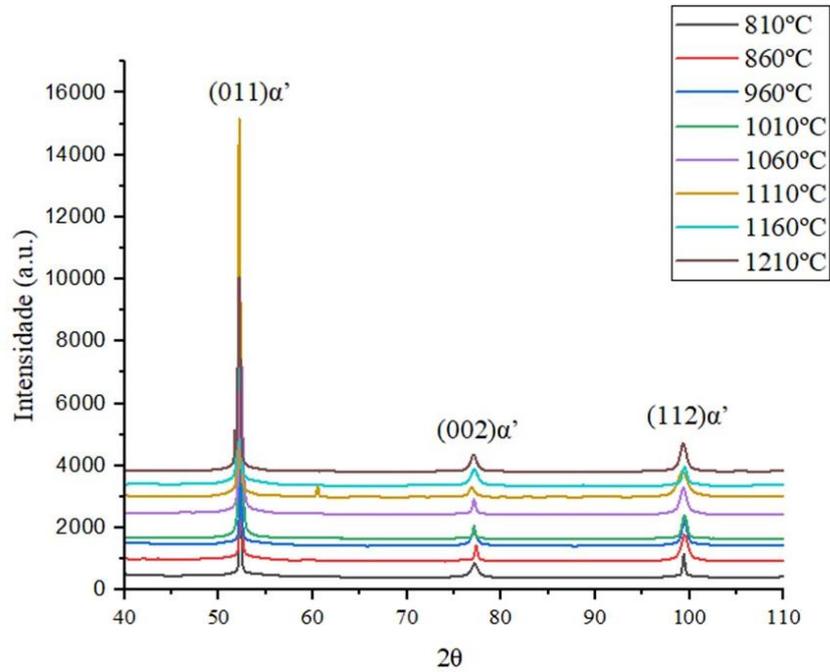
Com o objetivo de identificar as fases presentes nos aços modificados de acordo com diferentes temperaturas de solubilização, foi realizado a análise dos difratogramas de raio-x. (Lima Filho V. X., 2016) verificou que para um aço *maraging* 300 solubilizado e envelhecido entre as temperaturas de 860°C a 1150°C a uma hora e a 480°C a três horas, respectivamente, apenas fases cúbicas de martensita foram identificadas. A presente pesquisa constatou a presença significativa da fase Fe α' martensita CCC com os três primeiros planos dominantes: 52,25° (011), 77,03° (002) e 99,40° (112); para as três ligas do material, como pode ser observado nas figuras 21, 22 e 23. O que condiz com o esperado, pois o aço *maraging* resfriado após a solubilização possui como fase dominante a martensita. Além de corresponder com os valores de durezas analisados, sendo essas fases possuidoras de uma alta densidade de discordâncias. Não foi observado uma mudança significativa da posição desses picos, o que pode significar que não há um aumento de microdeformações de compressão ou tração de acordo com o aumento da temperatura de solubilização.

Figura 21 - Difratograma de Raio-X da amostra Ti em ordem crescente de temperatura de solubilização.



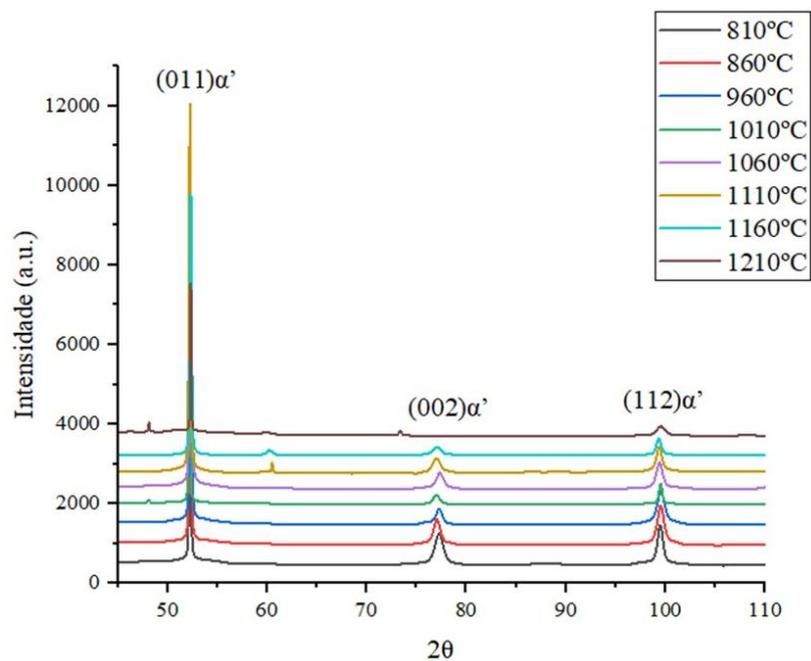
Fonte: Autor (2024).

Figura 22 - Difratoograma de Raio-X da amostra Nb+Ti em ordem crescente de temperatura de solubilização.



Fonte: Autor (2024).

