



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

TRANSFORMAÇÕES DE FASE E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO MARAGING SEM COBALTO

ARMANDO GUILHERME FERNANDES PADIAL

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Arnaldo Homobono Paes de Andrade

**São Paulo
1994**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

TRANSFORMAÇÕES DE FASE E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO MARAGING SEM COBALTO

ARMANDO GUILHERME FERNANDES PADIAL

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de "Mestre em Ciências" na
Área de Reatores Nucleares de
Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.

Orientador: Dr. Arnaldo Homobono Paes de Andrade

São Paulo
1994



*Aos meus pais e
meu irmão.*

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Arnaldo Homobono Paes de Andrade pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Materiais Nucleares e chefia do Departamento de Metalurgia Nuclear pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo apoio financeiro durante este trabalho.

Aos Drs. Waldemar Alfredo Monteiro e Luis Filipe C.P. de Lima pelas proveitosas discussões no decorrer do trabalho.

À Lea Sarita Montagna e Celso V. Moraes pela colaboração durante os estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura.

À Mariano Castagnet e Eliel Domingos de Oliveira pelos serviços de ensaios mecânicos.

Aos amigos Eneida da Graça Guilherme, Marco Ghumg Yamaue, Nelma Elisa Albanez, Olandir Vercino Correa, Pedro Carlos R. Nunes pela colaboração e incentivo no decorrer do trabalho.

Aos amigos Odair Dona Rigo e Stela Maria de Carvalho Fernandes pela ajuda incomensurável durante este trabalho.

Aos colegas do Departamento de Metalurgia Nuclear em especial aos colegas do Laboratório de Metais e Corrosão.

À todos que direta e indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

TRANSFORMAÇÕES DE FASE E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO
MARAGING SEM COBALTO.

Armando Guilherme Fernandes Padial

RESUMO

A correlação entre propriedades mecânicas e transformação de fase causada por tratamentos térmicos é investigada em um aço maraging com 18%Ni sem a presença do Cobalto como elemento de liga principal.

As propriedades mecânicas analisadas são a Dureza (Rockwell C) e a Energia Absorvida em Impacto Charpy. Os tratamentos térmicos realizados são: de Solubilização à temperatura de 820°C por 1 hora e de Envelhecimento na faixa de temperatura de 450 - 600°C por tempos variados.

O tamanho de grão (da austenita primária) do material analisado é da ordem de 7 μ m. O principal agente endurecedor após o envelhecimento é o precipitado Ni₃Ti. A Microscopia Eletrônica de Transmissão comprova esta observação. A máxima resistência é obtida à temperatura de 480°C para tempos da ordem de 7 horas. A partir de 600°C e para tempos superiores a 7 horas, a presença de austenita revertida na microestrutura, confirmada por medidas de difração de Raios-X, faz com que a resistência mecânica (dureza) comece a cair.

A energia absorvida por unidade de área no impacto Charpy é máxima na condição solubilizada (2,38 J/mm²) e atinge um mínimo a 480°C para 3 horas de envelhecimento (0,26 J/mm²). A Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura das amostras analisadas fornece uma evidência adicional para esta mudança na tenacidade do material.

PHASE TRANSFORMATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF A Co-FREE
MARAGING STEEL.

Armando Guilherme Fernandes Padial

ABSTRACT

The correlation between mechanical properties and phase transformation due to thermal treatments is investigated in a Co-free 18%Ni maraging steel.

The mechanical properties analyses are Hardness (Rockwell C) and Absorbed Energy in Charpy testing. The thermal treatments done are: solubilization at temperature of 820°C for 1 hour and aging in the temperature range 450 - 600°C for different times.

Grain size (of the previous austenite) of the material under study is 7 μ m. The main hardening agent after aging is the Ni₃Ti precipitate. Transmission Electron Microscopy verifies this observation.

Maximum strength is reached at temperature of 480°C for times of about 7 hours. At temperature of 600°C and above, for times higher than 7 hours, the presence of reverted austenite in the microstructure, confirmed by X-ray diffraction measurements, causes a continuous decrease in the hardness.

Energy absorbed in Charpy testing is maximum in the solubilized condition (2,38 J/mm²) and reaches a minimum at 480°C for 3 hours of aging time (0,26 J/mm²). Scanning Electron Microscopy of the fracture surface of the analyzed specimens gives an additional evidence for these changes in the toughness of the material.

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1.0 - Aços Maraging com 18%Ni.....	1
I.2.0 - Metalurgia Física dos Aços Maraging.....	5
I.2.1 - Reações na Austenita.....	9
I.2.2 - Reações na Martensita.....	12
I.3.0 - Efeito dos Elementos de Liga.....	20
I.4.0 - Processamento Termomecânico.....	24
I.5.0 - Desenvolvimento dos aços Maragins s/Co.....	29
I.6.0 - Propriedades Mecânicas dos aços maraging s/Co do tipo VascoMax T-250.....	31
I.7.0 - Investigações Recentes na Metalurgia Física dos aços maraging.....	35
II - OBJETIVOS.....	41
III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
III.1.0 - Materiais.....	42
III.2.0 - Tratamento Térmico.....	43
III.3.0 - Metalografia.....	45
III.3.1 - Polimento.....	45
III.3.2 - Microestrutura.....	45
III.3.3 - Tamanho de grão.....	46
III.4.0 - Avaliação do grau de microsegregação.....	46
III.5.0 - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	46
III.6.0 - Análise por difração de raios-X.....	47
III.7.0 - Ensaio Mecânicos.....	47

III.7.1 - Ensaaios de Dureza.....	47
III.7.2 - Ensaaios de Impacto.....	48
III.8.0 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
 IV - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	 50
IV.1.0 - Metalografia.....	50
IV.1.1 - Microestrutura Óptica.....	50
IV.1.2 - Tamanho de grão.....	53
IV.1.3 - Segregação.....	54
IV.2.0 - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	56
IV.3.0 - Comportamento Mecânico.....	62
IV.3.1 - Dureza Rockwell.....	62
IV.3.2 - Impacto Charpy.....	65
IV.4.0 - Reversão da Austenita.....	68
IV.5.0 - Avaliação da Superfície de Fratura.....	71
 V - DISCUSSÃO.....	 78
 VI - CONCLUSÕES.....	 81
 VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1(a) ..Diagrama Fe-Ni Metaestável.....	8
Figura 1(b) ..Diagrama Fe-Ni de Equilíbrio.....	8
Figura 2.....Endurecimento do aço maraging 18%Ni(250) versus tempo de envelhecimento.....	8
Figura 3.....Reações na Austenita durante o resfriamento a partir da solubilização.....	11
Figura 4.....Curva de fragilização da austenita para o aço 18%Ni(250), amostras homogeneizadas por 1 hora em 1200°C, envelhecidas por 3 horas em 482°C. As curvas mostram níveis de energia de Impacto Charpy "V".....	11
Figura 5.....Descoberta original da interação Co-Mo em 1960.....	14
Figura 6.....Reações na martensita durante o envelhecimento.....	14
Figura 7.....Distorção do reticulado ao redor do precipitado do Ni ₃ Mo nos aços maraging (300).	19
Figura 8.....Resistência dos aços versus recíproco do tamanho do precipitado.....	19
Figura 9.....Comportamento de transformação e limite de resistência à tração da liga Fe-Ni.....	23
Figura 10.....Efeito do titânio sobre o limite de escoamento em um aço maraging tipo 18%Ni solubilizado a 820°C por 1 hora.....	23
Figura 11.....Diagrama tempo-temperatura-transformação mostrando os passos do processo de "ausforming".....	27
Figura 12....."Ausforming" do aço maraging para dispersar partículas de Ti(C,N) refinar o tamanho de grão da austenita e reter Mo e Ti em solução para um subsequente envelhecimento.....	27

Figura 13.....	Efeito do "marforming" sobre a dureza na liga 18,5%Ni-7%Co-5%Mo-0,4%Ti Fe bal. Barra solubilizada a 816°C por 1 hora e resfriada ao ar antes da laminação a frio.....	28
Figura 14.....	Efeito do "marforming" sobre o limite de escoamento da liga 18,5%Ni-7%Co-5%Mo-0,1%Ti e Fe bal. Amostras solubilizadas em 816°C por 1 hora, resfriadas ao ar, laminada a frio e envelhecida a 482°C por 3 horas.....	28
Figura 15.....	Evolução do preço do cobalto no final da década de 70 e decorrer da década de 80.....	30
Figura 16.....	Micrografia óptica do aço maraging s/Co no estado bruto de forjamento (32x) (borda).....	51
Figura 17.....	Micrografia óptica do aço maraging s/Co no estado bruto de forjamento (32x) (centro)....	51
Figura 18.....	Micrografia óptica do aço maraging s/Co no estado envelhecido após 480°C por 15 horas. Pacotes de martensita e contornos dos grãos (1300x).....	52
Figura 19.....	Micrografia óptica do aço maraging s/Co no estado de superenvelhecimento após 600°C por 7 horas. Reversão da austenita (1300x).....	52
Figura 20.....	Imagem de Raios - X com análise de microsonda, demonstrando a inexistência de segregação intensa. Apresenta pouca segregação de Ti disperso na amostra bruta de forjamento (1400x).....	55
Figura 21.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/Co no estado bruto de forjamento. Presença de precipitados em contornos de grão. (imagem em campo claro).....	58
Figura 22.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/Co no estado solubilizado. Presença de martensita escorregada. (imagem em campo claro).....	58

Figura 23.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET)	
	do Mar s/Co no estado envelhecido. 480°C por 7	
	horas. Presença de precipitação fina no	
	interior dos grãos. (imagem em campo	
	claro).....	59
Figura 24.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET)	
	do Mar s/Co no estado envelhecido. 480°C por 7	
	horas. Precipitados finos no interior de um	
	grão. (imagem em campo escuro).....	59
Figura 25.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET)	
	do Mar s/Co no estado envelhecido. 480°C por 15	
	horas. Contorno de grão da austenita primária.	
	(imagem em campo claro).....	60
Figura 26.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET)	
	do Mar s/Co no estado envelhecido. 480°C por 15	
	horas. Precipitação fina presente. (imagem em	
	campo escuro).....	60
Figura 27.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET)	
	do Mar s/Co no estado superenvelhecido após	
	600°C por 15 horas. Precipitação intensa no	
	interior de um grão. (imagem em campo	
	claro).....	61
Figura 28.....	Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET)	
	do Mar s/Co no estado envelhecido após 600°C	
	por 15 horas. Evidência da austenita revertida;	
	a) imagem em campo claro; b) imagem em campo	
	escuro (área distinta).....	61
Figura 29(a) ..	Dureza Rockwell "C" em função do tempo.....	64
Figura 29(b) ..	Dureza Rockwell "C" em função do tempo ^[27] ..	64
Figura 30(a) ..	Energia de Impacto Charpy em função da	
	dureza.....	67
Figura 30(b) ..	Energia de Impacto Charpy em função da	
	dureza ^[27] ..	67

Figura 31.....	Espectro de Difração de Raios-X, α -ferrita e γ -austenita. Radiação de Cromo. Filtro de Vanádio.....	70
Figura 32(a-d).	Micrografia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura em 4 regiões de uma amostra tratada a 480°C por 7 horas.....	74
Figura 33(a-d).	Micrografia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura de uma amostra tratada a 600°C por 15 horas em 4 regiões.....	74
Figura 34(a-d).	Micrografia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura de uma amostra solubilizada 820°C por 1 hora em 4 regiões..	76
Figura 35(a-d).	Micrografia Eletrônica de Varredura da superfície de uma amostra solubilizada a 820°C por 1 hora. Região I da fig. 34 com auxílio do EDS para identificar os elementos.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela I.....Os primeiros aços maraging.....	3
Tabela II....Fases endurecedoras nos aços maraging.....	15
Tabela III...Composição química do aço maraging 18%Ni VascoMax T-250 (% em peso).....	31
Tabela IV....Efeito do tratamento térmico sobre a dureza do aço VascoMax T-250.....	32
Tabela V.....Efeito do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas de tração em uma amostra de aço maraging VascoMax T-250.....	33
Tabela VI....Efeito do tratamento térmico sobre a energia de impacto Charpy do aço maraging s/ Co VascoMax T-250.....	34
Tabela VII...Composição química do aço maraging experimental (% em peso).....	42
Tabela VIII..Tamanho do grão (μm) do aço maraging s/Co...	53
Tabela IX....Efeito dos tratamentos térmicos sobre a dureza do aço maraging s/Co.....	63
Tabela X.....Efeito do tratamento térmico sobre a energia de impacto Charpy.....	66
Tabela XI....Medidas de Difração de Raios-X.....	69

I. INTRODUÇÃO

I.1. Aços Maraging com 18% Níquel

O desenvolvimento dos aços maraging foi iniciado por Clarence Bieber ^[1] que trabalhava com uma liga magnética Fe-Ni na Inco's Huntington Alloys em Huntington, West Virginia (EUA). Este desenvolvimento surgiu a partir do trabalho da liga, Fe-28%Ni-4%Ti-4%Al que foi endurecida significativamente com tratamento térmico. Como o objetivo de Bieber era somente o magnetismo da liga, ele não deu continuidade às pesquisas do endurecimento mecânico. Em 1958 Bieber desenvolveu uma outra liga com 25%Ni e iniciou o estudo do envelhecimento da martensita, trabalhando com os elementos de liga Ti e Al para obter níveis aproveitáveis de ductilidade nesta liga, mas notou que a temperatura M_s encontrava-se abaixo da temperatura ambiente, e suas pesquisas continuaram para minimizar este problema.

Após várias pesquisas C.Bieber chegou em 1959 a uma liga com 20%Ni, na qual obtinha-se no resfriamento até à temperatura ambiente, uma estrutura totalmente martensítica. Apesar de obter uma estrutura desejada, esta liga (Tabela I), não apresentava boas propriedades com relação à tenacidade e soldagem, e assim continuava-se os trabalhos de pesquisa para se encontrar uma liga com as propriedades mecânicas desejadas, ou seja, obter um endurecimento da martensita sem que houvesse perda significativa na sua tenacidade.

O aço com 20%Ni quando resfriado ao ar até à temperatura ambiente apresentava uma temperatura M_s na ordem de 200°C, ou seja, sua estrutura torna-se totalmente martensítica à temperatura ambiente. Com o tratamento térmico de envelhecimento entre 425° -

480°C, a mártensita sofre um endurecimento, atingindo valores máximos à temperatura de 480°C. Foi a partir deste tratamento térmico que teve origem o nome do "maraging", ou seja, envelhecimento da martensita, ou endurecimento por precipitação. Os aços maraging compreendem então uma classe especial de aços de alta resistência, que diferem dos aços convencionais pois o aço maraging é endurecido por uma reação metalúrgica que não envolve o carbono. Em lugar disto, estes aços são endurecidos por uma precipitação de compostos intermetálicos em uma temperatura em torno de 480°C ^[2].

Na década de 60 Decker et. al ^[1,3-6] dando continuidade ao trabalho de C. Bieber, descobriram que uma boa resposta ao endurecimento no envelhecimento era obtida em uma liga Fe-18%Ni com a adição de cobalto e molibdênio. A partir destas pesquisas as melhores propriedades mecânicas foram obtidas com estes elementos Co-Mo, com os teores de cobalto variando de 7 a 9% e molibdênio variando de 3,2 a 5%.

A partir da descoberta dos elementos, Co-Mo, como endurecedores da martensita na liga Fe-Ni, desenvolveu-se três novas composições dos aços maraging com 18%Ni, ou seja, 18%Ni(200), 18%Ni(250) e o 18%Ni(300) (Tabela I). Os números que encontram-se entre parenteses referem-se ao limite de escoamento das ligas em unidades inglesas após o tratamento térmico de envelhecimento da martensita. As propriedades mecânicas das ligas Fe-18%Ni, são consideradas melhores que as ligas Fe-25%Ni e Fe-20%Ni ^[2,3].

Tabela I - Os primeiros aços maraging (% em peso) [1]

Liga Tipo Ni-Ti	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Outros	L.E. MPa (Ksi)
25%Ni	25	-	-	1,6	0,2	0,4Nb	1750 (250)
20%Ni	20	-	-	1,7	0,2	0,4Nb	1700 (250)

Liga Tipo Ni-Co-Mo	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Outros	L.E. MPa (Ksi)
18%Ni250	18	8	5	0,4	0,1	-	1700 (250)
18%Ni200	18	8	3	0,2	0,1	-	1400 (200)
18%Ni300	18	9	5	0,7	0,1	-	1900 (280)

Os aços maraging comerciais são intencionalmente elaborados para possuírem níveis específicos de limite de escoamento de 1030 a 2400 MPa (150 a 350Ksi). Alguns aços maraging experimentais tem limite de escoamento na ordem de 3450 MPa (500Ksi). Tipicamente estes aços têm altos teores de níquel, cobalto e molibdênio, e muito baixo teor de carbono [2]. Estes aços sofrem uma degradação severa na tenacidade à fratura nos processos de conformação mecânica, quando tratados termicamente de modo não apropriado. Quando lingotes de seção apreciável são forjados em temperaturas relativamente elevadas (acima de 1100°C) e resfriados lentamente, o material torna-se frágil. Esta fragilização é devida a uma outra reação de precipitação, a formação de filmes de TiC e Ti(C,N) nos contornos de grão da austenita primária após o material ter permanecido um certo tempo em temperaturas na faixa de fragilização térmica (entre 750 a 1050°C) [7].

Na prática de fabricação destes aços, estas precipitações de TiC e Ti(C,N) devem ser evitadas. Recozimentos em temperaturas elevadas (entre 1040 a 1320°C) são efetuados para dissolver partículas de Ti(C,N) encontradas nos grãos austeníticos. É recomendável a utilização de taxas de resfriamento relativamente rápidas principalmente na faixa de fragilização térmica. O uso de aços com teor de titânio não muito elevado, também é enfatizado; caso o teor de titânio seja superior aos aços maraging tradicionais, os teores de carbono e nitrogênio, deverão ser

reduzidos. Um grande tamanho de grão é benéfico quando têmperas rápidas são utilizadas a partir do tratamento de solubilização, mas é prejudicial quando o resfriamento é ao ar ou envolve uma parada intermediária ^[7,8].

A ausência de carbono e a ocorrência de precipitação intermetálica tem fornecido o endurecimento desejado. A temperabilidade não é problema neste tipo de aço. A martensita dos aços "maraging" de baixo carbono formada após a solubilização é relativamente mole, em torno de 30-35 Rc. Durante o endurecimento por envelhecimento ocorrem somente pequenas alterações dimensionais. Por conseguinte, formas complicadas deste aço podem ser usinadas na condição solubilizada, portanto mole, e posteriormente envelhecida, sofrendo um mínimo de deformação ^[2].

A transformação de fase nestes aços altamente ligados e com baixíssimo teor de carbono pode ser explicada com o auxílio de dois diagramas de fase, que são mostrados na figura 1 (a-b), os quais descrevem o sistema binário Fe-Ni, no lado rico em ferro. A figura 1(a) é o diagrama metaestável, mostrando a transformação da austenita para martensita no resfriamento, e a reversão da martensita à austenita no aquecimento ^[2]. A figura 1(b) é o diagrama de equilíbrio mostrando que com altos teores de níquel as fases de equilíbrio em baixas temperaturas são austenita e ferrita.

A maioria dos aços maraging apresentam a temperatura M_1 em torno de 200° a 300°C e são completamente martensíticos na temperatura ambiente. Esta martensita é cúbica de corpo centrado (ccc), com alta densidade de discordâncias e ripas de martensita, e apresenta excelente ductilidade e tenacidade ^[1,2].

Os aços maraging normalmente contêm pouca ou nenhuma austenita após o tratamento térmico de envelhecimento.

As vantagens especiais dos aços maraging 18%Ni são ^[1-3]:

- a) Alta tenacidade à fratura;
- b) A inexistência da temperabilidade;
- c) Boa resistência a quente até a temperatura em torno de 400°C;
- d) Podem ser usinados e conformados a frio na condição solubilizada onde a dureza é da ordem de 30 Rc;
- e) Boa soldabilidade mesmo na condição envelhecida; e
- f) São mais resistentes à fragilização por hidrogênio e à corrosão sob tensão.

I.2. METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING

Os aços maraging são considerados aços altamente ligados, de baixo carbono, obtidos a partir do sistema Ferro-Níquel, com estrutura martensítica em forma de ripas. Essas ligas contêm pouca mas significativa quantidade de titânio. Nos aços sem cobalto, há um maior teor de titânio e uma diminuição do teor de molibdênio. As transformações de fase nestes aços podem ser explicadas com o auxílio dos dois diagramas de fase mostrados na figura 1(a-b).

A partir destes diagramas pode-se observar que não ocorre a transformação de austenita para martensita antes de se atingir a temperatura M_i (início de formação da martensita). Mesmo com um resfriamento muito lento em uma grande seção, na temperatura ambiente terá uma estrutura totalmente martensítica ^[2].

Os elementos de liga alteram significativamente a temperatura M_i , mas não alteram as características de transformação, que são independentes da taxa de resfriamento. Além disso, o níquel e outros elementos de liga presentes no aço maraging, geralmente abaixam a faixa de transformação da martensita, ou seja, abaixam o M_i , com a exceção do cobalto, que aumenta a temperatura M_i . Portanto, um dos papéis do cobalto no aço maraging é de aumentar a temperatura M_i , a fim de que grandes quantidades de outros elementos (por ex., titânio e molibdênio), possam ser adicionadas e na temperatura ambiente já tenha sido completada a transformação.

