



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO  
MARAGING DE GRAU 400 DE RESISTÊNCIA  
MECÂNICA ULTRA-ELEVADA**

**ARMANDO GUILHERME FERNANDES PADIAL**

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

Orientador:  
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

**São Paulo  
2002**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO  
MARAGING DE GRAU 400 DE RESISTÊNCIA  
MECÂNICA ULTRA-ELEVADA**

**Armando Guilherme Fernandes Padial**



**Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área  
de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia  
do Combustível Nuclear**

**Orientador: Dr. Waldemar Alfredo Monteiro**

**São Paulo  
2002**

***“Não julgueis, para que não sejais julgados. Pois, segundo o juízo com que julgardes, sereis julgados; e com a medida com que tiverdes medido, vos medirão também”.***

**Mateus 7:1**

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Engenharia e Ciências dos Materiais pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante parte deste trabalho.

Aos Doutores Arnaldo Homobono Paes de Andrade, Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima e Jorge Otubo pelas proveitosas discussões no decorrer deste trabalho.

Aos colegas dos laboratórios de microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e da oficina mecânica do IPEN pela colaboração na execução deste trabalho.

Aos colegas Odair Doná Rigo e Stela Maria de Carvalho Fernandes pela colaboração e incentivo no decorrer deste trabalho.

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

# CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO MARAGING DE GRAU 400 DE RESISTÊNCIA MECÂNICA ULTRA-ELEVADA

Armando Guilherme Fernandes Padial

## RESUMO

Os aços maraging 400 foram desenvolvidos com intuito de se atingir altos níveis de resistência mecânica com uma boa tenacidade. Materiais altamente ligados, semelhantes aos aços maraging, tem a tendência de segregar alguns elementos no estado bruto de fusão.

A macrosegregação foi investigada utilizando a técnica de fluorescência de raios X (FRX) e a microsegregação foi analisada por meio da espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EED) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Por meio dessas análises observou-se que o material não apresentou macrosegregação, porém, apresentou uma microsegregação interdendrítica significativa. Os elementos que mais segregam são Ti e Mo. Essa microsegregação é reduzida quando o material é homogeneizado a altas temperaturas por longo tempo.

Por outro lado, por meio da resistividade elétrica, observou-se que quanto mais dissolvidos estão os elementos de liga, maior é a resistividade elétrica.

O forjamento tende a aumentar a resistividade e um posterior tratamento térmico a 830°C reduz acentuadamente a resistividade elétrica e aumenta a dureza. Por microscopia eletrônica de transmissão (MET) observou-se uma intensa precipitação.

O material forjado foi submetido a tratamentos térmicos às temperaturas de 830, 900, 950, 1000 e 1050°C por 1 hora. O tratamento térmico a 1050°C ocasiona a solubilização ideal do material, havendo diminuição na dureza e aumento na resistividade.

A máxima microdureza foi encontrada no material solubilizado a 1000°C seguido do envelhecimento a 480°C por 3 horas.

Com o envelhecimento das amostras tratadas entre 830 e 1000°C observou-se que quanto maior o tamanho do precipitado, maior era a microdureza do material, porém na condição "forjada e tratada a 1050°C" predominou a densidade dos precipitados (quantidade).

# MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF 400 GRADE ULTRA HIGH STRENGTH MARAGING STEEL

Armando Guilherme Fernandes Padial

## ABSTRACT

Maraging steels 400 were developed with the goal of achieving a high level of mechanical resistance and elevated toughness. Highly alloyed materials, like maraging steels, have the tendency to segregate some elements in the as-cast condition.

The macrosegregations were investigated using the X-ray fluorescence technique (XRF); microsegregations in the material were analyzed by means of microanalysis by EDS coupled with scanning electron microscope (SEM).

Analyses have not shown any macrosegregation in the material; however, a significant interdendritic microsegregation of alloying elements has been observed. Typically, elements such as Ti and Mo segregate most readily. This microsegregation is reduced when the material is homogenized at high temperatures for long times.

On the other hand, electrical resistivity measurements indicated that the more dissolved are the alloying elements the higher is the electrical resistivity.

The resistivity tends to increase after forging, while an additional thermal treatment at 830°C strongly reduces the electrical resistivity simultaneously increasing the hardness. By means of transmission electron microscopy (TEM) an intense precipitation was observed.

The forged material was submitted to thermal treatment at temperatures of 830, 900, 950, 1000 and 1050°C for 1 hour. Treatment at 1050°C causes the ideal solubilization of the material, associated with a decrease of hardness and an increase of resistivity.