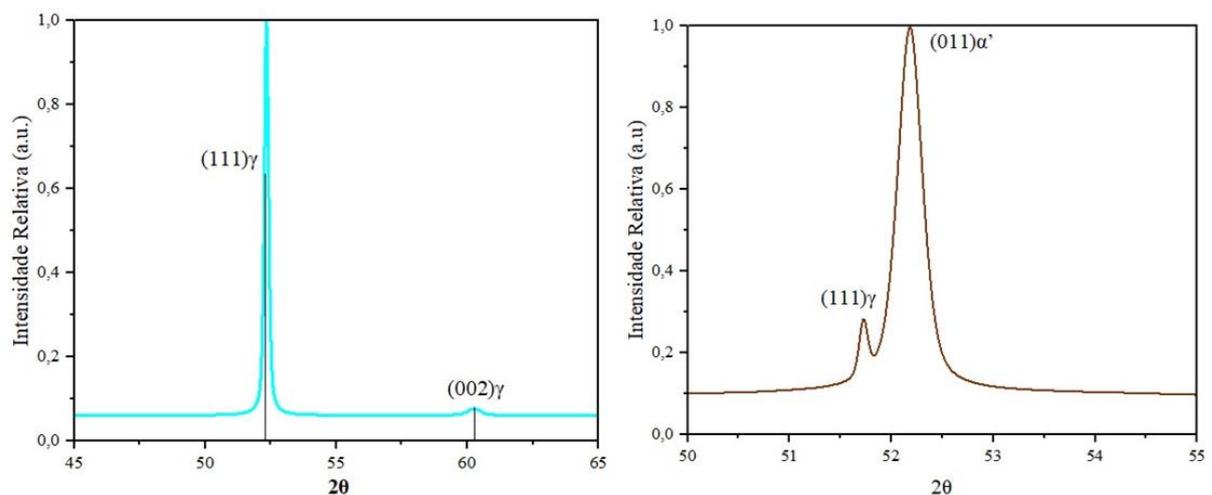
Figura 23 - Difratoograma de Raio-X da amostra Nb em ordem crescente de temperatura de solubilização.



Fonte: Autor (2024).

Alguns autores, (Vijay K. Vasudevan, 1990) e (J. M. Pardal, 2007) afirmam que não há a retenção da austenita para aços *maraging* solubilizados e envelhecidos a 480°C, principalmente ao tempo padrão de 3 horas. Porém, outros estudos mostram que a solubilização em temperaturas críticas (acima de 1100°C), pode induzir a retenção da austenita através da redistribuição de elementos de liga nas ripas martensíticas. Nesse estudo, não foi evidenciado a presença significativa dessa fase em temperaturas a baixo de 1060°C. Porém, através do software HighScore, foram identificados alguns picos de austenita retida: 51,73° (111) γ , 60,50° (002) γ . Causa de uma possível influência da alta temperatura de solubilização aplicada nesses materiais para que durante o resfriamento no envelhecimento alguns elementos de liga atuassem como estabilizadores da austenita e facilitasse a sua retenção. Nos difratogramas dos aços com a presença de Nb, foram encontrados picos de austenita retida, por mais que de baixa intensidade, como pode ser observado na imagem X. Esse comportamento vai de acordo com o estudado por (K. HULKA, 1999) em que concluiu que o Nb age como refinador e retentor da austenita. De acordo com (Huibin Wu, 2014) teores a partir de 0,021% de Nb em aços de ultra resistência já induzem a retenção da austenita prejudicando as propriedades mecânicas. Por fim, não é possível afirmar a real concentração da austenita retida pelas técnicas aqui empregadas por suas limitações de detecção. Dessa forma, é possível que o Nb tenha uma maior influência na retenção da austenita quando comparado ao Ti.

Figura 24 - Difratogramas de Raio-X da amostra Nb_1160 e Nb+Ti_1210, da esquerda a direita, identificando picos de austenita retida (γ).



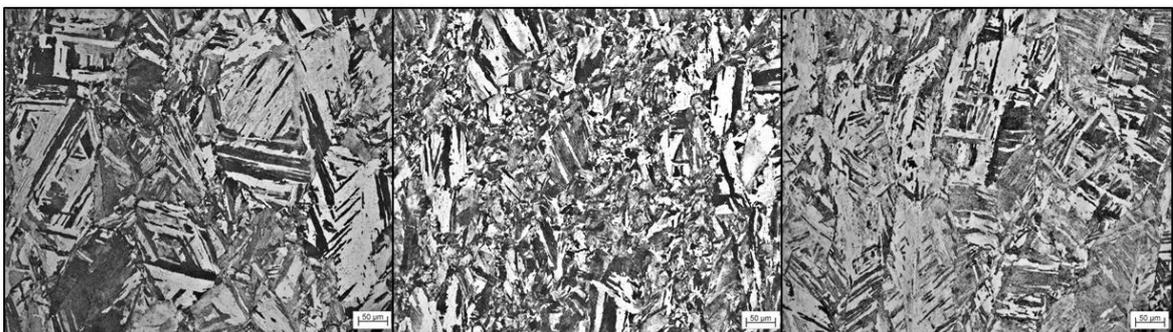
Fonte: Autor (2024).

5.3 Microscopia ótica

Dado a identificação das fases presentes nos materiais sujeitos as diversas condições aqui conduzidas, a microscopia ótica é capaz de auxiliar na identificação da morfologia delas, assim como o tamanho de grãos. Dessa forma, as micrografias que se seguem ilustram áreas atacadas quimicamente, sendo possível visualizar a grande quantidade de ripas de martensita formadas desde a condição “como recebida”. Essa morfologia demonstra uma microestrutura que possui uma alta densidade de discordâncias quando comparadas as em pacotes observadas em aços carbono comerciais. Este resultado vai de acordo com o previsto por (Hu Li, 2023). Ainda sobre as amostras sem tratamento, é possível notar que a amostra Nb+Ti (B) possui grãos mais refinados enquanto os materiais Ti (A) e Nb (C) apresentam estruturas semelhantes, o que não acontece no estado pós solubilizado.