O endurecimento dos aços maraging é produzido pelo tratamento térmico de envelhecimento (em torno de 3 a 9 horas) em uma faixa de temperatura de 450 a 510°C. As reações metalúrgicas que acontecem durante tais tratamentos, podem ser interpretadas pelo uso do diagrama de equilíbrio, figura 1(b).

Com o envelhecimento prolongado, a estrutura tende a reverter para as fases de equilíbrio, principalmente a ferrita e a austenita. Felizmente, a reação de precipitação que causa o endurecimento é muito mais rápida que a reversão que produz a austenita e a ferrita. Com longo tempo de envelhecimento ou temperaturas elevadas, a dureza poderá alcançar um máximo, ocorrendo então uma queda, como pode ser visto pela figura 2 ^[1,9] para o caso do aço maraging 18%Ni(250). O amolecimento nos aços maraging não é resultado exclusivo do superenvelhecimento, ou seja, da coalescência dos precipitados, mas também é consequência da reversão à austenita. Os dois processos estão interligados; e

dissolução dos precipitados metaestáveis ricos em níquel, beneficiará o enriquecimento da matriz em níquel, favorecendo a formação da austenita. Grande quantidade de austenita (aproximadamente 50%) poderá eventualmente ser formada pelo superenvelhecimento ^[2].

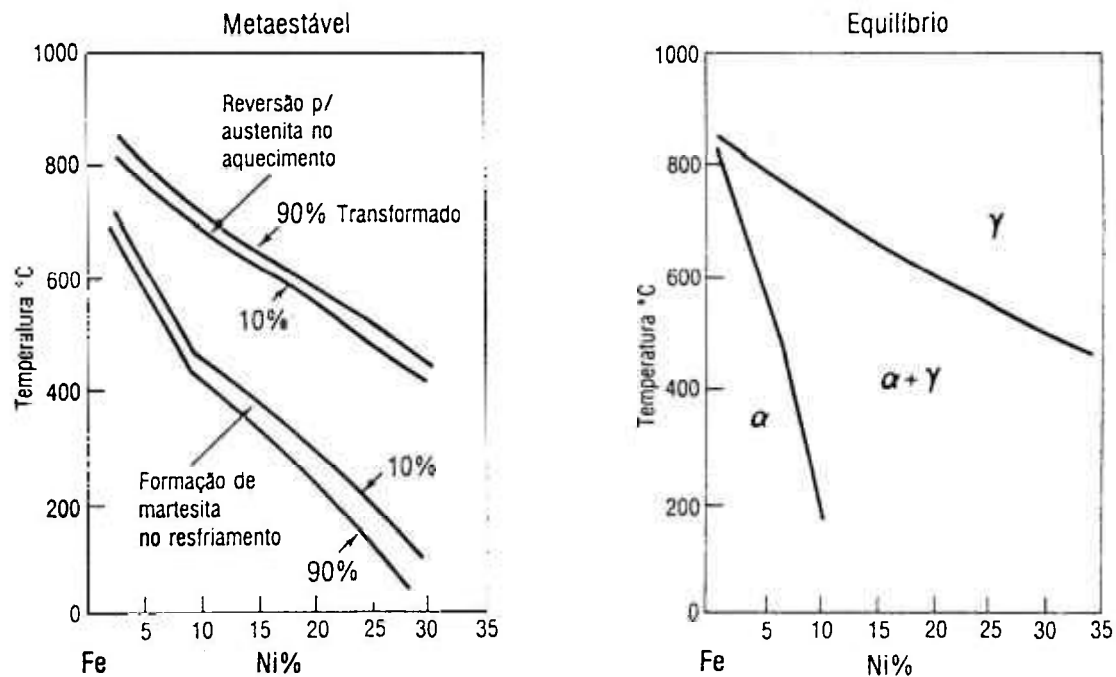


Fig.1 - Diagrama Fe-Ni a) Metaestável e b) de Equilíbrio.

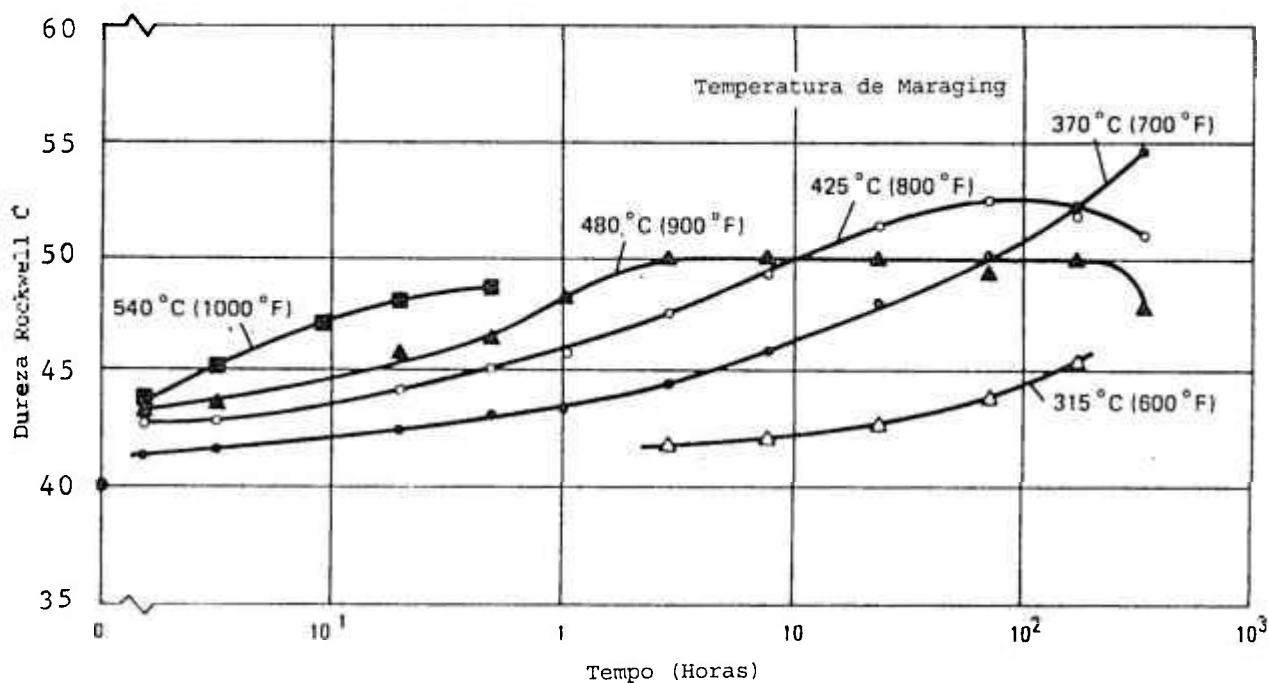


Fig.2 - Endurecimento do aço maraging 18%Ni(250) versus tempo de envelhecimento ^[1,9].

I.2.1 Reações na Austenita [1]

Quando os aços maraging são aquecidos em temperaturas elevadas, em torno de 1000°C , ou temperaturas superiores para o encharcamento, conformação a quente e tratamento térmico de solubilização, podem ocorrer três tipos de reações na austenita durante o resfriamento (figura 3). O primeiro é uma reação de fragilização nos contornos dos grãos envolvendo a segregação de uma atmosfera de $\text{M}(\text{C},\text{N})$ nos contornos dos grãos da austenita, seguida pela precipitação de uma camada muito fina de precipitados de $\text{M}(\text{C},\text{N})$ nesses contornos. O segundo é o tratamento térmico de envelhecimento no campo austenítico ("ausaging"), que propicia a precipitação dos intermetálicos, tal como, o $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$. Naturalmente o terceiro é a transformação da austenita para martensita em temperaturas baixas.

A reação de fragilização pode ser particularmente prejudicial à tenacidade dos aços maraging, como mostram os estudos de Novak realizados no Laboratório da Inco (figura 4) [10]. Quando o aço era solubilizado a 1200°C para dissolver o $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ e então resfriado diretamente para a região de fragilização ($700 - 1000^{\circ}\text{C}$) aí permanecendo cerca de 10 minutos, observa-se na figura 4 que metade da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy é perdida.

Na prática, para se evitar ou minimizar esta fragilização, diminui-se os teores de C e N que deslocarão esta reação para longos tempos, figura 3, dificultando e até eliminando esta fragilização. Uma outra maneira para se evitar esta fragilização é fazer um tratamento termomecânico que consiste em resfriar a peça através da região de fragilização e simultaneamente recristalizará a austenita enquanto que o $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ se precipitará em finas dispersões, existindo assim, muito mais áreas para esta precipitação, pois os grãos serão muito menores.

A transformação da austenita para martensita depende da composição da austenita (por ex.: a dependência desta reação com o Ni está mostrado na figura 1a). Se o conteúdo de carbono for suficientemente baixo, esta transformação produz uma martensita em forma de ripa, caracterizada pela alta densidade de discordâncias e a ausência de martensita maclada. Esta estrutura tem um limite de escoamento na ordem de 700 MPa (100Ksi), e mais importante, tem excelente ductilidade e tenacidade. Nos aços maraging, o conteúdo de carbono é tipicamente limitado em 0,03% no máximo.

Ao se projetar o aço maraging deve se ter cuidado para garantir que o conteúdo total da liga não faça cair a temperatura M_1 abaixo de 150°C. Uma estrutura totalmente martensítica é o objetivo ao se resfriar o aço até à temperatura ambiente; como não se pode confiar exclusivamente no resfriamento para se obter uma estrutura totalmente martensítica, trabalha-se com a composição química da liga para que no resfriamento, independente da velocidade, se obtenha uma estrutura totalmente martensítica na temperatura ambiente ^[1].

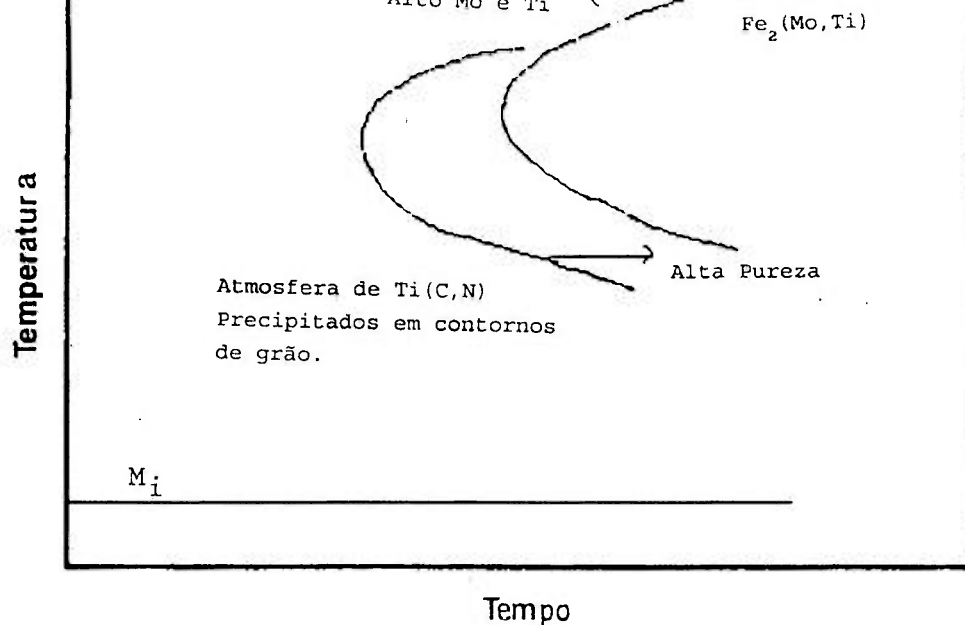


Fig.3 - Reações na Austenita durante o resfriamento a partir da solubilização [1].

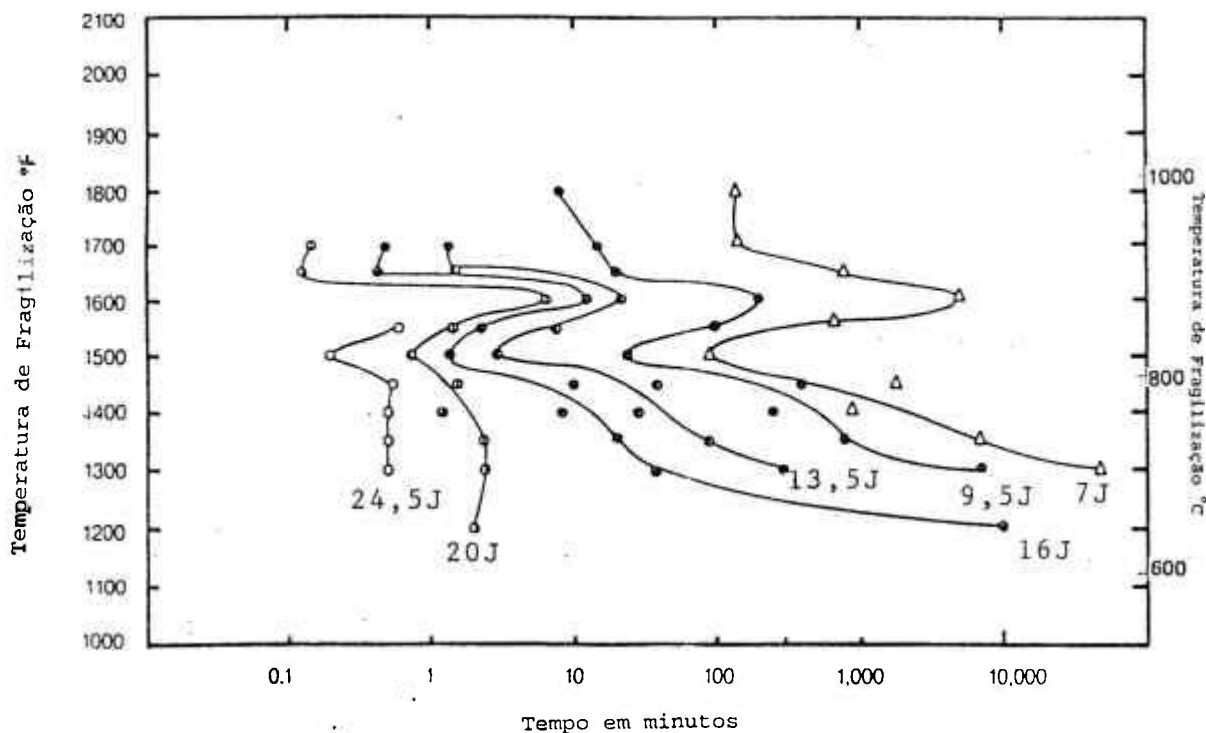


Fig.4 - Curva de fragilização da Austenita para o aço 18%Ni(250), amostras homogeneizadas por 1 hora em 1200°C, envelhecidas por 3 horas em 482°C. As curvas mostram níveis de energia de Impacto Charpy "V" [1,10].

I.2.2. Reações na Martensita ^[11]

A precipitação endurecedora é realizada pelo tratamento térmico na estrutura martensítica. Este tratamento térmico é feito em uma temperatura da ordem de 480°C por várias horas. Diferentes elementos de liga produzem o endurecimento por envelhecimento na martensita Fe-Ni. Um dos maiores endurecedores é o titânio, ou seja, para cada 0,1% de Ti na liga, o limite de escoamento sofre um aumento de 69 MPa ^[11].

O desenvolvimento do aço "maraging" Fe-18%Ni direcionou o trabalho do endurecimento à combinação do Co mais o Mo (figura 5). O principal papel do Co neste mecanismo é diminuir a solubilidade do Mo, devido ao efeito sinérgico que ambos possuem, e então aumenta a quantidade de precipitados ricos em Mo aumentando a dureza da martensita durante o envelhecimento. O cobalto sozinho não forma precipitado durante o envelhecimento, mas contribui modestamente com a resistência, que pode ser atribuída a uma reação de ordenação de curto alcance na matriz; uma vantagem adicional do Co, como mencionado acima, é que este aumenta a temperatura M_s , e assim promove uma completa transformação da martensita no resfriamento a partir da temperatura de austenitização.

Grande número de pesquisas ^[1] foi feito para identificar os precipitados formados no aço maraging. Ele está resumido na tabela II ^[11]. Os resultados sugerem que durante o endurecimento por envelhecimento, grandes adições de Ti, aos aços VascoMax T-250 sem cobalto e/ou 18%Ni(350) conduz à formação da fase η , Ni_3Ti . Esta reação compete com a reversão da austenita, porém ocorre antes da reversão (figura 6). As reações do Mo são mais complexas. Quando o cobalto está presente, inicia-se o endurecimento com uma zona rica em Mo na condição de subenvelhecimento ^[12]. Com o envelhecimento posterior, o Ni_3Mo ortorrômbico é precipitado, e esta reação é acelerada pelo Co. Esta fase, contudo, é metaestável

e após um longo envelhecimento transforma-se na fase de Laves, ou seja, em $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Ti})$ hexagonal, especialmente com alto Mo e Ti como no aço 18%Ni(400). Em todas estas fases, existe uma substituição considerável de outros elementos de liga.

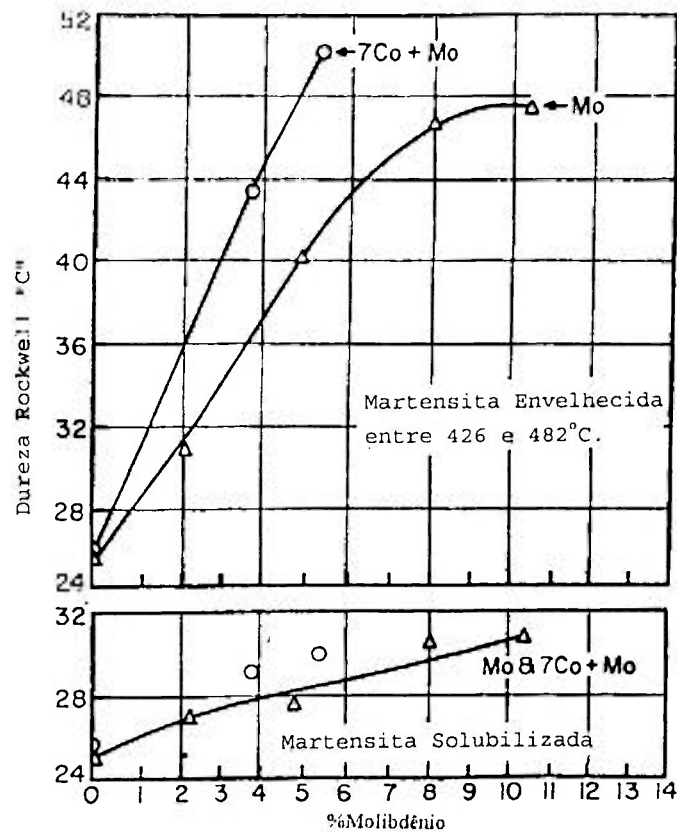
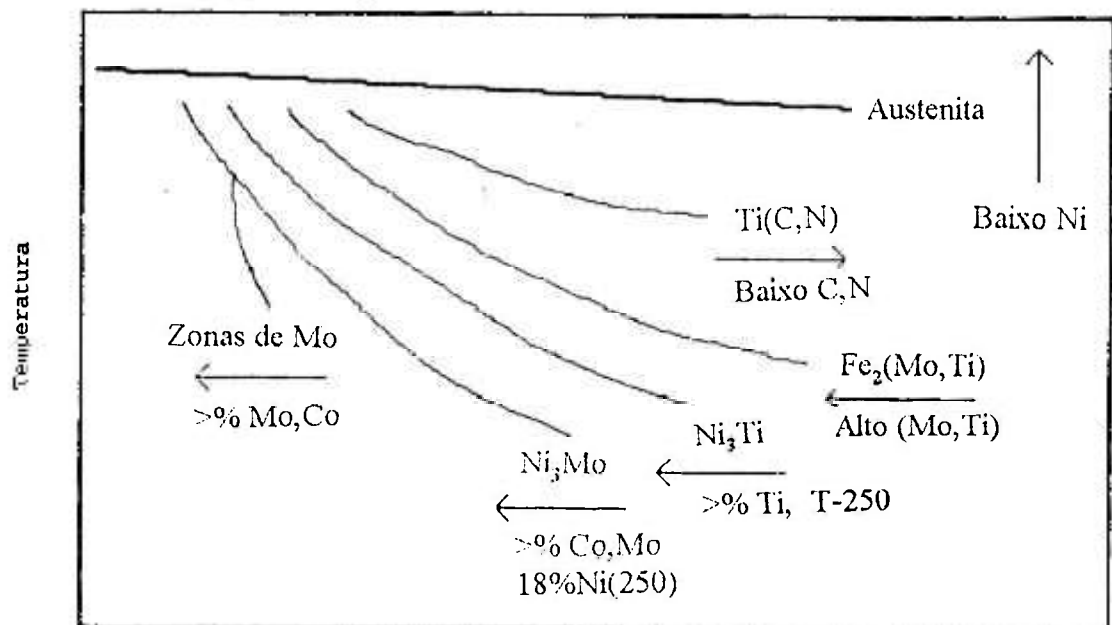


Fig.5 - Descoberta original da interação Co-Mo em 1960 [1,11].



Tempo de Envelhecimento da Martensita
Fig.6 - Reações na martensita durante o envelhecimento da martensita [1].