Maximum microhardness value was found in the material solubilized at 1000°C followed by a 3 hours aging at 480°C.

Upon aging of the samples treated between 830 and 1000°C it was observed that the microhardness of the material increased with the increase of the size of precipitates, while after forging and heat treatment at 1050°C elevated densities of extremely fine precipitates predominated.

## SUMÁRIO

**Agradecimentos**

**Resumo**

**Abstract**

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS.....	4
<b>2.</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>5</b>
2.1	METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS MARAGING.....	5
2.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS AÇOS MARAGING.....	9
2.3	RESISTÊNCIA MECÂNICA E TENACIDADE DOS AÇOS MARAGING.....	9
2.4	REAÇÕES DURANTE O RESFRIAMENTO DA AUSTENITA.....	11
2.5	REAÇÕES NA MARTENSITA.....	12
2.6	EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	16
2.7	A SEGREGAÇÃO DOS METAIS.....	18
2.8	TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO.....	19
2.9	PROCESSAMENTO E FABRICAÇÃO.....	20
2.10	CONDUÇÃO DE ELÉTRONS EM MATERIAS METÁLICOS.....	22
2.11	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	23
2.12	RESISTIVIDADE ELÉTRICA DOS METAIS.....	24
2.13	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
3.1	MATERIAIS.....	31
3.2	ANÁLISE QUÍMICA.....	31
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	31
3.4	MACROGRAFIA.....	32
3.5	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	32
3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	33

3.7	DILATOMETRIA.....	33
3.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	33
3.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	34
3.10	MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	34
3.11	MEDIDAS DE MICRODUREZA.....	34
3.12	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	35
3.13	MACROSEGREGAÇÃO.....	35
3.14	MICROSEGREGAÇÃO.....	35
3.15	CONFORMAÇÃO MECÂNICA.....	36
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL NO ESTADO BRUTO DE FUSÃO.....	37
4.1.1	MACROGRAFIA E ANÁLISE QUÍMICA.....	37
4.2	ANÁLISE DA MICROSEGREGAÇÃO DO LINGOTE.....	39
4.2.1	AVALIAÇÃO DO GRAU DE MICROSEGREGAÇÃO.....	39
4.3	MICROESTRUTURA DO LINGOTE.....	41
4.3.1	ENSAIO DE MICRODUREZA DO MATERIAL BRUTO DE FUSÃO E BRUTO DE FUSÃO ENVELHECIDO.....	44
4.4.	TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO.....	44
4.4.1	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE MICROSEGREGAÇÃO.....	44
4.4.2	ENSAIO DE MICRODUREZA DO MATERIAL HOMOGENEIZADO.....	46
4.4.3	MICROESTRUTURA DO MATERIAL HOMOGENIZADO.....	47
4.4.4	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO MATERIAL HOMOGENEIZADO.....	49
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	50
4.6	DILATOMETRIA.....	51
4.6.1	ESTUDO DA DILATOMETRIA.....	51
4.7	CONFORMAÇÃO MECÂNICA.....	53
4.7.1	ANÁLISE DA MICROSEGREGAÇÃO APÓS FORJAMENTO.....	53
4.7.2	ENSAIO DE MICRODUREZA DO MATERIAL FORJADO.....	53
4.7.3	MICROGRAFIA ÓPTICA DO MATERIAL FORJADO E ENVELHECIDO.....	54