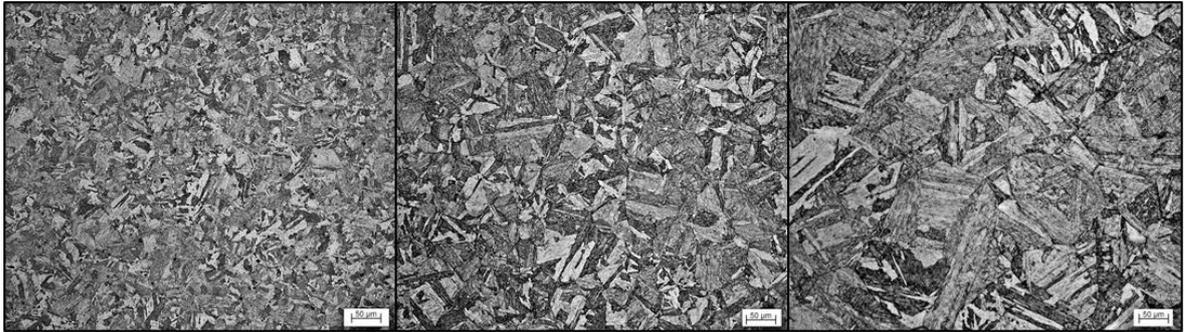
É observável que os tamanhos de grão possuem um aumento com a temperatura de solubilização, sendo as amostras com temperaturas menores, mais refinadas. A razão para isso é que na solubilização o material é transformado completamente em austenita, tendo sua dimensão influenciada principalmente pela temperatura e tempo de tratamento solubilização (Lima Filho V. X., 2018), ou seja, no presente trabalho o aumento da temperatura impôs um maior crescimento de grãos.

Figura 25 - Micrografias das amostras no estado como recebida; Ti (A), Nb+Ti (B), Nb(C), respectivamente.



Fonte: Autor (2024)

Figura 26 - Micrografias ótica das amostras Ti (A) solubilizada. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.



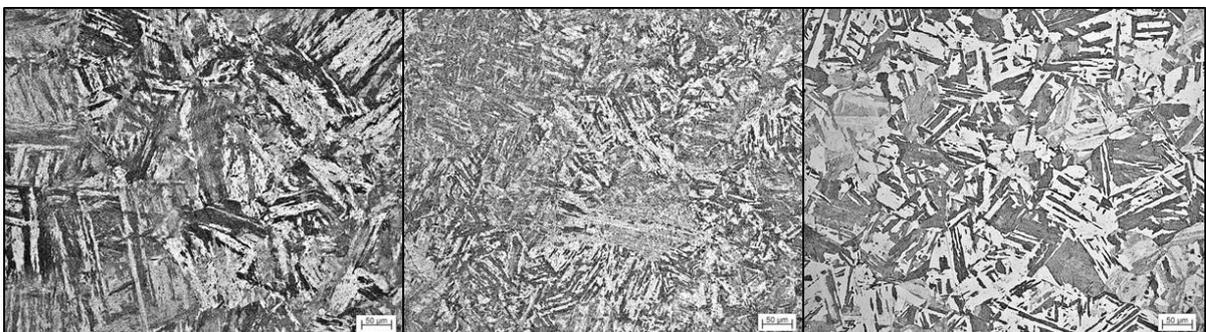
Fonte: Autor (2024).

Figura 27 - Micrografias ótica das amostras Nb+Ti (B) solubilizada. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.



Fonte: Autor (2024).

Figura 28 - Micrografias ótica das amostras Nb (C) solubilizada. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.



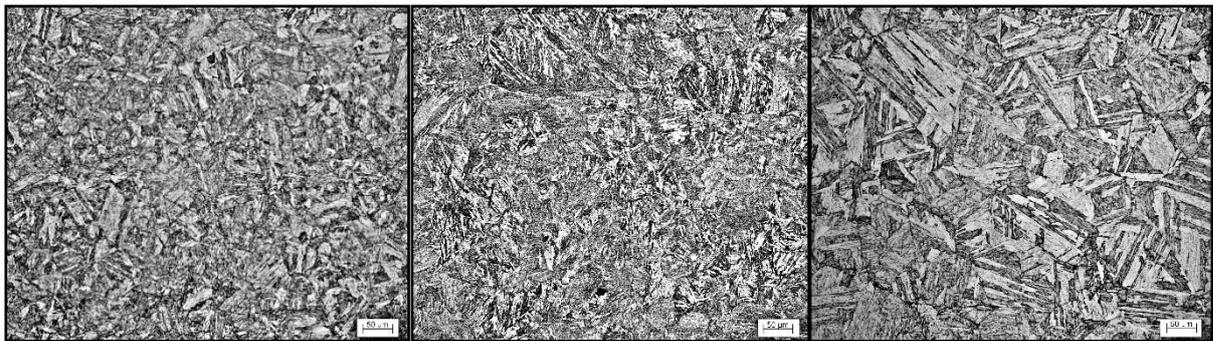
Fonte: Autor (2024).

Figura 29 - Micrografias ótica da amostra Ti solubilizada e envelhecida. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.