Tabela II - Fases endurecedoras nos aços maraging [1]

Fase	Tipo de Estrutura	Ocorrência
Zonas de Mo	-o-	Aço 18%Ni(250) sub- env., e outros graus com Co.
Ni ₃ Mo	Ortorrômico	Normal 18%Ni(250)
η -Ni ₃ Ti	D0 ₂₄ Hexagonal ord.	Alto grau de Ti, 18%Ni(350), T-250
Ni ₃ V	Hexagonal compacto	Com 7%V
Ni ₃ W	Ortorrômico	Com 7%W
Fe ₂ (Mo,Ti)	Tipo de Laves Hexagonal	Alto Mo 18%Ni(400) Ti e superenv.
σ -FeMo	Tetragonal	Baixo Ni, alto Mo
σ -FeTi	Tipo CsCl cúbico	Baixo Ni, alto Ti
μ -Fe ₇ Mo ₆	Hexagonal	Alto Cr, baixo Ni, alto Mo
R(Mo-Co-Cr)	Hexagonal Rômico	Ligas Ni-Co-Mo-Cr
χ (Fe-Cr-Mo)	Cúbico de Corpo Centrado - (Mn- α)	Ligas Ni-Co-Mo-Cr

Como mostra a tabela II, novos aços maraging apresentam outros precipitados endurecedoras, que puderam ser identificadas. Estes são, o Ni₃V quando o Co é substituído pelo V, o Ni₃W quando o Mo é substituído por W, a fase σ quando o teor Ni é diminuído e o de Mo e Ti são aumentados, e as fases μ , R, χ quando Cr é acrescentado aos aços maraging.

Como mostrado na figura 2, o endurecimento nos aços maraging é muito rápido, muito mais rápido que a difusão de elementos de liga substitucionais no reticulado. A ausência de um visível estágio visual de nucleação e a acelerada difusão proporcionada pela alta densidade de discordâncias na matriz martensítica, são comumente citadas como as razões para a rápida cinética de endurecimento. Os locais preferenciais de formação dos precipitados são discordâncias e contornos das ripas de martensita, resultando em uma distribuição razoavelmente uniforme de pequenas partículas de precipitados que devem ser efetivas

em produzir uma boa combinação de resistência e tenacidade. O molibdênio surge desempenhando um papel importante durante o envelhecimento, o de evitar a formação das fases fragilizantes nos contornos dos grãos da austenita primária. Várias formas de partículas de precipitados têm sido observadas, como por exemplo, agulhas, placas ou esferas. Tipicamente, após o tratamento térmico convencional do aço maraging, as partículas dos precipitados no 18%Ni(250) apresentam um diâmetro médio de $0,015\mu\text{m}$. As deformações coerentes na matriz são grandes (figura 7) ^[13].

Com longo tempo de envelhecimento a resistência começará a decair. Isto é o resultado do superenvelhecimento no sentido convencional das reações de coalescimento das partículas dos precipitados e do início da reversão à austenita. A decomposição do Ni_3Mo para Fe_2Mo com a consequente liberação do Ni tem sido sugerido como a causa da formação da austenita. Felizmente, a resposta ao envelhecimento é muito rápida, por exemplo, um aço grau 250, com dureza 28 Rc na condição solubilizada, após 3 minutos a 482°C , atinge uma dureza de 43 Rc, após isso há um aumento gradual atingindo 52 Rc depois de 3 horas de tratamento térmico ^[14]. Os estágios iniciais da reversão frequentemente parecem envolver a formação da austenita nos contornos das ripas de martensita e ao longo dos contornos dos grãos da austenita primária. Boas combinações de resistências mais baixas e tenacidades mais elevadas têm sido obtidas pelos tratamentos térmicos de superenvelhecimento/reversão. Como este tipo de tratamento não é muito fácil de se realizar, trabalha-se com um outro aço maraging, projetado com resistência mais baixa, ao invés de se fazer um tratamento térmico de superenvelhecimento em um aço de resistência mais elevada.

Além dos precipitados do "maraging", vários tipos de inclusões estão comumente presentes nestes aços. As mais aparentes são as partículas cúbicas de $Ti(C,N)$ com tamanhos da ordem de um micrometro. Foi observado que a fratura inicia-se pela quebra destas partículas de $Ti(C,N)$, e para melhorar a tenacidade diminui-se o conteúdo de C e N que resultará na eliminação ou diminuição do $Ti(C,N)$. As partículas de sulfeto também são indesejáveis e diminuindo o conteúdo de enxofre será satisfatório pois não haverá sulfetos e consequentemente diminuirão as trincas provocadas pela corrosão sob tensão. Outros óxidos, partículas, etc, como em outros aços de alta resistência, também devem ser mantidos ao mínimo para se ter melhores propriedades.

Vários parâmetros microestruturais dos precipitados dos aços maraging parecem controlar as propriedades mecânicas. Um deles está associado ao tamanho extremamente fino de precipitado que é desenvolvido nestes aços maraging. Os exemplos da extensa família das ligas bifásicas à base de ferro são mostrados na figura 8. O refinamento da segunda fase, a partir de $30\mu m$ na grafita do ferro dúctil, de $20\mu m$ na perlita do aço, de $1\mu m$ do carboneto na bainita, de $0,3\mu m$ no aço martensítico e de 0,05 para $0,005\mu m$ nos aços maraging, é responsável pelo aumento da resistência, fazendo com que esta seja ampliada em até 10 vezes. Naturalmente outros fatores tais como, partículas endurecedoras, tensões de coerência e diferenças menores de fração volumétrica, são de mesma importância, mas o efeito dominante é a diminuição dos precipitados, ocasionando a diminuição do espaçamento, λ , entre as partículas, aumentando o endurecimento pelo mecanismo de Orowan:

$\sigma = \sigma_0 + c_b/\lambda$ onde σ = Limite de escoamento da martensita envelhecida.

σ_0 = Limite de escoamento da martensita não envelhecida

c = Módulo de elasticidade em cisalhamento

b = vetor de burgers

Outro fator endurecedor é o aumento da porcentagem volumétrica dos precipitados no maraging. Os altos níveis de resistência alcançados, figura 8, para os aços maraging 18%Ni(250) e 18%Ni(400), superiores aos aços maraging inoxidáveis, devem ser atribuídos à altíssima porcentagem volumétrica obtida ao se usar altos níveis combinados de Co e Mo.

Certamente, a característica estrutural essencial em uma martensita não envelhecida se obtém através de um tratamento térmico de envelhecimento que propicia um aumento da resistência. A melhoria nas propriedades mecânicas é causada por vários fatores, tais como, endurecimento por solução sólida, por precipitação de intermetálicos nos blocos de martensita e nos contornos das ripas. Cao ^[15] avalia que cerca de 40% da dureza final da martensita envelhecida se deve a estes fatores citados e mostra que blocos de martensita refinados e estruturas em ripas aumentam a resistência.

Nas ligas sem cobalto de custo mais baixo, o Ti tem sido o elemento endurecedor favorito combinado com 2 - 3% Mo.

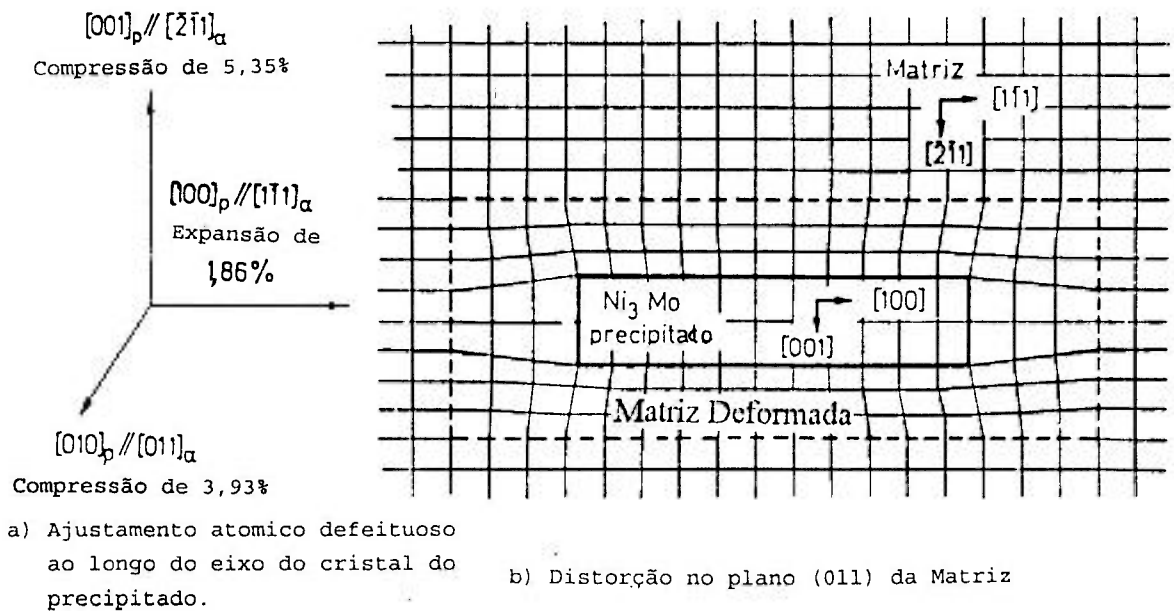


Fig.7 - Distorção do reticulado ao redor do precipitado do Ni₃Mo nos aços maraging (300) [1,13].

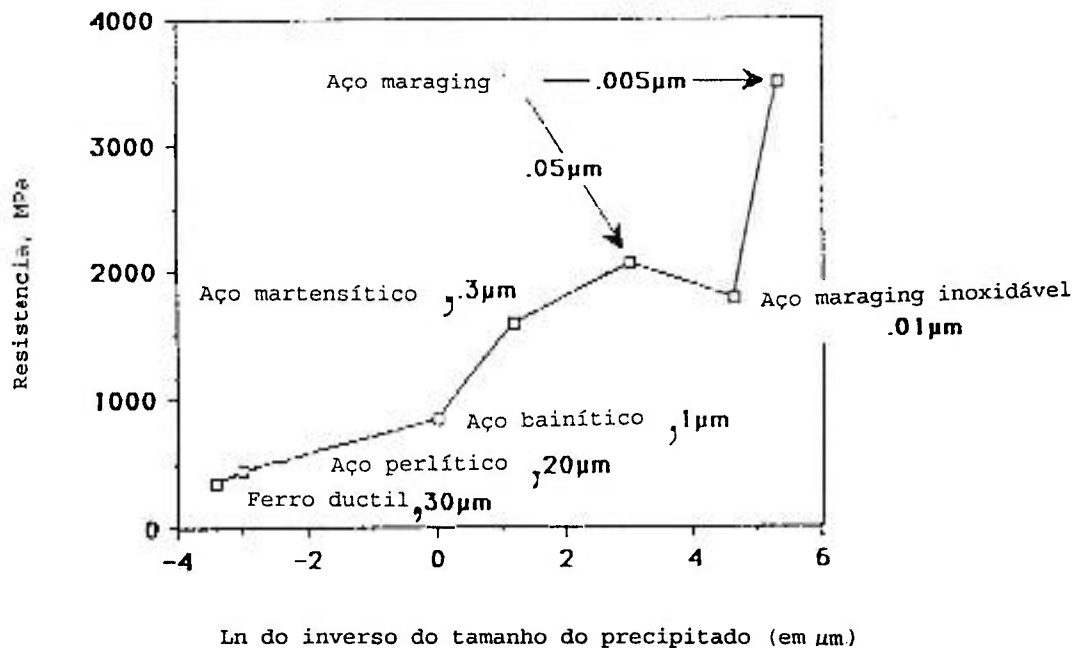


Fig.8 - Resistência dos aços versus o logaritmo do inverso tamanho do precipitado (μm) [1].

I.3. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

Foi a partir de 1960 que se chegou ao aço maraging 18%Ni e então foram introduzidos os elementos cobalto e o molibdênio ^[1]. A série 18%Ni foi considerada como a mais eficiente devido aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento mais simples ^[16].

A ausência do carbono melhora a ductilidade e tenacidade, e aumenta a resistência à radiação e a fragilidade ao revenido e ao hidrogênio. Isto também melhora a soldabilidade e a deformação a quente pelo impedimento da precipitação dos carbonetos de titânio e molibdênio, facilitando a conformação a frio e a usinagem pela diminuição da taxa de encruamento. Além disso, a ausência de carbono impede a trinca por têmpera e por soldagem, evita a descarbonetação, e reduz ao mínimo as alterações dimensionais causadas pelo tratamento térmico ^[17].

Na ausência de carbono, é necessário mais que 10% de níquel para garantir a não ocorrência de ferrita e para proporcionar uma estrutura martensítica massiva com alta densidade de discordâncias. O alto teor de níquel também promove a precipitação da fase Ni_3Mo no envelhecimento. A figura 9 mostra que liga Fe-Ni binária exibe uma altíssima resistência na região de 18%Ni e que a resistência diminui rapidamente acima de 24%Ni devido à retenção da austenita na estrutura martensítica ^[17].

Sendo o teor de carbono suficientemente baixo, em torno de 0,003% em peso, na transformação de austenita para martensita, teremos a formação de uma martensita em forma de ripas caracterizada pela alta densidade de discordâncias com a ausência da martensita maclada ^[18,19,20].

Molibdênio - Na maioria dos aços ele se apresenta como um dos principais agentes endurecedores. Para ligas contendo Mo, observa-se que para cada adição de 0,1%Mo o valor do limite de escoamento eleva-se de cerca de 16,7 MPa. O molibdênio contribui para a precipitação do Ni_3Mo e favorece a reversão da martensita para austenita [4, 11, 21].

Cobalto - Nas ligas de aço maraging Fe-18%Ni-Mo, que contêm o elemento cobalto, este age aumentando as temperaturas M_s e M_f e permite uma boa tenacidade com limite de escoamento elevado. O cobalto numa faixa de 6 a 9%, aumenta o limite de escoamento em cerca de 60MPa para cada por cento de cobalto adicionado. A presença de 9% de cobalto aumenta o limite de escoamento de aproximadamente 140 a 310 MPa, diminuindo ainda a solubilidade do molibdênio na matriz Fe-Ni e com isso, aumentando a quantidade de precipitados finos, ricos em molibdênio no tratamento térmico de envelhecimento [1, 4, 16, 17].

Quando o cobalto está presente, o endurecimento inicia-se com uma zona rica em Mo na condição subenvelhecida. Com o envelhecimento posterior, o Ni_3Mo é precipitado e esta reação é acelerada pelo Co [1].

Titânio - Nos aços tradicionais age como um agente suplementar de endurecimento. Contudo, o aumento no teor de titânio acarretará o aparecimento de filmes de $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ nos contornos dos grãos, que fragilizam o aço. Já nas ligas mais recentes, como os aços maraging sem cobalto, o titânio age como o principal elemento endurecedor.

O uso de aços com teor de titânio não muito elevado também é recomendado, e no caso de se ter que utilizar um teor mais elevado, diminui-se o teor de carbono, pois o titânio e o carbono possuem afinidade para a formação de carbonetos [4, 7, 8].

Com o aumento de 0,1 a 0,7% de Ti eleva-se o limite de escoamento de 1516 a 1930 MPa, ou seja, para cada 0,1%Ti eleva-se em 69 MPa o limite de escoamento, isto é ilustrado na figura 10 em um aço maraging convencional [4,11,22].

Alumínio - É adicionado aos aços maraging 18%Ni como um agente desoxidante. Aumenta a resistência ao impacto se adicionado até 0,1%. Quantidades superiores provocam um maior endurecimento mas, diminuem a tenacidade [4,23].

Silício e Manganês - São prejudiciais à tenacidade quando estes elementos superam 0,12% do seu teor individualmente, ou quando a soma de ambos os elementos ultrapassar 0,2% [16].

Enxofre - É um elemento prejudicial na maioria dos aços, devido à formação de inclusões de sulfetos de titânio (Ti_2S). Apesar de estar limitado a um valor próximo de 0,01% nos aços maraging 18%Ni grau (200), (250) e (280) e 0,005% para o grau (350), na prática de fabricação dos aços maraging de grau (350) deve-se utilizar o mais baixo teor de enxofre que for possível [4].

Nitrogênio - Apesar de não possuir um valor especificado, pode ser prejudicial às propriedades mecânicas devido à formação de inclusões de carbonitretos de titânio [4].

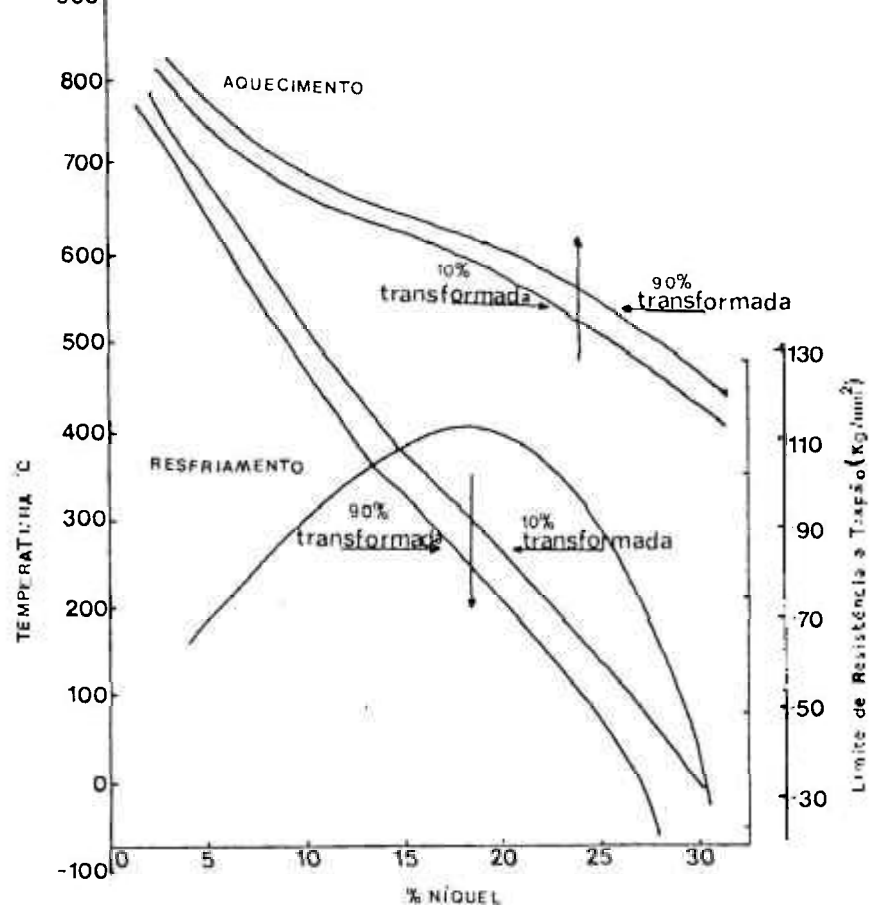


Fig.9 - Comportamento de transformação e limite de resistência a tração da liga Fe-Ni ^[17].

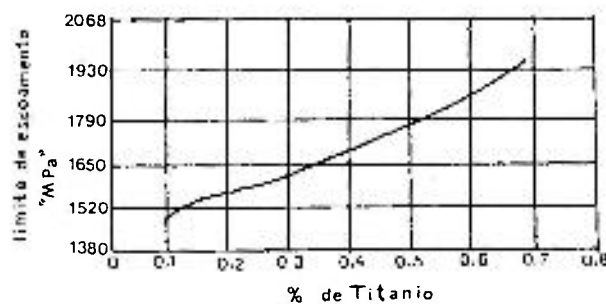


Fig.10 - Efeito do titânio sobre o limite de escoamento em um aço maraging 18%Ni, solubilizado a 820°C por 1 hora.

I.4 PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

O objetivo do processamento termomecânico é o de melhorar as propriedades do aço pelas seguintes etapas:

- 1) Redução do tamanho de grão da austenita;
- 2) Manter os contornos de grão livres de $M(C,S,N,O)$, de zonas moles e partículas grandes de intermetálicos;
- 3) Gerar uma estrutura martensítica e alta densidade de discordâncias; e
- 4) Dispersar por toda a estrutura o $M(C,N)$ e precipitados intermetálicos em tamanhos menores que $1\mu m$.

Os aços maraging têm mostrado uma melhora razoável com os processamentos termomecânicos de "ausforming" e "marforming" [1, 11, 15, 24, 25, 26].

O "ausforming" é o processamento termomecânico, no qual a martensita é formada a partir da matriz austenítica que foi previamente endurecida por deformação plástica. A deformação da austenita deve ser efetuada sem transformação para perlita e bainita. Portanto, é necessário trabalhar-se com um aço que apresente uma região de austenita estável na curva tempo-temperatura-transformação (TTT), figura 11. O aço é deformado em quantidades que excedem os 50 por cento, normalmente por laminação, e então temperado, a temperaturas abaixo do M_s , para formar martensita [24].

Muitas pesquisas realizadas recentemente sobre esses processos têm sido dedicadas a variedades dos aços ultra resistentes. Essas categorias de aços têm mostrado reações de precipitação de compostos intermetálicos na austenita. Quando

corretamente ajustadas as curvas de transformação, refinam os tamanhos dos grãos e melhoram a tenacidade. Por exemplo, um ciclo especial (figura 12) demonstra que processamento termomecânico "ausforming" em uma faixa decrescente de temperatura até 1000°C, com um rápido resfriamento até 850°C para dispersar a precipitação de partículas fragilizantes Ti(C,N) seguido de um "ausforming" adicional nesta temperatura, gerará um tamanho de grão da austenita menor que 10µm. Os níveis de resistência acima de 3500MPa têm sido obtidos com alguma ductilidade ^[25].