4.7.4	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO MATERIAL FORJADO.....	55
4.8	TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO CONVENCIONAL E ENVELHECIMENTO.....	56
4.8.1	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO MATERIAL ENVELHECIDO.....	58
4.8.2	ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	60
4.8.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS MATERIAIS ENVELHECIDOS.....	62
4.9	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO MATERIAL FORJADO E SOLUBILIZADO.....	65
4.10	TRATAMENTOS TÉRMICOS A TEMPERATURAS ELEVADAS.....	66
4.10.1	ANÁLISE DE MICROSEGREGAÇÃO DO MATERIAL TRATADO A 1000 E 1050°C.....	67
4.11	MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	68
4.11.1	COMPORTAMENTO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO ESTADO DO MATERIAL.....	68
4.12	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO MATERIAL TRATADO A ALTA TEMPERATURA.....	73
4.12.1	TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS A ALTAS TEMPERATURAS.....	74
4.12.2	MICROSCOPIA ÓPTICA DO MATERIAL SOLUBILIZADO A 1050°C E ENVELHECIDO A 480°C.....	82
5.	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagramas de fase do sistema Fe-Ni, (a) Diagrama Metaestável e (b) Diagrama de Equilíbrio.....7	7
Figura 2	Comparação da tenacidade à fratura e limite de resistência à tração de vários aços maraging.....10	10
Figura 3	Esquema do corte do lingote e das áreas em que foi feita a macrosegregação.....32	32
Figura 4	Macrografia do aço maraging 400 no sentido: a) transversal e b) longitudinal.....38	38
Figura 5	Microscopia óptica do material bruto de fusão (a) P <sub>1</sub> , (b) P <sub>2</sub> e (c) P <sub>3</sub> . As três figuras mostram dendritas desde a borda até o centro do lingote.....42	42
Figura 6	Microscopia óptica do material bruto de fusão submetido a um tratamento térmico de envelhecimento a 480°C por 3 horas: (a) P <sub>1</sub> , (b) P <sub>2</sub> e (c) P <sub>3</sub> . As três figuras mostram a evolução da microsegregação da borda até o centro do lingote, sendo mais pronunciada na região central do lingote (P <sub>3</sub> ).....43	43
Figura 7	Micrografia eletrônica de varredura do material bruto de fusão e envelhecido (posição P <sub>3</sub> ) mostrando uma área microsegregada. As áreas escuras indicam o local onde foram feitas as análises por EED.....45	45
Figura 8	Micrografia óptica do material homogeneizado e envelhecido nas três posições do lingote, (a) P <sub>1</sub> , (b) P <sub>2</sub> e (c) P <sub>3</sub> . Observa-se, através das figuras, que o tratamento térmico de homogeneização reduziu a microsegregação a ponto de não ser mais revelada nas micrografias.....48	48
Figura 9	Micrografias eletrônicas de transmissão, (a) amostra bruta de fusão com várias ripas de martensita e (b) amostra homogeneizada com ripas grosseiras de martensita devido ao tratamento realizado a alta temperatura e tempo longo.....49	49
Figura 10	Difratograma do material bruto de fusão mostrando que a estrutura do material é totalmente martensítica.....50	50
Figura 11	Difratograma do material homogeneizado mostrando que, a estrutura do material é totalmente martensítica.....51	51

Figura 12	Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento do aço maraging 400.....	52
Figura 13	Micrografia óptica do material forjado e envelhecido. O material apresenta uma diminuição do tamanho de grão e das ripas de martensita....	54
Figura 14	Micrografia eletrônica de transmissão do material forjado. Ripas paralelas de martensita com alta densidade de discordâncias.....	55
Figura 15	Gráfico da microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento...	56
Figura 16	Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado a 830°C/1h com posterior envelhecimento a 480°C por 3 horas, intensa precipitação.....	58
Figura 17	Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado a 830°C/1h com posterior envelhecimento a 480°C por 24 horas, intensa precipitação.....	58
Figura 18	Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado a 830°C/1h com posterior envelhecimento a 600°C por 24 horas, a) precipitação grosseira e austenita revertida e b) difração eletrônica de área selecionada.....	60
Figura 19	Gráfico do logaritmo do tempo onde se atingiu a máxima microdureza contra $1/T \times 1000.(K^{-1})$ .....	61
Figura 20	Difratogramas das amostras envelhecidas às temperaturas: (a) 480°C por 15 minutos e 24 horas, (b) 500°C por 4 horas e 24 horas, (c) 550°C por 1 hora e 24 horas e (d) 600°C envelhecida por 1 hora e 24 horas.....	64
Figura 21	Micrografia eletrônica de transmissão do material forjado: ripas de martensita sem a presença de precipitados.....	65
Figura 22	Micrografia eletrônica de transmissão do material tratado termicamente a 830°C por 1 hora após o forjamento apresentando finos precipitados e, a difração eletrônica de área selecionada.....	65
Figura 23	Gráficos de resistividade e microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a várias temperaturas, a) 480°C, b) 500°C, c) 550°C e d) 600°C.....	69