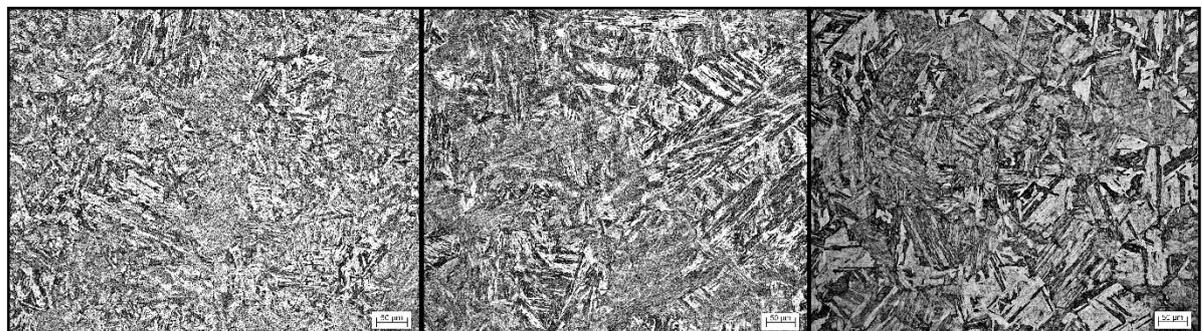
Fonte: Autor (2024).

Figura 30 - Micrografias ótica da amostra Nb+Ti solubilizada e envelhecida. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.



Fonte: Autor (2024).

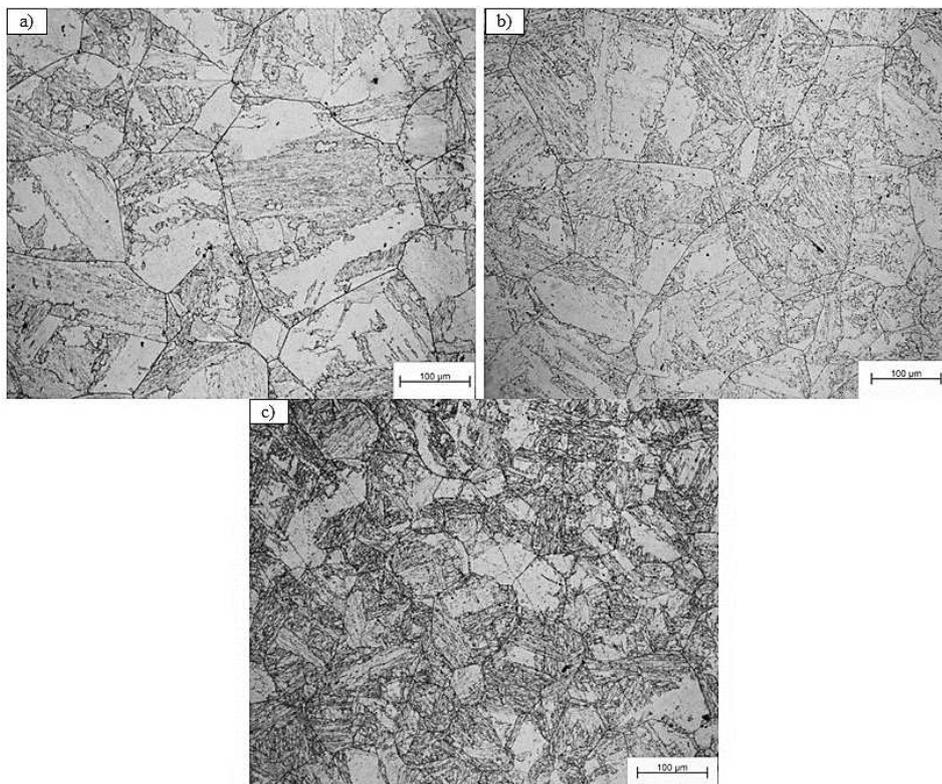
Figura 31 - Micrografias ótica da amostra Nb solubilizada e envelhecida. Da esquerda para a direita, solubilizações de 860°, 960°C e 1060°C, respectivamente.



Fonte: Autor (2024).

Foi observado uma diferença nos tamanhos de grão da austenita prévia para os três materiais, sendo possível, através de uma análise qualitativa, verificar que o material Ti (A) possui um crescimento de grão mais acentuado quando comparado com Nb+Ti (B), seguido do Nb (C) que possui uma microestrutura mais refinada. Dessa forma, é possível que o Nb tenha uma maior influência no controle do crescimento da austenita durante a solubilização. Isso porque a nucleação de precipitados desse elemento, se manifestam ligados geralmente a precipitados de diversos elementos de liga (Ni_3Nb , Fe_3Nb) que se ancoram nos contornos de grão onde retêm a movimentação da austenita prévia durante a solubilização e, conseqüentemente, dificultam o seu crescimento, assim como observado por (Lima Filho V. X., 2018). É provável que a estrutura mais refinada do Nb favoreça maiores resistências mecânicas, como maiores valores de limite de escoamento e maiores tenacidades. Já que a maior quantidade de contornos de grão concentra uma maior quantidade de discordâncias e impurezas que dificultam a movimentação de planos e assim aumentam as capacidades do material. Apesar da dureza ter se comportado de maneira quase linear para os três materiais.

Figura 32 - Micrografias com o contorno de grão austenítico revelado para os três materiais solubilizados e envelhecidos; a) Ti_1060, b) Nb+Ti_1060, c) Nb_1060.



Ademais, é possível notar que há um menor grau de crescimento dos grãos para temperaturas de solubilização menores. Por exemplo, pode-se observar que para os três materiais as micrografias das temperaturas de 860°C e 960°C possuem quase o mesmo tamanho de grão. Porém, a partir das micrografias de 1060°C há um crescimento mais notável. Esse comportamento condiz com o encontrado na literatura; (Lima Filho V. X., 2016) verificou que a temperaturas acima de 1050°C o crescimento acontece de forma exponencial, já (OLIVEIRA, 2022) um rápido crescimento da austenita foi observada a partir de 1000°C de solubilização, sendo assim a faixa de temperatura 1000-1050°C um fator chave para a energia de ativação do crescimento da austenita prévia.