Um artigo chinês ^[1,15] revelou que um "ausforming" de 80% na faixa de temperatura de 850 - 650°C refina o bloco da martensita que será transformada posteriormente de 20 para 2 µm de largura. Dentro dos blocos, a largura das ripas foram refinadas de 0,6 para 0,4 µm. Esse refinamento das ripas aumenta o nível de resistência dos aços maraging em até 270MPa no nível de resistência dos aços de 1750MPa.

O "marforming" é um processamento termomecânico no qual a martensita pode ser intensamente trabalhada a frio, e isto pode aumentar a resistência após o tratamento térmico de envelhecimento. O baixo conteúdo de carbono da martensita proporciona uma baixa taxa de encruamento e excelente plasticidade. A figura 13 mostra os resultados de um experimento de uma laminação a frio, com redução de 90%.

A dureza aumenta somente 6Rc, ou seja, de 28Rc para 34Rc. Não ocorrem trincas no experimento, e além do mais, foi com grande facilidade que se obteve reduções das barras para chapas finas de 1,58mm com a utilização de uma forja tipo martelo.

O aumento da resistência devido ao trabalho a frio realizado na martensita, é verificado em experiências com uma série de barras que foram solubilizadas na temperatura de 816°C por 1 hora, laminadas a frio com reduções de 50 a 90%, e então envelhecidas na temperatura de 480°C por 3 horas.

A figura 14 mostra que o limite de escoamento aumenta de 1517 a 2068MPa. Não ocorre diminuição na ductilidade. A resistência à tração de uma amostra entalhada também apresentou-se satisfatória, e valores superiores a 3082MPa foram obtidos ^[11].

O "marforming" tem sido realizado entre o tratamento térmico de solubilização e o envelhecimento, produzindo mais discordâncias e aumentando a resistência em até 200MPa na martensita. O processamento de "marforming" também tem sido realizado antes da solubilização para produzir o refinamento dos grãos da austenita ^[1,26].

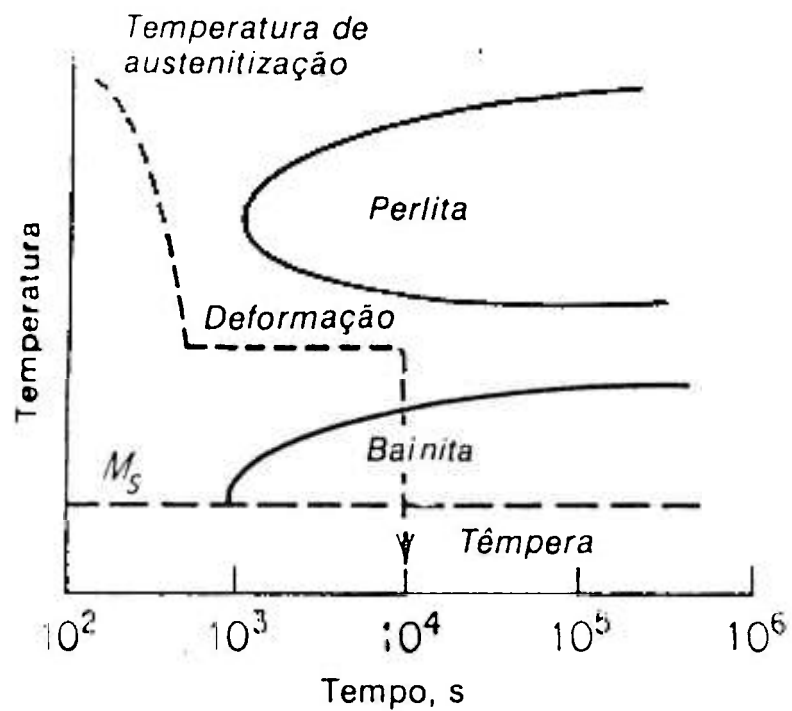


Fig.11 - Diagrama tempo-temperatura-transformação mostrando os passos do processo de "ausforming" [24].

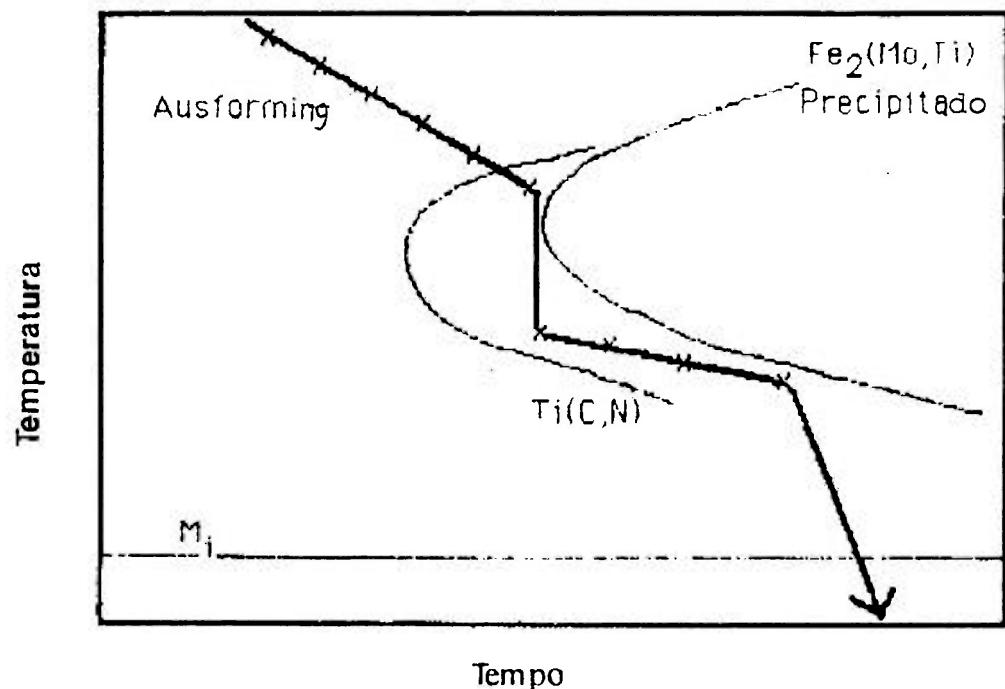


Fig.12 - Ausforming do aço maraging para dispersar partículas de $Ti(C,N)$ e refinar o tamanho de grão da austenita e reter Mo e Ti em solução para um subsequente envelhecimento [1].

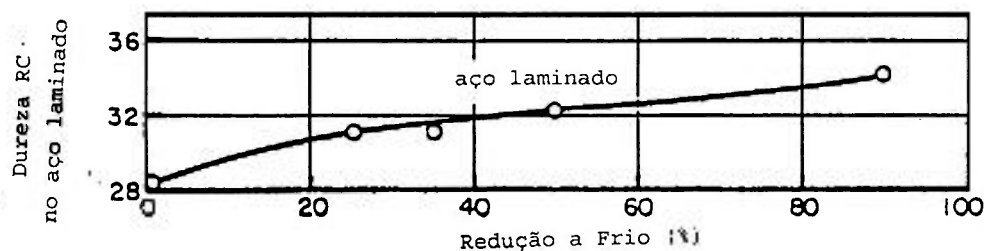


Fig.13 - Efeito do marforming sobre a dureza na liga 18,5%Ni-7%Co-5%Mo-0,4%Ti-Fe bal. Barra solubilizada a 816°C por 1 hora e resfriada ao ar antes da laminação a frio ^[11].

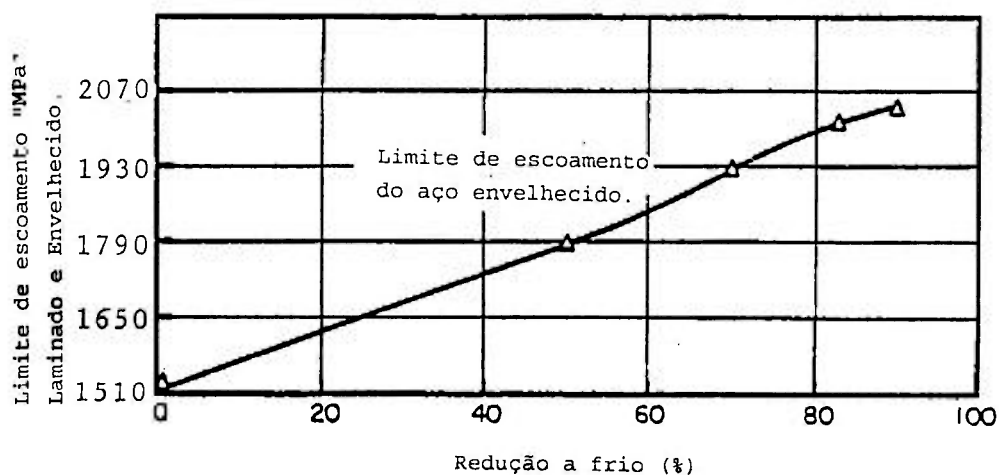


Fig.14 - Efeito do marforming sobre o limite de escoamento da liga 18,5%Ni-7%Co-5%Mo-0,1%Ti e Fe Bal. Amostras solubilizadas em 816°C por 1 hora, resfriadas ao ar, laminadas a frio e envelhecidas a 482°C por 3 horas ^[11].

I.5 DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS MARAGING SEM COBALTO

O desenvolvimento dos aços maraging sem cobalto, foi motivado pela grande queda na disponibilidade do cobalto e violenta subida nos preços desse elemento nos últimos anos da década de 70 (figura 15). O titânio então é usado como um dos principais elemento endurecedor na ausência do cobalto. As propriedades das novas ligas sem cobalto foram desenvolvidas para serem comparáveis às dos aços convencionais com cobalto, com os níveis de resistência de 200, 250 e 300 Ksi ^[22].

Além do aumento do preço do cobalto, existia uma grande incerteza sobre as fontes dos fornecedores, uma ameaça que permanece até os dias atuais. Dois terços do cobalto existente no mundo são obtidos de duas nações africanas, Zambia e Zaire ^[22].

No final da década de 70 portanto o cobalto tornou-se um elemento crítico para os Estados Unidos, havendo a necessidade de se diminuir a dependência deste elemento. Uma solução seria alterar a composição da liga, substituindo este elemento por um outro sem a perda das propriedades existentes. Em 1980 a INCO desenvolveu uma versão sem cobalto do aço maraging 18%Ni. A partir da união da INCO com a Teledyne Vasco foi desenvolvida uma nova liga sem cobalto, designada como VascoMax T-250. A diferença básica entre o aço maraging existente de grau 250 Ksi e esta nova liga sem cobalto, é que a antiga liga apresentava o elemento cobalto, e além do mais tinha menor teor de titânio e maior teor de molibdênio. A liga mais recente apresenta maior teor de titânio e menor teor de molibdênio, como pode ser visto nas tabelas III e VII ^[27].

Preço do Cobalto

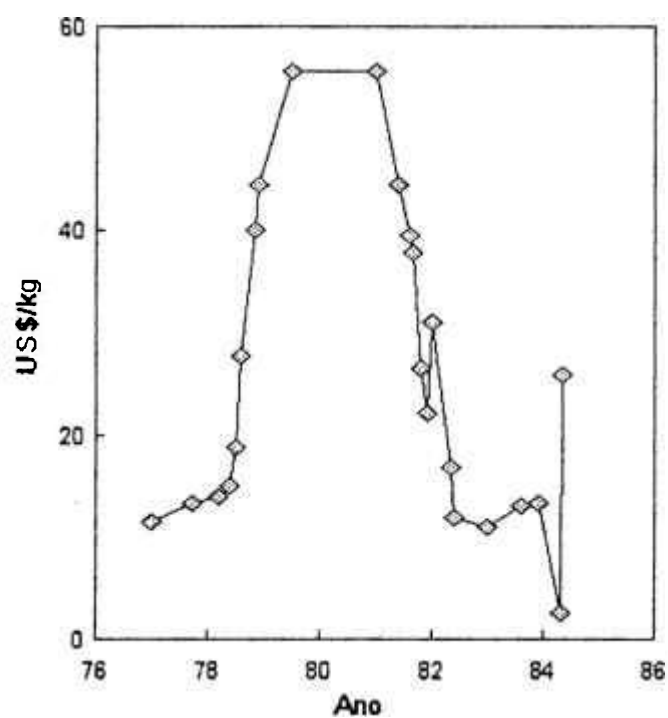


Fig.15 - Evolução do preço do cobalto no final da década de 70 e decorrer da década de 80 ^[22].

I.6. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS MARAGING SEM COBALTO DO TIPO VASCOMAX T-250.

As propriedades mecânicas dos aços maraging com e sem cobalto dependem de vários fatores, entre eles: a composição química, a microestrutura e as inclusões de precipitados ^[4].

As inovações na composição química, no refino do metal líquido, no trabalho a quente e a frio, e nos tratamentos térmicos contribuíram com avanços muito significativos para este desenvolvimento. Os objetivos do refino são de reduzir os teores de carbono, oxigênio e nitrogênio a níveis os mais baixos possíveis, minimizando então a incidência de partículas de M(C,N,O,S) na forma de grandes inclusões ou como filmes precipitados nos contornos dos grãos da austenita ^[20,28].

A tabela III mostra a composição do aço maraging 18%Ni sem cobalto, VascoMax T-250. A tabela IV apresenta os resultados de dureza Rockwell "C" em função da temperatura e tempo de envelhecimento.

Tabela III - Composição química do aço maraging 18%Ni VascoMax T-250 (%em peso) ^[27].

Liga	Fe	C	Mn	P	S	Si	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cu
T250	bal	0,008	0,003	0,005	0,001	0,06	18,29	0,01	3	1,3	0,11	0,02

Tabela IV - Efeito do tratamento térmico sobre a dureza do aço VascoMax T-250 ^[26].

Temp. de env. °C	Tempo de Env. horas	Dureza Rc
454	3	49,4
454	4	49,8
454	8	50,8
482	3	51,3
482	4	51,7
482	8	51,4
510	3	50,8
510	4	50,5
510	8	50,8

As propriedades mecânicas relativas a tração, são mostradas na tabela V, em função da temperatura e tempo de envelhecimento para uma orientação longitudinal ^[26].

Tabela V - Efeito do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas de tração em uma amostra de aço maraging VascoMax T-250 [26]

Tempo de Env. Hs	Prop. Mec.	Temperatura de envelhecimento °C		
		454	482	510
3	L.E.			
	0,2%(Ksi)	-	231	237
	L.R.			
	(Ksi)	230	246	237
	Along.			
	%	14,6	14,0	13,5
4	R.A.			
	%	58,1	57,0	60,1
	L.E.			
	0,2%(Ksi)	228	-	246
	L.R.			
	(Ksi)	240	255	256
8	Along.			
	%	14,0	14,0	14,0
	R.A.			
	%	56,1	59,5	59,1
	L.E.			
	0,2%(Ksi)	236	247	248
	L.R.			
	(Ksi)	252	256	260
	Along.			
	%	14,0	14,0	14,0
	R.A.			
	%	58,1	60,0	60,3

Os resultados do impacto Charpy são mostrados na tabela VI, dados em função da temperatura e tempo de envelhecimento, para amostras na orientação longitudinal. Os corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy são feitos com o modelo padrão 55mm x 10mm x 10mm [26].

Tabela VI - Efeito do tratamento térmico sobre a energia de impacto Charpy do aço maraging s/Co VascoMax T-250 ^[26]

Amostra	Dureza-Hrc	Energia abs. "J"	Energia Abs. "J/mm ² "
454 °C	49,4	27	0,338
454 °C	49,8	32	0,400
454 °C	50,8	29	0,363
482 °C	51,3	30	0,375
482 °C	51,7	31	0,388
482 °C	51,4	29	0,363
510 °C	50,8	37	0,463
510 °C	50,5	39	0,488
510 °C	50,8	38	0,475

Todas as amostras apresentadas nestas tabelas, apresentam um tamanho de grão ASTM 8, ou seja, 22µm ^[26].

I.7. INVESTIGAÇÕES RECENTES NA METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING

Diversos pesquisadores utilizaram várias técnicas, tanto para o estudo do mecanismo de precipitação como para a pesquisa das propriedades de outros aços maraging que não continham o elemento cobalto, alguns desses trabalhos são citados a seguir:

- Vasudevan e colaboradores ^[29] utilizaram microscopia eletrônica de transmissão, e modelos de difração eletrônica com simulação por computador. A cristalografia, estrutura e composição dos precipitados endurecedores nos aços maraging C-250 com cobalto e T-250 sem cobalto foram estudados. A cinética de precipitação foi estudada por resistividade elétrica e medidas de microdureza, e foi descrita adequadamente pela equação de Johnson-Mehl-Avrami, com a nucleação dos precipitados ocorrendo nas discordâncias e o seu crescimento seguindo um mecanismo pelos quais as discordâncias servem como linhas coletoras para o soluto da matriz, que se movimenta pela difusão tubular, ou entre as discordâncias em cunha. O endurecimento dos aços maraging sem cobalto e alto teor de titânio, ou seja, o aço T-250, é causado por uma distribuição refinada dos precipitados Ni_3Ti . Uma resistência elevada é mantida para longos tempos a partir do efeito combinado de uma alta resistência desses precipitados ao crescimento, e uma pequena fração volumétrica da austenita revertida.

No caso do C-250, o aço maraging contendo cobalto, e baixo titânio, o endurecimento resulta de uma presença combinada dos precipitados Ni_3Ti (inicialmente) e do Fe_2Mo (em tempos mais longos). A perda da resistência em tempos longos é associada, em parte, com o superenvelhecimento e principalmente a uma maior fração volumétrica da austenita revertida. A resistência à reversão à austenita é dependente do modo pelo qual o teor de níquel da matriz martensítica, é afetado pelas fases precipitantes. A taxa de formação da fração volumétrica da

austenita revertida aumenta com o aumento do teor de níquel e molibdênio e uma diminuição é causada pelo aumento no teor de cobalto e titânio.

- Kim e colaboradores ^[30] investigaram o comportamento de fadiga de baixo ciclo de um aço maraging s/Co, com tungstênio, que substitui o molibdênio. A liga W-250 de composição Fe-19%Ni-4,5%W-1,2%Ti-0,1%Al foi investigada em várias condições de tratamento térmico. Os tratamentos térmicos aplicados foram, de solubilização (815°C por 1 hora, resfriamento ao ar) e superenvelhecimento (650°C por 3 horas resfriamento ao ar). O amolecimento cíclico ocorreu em uma amostra solubilizada e em uma amostra envelhecida, enquanto um endurecimento cíclico ocorreu na amostra superenvelhecida. A quantidade de amolecimento cíclico da liga W-250 foi verificado ser significativamente menor do que o do aço maraging convencional 18%Ni (grau 300); para o aço envelhecido, o limite de escoamento a 0,2% diminui 17% comparado com uma redução de 40% relatada para o aço maraging 18%Ni (grau 300). No ensaio de fadiga controlado por deformação total, o material envelhecido exibe altíssima vida de fadiga, e o material solubilizado exibe baixíssima vida. O material de aço maraging envelhecido sofreu um amolecimento cíclico, enquanto o material solubilizado e superenvelhecido sofreu inicialmente um endurecimento cíclico seguido de amolecimento cíclico na fratura final.

- Shiang e Wayman ^[31, 32, 33] estudaram o comportamento do maraging em uma liga Fe-19,5%Ni-5%Mn, com relação a: 1) As características de precipitação, 2) O desenvolvimento da transformação da austenita revertida durante o superenvelhecimento e 3) As propriedades mecânicas.

1) O comportamento de uma liga s/Co com manganês submetida a tratamento de envelhecimento foi estudado em detalhes por aqueles pesquisadores. Uma resposta importante no endurecimento do aço maraging foi obtida no envelhecimento entre as temperaturas de 300 a 550°C, e isto mostrou um comportamento clássico de endurecimento. Uma acentuada dureza foi atribuída ao aumento da densidade de discordâncias causada por precipitados finos, esféricos e coerentes. A energia de ativação para a precipitação, calculada a partir dos dados de microdureza, foi de 41Kcal/g mol. Os precipitados θ -NiMn ordenados, tetragonais de face centrada, foram identificados com duas formas diferentes, dependendo da temperatura de envelhecimento. Temperaturas altas de envelhecimento resultaram em precipitados em forma de discos, enquanto precipitados em forma de bastão aparecem em temperaturas baixas.

2) A evolução da transformação da austenita revertida nesta liga foi examinada utilizando a microscopia eletrônica de transmissão. Os tipos de austenita observados foram determinados pela temperatura e tempo de envelhecimento. Observou-se que, primeiro forma-se a matriz austenítica, seguida por uma austenita em forma de ripa e então por uma austenita recristalizada após um prolongado envelhecimento em alta temperatura. Cada tipo de austenita evolui em diferentes locais preferenciais. Os dois primeiros tipos de austenita revertida contêm alta densidade de discordâncias que provavelmente contribuem para a recristalização posterior.

3) Uma liga Fe-Ni-Mn de maraging de alta resistência pode ser obtida às custas de uma perda acentuada da ductilidade. Precipitados muito finos são observados na condição correspondente ao pico de resistência. Nesta condição, a liga Fe-Ni-Mn apresenta uma falha frágil, principalmente ao longo dos contornos dos grãos da austenita primária, independente do conteúdo de níquel. A presença de pequena quantidade de austenita primária retida, no envelhecimento, não melhora a ductilidade.