Figura 24	Resistividade e microdureza Vickers em função da condição da amostra. (BF-Bruta de fusão, HM-Homogeneizado, F-Forjado, T1-sol. a 830°C/1h, T2- sol. a 900°C/1h, T3- sol. a 950°C/1h, T4- sol. a 1000°C/1h e T5- sol. a 1050°C/1h).....	71
Figura 25	Micrografias eletrônicas de transmissão do aço maraging 400 em várias condições de tratamentos térmicos, mostrando a evolução e dissolução dos precipitados.....	73
Figura 26	Resistividade e microdureza Vickers do material envelhecido (480°C/3h) em função da condição do material. (F'-Forjado e env., T1'-sol.a 830°C/1h e env., T2'-sol.a 900°C/1h e env., T3'-sol.a 950°C/1h e env., T4'-sol.a 1000°C/1h e env., T5'-sol.a 1050°C/1h e env.).....	75
Figura 27	Micrografias eletrônicas de transmissão do aço maraging 400 em várias condições dos tratamentos a altas temperaturas e envelhecido a 480°C/3h, mostrando a evolução dos precipitados. (F') Forjado e envelhecido, (T1') Forjado, tratado a 830°C por 1 hora e envelhecido, (T2') Forjado e tratado a 900°C por 1 hora e envelhecido, (T3') Forjado, tratado a 950°C por 1 hora e envelhecido, (T4') Forjado, tratado a 1000°C por 1 hora e envelhecido e (T5') Forjado, tratado a 1050°C por 1 hora e envelhecido.....	79
Figura 28	Tamanho dos precipitados em função da condição em que o material foi tratado.....	80
Figura 29	Espectro do EED obtido por microscopia eletrônica de transmissão do material tratado termicamente a 1000°C por 1h hora e envelhecido a 480°C por 3 horas evidenciando a presença do precipitado Ni <sub>3</sub> Mo e Ni <sub>3</sub> Ti.....	81
Figura 30	Micrografia óptica do material solubilizado a 1050°C e envelhecido por 480°C por 3 horas. O material apresenta um ligeiro crescimento dos grãos e das ripas de martensita em relação ao forjado.....	82

## LISTAS DE TABELAS

Tabela I	Composição química e propriedades mecânicas de alguns aços maraging antes e após o descobrimento do sistema Fe-Co.....	11
Tabela II	Fases endurecedoras nos aços maraging.....	14
Tabela III	Resistividade e condutividade elétrica de alguns metais.....	23
Tabela IV	Composição química do aço maraging pesquisado (%em peso).....	38
Tabela V	Composição química do material bruto de fusão através da técnica de FRX.....	39
Tabela VI	(Is) Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co no material BF.....	40
Tabela VII	(Is) Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm <sup>2</sup> do aço maraging 400 no estado bruto de fusão (BF) e envelhecido (BF/ENV.).....	44
Tabela VIII	(Is) Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co no material HM.....	45
Tabela IX	Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm <sup>2</sup> do aço maraging 400 no estado homogeneizado (HM) e envelhecido (HM/ENV.).....	46
Tabela X	(Is) Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co no material forjado.....	53
Tabela XI	Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm <sup>2</sup> do aço maraging 400 no estado forjado.....	54
Tabela XII	Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm <sup>2</sup> do aço maraging 400 solubilizado a 830°C/1h e envelhecido durante vários tempos e a diversas temperaturas.....	57
Tabela XIII	% de austenita revertida em função da temperatura e tempo de envelhecimento.....	63
Tabela XIV	Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm <sup>2</sup> do aço maraging 400 em várias condições.....	66
Tabela XV	(Is) Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co do material tratado a 1000 e 1050°C por 1 hora.....	67

# Caracterização microestrutural do aço maraging de grau 400 de resistência mecânica ultra-elevada

## 1. INTRODUÇÃO

Um importante desenvolvimento metalúrgico, da década de 60, foi a criação de uma família de aços de altíssima resistência mecânica, os chamados aços maraging. São aços martensíticos de baixo carbono, altamente ligados, nos quais o endurecimento é atingido por meio de um tratamento térmico de envelhecimento, durante o qual ocorre a precipitação de compostos intermetálicos. Ao contrário dos aços convencionais de alta resistência mecânica, os aços maraging possuem certas características particulares, tais como a inexistência de distorções durante o endurecimento por envelhecimento, boa soldabilidade e boa combinação de resistência e tenacidade, que têm feito com que se tornem atrativos para muitas aplicações<sup>[1-4]</sup>.

O desenvolvimento desses aços foi feito por Clarence George Bieber na International Nickel Company (Inco Ltd). O trabalho resultou no desenvolvimento dos dois primeiros aços maraging, o aço 25%Ni e o 20%Ni<sup>[5-7]</sup>. A temperatura de transformação da austenita para martensita dessas ligas era controlada somente com o ajuste do conteúdo do níquel. A composição química desses aços é mostrada na tabela I<sup>[1-2,8-10]</sup>.