5.4 Dados de EBSD e análise da austenita prévia

A indexação das orientações presentes no aço através do EBSD é uma forma precisa de analisar a cristalografia dessas. Assim, através dessa técnica é possível analisar de maneira qualitativa que os três materiais apresentaram uma textura diversificada, sendo causada principalmente pela recristalização ocorrida durante a solubilização. A reconstrução da austenita prévia através do MTEX, é um método sofisticado para a sua investigação, no qual através de cálculos discretos pode-se a partir das orientações indexadas pela martensita relaciona-las a fase mãe (austenita). Assim, o software mostrou bons resultados para a definição dos contornos da fase mãe através da relação de orientação - Kurdjumov-Sachs (KS) FCC para CCC (Fe), comumente encontrada em aços de baixo carbono, como no caso dos *maraging* (KITAHARA, 2006), (KURDJUMOV & SACHS, 1930).

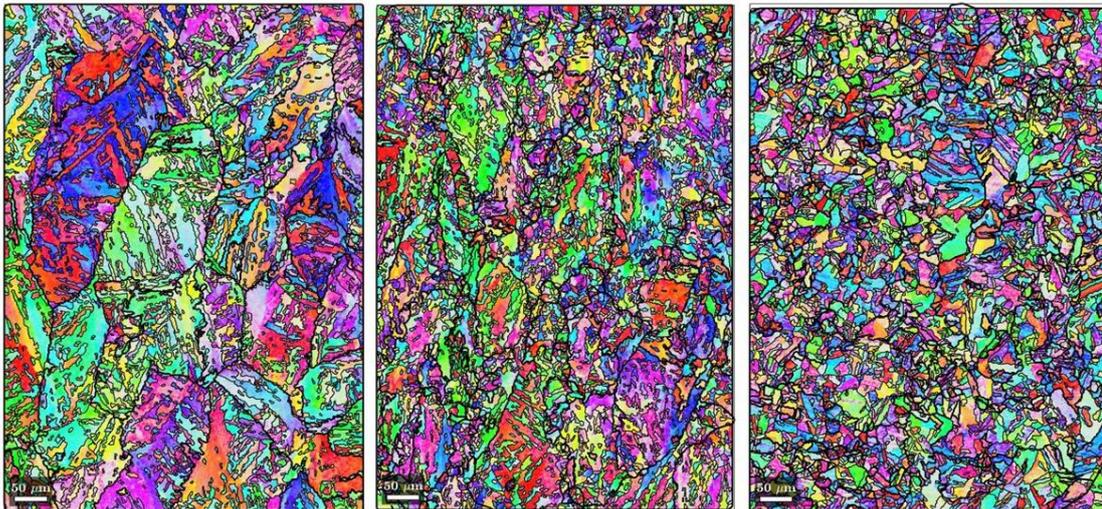
Analisando a reconstrução da fase mãe a partir da Figura 35, comprova-se, assim como nas micrografias, uma estrutura cristalina mais grosseira no material Ti_1060, quando comparado à Nb+Ti_1060 e principalmente à amostra Nb_1060, a qual possui o maior refinamento de grãos. Assim, o Nb aparenta possuir uma influência significativa no controle do crescimento da austenita prévia mesmo quando presente em baixos teores. Ainda pelo MTEX, foi realizado a quantificação da área dos tamanhos de grão para as amostras, sendo possível verificar que a amostra de Ti (A) possui um crescimento de quase 400% quando comparado com valores da amostra Nb (C), conforme a tabela a seguir:

Tabela 3 - Quantificação do tamanho de grão de acordo com a temperatura de solubilização e liga.

	Ti (A)	Nb+Ti (B)	Nb (C)
860°C	2151,01 μm^2	919,34 μm^2	342,63 μm^2
960°C	2403,45 μm^2	898,92 μm^2	235,29 μm^2
1060°C	4196,07 μm^2	2588,66 μm^2	946,10 μm^2

Fonte: Autor (2024).

Figura 33 - Imagens da reconstrução da austenita prévia para os três materiais solubilizados e envelhecidos através dos dados de EBSD; sendo a) Ti_860, b) Nb+Ti_860, c) Nb_860.

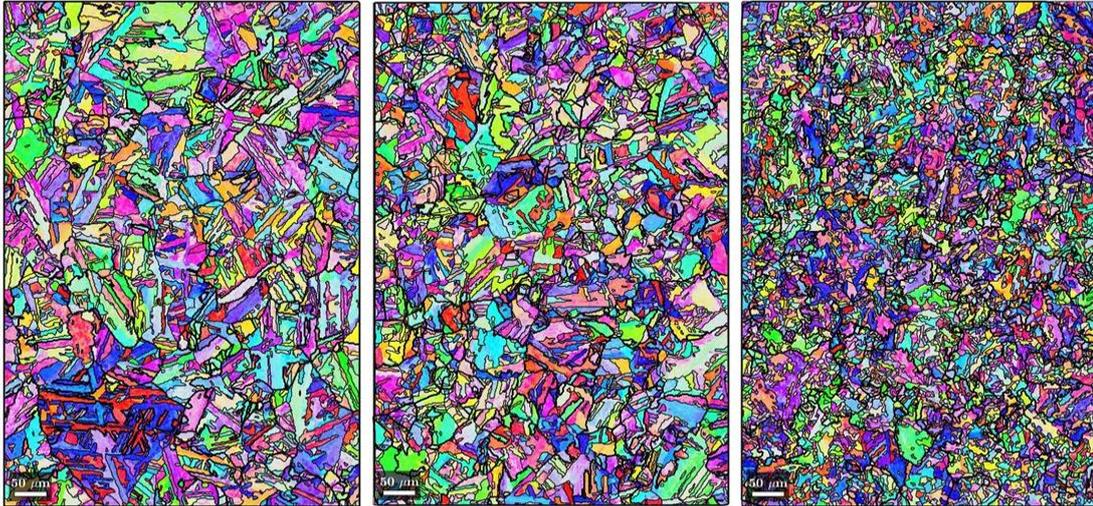


Fonte: Autor (2024).