Explicações anteriores atribuíram a fragilização das ligas Fe-Ni-Mn à segregação de Mn nos contornos de grãos da austenita primária. Porém, isto não é totalmente apoiado pelo estudo de Shiang e Wayman. Espectroscopia eletrônica Auger não mostra uma evidência decisiva da segregação do manganês. Um certo grau de ductilidade na martensita envelhecida pode ser necessário a fim de evitar a fratura frágil. Um duplo endurecimento recupera parte da ductilidade e melhora a resistência ligeiramente. O efeito da austenita revertida na ductilidade pode variar, dependendo da sua morfologia. A matriz e a austenita recristalizada são benéficas tanto para o alongamento como para a redução de área, mas a austenita em forma de ripas diminui o alongamento, provavelmente devido a esta forma lamelar. A estrutura lamelar da ripa de martensita também é prejudicial para o alongamento.

- Gemperle e colaboradores ^[34] estudaram o comportamento de envelhecimento de um aço maraging sem cobalto contendo cromo. A adição de cromo aos aços maraging aumenta sua resistência à corrosão e possivelmente também sua tenacidade. O estudo foi realizado em dois aços maraging contendo cromo e sem cobalto (Fe-1,0%Si-11,2%Cr-1,3%Mo-9,1%Ni-1,2%Al-1,0%Ti e o Fe-0,8%Si-17,2%Cr-6,1%Ni-0,4%Al-0,9%Ti), usando medidas de dureza, microscopia eletrônica de réplica e folhas finas, e microscopia de campo iônico tipo "atom probe" (APFIM) além de cálculos termodinâmicos. Duas famílias diferentes das fases intermetálicas ($T_{16}Si_7Ni_{16}$ G e o $\eta-Ni_3Ti$) contribuíram para o endurecimento no envelhecimento. A composição e forma desses precipitados foram estudadas em uma liga com e sem deformação após o envelhecimento na faixa de 420 a 570°C por várias horas. Além disso, austenita revertida foi encontrada nas estruturas envelhecidas.

- Kuribayashi e Horiuchi ^[35] investigaram o efeito do boro nos aços maraging sem cobalto. Em um aço maraging com 18%Ni, adições de pequenas quantidades de boro, de no máximo algumas dezenas de ppm, eliminou significativamente a recristalização da austenita transformada na reversão, dispersando finas partículas de boreto sobre os contornos dos grãos da austenita. O tratamento térmico de solubilização não recristalizante ("URST") reduz as dimensões da microestrutura martensítica, do bloco e da ripa. O endurecimento e a tenacidade devido ao URST são obtidos dessas microestruturas, particularmente as estruturas de blocos na martensita. Nas ligas Fe-Ni, o boro precisa de coexistência do elemento formador de boreto a fim de que finas partículas de boreto possam ser dispersadas e anular a recristalização da austenita transformada na reversão. Adições de boro ao aço maraging sem cobalto Fe-20%Ni-1,5%Ti ocasionou a elevação da temperatura de recristalização, realizado com o tratamento térmico de solubilização não recristalizante ("URST") junto com o elemento nióbio. No aço maraging sem cobalto, contendo boro e nióbio, o tratamento térmico de solubilização não recristalizante propicia uma notável tenacidade e nota-se um melhoramento da sensibilidade à fratura ambiental. Adições de molibdênio como outro elemento formador de boreto, também mostram aproximadamente um efeito semelhante ao do nióbio.

- Kim e colaboradores ^[36] estudaram as propriedades mecânicas e microestruturais de um aço maraging com tungstênio e sem cobalto. A composição do novo aço, maraging (W-250) é Fe-19%Ni-4,5%W-1,2%Ti-0,1%Al. A liga é endurecida por precipitados ortorrômbicos Ni_3W e hexagonais Ni_3Ti em uma matriz martensítica de baixo carbono, cúbica de corpo centrado. A liga exibe um limite de escoamento de 1780MPa, e uma energia de impacto Charpy de 25J à temperatura ambiente, que era a mesma obtida para o aço maraging convencional 18%Ni(250). O tratamento térmico de superenvelhecimento (650°C por 3 horas, seguido pelo resfriamento

ao ar) produz uma fração volumétrica de austenita retida na matriz martensítica em torno de 13%. O limite de escoamento da condição superenvelhecida é menor do que o da condição solubilizada. A austenita retida formada durante o tratamento térmico de superenvelhecimento não fornece nenhuma vantagem para a energia de impacto com relação à estrutura martensítica na condição solubilizada.

II. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é o de investigar a correlação entre as propriedades mecânicas e a microestrutura de um aço maraging sem cobalto, submetido a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento.

O material objeto deste trabalho é um aço maraging sem cobalto, como elemento de liga principal, fabricado sob encomenda (escala de laboratório) pela Eletrometal e fornecido na forma de tarugo forjado a quente a partir de um lingote V.I.M. (Vacuum Induction Melting).

Diversas técnicas experimentais foram utilizadas, entre elas:

- a) Tratamento térmico de solubilização na temperatura de 820°C;
- b) Tratamentos térmicos de envelhecimento na faixa de temperatura de 450 a 650°C;
- c) Análise microestrutural por microscopia eletrônica de transmissão para investigar os precipitados finos e a reversão à austenita;
- d) Ensaio de fratura (impacto Charpy);
- e) Ensaio mecânico (dureza Rockwell "C");
- f) Análise por difração de raios-X da fração volumétrica da austenita revertida;
- g) Fratografia eletrônica por microscopia de varredura para análise da superfície de fratura; e
- h) Metalografia óptica quantitativa para análise do tamanho de grão.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

Este trabalho se propõe a investigar as transformações de fase ocorridas devido aos tratamentos térmicos e as propriedades mecânicas durante o envelhecimento.

O material utilizado foi obtido de uma corrida experimental de um aço maraging com uma porcentagem de cobalto tão baixa que a sua influência é desprezível comparada à dos aços maraging tradicionais. Neste aço a porcentagem é de 0,5% de Co. Esta quantidade detectada nesta corrida é considerada como uma impureza sem maiores consequências. Este aço, cuja composição química está mostrada na tabela VII foi elaborado num forno de indução a vácuo de laboratório com capacidade de 7 quilos. O lingote foi transformado por forjamento a quente em uma barra de secção quadrada de 24mm de lado.

Tabela VII - Composição química do aço maraging experimental
(% em pêso)

Liga	Fe	C	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti	Al
IPEN	*	0,005	0,06	0,004	0,005	0,5	0,034	3,1	17,7	0,025	1,53	0,14

* Ferro em balanço

III.2. Tratamentos Térmicos

As ligas endurecidas por precipitação apresentam microsegregação resultante da solidificação, sendo que os elementos que mais segregam nos aços maraging 18%Ni são: níquel, molibdênio e titânio. Normalmente estes elementos são segregados para regiões interdendríticas ^[4].

Esta microsegregação é indesejável, pois grande parte dos agentes endurecedores, molibdênio e titânio são retidos, não estando disponíveis para endurecer o metal durante o tratamento térmico de envelhecimento; portanto, ao se notar uma grande segregação, faz-se um tratamento térmico de homogeneização a 1150°C para se eliminar esta microsegregação nas regiões interdendríticas ^[4,37].

Solubilização - A matriz martensítica dos aços maraging é preparada para um endurecimento por envelhecimento através de um processo de tratamento térmico comumente classificado como solubilização. O tratamento térmico de solubilização é realizado aquecendo-se a liga significativamente acima da temperatura final de formação da austenita (A_f), permanecendo um tempo suficiente para dissolver os elementos de liga na solução sólida, e então resfria-la até à temperatura ambiente. O tratamento térmico de solubilização mais comum nos aços maraging 18%Ni(200), (250) e (300) é o aquecimento na temperatura de 815°C por 1 hora com um resfriamento ao ar.

Para os tratamentos térmicos foi utilizado um forno vertical da marca Instron com atmosfera protetora para evitar os problemas de oxidação, sendo esta atmosfera protetora o gás argônio.

Neste forno é colocado um tubo de quartzo, onde as amostras em forma de cubos de pequenas dimensões são introduzidas. Devido à geometria do tubo o máximo de amostras por tratamento é dois.

Amostras para os tratamentos térmicos foram obtidas a partir da barra forjada cuja seção apresentada é de 24mm de lado. Desta barra cortou-se vários cubos de 10mm de lado com o auxílio de cortador metalográfico.

Esses cubos foram introduzidos no tubo de quartzo permanecendo à 1 hora na temperatura de 820°C, e ao final deste tratamento eram resfriados em água. Todos os tratamentos térmicos foram monitorados com um termopar colocado nas amostras.

Envelhecimento - O tratamento térmico de envelhecimento típico dos aços maraging é realizado após a solubilização e normalmente consiste de um aquecimento da liga em uma faixa de temperatura de 450 - 600°C por tempos variados (1 a 15 horas).

O tratamento térmico de envelhecimento após a solubilização foi realizado em 4 temperaturas diferentes e em 4 tempos, ou seja, 450, 480, 550 e 600°C, e para cada temperatura foram utilizados os seguintes tempos, 1, 3, 7 e 15 horas. Com essa variação da temperatura e tempo, pôde-se abranger os seguintes estágios: subenvelhecimento, envelhecimento e superenvelhecimento, e avaliar a cinética de precipitação.

Após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, foram feitas observações microscópicas, ópticas e eletrônicas, ensaios mecânicos, como medida de dureza Rockwell "C" e ensaios de impacto Charpy, metalografia quantitativa para se medir tamanho do grão e difração de raios-X para análise de fração volumétrica da austenita revertida.

III.3. Metalografia

III.3.1. Polimento

As amostras foram preparadas com a técnica de polimento mecânico. Os corpos de prova foram seccionados das barras de secção quadrada de 24mm de lado pela técnica de eletroerosão, e o embutimento foi feito a quente ($\pm 150^{\circ}\text{C}$) em resina baquelite. Posteriormente, os corpos de prova embutidos foram desbastados superficialmente com lixas de diferentes granulometrias, usando-se disco abrasivo de baixa rotação.

O polimento teve sua sequência realizada manualmente na politriz, com disco coberto com pano de algodão e abrasivo de diamante, de 9, 6, 3 e $1\mu\text{m}$.

III.3.2. Reagente e Microestrutura

Para revelar a microestrutura foi empregado o Nital na temperatura ambiente durante um tempo médio de 20 segundos, que consiste de uma mistura de 5% de ácido nítrico em álcool etílico.

Os aspectos microestruturais de interesse neste trabalho são:

- a) Morfologia da martensita;
- b) Quantidade da austenita revertida; e
- c) Tamanho de grão.

As observações por microscopia óptica foram realizadas em microscópio ZEISS, tipo Ultraphot II.

III.3.3. Tamanho de grão

Com o auxílio dos analisadores de imagens, Minimop (da Kontron) e o Quantimet (da Cambridge) calculou-se o tamanho de grão de algumas amostras tratadas termicamente.

O número de intersecções usadas para a medida no Quantimet foi de 50 campos aleatórios, e no Minimop de 100 campos.

III.4. Avaliação do grau de microsegregação

O grau de microsegregação foi avaliado para a situação bruta de forjamento.

Os elementos que mais segregam em aços maraging 18%Ni são, níquel, molibdênio e titânio, e isto foi avaliado por microsonda eletrônica; as análises foram realizadas em uma Microsonda eletrônica Cambridge Microscar 5.

III.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Após os tratamentos térmicos, confeccionou-se as amostras para serem analisadas no MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão). Foram estampados discos com um diâmetro aproximado de 3mm a partir das amostras em forma de cubo tratadas termicamente. Esses discos foram afinados mecânicamente antes de serem polidos eletroliticamente. O polimento e o afinamento eletrolítico foram realizados em ambos os lados do disco, utilizando o aparelho Tenupol-Strueder, com uma solução contendo 10% de ácido perclórico e 90% de metanol a 20°C e voltagem de 5 volts.

Quando é efetuado o polimento eletrolítico, surge no centro do disco uma região perfurada. Próximo à região perfurada encontram-se regiões com espessura de 3000 a 4000 Å, as quais são transparentes ao feixe eletrônico.

As observações por MET foram efetuadas em um equipamento JEM 200C, e a voltagem utilizada para observação foi de 200 KV.

III.6. Análise por Difração de Raios-X

Medidas por difração de raios-X foram feitas nas amostras tratadas termicamente no estado envelhecido. A finalidade da utilização desta técnica foi a de determinar a fração volumétrica da austenita revertida. Análises foram realizadas num difratômetro, modelo Geiger Flex (Rigaku-Denki).

III.7. Ensaios mecânicos

III.7.1. Ensaios de dureza

Em todas as amostras foram feitas medidas de dureza Rockwell "C" no sentido longitudinal e transversal. As condições em que foram feitas estas medidas são, bruta de forjamento, solubilizada, subenvelhecida, envelhecida e superenvelhecida. Os ensaios de dureza foram realizados em um Durômetro Wolpert.

III.7.2. Ensaaios de impacto

O ensaio de impacto realizado foi o Charpy, com entalhe em V, com corpos de prova reduzidos 55mm x 10mm x 7,5mm segundo a norma ASTM E-23. Os ensaios foram efetuados num pêndulo de impacto Wolpert 150-300J.

Os corpos de prova foram feitos a partir da barra no sentido longitudinal, única direção possível, devido à geometria da barra forjada. Após as amostras serem cortadas, foram solubilizadas a 820°C por 1 hora em um forno Instron e, em seguida, resfriadas em água.

Os tratamentos térmicos realizados nos corpos de prova Charpy foram, solubilização e envelhecimento, sendo que o tratamento de solubilização foi realizado em todos os corpos de prova, mas, para o tratamento de envelhecimento, foram selecionados corpos de prova a partir de análises de dureza, da fração volumétrica da austenita revertida e das micrografias eletrônica e óptica. Algumas amostras foram ensaiadas na condição solubilizada.

Após a solubilização dos corpos de prova, atingiu-se uma dureza média de 27Rc. Nesta condição foi feito o entalhe em forma de "V" em todas as amostras.

O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado após a operação de entalhe.

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados à temperatura ambiente.

III.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a realização dos ensaios de impacto Charpy, observou-se a superfície de fratura dos corpos de prova rompidos. A observação fratógrafica foi feita com auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30 acoplado com EDS.

IV. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

IV.1. Metalografia Óptica

IV.1.1. Microestrutura

A metalografia realizada nesta liga tem como finalidade mostrar aspectos microestruturais do aço maraging 18%Ni sem cobalto, tais como forma da martensita em ripas, contornos de grão e austenita revertida.

As micrografias mostradas, são de amostras no estado bruto de forjamento, envelhecidos e superenvelhecidos.

Todas as amostras foram reveladas pelo reagente nital 5%

As figuras 16 e 17 mostram a microestrutura no estado bruto de forjamento, correspondente, à borda e ao centro, respectivamente, de uma barra que foi cortada no sentido longitudinal. Podemos observar nestas amostras a ausência de estrias que indicariam a microsegregação.

A figura 18 mostra a microestrutura de uma amostra envelhecida a 480°C por 15 horas. Nesta amostra fica evidenciada a presença de pacotes de martensita e de contornos dos grãos.

A figura 19 mostra uma microestrutura de uma amostra superenvelhecida a 600°C por 7 horas. Pode-se observar a austenita revertida com um aspecto lamelar, esta austenita revertida formou-se ao longo das placas de martensita.



Fig.16 - Micrografia óptica do aço maraging sem cobalto no estado bruto de forjamento (32x) (borda)



Fig.17 - Micrografia óptica do aço maraging sem cobalto no estado bruto de forjamento (32x) (centro).

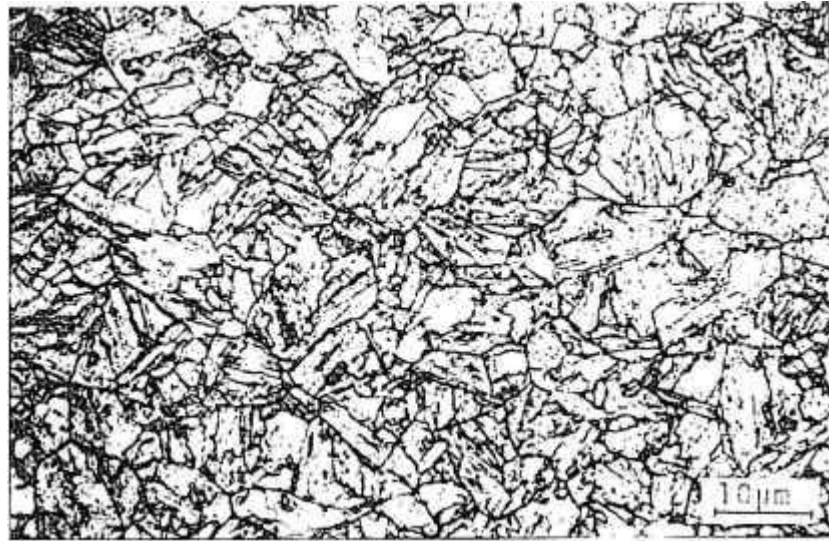


Fig.18 - Micrografia óptica do aço maraging sem cobalto no estado envelhecido após 15 horas a 480°C. Pacotes de martensita e contornos de grão (1300x).

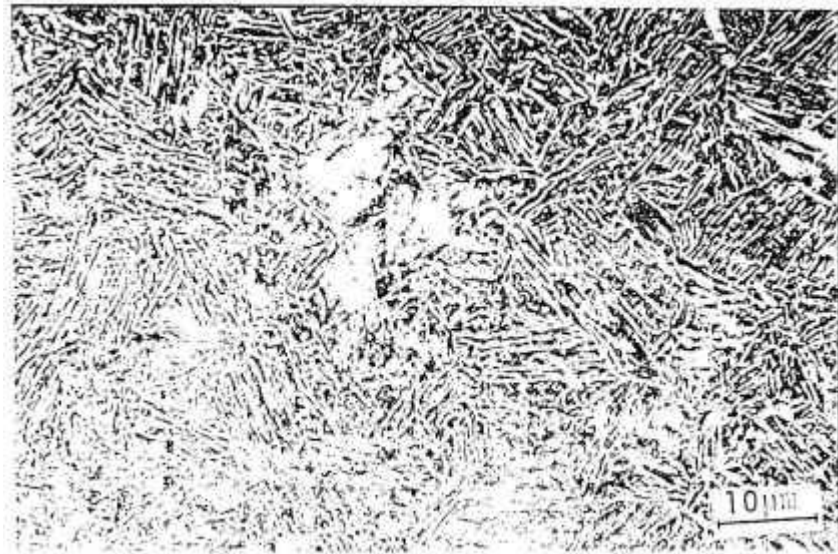


Fig.19 - Micrografia óptica do aço maraging sem cobalto no estado de superenvelhecimento após 7 horas a 600°C. Reversão da austenita (1300x)

IV.1.2. Tamanho de grão

A medida do tamanho de grão foi realizada após tratamentos térmicos que são responsáveis aos estados de envelhecimento e superenvelhecimento.

Com auxílio do Minimop e do Quantimet, calculou-se o tamanho de grão em algumas amostras tratadas termicamente em tempos e temperaturas variadas. Os valores obtidos estão registrados na tabela VIII. O tamanho médio do grão, está em torno de $7,3\mu\text{m}$, valor cerca de 35% do encontrado na literatura que é de $22\mu\text{m}$ ^[27], a liga deste trabalho apresenta um tamanho de grão três vezes menor; a composição química de ambas é muito semelhante, como pode ser observado nas Tabelas III e VII.

Os resultados mostram que, de um modo geral, com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento não ocorre uma grande variação no tamanho de grão, ao contrário, pode-se observar que existe uma certa uniformidade no tamanho do grão.

Tabela VIII - Tamanho médio do grão (μm) aço maraging s/Co.

Tempo Hs Temp. °C	1	3	7	15
480 °C	-	7 ± 1	-	8 ± 1
550 °C	7 ± 1	8 ± 1	6 ± 3	7 ± 2
600 °C	-	6 ± 1	8 ± 3	9 ± 1

IV.1.3. Segregação

Uma amostra na condição bruta de forjamento, devidamente preparada (embutida e polida) foi analisada por microsonda eletrônica para observar possíveis segregações.

A amostra utilizada, foi cortada da barra bruta de forjamento no sentido transversal, e em toda esta secção foi feita a análise por microsonda eletrônica, observando que o único elemento químico que segregou nesta amostra foi o titânio.

A figura 20 demonstra a imagem obtida na microsonda para análise de elementos microsegregados.

Notou-se que os tratamentos térmicos realizados levam a resultados satisfatórios, tanto com relação à medida de dureza como à energia absorvida no ensaio de impacto Charpy, demonstrando portanto que esta segregação não é prejudicial às propriedades mecânicas do aço maraging.

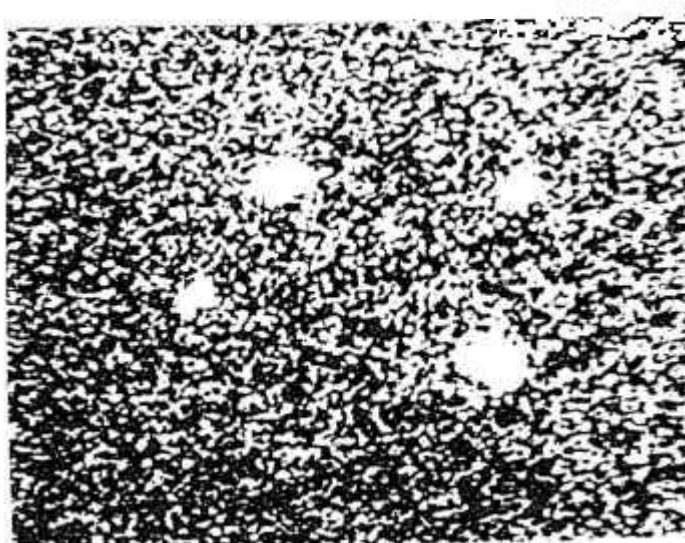


Fig.20 - Imagem de Raios-x do Ti com microsonda, demonstrando a inexistência de segregação intensa. Apresenta pouca segregação de Ti disperso na amostra bruta de forjamento (1400x).