Analisando o comportamento para as temperaturas de 860 °C, 960°C e 1060°C, o material Ti (A) além de possuir os maiores valores de tamanho de grão apresenta um mecanismo semelhante ao observado por (Lima Filho V. X., 2016) em um aço maraging 300, no qual há o crescimento gradual até temperaturas próximas de 1050°C, após isso, o grão austenítico cresce exponencialmente. Esse mecanismo foi observado por (OLIVEIRA, 2022) no mesmo material, no qual relacionou a dissolução de TiC nos contornos de grão, facilitando o crescimento dos mesmos a partir de 1000°C. No caso, analisando, o grão duplicou de tamanho. Para as amostras que contêm Nb, observa-se um padrão diferente, têm-se que até a temperatura de 960°C uma fase de Nb aparenta predominar o controle do crescimento de grão, refinando o material durante a solubilização, i.e, o aumento da temperatura até 960°C não induz um crescimento de grão para

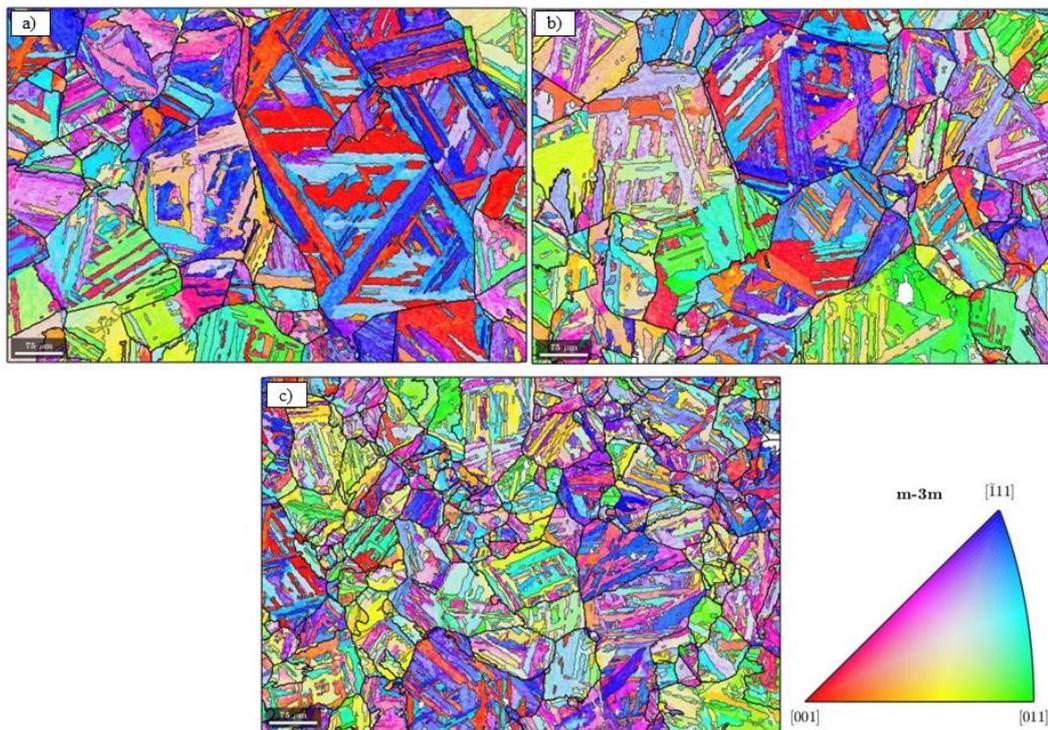
os materiais Nb (C) e NbTi (B). Após a temperatura de 1060°C a austenita prévia cresce novamente, assim como o material Ti (A), ainda que apresentem uma microestrutura bastante refinada.

Figura 34 - Imagens da reconstrução da austenita prévia para os três materiais solubilizados e envelhecidos através dos dados de EBSD; sendo a) Ti_960, b) Nb+Ti_960, c) Nb_960.



Fonte: Autor (2024).

Figura 35 - Imagens da reconstrução da austenita prévia para os três materiais solubilizados e envelhecidos através dos dados de EBSD; sendo a) Ti_1060, b) Nb+Ti_1060, c) Nb_1060.



Fonte: Autor (2024).

A explicação para esse refino de grão causado pelo aumento do teor de Nb em aços *maraging* pode ser explicado pela precipitação de intermetálicos microligados a esse elemento. Segundo (Parvinian & Daniel E. Sievers, 2021) a adição de 0,3% nióbio com berílio promove a nucleação de intermetálicos e até carbonetos ancorados ao longo dos contornos de grão que agem como barreiras para o crescimento. O mesmo acontece para aços de ultra resistência investigados por (Huibin Wu, 2014), em que a microestrutura é refinada quando adicionadas de 0,021% de Nb. Nota-se assim a grande influência nesse comportamento microestrutural que poucos teores adicionados desse elemento provocam no *maraging*. Um efeito semelhante foi evidenciado para aços baianíticos de baixo carbono com os mecanismos de precipitação Nb/Mo (Mohrbacher, 2011). Dessa forma, é provável que a resistência mecânica seja aumentada para aços *maraging* adicionados com Nb, uma vez que o refinamento promovido acarreta em uma maior quantidade de contornos de grão e segunda a regra de Hall-Pitch, a alta densidade de discordâncias dessa característica deve aumentar o limite de escoamento assim como a tenacidade a impacto. Sendo assim, necessário um aprofundamento no estudo das propriedades mecânicas para averiguar essa teoria.