IV.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os resultados das medidas de dureza nas amostras endurecidas pelo tratamento térmico de envelhecimento, apresentados na seção IV.3.1 permitem a observação da existência de um pico de dureza para a temperatura de 480°C e de uma queda acentuada da dureza após tratamento térmico na temperatura de 600°C. De acordo com a literatura ^[21] estes efeitos são motivados pela distribuição refinada de precipitados de Ni₃Ti e pela reversão à austenita, respectivamente. Portanto, para confirmar os dados da literatura ^[20], examinou-se microscopicamente com auxílio do MET as amostras que apresentaram alta e baixa dureza.

A figura 21 apresenta uma micrografia eletrônica (MET 8000x) da subestrutura do material como recebido, ou seja, bruto de forjamento. Observa-se uma estrutura martensítica escorregada ("lath martensite") com diferentes colônias dentro de cada grão. Nesta situação a amostra apresenta uma dureza em torno de 30 Rc.

Após tratamento térmico de solubilização, onde se obtém uma estrutura martensítica com uma dureza em torno de 27 Rc, o aspecto microestrutural do material solubilizado a 820°C por 1 hora é mostrado na figura 22 (MET 10000x). Observa-se uma estrutura de martensita escorregada.

No tratamento térmico de envelhecimento encontram-se os seguintes resultados: a temperatura de 480°C e para tempos de 7 a 15 horas foi onde se obteve a máxima dureza, devido a uma precipitação muito fina. A fig.23 apresenta uma micrografia eletrônica (MET 20000x) de uma amostra envelhecida a 480°C por 7 horas, mostrando um aspecto geral da liga, onde se observa a presença de precipitados finos no interior dos grãos. A figura 24 também é de uma amostra envelhecida nas mesmas condições da anterior, porém com um aumento superior (MET 40000x); esta micrografia eletrônica revela novamente precipitados finos no interior dos grãos.

A figura 25 apresenta um aspecto de um contorno de grão da austenita primária para o material submetido ao envelhecimento a 480°C por 15 horas, e a figura 26 mostra a distribuição de precipitados finos nestas mesmas condições, utilizando a técnica de campo escuro. Os aumentos destas amostras são 25000x e 30000x, respectivamente.

A figura 27 mostra uma micrografia eletrônica (MET 60000x) do material envelhecido a 600°C por 15 horas. Esta micrografia apresenta a coalescência dos precipitados, e esta precipitação é intensa no interior do grão. Na amostra envelhecida a 480°C por 15 horas tem-se um máximo de dureza de 51Rc, enquanto que no caso da amostra superenvelhecida a 600°C por 15 horas há uma queda na dureza para 38Rc, que é motivada pela reversão à austenita e pelo coalescência dos precipitados. Ao se dissolver os precipitados, enriquece-se a matriz com níquel que é um estabilizador da austenita.

As figuras 28(A,B) que apresentam a micrografia eletrônica (MET 80000x e 40000x) respectivamente do material envelhecido a 600°C por 15 horas evidenciam a presença de austenita revertida [38]. Como descrito acima, isto é motivado pela dissolução dos precipitados, enriquecendo a matriz de níquel e com isso favorecendo a reversão da austenita, e estas amostras apresentam uma porcentagem volumétrica de austenita de 28% medidas por difração de raios-x que é descrito em seguida.



Fig.21 - Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/Co no estado bruto de forjamento. Presença de precipitados em contornos de grão. (Imagem em campo claro).



Fig.22 - Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/Co no estado solubilizado. Presença de martensita escorregada. (Imagem em campo claro).



Fig.23 - Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/Co no estado envelhecido (480°C por 7 horas). Presença de precipitação fina no interior dos grãos. (Imagem em campo claro).



Fig.24 - Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/Co no estado envelhecido (480°C por 7 horas). Precipitados finos no interior de um grão. (Imagem em campo escuro).



Fig.25 - Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mn/Co no estado envelhecido (480°C por 15 horas). Contorno de grão da austenita primária. (Imagem em campo claro).

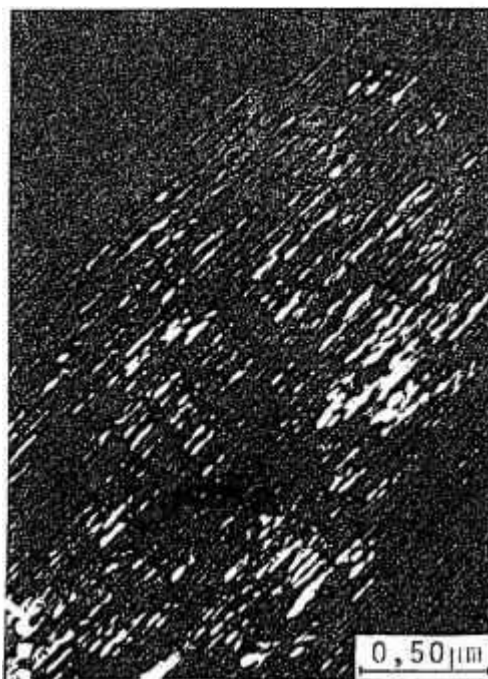


Fig.26 - Micrografia Eletrônica Transmissão (MET) do Mn/Co no estado envelhecido (480°C por 15 horas). Precipitação fina presente. (Imagem em campo escuro).



Fig.27 - Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/Co no estado superenvelhecido (600°C por 15 horas). Precipitação intensa no interior de um grão. (Imagem em campo claro).

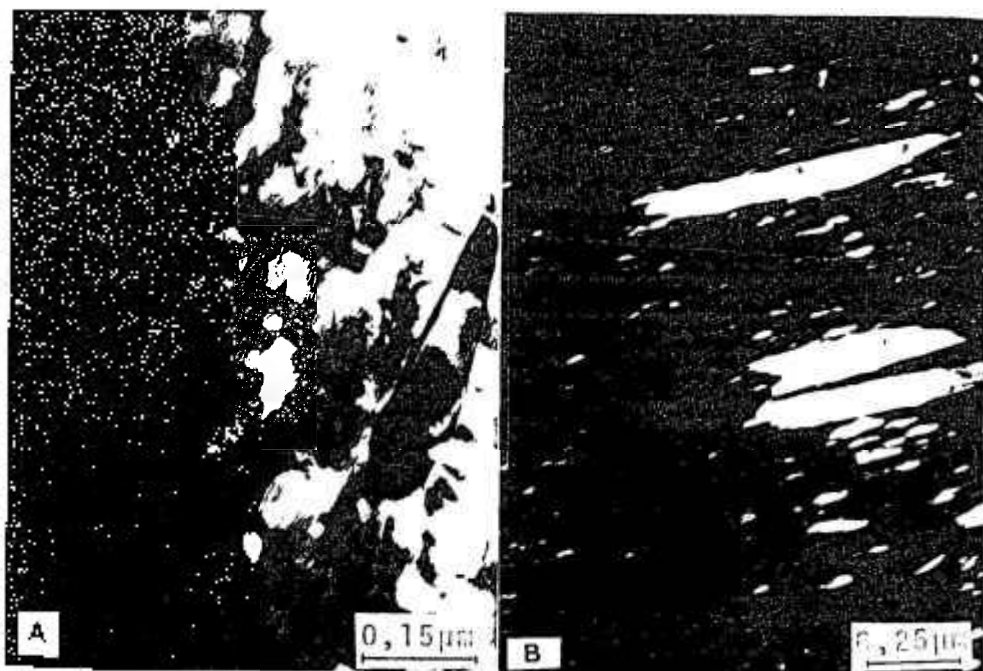


Fig.28 - Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do Mar s/ superenvelhecido 600°C por 15 horas. Evidência da austenita revertida: a) Imagem em campo claro; b) Imagem em campo escuro (área distinta).

IV.3. Comportamento Mecânico

IV.3.1. Dureza Rockwell

O ensaio de dureza utilizado foi Dureza Rockwell, escala "C".

As medidas de dureza foram realizadas nas seguintes situações; bruta de forjamento, solubilizada e envelhecida. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela IX.

Os resultados das medidas de dureza na forma de gráficos, figuras 29(a-b) , permitem analisar o melhor comportamento do tratamento de envelhecimento nestas amostras. Tanto na figura 29(a) (dados deste trabalho) como na figura 29(b) (com os dados da literatura ^[27]) pode-se notar que a maior dureza ocorre para o tratamento térmico à 480°C, sendo que a dureza da liga do experimento tem o seu valor máximo na faixa de 7 a 15 horas, e os valores máximos para o VascoMax T-250 ^[27] situando-se entre 4 e 8 horas.

Tabela IX - Efeito dos tratamentos térmicos sobre a dureza do aço maraging s/Co.

Amostra	Temp. sol. °C	Tempo Sol. hs	Temp. de Env. °C	Tempo de Env. hs	Dureza B. Forj. Rc	Dureza sol. Rc	Dureza Env. Rc
A1	820	1	450	1	30	26	44
A2	820	1	450	3	30	27	48
A3	820	1	450	7	30	25	50
A4	820	1	450	15	30	27	48
B1	820	1	480	1	30	26	48
B2	820	1	480	3	30	28	50
D4	820	1	480	7	30	29	51
F2	820	1	480	15	32	27	51
C1	820	1	550	1	31	27	50
C2	820	1	550	3	31	27	50
C3	820	1	550	7	32	28	49
F3	820	1	550	15	31	26	48
D1	820	1	600	1	33	26	48
D2	820	1	600	3	29	28	46
D3	820	1	600	7	30	26	40
F1	820	1	600	15	32	28	38

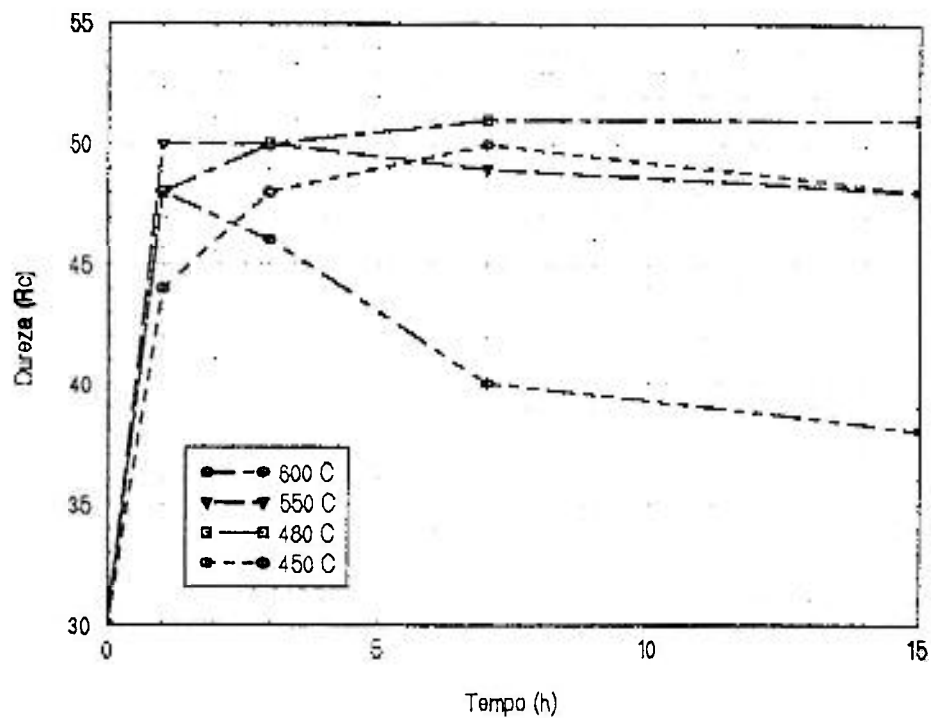


Fig.29(a) - Dureza Rockwell "C" em função do tempo.
Aço maraging s/Co.

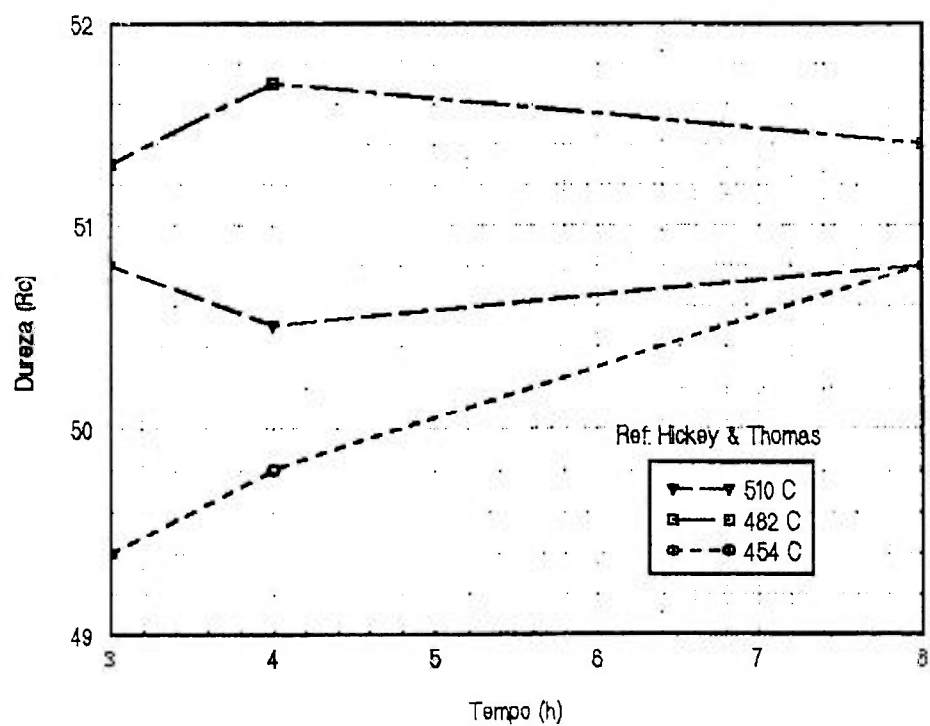


Fig.29(b) - Dureza Rockwell "C" em função do tempo ^[27]
VascoMax T-250.

IV.3.2. Impacto Charpy

Os resultados dos ensaios de impacto Charpy são apresentados na tabela X. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Os corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy foram cortados no sentido longitudinal, onde são obtidos os maiores valores da energia absorvida ^[4,27,40].

Com os resultados das tabelas VI e IX plotou-se os gráficos da energia absorvida em função da dureza, figuras 30 (a-b).

Estas figuras mostram que para tratamentos térmicos em temperaturas e tempos elevados tem-se uma maior energia absorvida; com a diminuição da temperatura e o aumento da dureza, obtem-se uma menor energia absorvida. A menor dureza, e consequentemente a maior energia absorvida ocorreu na condição solubilizada, e a maior dureza e menor energia absorvida ocorre na condição do envelhecimento onde se tem uma distribuição fina dos precipitados Ni_3Ti .

Tabela X - Efeito do tratamento térmico sobre a absorção de energia de impacto Charpy.

Amostra	Dureza-(Rc)	Energia Abs.-"J"	Energia Abs.-"J/mm ²
600 ^o C-I 7 hs	39	60	0,924
600 ^o C-II 15 hs	38	51	0,785
480 ^o C-III 7 hs	51	28	0,431
480 ^o C-IV 15 hs	51	20	0,308
820 ^o C-V 1h-sol	28	143	2,389
480 ^o C-VI 7 hs	50	18	0,300
600 ^o C-VII 7 hs	39	47	0,783
480 ^o C-VIII 1 h	49	18	0,300
480 ^o C-IX 3 hs	50	16	0,267
550 ^o C-X 1 h	49,5	18	0,300
550 ^o C-XI 3 hs	48,5	23	0,383
550 ^o C-XII 7 hs	48	28	0,467
600 ^o C-XIII 1h	45,5	36	0,600
600 ^o C-XIV 3 hs	44,5	41	0,683
820 ^o C-XV 1h - sol.	28,5	105	1,750

Ensaio de Impacto Charpy

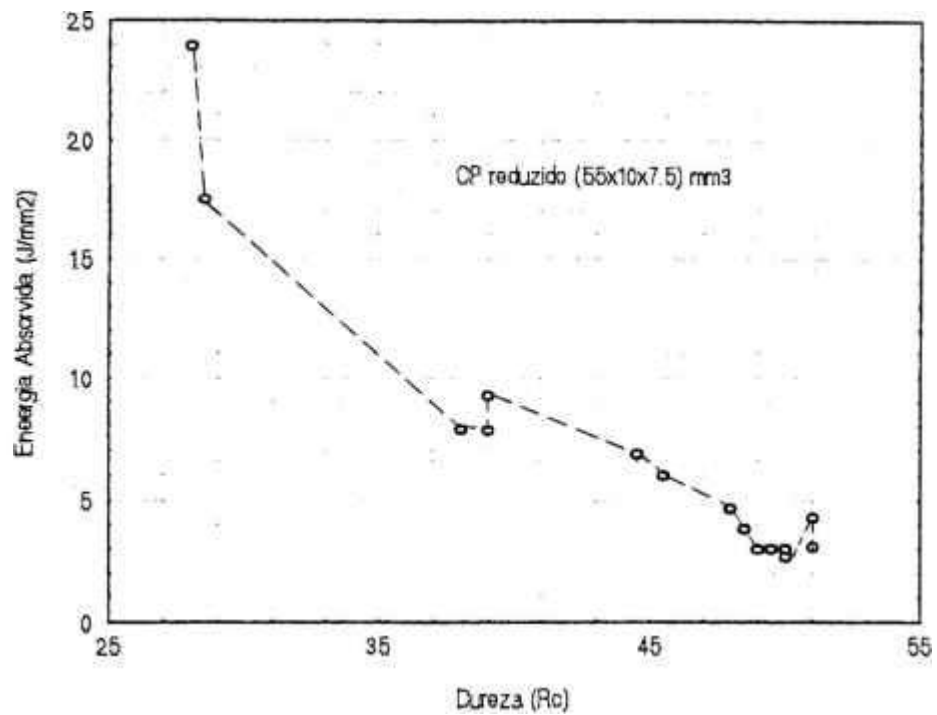


Fig.30(a) - Energia de impacto Charpy em função da dureza, para uma amostra de aço maraging s/Co.

Ensaio de Impacto Charpy

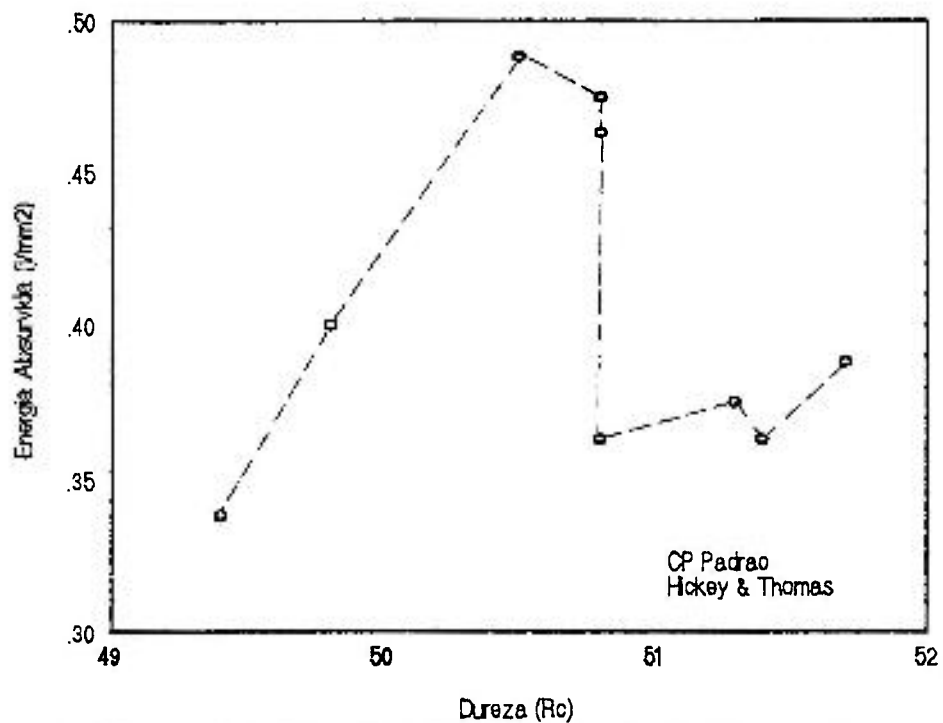


Fig.30(b) - Energia de impacto Charpy em função da dureza ^[27].

IV.4. Reversão à Austenita

A perda da resistência, ou a diminuição da dureza, está associada mais significativamente com a reversão à austenita. A taxa de formação e fração volumétrica da austenita aumentam quando se aumenta o teor de Ni e Mo e diminuem quando se aumenta o teor de Co e Ti. Assim, nos aços maraging sem cobalto a formação do precipitado Ni_3Ti resulta na diminuição do Ni da matriz martensítica. Por exemplo, 1,4% de Ti (em peso) deverá ligar-se com 5,15% de Ni, com isso reduzindo o teor de Ni na matriz martensítica para cerca de 13% e a fração volumétrica da austenita [29].

Para temperaturas baixas de tratamento térmico de envelhecimento (450 e 480°C) a inexistência de austenita revertida pode ser correlacionada com a medida de dureza; ou seja, até um valor de dureza máxima, que ocorre na temperatura de 480°C no tempo de 15 horas, não ocorrerá nem reversão à austenita nem o coalescimento dos precipitados, porém para temperaturas e tempos superiores isto tenderá a ocorrer. Nestas últimas condições observa-se que a dureza tende a diminuir. Esta diminuição da dureza será tanto maior quanto mais elevados forem a temperatura e o tempo de envelhecimento.

Ao se aumentar a temperatura para 550 e 600°C, observa-se que para tempos pequenos, ou seja, da ordem de 1 hora, atinge-se o máximo de dureza, e a partir deste tempo a dureza tende a ter uma queda, mais acentuada quanto maior o tempo de permanência em cada temperatura. Além da dureza, cuja diminuição é um indicativo de reversão à austenita, utilizou-se também a difração de raios-X para determinar a fração volumétrica da porcentagem da austenita revertida. Com o aumento do tempo em cada temperatura específica observa-se (Tabela XI) o aumento à austenita revertida, sendo e mais pronunciada na temperatura de 600°C.

Portanto, nas amostras tratadas termicamente para diversas temperaturas e tempos, utilizando-se as técnicas de microscopia óptica e eletrônica, a dureza, e a difração de raios-X, observa-se que a reversão à austenita acontece para altas temperaturas quando as amostras são expostas a longos períodos em certas temperaturas, por exemplo a 600°C. Isto pode ser visto com o auxílio da tabela XI.

Para calcular a fração volumétrica de austenita revertida, utilizou-se o espectro de difração de raios-X, e mediu-se a área dos picos de intensidade da energia que caracteriza a ferrita (α) e a austenita (γ), (figura 31) usando a mesa digitalizadora Minimop.

As expressões utilizadas para o cálculo da porcentagem volumétrica da austenita são as seguintes:

$$P = (I_{\gamma}/I_{\alpha}) \text{ e } V_{\gamma} = (P/2,39 + P)$$

Onde I_{γ} e I_{α} representam a área dos picos de intensidade da Austenita e Ferrita respectivamente. V_{γ} representa a fração volumétrica da austenita revertida ^[39].

Tabela XI - Medidas de Difração de Raios-X.

Tempo Hs Temp. °C	3	7	15
480	0	0	0
550	0	8,8%	8,1%
600	6,8%	27,0%	28,1%

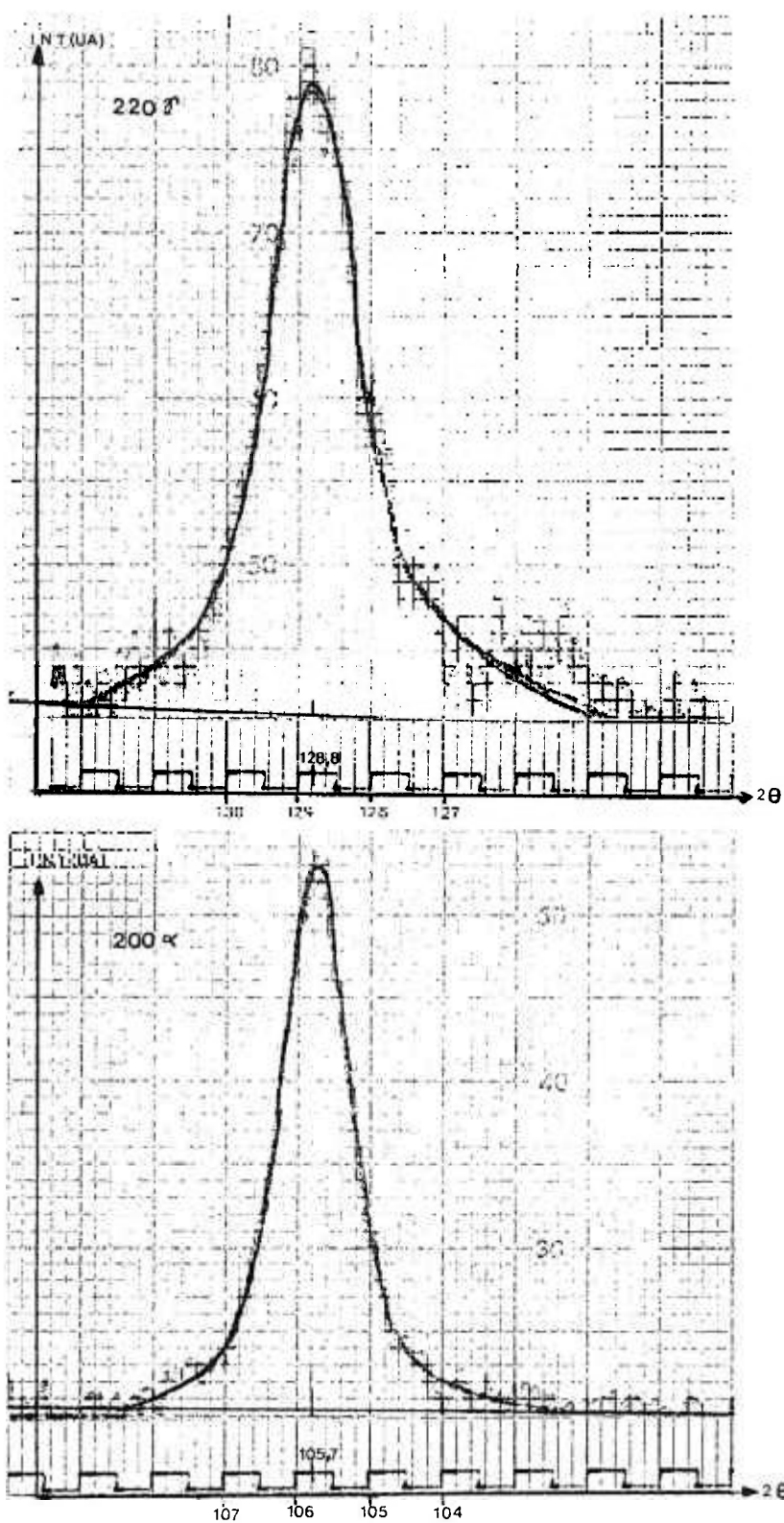


Fig.31 - Espectro de Difração de Raios-X, α -ferrita e γ -austenita. Radiação de Cromo. Filtro de Vanádio.

IV.5. Avaliação da superfície de fratura

Uma observação visual dos corpos de prova ensaiados em impacto Charpy, indica a ocorrência de fratura dúctil, o que foi confirmado pela análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A fratura dúctil de componentes e estruturas metálicas se dá pela formação e coalescência de micro-cavidades, formando uma superfície com cavidades hemisféricas ou parabólicas conhecidas como "dimples".

A observação da superfície de fratura foi feita em quatro posições, sendo três na região central da superfície e uma quarta na região lateral (lábio de cisalhamento). Na região central a primeira observação é realizada no início da abertura da trinca, ou próximo ao entalhe, a segunda entre o início da abertura da trinca e o começo do rompimento do corpo de prova, e a terceira sendo no final da superfície ou no interior do local de rompimento do corpo de prova.

As amostras analisadas foram selecionadas a partir da tabela IX (medidas de dureza), e dos resultados do ensaio de impacto Charpy; determinou-se condições mais representativas das três situações existentes, ou seja, solubilizada onde foi medida a menor dureza, envelhecida onde foi encontrado a maior dureza, e a superenvelhecida onde se tem uma dureza intermediária e ocorrência da reversão à austenita.

Nas figuras 32(a-b-c-d) mostram-se as 4 regiões de uma amostra tratada a 480°C por 7 horas e ensaiada em impacto Charpy. Na região I onde se inicia o rompimento da amostra, observa-se os "dimples" de rasgamento causados pelo impacto Charpy.

Esta amostra na qual se obteve a maior dureza no tratamento térmico, causada por uma distribuição fina de precipitados Ni_3Ti , apresenta fratura dúctil, isto é observado nas quatro micrografias de varredura, que mostram a forma dos "dimples", característica de uma amostra tenaz.

As figuras 33(a-b-c-d) mostram-se as mesmas 4 regiões para uma amostra que foi superenvelhecida a 600°C por 15 horas e ensaiada em impacto Charpy. A região I foi onde se iniciou o rompimento da amostra, pode-se observar que os "dimples" são bem maiores do que em uma situação envelhecida. Isto é evidenciado pela coalescência dos precipitados e pela reversão à austenita que faz com que esta amostra seja bem mais mole do que a apresentada na figura 32.

Esta amostra superenvelhecida apresentou a menor dureza entre as envelhecidas e conseqüentemente uma das maiores energias absorvidas no impacto Charpy.

As figuras 34(a-b-c-d) apresenta uma amostra que foi somente solubilizada e então ensaiada pelo impacto Charpy.

Segundo a mesma análise das figuras 32 e 33, na região I onde se inicia o rompimento da amostra pode-se observar grandes "voids" e "dimples" com aspecto de rasgamento, característico do ensaio de impacto Charpy.

Tanto a medida de dureza como a energia absorvida no impacto Charpy mostram que esta amostra correspondente à figura 34 por ser isenta de precipitados endurecedores, apresenta a menor dureza, e conseqüentemente a maior energia absorvida, portanto é uma amostra muito tenaz, o que é confirmado pela análise da superfície de fratura.

Ao longo da superfície analisada, da região I até à III, fica claro o direcionamento dos "dimples" no sentido do rasgamento, e nesta amostra que apresentou a menor dureza (28,5 Rc), ocorre um aumento no tamanho dos "dimples" com relação às figuras anteriores que se apresentam no estado envelhecido.

A região IV desta amostra apresenta os "dimples" característicos dos lábios de cisalhamento.

Na região I desta amostra solubilizada, que foi analisada com auxílio de EDS, (figura 35) encontrou-se partículas de sulfeto de titânio.

Com os resultados de fraturografia, e medidas de dureza em diferentes condições de tratamentos térmicos, nota-se que a energia de impacto Charpy está diretamente relacionada com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com a diminuição da dureza, ou seja, tem-se a maior energia absorvida na condição de solubilização e a menor na condição de envelhecimento (figura 30a).

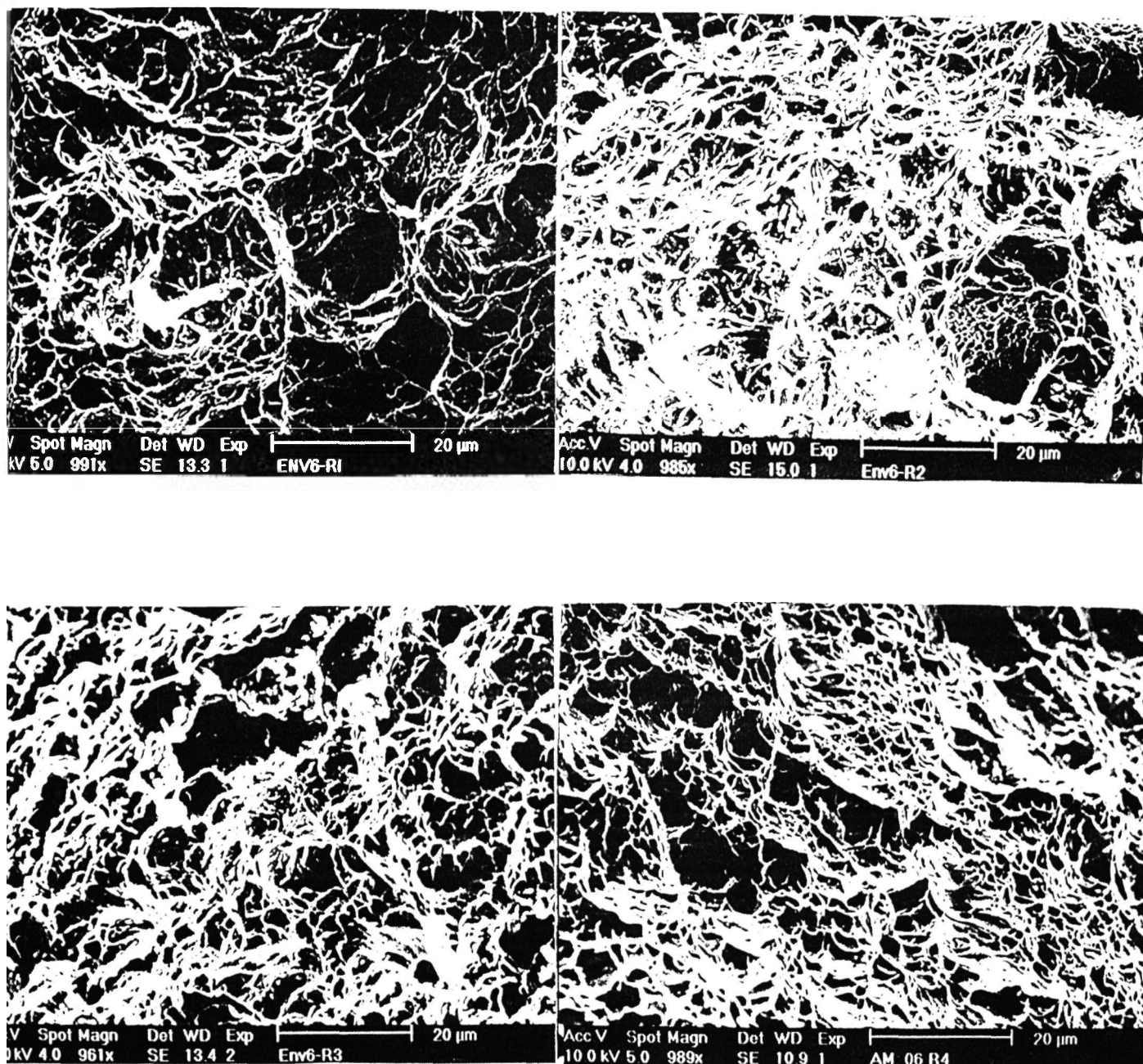


Fig.32(a-b-c-d) - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma amostra tratada a 480°C por 7 horas, em 4 regiões.

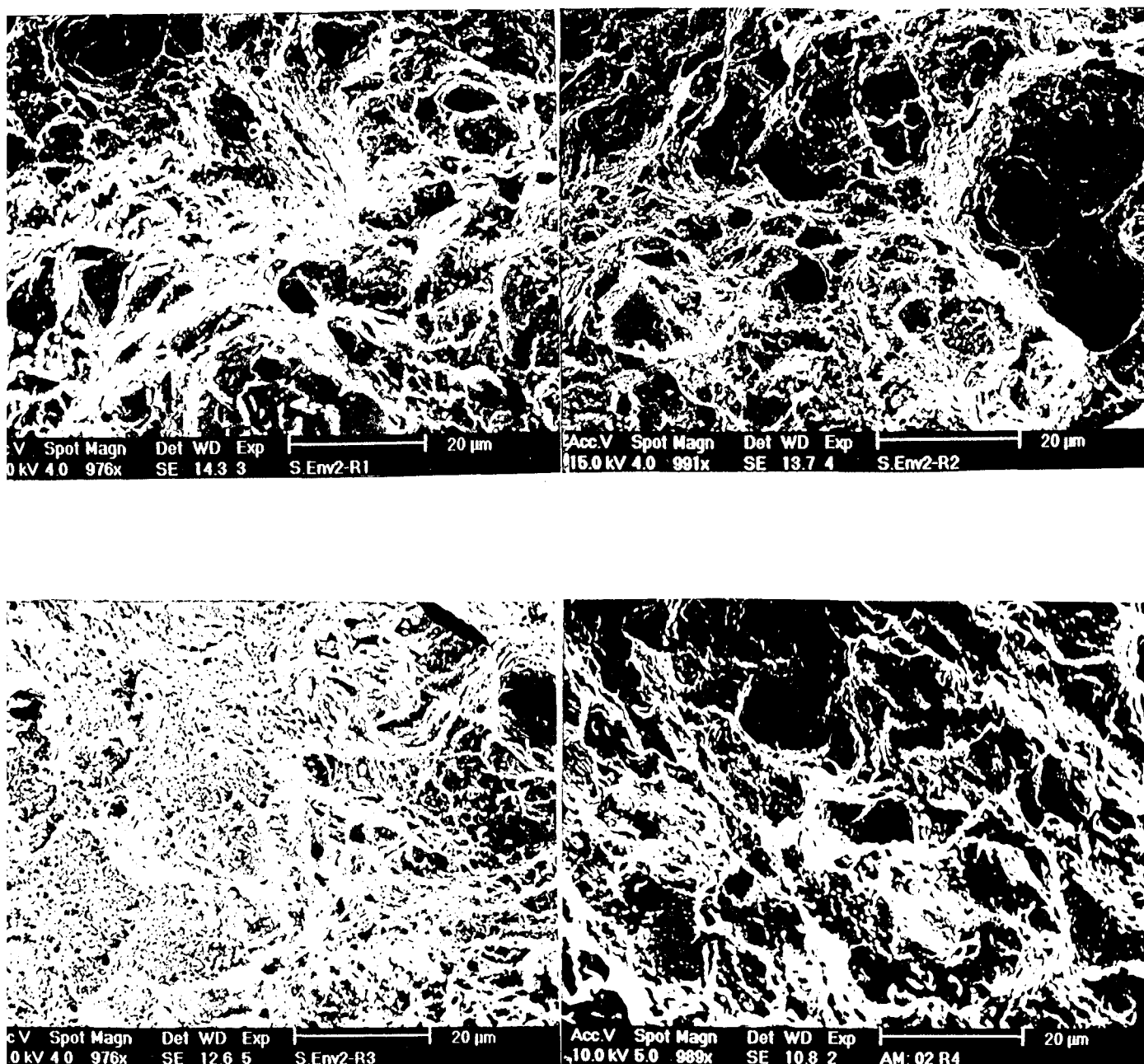


Fig.33(a-b-c-d) - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma amostra tratada a 600°C por 15 horas, em 4 regiões.

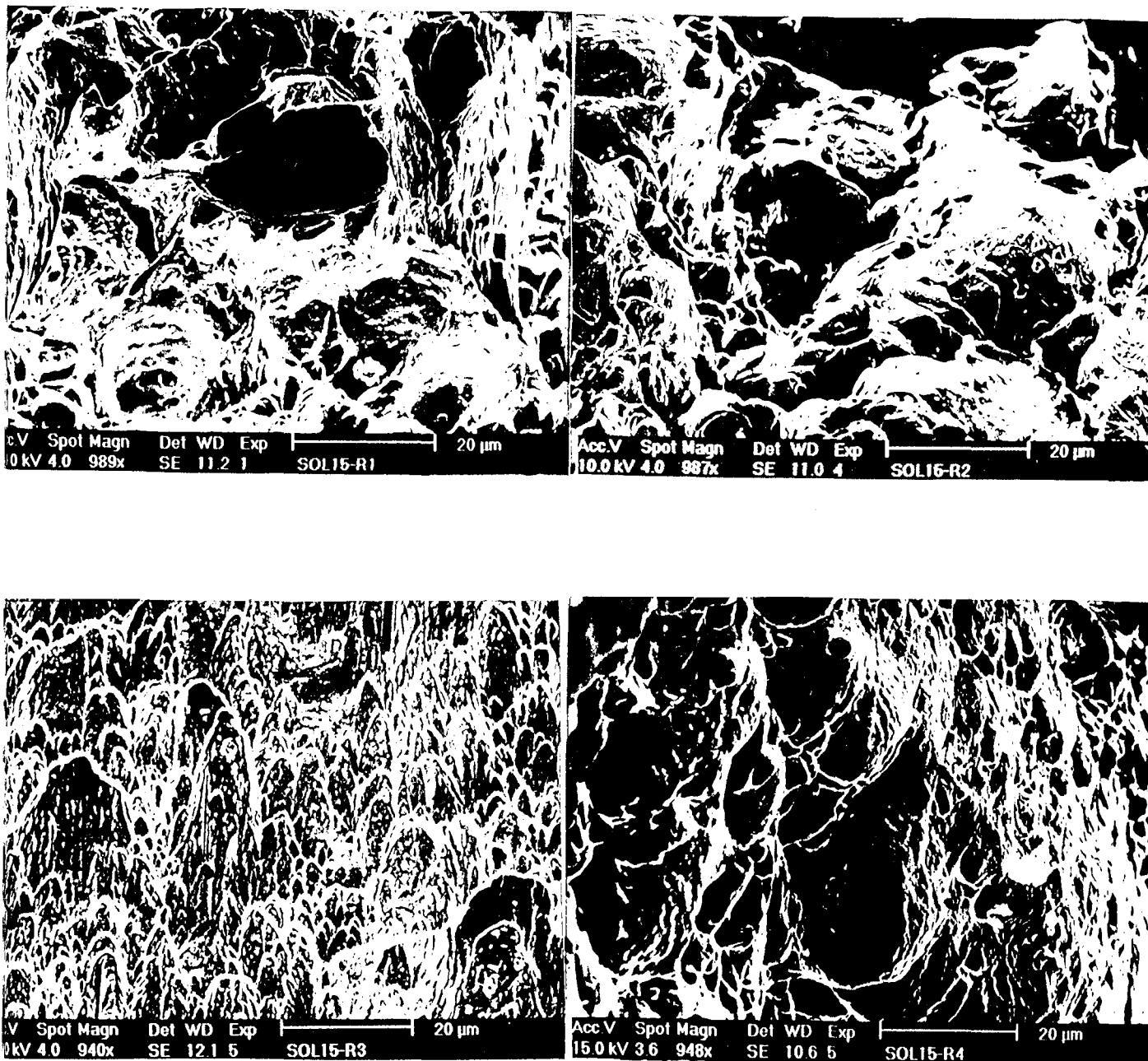
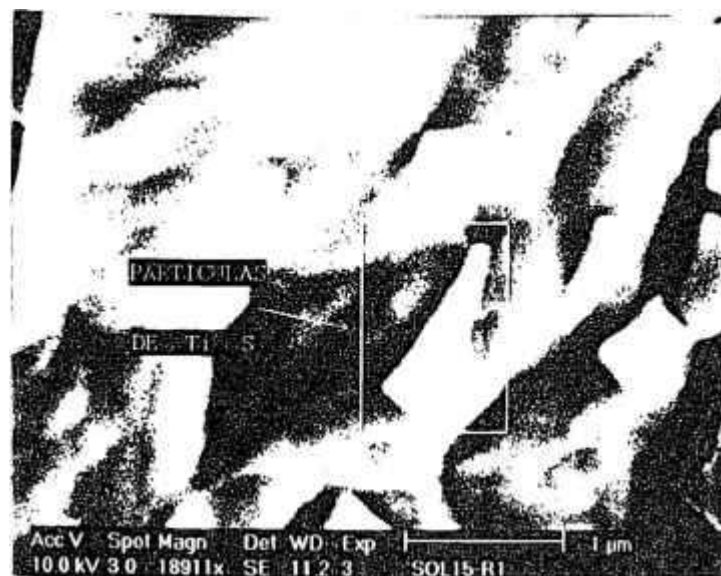


Fig.34(a-b-c-d) - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma amostra solubilizada a 820°C por 1 hora, em 4 regiões.