Por fim, é possível estudar o comportamento do crescimento de grão austenítico através do meio teórico, ou seja, pelo cálculo da reconstrução da fase mãe a partir de relações de orientação, assim como pela revelação química em meio eletrolítico por micrografia. Ambas as técnicas proporcionam uma noção qualitativa desse comportamento, porém a sofisticação via EBSD garante uma maior gama de informações cristalográficas, além de possibilitar a visualização das fases martensita e austenita em uma só imagem. Dessa forma, o aprofundamento das influências cristalográficas nas propriedades desses materiais é facilitado pela técnica teórica e auxiliado pela prática.

6 CONCLUSÕES

- O nióbio apresentou um maior controle do crescimento austenítico, quando comparado com Ti, apresentando uma microestrutura mais refinada.
- Um crescimento de grão mais expressivo foi verificado a partir da temperatura de 1060°C durante a solubilização.
- O endurecimento das ligas por precipitação foi evidenciado através do tratamento de envelhecimento.
- Picos de austenita retida foram detectados para condições críticas de solubilização nos materiais que contém Nb.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Investigar o comportamento microestrutural dos aços *maraging* modificados por Ti e Nb em diferentes condições de envelhecimento;
- Analisar a influência do Ti e Nb na textura dos aços *maraging* em decorrência a diferentes condições tratamentos térmicos;
- Estudar o comportamento da ductilidade nas diferentes temperaturas de solubilização para os aços *maraging* modificados por Ti e Nb;
- Investigar a nucleação de precipitados e suas influências na microestrutura e na propriedade mecânica para diferentes teores de Ti e Nb em aço *maraging*;
- Explorar a quantificação de austenita retida em decorrência a altas temperaturas de solubilização nos aços *maraging* modificados;
- Analisar o efeito dos aços *maraging* modificados por Ti e Nb submetidos a diferentes níveis de deformação, avaliando a propriedade mecânica e a textura cristalográfica.

REFERÊNCIAS

- Anderson, R. E. (1964). EVALUATION OF HIGH NICKEL STEEL FOR APPLICATION IN LARGE BOOSTER MOTOR FABRICATION. *AEROJET-GENERAL CORP SACRAMENTO CALIF.*
- Andrade, T. C. (2020). *Estudo e desenvolvimento de método de seleção de variantes cristalográficas na transformação γ - α' e γ - ϵ de aços com elevado teor de Mn.* Universidade Federal do Ceará.
- ARABI, H., DIVANDARI, M., & HOSSEINI, A. H. (2006). THE EFFECT OF Ti CONTENTS ON. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, p. 1–8.
- BIEBER, C. (1963). *United States Patente N° US 3093518.*
- Cullity, B. D. (2014). *Elements of X-ray diffraction.* Pearson New International Edition.
- D.G. Lee, K. J. (May de 2005). The influence of niobium and aging treatment in the 18% Ni maraging steel. *Journal of Materials Processing Technology*, pp. Pages 342-349.
- Ensaio, M. m.-E.-P. (2019). *Patente N° ABNT ISO 6508-1.*
- Filho, I. d., Santana, S. I., Zucarelli, T. A., Dacal, T. M., Gouvêa, R. d., Cardoso, R. F., & Gomes, A. V. (2024). Influência da temperatura do tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades mecânicas do aço maraging 300 para aplicação em blindagem balística. *Revista Matéria.*
- FLOREEN, S. (1978). The physical metallurgy of maraging steels. *Metallurgical Reviews*, pp. p. 115–128.
- Fonseca, D. P. (2021). *A Short Review on Ultra-High-Strength Maraging Steels and Future Perspectives.*
- GK Tirumalasetty, M. V. (2011). Characterization of NbC and (Nb, Ti) N nanoprecipitates in TRIP assisted multiphase steels. *Acta Materialia*, pp. 7406-7415.
- H.K.D.H. Bhadeshia, R. H. (2006). *Steels: Microstructure and Properties.* Butterworth-Heinemann.
- HAMAKER, J. C., & BAYER, A. M. (1968). Applications des aciers maraging. *Cobalt*, pp. p. 3-12.
- HARA, K., & FUJITA, E. (2004). *US Patente N° 2004/0093983.*
- Hoseini, S. R. (2008). Improvement in mechanical properties of C300 maraging steel by application of VAR process.
- Hu Li, Y. L. (2023). Efeitos de Cu e Nb no endurecimento da martensita e no comportamento

- de deformação plástica induzida por transformação do aço maraging auxiliado por TRIP. *Revista de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*.
- Huibin Wu, B. J. (2014). Effect of Nb addition on the microstructure and mechanical properties of an 1800 MPa ultrahigh strength steel.
- J. M. Pardal, S. S. (2007). Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300.
- Khaisterkamp, F. H. (1999). Niobium-containing low-alloy steels. Moscow.
- KITAHARA, H. (2006). Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. *Acta Materialia*, pp. v. 54, p. 1279–1288.
- KURDJUMOV, G., & SACHS. (1930). Über den mechanismus der stahlhärtung. *Zeitschrift für Physik*, pp. v. 64, p. 325–343.
- Lima Filho, V. X. (2016). Influence of Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Maraging 300 Steel.
- Lima Filho, V. X. (2018). *Influência da temperatura de solubilização nas propriedades mecânicas do aço Maraging 300*.
- Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova, E. M. (2016). Mechanical Behavior and Structural Analysis of a TiNi Alloy Annealed in the 300 to 500° C Range and Air Cooled. *Materials Science Forum*, pp. 497-502.
- Loureiro, R. d. (2020). *Influência dos ciclos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço maraging 300 18% Ni*. Universidade Federal do Ceará.
- M. Ahmed, I. S. (1994). Reclamation and additional alloying of 18Ni(350) maraging steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. pages 386–392.
- M. Onink, T. H. (1998). Nb and the Transformation from Deformed Austenite.
- Magnee, A. (1974). Cobalt-Containing High-Strength Steels: A Critical Review of the Physical Metallurgy of Cobalt-Containing High-Strength Steels, and a Survey of Their Processing, Properties and Uses. Em A. Magnee, J. M. Drapier, J. Dumont, D. Coutsouradis, & L. Habraken.
- Masoumi, M., & Barros, I. F. (2016). Effect of microstructure and crystallographic texture on the Charpy impact test for maraging 300 steel. *Materials Characterization*.
- Mohrbacher, H. (2011). Mo and Nb Alloying in Plate Steels for High-Performance Applications. *International Symposium on the Recent Developments in Plate Steels*.
- NIOAȚĂ, A. (2012). RESEARCHES REGARDING THE OPTIMIZATION OF THERMAL TREATMENT DEPENDING ON HARDNESS FOR MARAGING 300 STEEL. *Constantin Brancuși*.

- OLIVEIRA, F. J. (2022). *INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA, TEXTURA E PROPRIEDADES DE HISTERESE MAGNÉTICA DO AÇO MARAGING 300*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará.
- P Ponguru Senthil, K. S. (2019). Influence of niobium microalloying on the microstructure and mechanical properties of high carbon nano bainitic steel. *Procedia Structural Integrity*, pp. Pages 729-737.
- PADIAL, A. (2002). *Caracterização microestrutural do aço maraging grau 400 de resistência mecânica ultra elevada*. São Paulo: Universidade de São Paulo.
- Pardal, J. M. (2012). *Aço Maraging Classe 300*. Ed. Blucher.
- Pardal, J. M. (2012). *Aços Maraging Classe 300*. Blucher.
- Parvinian, S., & Daniel E. Sievers, H. G. (2021). Evaluation of the influence of B and Nb microalloying on the microstructure and strength of 18% Ni maraging steels (C350) using hardness, spherical indentation and tensile tests. *Acta Materialia*.
- REED, R. (2006). *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge: University Press.
- S. Dehgahi, M. G. (2020). The role of titanium on the microstructure and mechanical properties of additively manufactured C300 maraging steels. *Materials & Design*.
- S.S.M. Tavares, H. A. (2004). A magnetic study of the maraging 350 steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- SCHMIDT, M., & ROHRBACK, K. (1991). Heat treating of maraging steels. *Handbook. Heat treating*. In: __., pp. p. 528-548,.
- Schober, M. S. (2009). Precipitation evolution in a Ti-free and Ti-containing stainless maraging steel. *Ultramicroscopy*, pp. 553-562.
- SILMAN, G. (2012). Compilative Fe-Ni phase diagram with author's correction. *Metal Science and Heat Treatment*, pp. n.3-4, pp.105-112.
- Silva, C. e. (2021). *Aços e Ligas Especiais*.
- Sitzman, T. M. (2006). Backscattering Detector and EBSD in Nanomaterials Characterization. Em *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York: Springer.
- Stefan Zeisl, A. L. (2022). The role of alloying elements in NiAl and Ni₃Ti strengthened Co-free maraging steels. *Materials science and engineering: A, Structural materials: properties, microstructure and processing*, p. 9.
- T. DebRoy, H. W.-H. (2018). Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Materials Science*.
- Tanmay Bhattacharyya, S. B. (2011). Development and characterisation of C–Mn–Al–Si–Nb

- TRIP aided steel. *Materials Science and Engineering: A*, pp. Pages 2394-2400.
- TEWARI, R., MAZUMDER, S., BATRA, I. S., & DEY, G. K. (2000). Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. *Acta Materialia*, pp. p. 1187-1200.
- VALLE, L. C. (2010). *Efeitos de solubilização e do envelhecimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas da superliga Inconel 718*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Vijay K. Vasudevan, S. J. (1990). Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels. *Metallurgical Transactions A*.
- Viswanathan, U. K., & Ganguly, C. (december de 1993). Dilatometric technique for evaluation of the kinetics of solid-state transformation of maraging steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, pp. p.2653-2656.
- Wahlstrom, E. E. (1969). *Optical crystallography*.
- Wei Sha, A. C. (1993). Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part II. Co-free T-300 steel.
- Xiaodong Li, Z. Y. (1995). Reverted austenite during aging in 18Ni(350) maraging steel. *Materials Letters*, pp. Pages 239-242.
- Xu Mao, P. Z. (2024). Effect of Ti/Nb content on microstructure evolution and wear properties of in-situ (Ti,Nb)C reinforced composite coatings by plasma spray welding. *Surface and Coatings Technology*.
- Z.K. Teng, F. Z. (2012). New NiAl-strengthened ferritic steels with balanced creep resistance and ductility designed by coupling thermodynamic calculations with focused experiments. *Intermetallics* 29.