ELEM	CPS	WT %
S K	354.0000	16.08
TI K	601.6059	61.91
FE K	67.7455	22.01
TOTAL		100.00

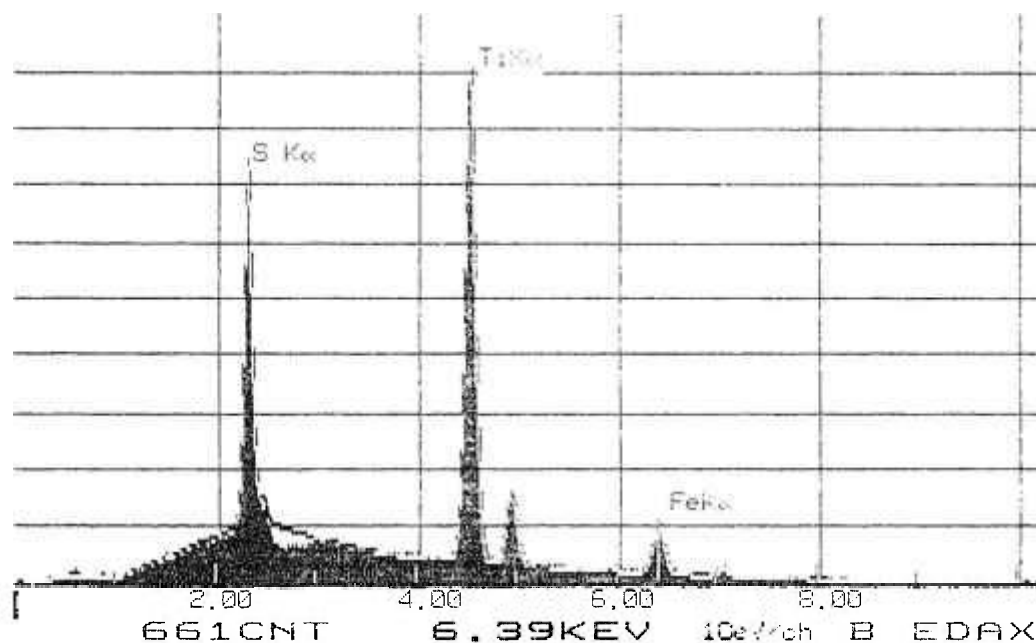


Fig.35 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma amostra solubilizada a 820°C por 1 hora. Região I da fig.34 com auxílio do EDAX para identificar os elementos.

V. DISCUSSÃO

O processo comercial de elaboração dos aços maraging, utiliza a fusão por indução a vácuo (V.I.M.) e refusão a arco sob vácuo (V.A.R.) com a finalidade de reduzir os teores de C, S, O, e N no material processado; esta prática minimiza a incidência de inclusões e/ou precipitados grosseiros do tipo M(C,N,S,O) determinantes do nível de tenacidade do material ^[41].

O aço investigado neste trabalho foi elaborado em equipamento V.I.M. de laboratório. A presença de inclusões e ocorrência de segregação foram bastante reduzidas.

A presença do cobalto nos aços maraging tradicionais com 18%Ni diminui a solubilidade do molibdênio na matriz, induzindo a formação do precipitado Ni_3Mo (efeito sinérgico). Na ausência do cobalto, como no material da presente investigação, o principal precipitado endurecedor é o Ni_3Ti (figura 26).

A finalidade do tratamento térmico de solubilização é eliminar os possíveis efeitos de segregação durante a conformação mecânica anterior e homogeneizar a distribuição de elementos de liga na microestrutura, de modo que, após o resfriamento da temperatura de austenitização até à temperatura ambiente, se obtenha uma estrutura totalmente martensítica, e no envelhecimento se possa obter o endurecimento causado pela precipitação de compostos intermetálicos nos contornos de ripas da martensita, e nas discordâncias.

A dureza do material após o tratamento de solubilização foi de 27 Rc. Isto equivale a um valor de resistência mecânica aproximado de 875 MPa, conforme tabelas de conversão dureza/resistência mecânica para aços em geral.

O tamanho de grão médio (grão da austenita primária) obtido no presente material é de 7,3 μm (Tabela VIII). Um aço de composição similar, VascoMax T-250, relatado na literatura (27) apresenta um tamanho de grão igual a 22 μm . Era de se esperar que

suas propriedades de resistência mecânica e tenacidade fossem diferentes do material presente, contudo, das tabelas IV e IX nota-se que os valores de dureza são bastante próximos para os dois materiais. Este fato requer investigações adicionais.

A sequência de precipitação do Ni_3Ti no aço maraging sem cobalto, durante o tratamento térmico de envelhecimento, foi investigada por Vanderwalker ^[42]. A primeira etapa na sequência é a nucleação de cristais de austenita na matriz martensítica; isto ocorre como resultado da segregação de Níquel. Os precipitados de Ni_3Ti são então nucleados na austenita. A orientação e formato do Ni_3Ti depende da orientação dos cristais de austenita. A mesma sequência ocorre para a nucleação heterogênea nas discordâncias e contornos de grão. Nos estágios finais de crescimento o Mo é incorporado na rede do Ni_3Ti .

A resposta ao endurecimento desses aços durante o envelhecimento é muito rápida, e isto ocorre tanto nos aços com cobalto como nos aços sem o cobalto. De acordo com Hall ^[14] uma amostra solubilizada apresenta uma dureza de 28Rc, contudo, deixando-a por 3 minutos na temperatura de 482°C se obtém uma dureza de 43 Rc, e após isto, a dureza vai aumentando gradualmente até atingir o seu pico de dureza. Esta observação foi confirmada no presente trabalho.

Da tabela IX, nota-se que a dureza tende a diminuir quanto mais elevada for a temperatura e mais longo o tempo de tratamento térmico de envelhecimento; isto indica que se atingiu o regime de superenvelhecimento, fazendo com que ocorra a reversão da martensita para austenita, e o coalescimento dos precipitados endurecedores. Os resultados de difração de raios-X apresentados na tabela XI, assim como as figuras 28 (a-b) evidenciando a presença de austenita revertida, confirmam esta observação.

A decomposição do Ni_3Ti (inicialmente) para Fe_2Mo (em longos tempos) liberará o elemento níquel, enriquecendo a matriz com o mesmo, isto tem sido sugerido como uma das causas para formação da austenita revertida ^[43].

Resultados na literatura, que correlacionem os aspectos microestruturais com as propriedades mecânicas, para o regime de superenvelhecimento em aço maraging sem cobalto como o presente, são raros ou praticamente inexistentes.

Os valores de energia absorvida em impacto Charpy deste trabalho, que utiliza corpos de prova reduzidos (Tabela X), diferem muito pouco dos resultados da literatura para o aço VascoMax T-250, que utiliza corpos de prova de tamanho padrão (55x10x10) mm³ (Tabela VI). Somente como observação, os valores de energia absorvida por unidade de área no aço VascoMax T-250 são levemente superiores aqueles obtidos no presente trabalho.

A investigação fratógráfrica para as três condições de tratamento térmico (solubilização, envelhecimento e superenvelhecimento) permite dizer que o diâmetro médio das microcavidades ("dimples") varia com a condição analisada. Na condição solubilizado (figura 34), de maior tenacidade no impacto Charpy observa-se a presença de microcavidades com diâmetros iguais ou superiores a 20 μ m. As partículas maiores presentes na microestrutura (inclusões e precipitados grosseiros) é que causam estas cavidades. Na condição superenvelhecida (Figura 33), de tenacidade intermediária, a superfície de fratura apresenta uma distribuição mista de microcavidades: algumas com diâmetros em torno de 10 μ m e numerosas pequenas cavidades com tamanhos inferiores a 5 μ m. Na condição envelhecida ao pico, de tenacidade menor no impacto Charpy (Figura 32), é observada uma distribuição intensa de microcavidades com diâmetros da ordem ou inferiores a 2 μ m. Estas microcavidades podem ser nucleadas nos precipitados endurecedores. A forma das superfícies de fratura na região central dos corpos de prova de impacto se correlaciona bem com os valores de energia absorvida nas diferentes condições.

VI. CONCLUSÕES

Das experiências realizadas neste trabalho, pôde-se tirar as seguintes conclusões a partir do estudo dos mecanismos de endurecimento de um aço maraging sem cobalto na faixa de temperatura de 450 a 600°C e da avaliação de suas propriedades mecânicas:

a) O tamanho de grão médio obtido neste aço foi de 7,3 μ m, para os diversos tratamentos térmicos de envelhecimento.

b) O máximo da dureza é atingido a 480°C para tempos de 7 e 15 horas, e este pico de dureza está associado a uma dispersão fina de precipitados de Ni₃Ti.

c) Para temperaturas a partir de 600°C e tempos longos, na faixa de 7 a 15 horas, ocorre uma queda acentuada na dureza, e consequentemente a reversão da austenita.

d) Obteve-se a maior porcentagem de austenita revertida na temperatura de 600°C por 15 horas, que foi de 28,1%.

e) A energia absorvida no ensaio de impacto aumenta em função da temperatura, na faixa de 480 - 820°C. Os resultados mostram que este aço, tanto na condição solubilizada como na envelhecida apresenta um comportamento dúctil.

f) A energia absorvida no impacto Charpy atingiu um máximo de 2,38 J/mm² a 820°C em uma hora, e um mínimo de 0,26 J/mm² a 480°C em 3 horas.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DECKER,R.F.& FLOREEN,S. Maraging Steels - The first 30 years. In: WILSON,R.K., ed. *Maraging steels: Recent developments and applications: proceedings of a symposium, held in Phoenix, 25 - 26 January, 1988.* Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- [2] FLOREEN, S. Maraging steels. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook,v.1: Properties and selection: iron and steels.* 9.ed. Metals Park, OH, 1978. p.445 - 52.
- [3] FLOREEN,S. The physical metallurgy of maraging steels. *Metall.Rev.*,13:245 - 50, 1968.
- [4] ORSINI, M. B. *Efeitos de um tratamento térmico de homogeneização na microestrutura e resistência ao impacto do aço forjado "maraging".* São Paulo, 1987. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, USP).
- [5] DECKER,R.F. Notes on the Development of Maraging Steels. In: DECKER,R.F. (Comp). *Source book on maraging steels.* Metals Park, OH, ASM, 1979, p.xi-xv.
- [6] CASTELETTI, L.C. Aços de ultra alta resistência por precipitação. *Metall.ABM*, 48(402), 79 - 83, 1992

- [7] ANDRADE,A.H.P.; FERREIRA,P.I.; MONTEIRO,W.A.
Influência do Tratamento Térmico na Fragilização dos
Aços maraging. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA
NUCLEAR. *Energia Nuclear: anais do 1º congresso geral
de...realizado no Rio de Janeiro, 17-20 março,
1986. Rio de Janeiro, s.d.,v.1, p.125 - 8.*
- [8] KALISH,D. & RACK,H.J. Thermal embrittlement of 18Ni
(350) maraging steels. *Metall.Trans.*, 2: 2665 - 72,
1971.
- [9] FLOREEN,S. & DECKER,R.F. Heat treatment and
thermomechanical treatment. *Metall.Trans.*, 55:518-30,
1962.
- [10] NOVAK,C.J. Inco R. & D. Report 206.1, Nov.15,1963.
apud DECKER,R.F. & FLOREEN,S. Maraging steels -
The first 30 years. In: WILSON,R.K., ed. *Maraging
steels: Recent developments and applications:*
proceedings of symposium, held in Phoenix, Arizona,
25 - 26 January, 1986. Warrendale,PA., The Minerals,
Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- [11] DECKER,R.F.; EASH,J.T.; GOLDMAN,A.J. 18% Nickel
Maraging Steels. *Trans.ASM.* 55:58 - 76, 1962.
- [12] ASAYAMA,Y. J.Jpn. Inst.Met.,50,695, 1986. apud
DECKER,R.F. & FLOREEN,S. Maraging steels - The first
30 years. In: WILSON,R.K., ed. *Maraging steels:*
Recent developments and applications: proceedings of
symposium, held in Phoenix, Arizona, 25 - 26 January,
1988. Warrendale, Pa., The Minerals, Metals &
Materials Society, 1988. p.01 - 38.

- [13] SHIMUZI, K.; OKAMOTO, H. Trans. JIM, 12, 273, 1971.
apud DECKER, R.F. & FLOREEN, S. Maraging steels -
The first 30 years. In: WILSON, R.K., ed. *Maraging
steels: Recent developments and applications:*
proceedings of symposium, held in Phoenix, Arizona,
25 - 26 January, 1986. Warrendale, Pa., The Minerals,
Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- [14] HALL, A.M. Heat treating of Maraging Steels. In:
AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook,*
v.2., 9.ed. Metals Park, OH, 1968. p.255-6.
- [15] CAO, Y.; CHEN, F.; LI, G. Micro.Mech. Bch.Mat., 2, 21,
1985. apud DECKER, R.F. & FLOREEN, S. Maraging
steels - The first 30 years. In: WILSON, R.K., ed.
Maraging steels: Recent developments and applications:
proceedings of a symposium, held in Phoenix, Arizona,
25 - 26 January, 1986. Warrendale, Pa., The Minerals,
Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- [16] VICTOR, O.B.DOS S. Contribuição ao estudo da cinética
do envelhecimento dos aços maraging. São Paulo,
1990. (Dissertação de mestrado, Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [17] KOVESI, P. & ALLEN, G.B. Controlled transformation and
maraging steels. In: PETTY, E.R. *Martensite
fundamental and technology.* London, Longman, 1970.
p.161 - 99.
- [18] REED-HILL, R.E. A têmpera do aço. In: REED-HILL,
R.E. *Princípios de metalurgia física.* 2.ed. Rio de
Janeiro, Guanabara Dois, 1982. p.593 - 634.

- [19] MARTENSITIC STRUCTURES. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*, v.9: Metallography and microstructures. 9.ed. Metals Park, OH, 1986. p.668 - 74.
- [20] ANDRADE, A.H.P.; PADIAL, A.G.F.; MONTAGNA, L.S.; MONTEIRO, W. Estudos dos Mecanismos de Endurecimento de um aço maraging sem cobalto. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. *Energia Nuclear: anais do 3º congresso geral de...realizado no Rio de Janeiro, 22 - 27 de abril, 1990.* Rio de Janeiro, 1990. v.6, p.122 - 32.
- [21] PAPALÉO, R. & RIVAS, V.G. Aços Maraging com 18%Níquel. São Paulo, Instituto Pesq.Tec., 1968. (Contribuição técnica nº138. XVII Congresso anual da ABM; Publicação IPT 849) .
- [22] FLOREEN, S. & BAYER, A. M. Development and commercialization of cobalt-free maraging steels. In: WILSON, R.K., ed. *Maraging steels: Recent developments and applications: proceedings of a symposium, held in Phoenix, Arizona, 25-26 January, 1988.* Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- [23] SILVA, A.L.DA C. & MEI, P.R. Influência dos elementos de liga nos aços. In SILVA, A.L.DA C. & MEI, P.R. *Aços e ligas especiais.* 2.ed. Sumaré, ., Eletrometal, 1988. p.191 - 254.
- [24] DIETER, G.E. Mecanismos de endurecimento. DIETER, G.E. *Metalurgia Mecânica.* 2.ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois., 1981. p.166-212

- [25] MUNEKI, S.; KAWABE, Y., TAKAHASHI, J.: Tetsuo-to-Hagane (JISI), 69: 2030, 1983. apud DECKER, R.F. & FLOREEN, S. Maraging steels - The first 30 years. In: WILSON, R.K. ed. Maraging steels: Recent developments and applications: proceedings of a symposium, held in Phoenix, Arizona, 25 - 26 January, 1988. Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- [26] BUTYUKOV, S.M.; GRACHEV, S.V.; RUNDVIST, N.A.; DUBOV, YU.S., Metallured. Obrad. Met., 4:46, 1983. apud DECKER, R.F. & FLOREEN, S. Maraging steels - The first 30 years. In: WILSON, R.K. ed. Maraging steels: Recent developments and applications: proceedings of a symposium, held in Phoenix, Arizona, 25 - 26 January, 1988. Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.01 - 38.
- [27] HICKEY, C. F. & THOMAS, T. S. Mechanical Property Characterization of VascoMax T-250. In: WILSON, R.K., ed. Maraging steels: Recent developments and applications: proceedings of a symposium, held in Phoenix, Arizona, 25 - 26 January, 1988. Warrendale, Pa., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p. 73 - 91.
- [28] DECKER, R.F. Maraging Steels: Getting better with age. *Adv. Mater. Process.*, 6:45 - 50, 1988.
- [29] VASUDEVAN, V.K.; KIM, S.J.; WAYMAN, C.M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steels. *Metall. Trans. A*, 21A:2655 - 68, 1990.

- [30] KIM, Y.G.; LEE, C.S.; KIM, G.S. Low cycle fatigue behaviour of a cobalt-free tungsten-bearing maraging steel. *Mater. Sci. Eng.*, 89:17 - 24, 1987.
- [31] SHIANG, L.T.; & WAYMAN, C.M. Maraging behaviour in an Fe-19,5Ni-5Mn alloy. I - Precipitation characteristics. *Metallography*, 21:399 - 423, 1988.
- [32] SHIANG, L.T. & WAYMAN, C.M. Maraging behaviour in an Fe-19,5Ni-5Mn alloy. II - Evolution of reverse transformed austenite during overaging. *Metallography* 21:425 - 51, 1988.
- [33] SHIANG, L.T. & WAYMAN, C.M. Maraging behaviour in an Fe-19,5Ni-5Mn alloy. III - Mechanical properties. *Metallography*, 22:15 - 36, 1989.
- [34] GEMPERLE, A.; GEMPERLOVÁ, W.; SHA, W.; SMITH, G.D.W. Aging behaviour of cobalt free chromium containing maraging steels. *Mater. Sci. Technol.*, 8:546 - 54, 1992.
- [35] KURIBAYASHI, K. & HORIUCHI, R. On boron containing maraging steel. In: WILSON, R.K., ed. *Maraging steels: Recent developments and applications*: proceedings of a symposium, held in Phoenix, Arizona, 25 - 26 January, 1988. Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.157 - 75.
- [36] KIM, YOUNG G.; KIM, GYO S.; LEE, CHANG S.; LEE, DUK N. Microstructure and mechanical properties of a cobalt-free tungsten-bearing maraging steel. *Mat. Sci. Eng.*, 79:133 - 40, 1986.
- [37] SADOWSKI, E.P. & DECKER, R.F. Cast maraging steel. *Mod. Cast.*, 43(1): 26 - 35, 1963.

- [38] MONTEIRO, W.A. & ANDRADE, A.H.P. Investigação da austenita revertida em aço martensítico de alta resistência. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. ABM: anais do 42^o congresso anual da... realizado em Salvador, 1987. Bahia, 1987. V.I, p.699 - 707.
- [39] CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction*. 2.ed. Reading, Mass., Addison - Wesley, 1978.
- [40] DIWAKAR, V.; ARUMUGAN, S.; LAKSMANAN, T.S.; SARKAR, B.K. Fracture toughness of maraging steel from Charpy "V" Notch specimens. *J. Mater. Sci.*, 24: 3994 - 99, 1989.
- [41] GARRISON JR., W.M. Maraging Steels: Structure Toughness Relations. In: WILSON, R.K., ed. *Maraging Steels: recent developments and applications: proceedings of a symposium*, held in Phoenix, Arizona, 25 - 26 January, 1988. Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.177 - 211.
- [42] VANDERWALKER, D.M. The precipitation sequence of Ni₃Ti in Co-free maraging steel. *Metall. Trans. A*, 18A, 1191 - 94, July, 1987.
- [43] VASUDEVAN, V.J.; KIM, S.J. and WAYMAN, C.M. Identification of precipitates in 18% Nickel (250) maraging steels. In: WILSON, R.K., ed. *Maraging Steels: Recent developments and applications: proceeding of a symposium*, held in Phoenix, Arizona, 25 - 26 January, 1988. Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society, 1988. p.283 - 293.