As pesquisas iniciais dos aços maraging foram baseadas no conceito de se utilizar elementos de liga substitucionais tais como, Al, Ti e Nb, que proporcionavam um endurecimento por meio de um tratamento térmico de envelhecimento sendo a matriz martensítica Fe-Ni de baixo carbono<sup>[1,5-6]</sup>.

As ligas com 25 e 20%Ni foram abandonadas devido a sua fragilidade causada por M(C,N) quando esses aços atingiam altos níveis de resistência mecânica<sup>[1,7]</sup>.

Desde os anos 50, vários elementos de liga substitucionais foram adicionados nas ligas Fe-Ni e seus efeitos sobre o endurecimento no tratamento térmico de envelhecimento foram pesquisados extensivamente<sup>[1,3]</sup>.

Em 1960, dando prosseguimento a essas pesquisas, Decker, Eash e Goldman descobriram um apreciável endurecimento na martensita Fe-Ni, que ocorria quando eram feitas adições combinadas de cobalto e molibdênio. O sistema de endurecimento Co-Mo ocorre devido ao efeito sinérgico que ambos possuem de aumentar a dureza da martensita

durante o envelhecimento. O endurecimento provocado pelo cobalto e molibdênio é bem maior do que a soma do endurecimento provocado por cada um deles, separadamente<sup>[1,3]</sup>.

A partir do desenvolvimento do sistema endurecedor Co-Mo desenvolveram-se três novas ligas de aços maraging, os chamados 18%Ni (200), 18%Ni (250) e 18%Ni (300). Os números entre parênteses referem-se ao limite de escoamento das ligas em unidades “Ksi”, após o tratamento térmico de envelhecimento da martensita. O titânio é adicionado nestas ligas como um endurecedor suplementar.

Os aços maraging possuem uma martensita dúctil e tenaz, com uma estrutura cúbica de corpo centrado (c.c.c.) formada no sistema ferro-níquel, ao invés da martensita tetragonal do sistema ferro-carbono. Nos aços carbono e aços ligados convencionais, a melhoria da tenacidade se obtém pelo revenimento da martensita a uma temperatura adequada. Estes aços exigem a presença de um teor de carbono da ordem de 0,4-0,5%, para se obter o nível necessário de resistência mecânica. As grandes variações volumétricas que ocorrem na formação da martensita com carbono são responsáveis pela presença de distorções no produto. Já os aços maraging são praticamente isentos de carbono e são martensíticos na condição solubilizada, podendo ser facilmente usinados nesta condição (a estrutura martensítica Fe-Ni é de baixa dureza e não exige velocidades de resfriamento elevadas para sua formação). O endurecimento ocorrerá pelo envelhecimento da estrutura martensítica (daí vem o nome **mar** + **aging** = envelhecimento da martensita), a uma temperatura da ordem de 480°C. Em conseqüência, a dilatação é praticamente inexistente e a contração é inferior a 0,01%<sup>[1,3,5]</sup>.

Como os aços maraging são praticamente isentos de carbono, não há problemas de decarbonetação durante o processamento. Uma outra vantagem adicional destes aços é que, podem ser soldados, quer na condição recozida, quer na condição envelhecida, não sendo necessários tratamentos prévios à soldagem. Basta envelhecer a estrutura soldada, o que levará a região de fusão e a zona termicamente afetada a atingirem novamente a resistência mecânica do metal base.

As ligas comerciais dos aços maraging são projetadas para atingirem limite de escoamento entre 1030 e 2420 MPa (150 a 350Ksi). Os aços maraging experimentais têm limite de escoamento entre 2800 MPa (400Ksi) e 3450 MPa (500Ksi). Normalmente esses aços possuem alto teor de níquel, cobalto e molibdênio e baixo teor de carbono. O carbono

na realidade é uma impureza nestes aços, portanto deve ser mantido o mais baixo possível para se evitar a formação de filmes de TiC e Ti(C,N).

Aços capazes de atingirem um limite de escoamento mínimo de 1380MPa (200Ksi), são, normalmente, chamados aços de altíssima resistência. Existem três classes de aços de altíssima resistência: a) os aços maraging altamente ligados, tais como 18%Ni(200), 18%Ni(250), 18%Ni(300) e outros, b) aços altamente ligados com endurecimento secundário, o AF1410 e c) os aços de baixa liga, temperados e revenidos, o AISI 4340<sup>[4]</sup>.

Os aços maraging despertaram grande interesse na indústria aeronáutica, aeroespacial e nuclear, em razão da elevada resistência mecânica aliada a uma excelente tenacidade e sua boa soldabilidade<sup>[2]</sup>.

Para garantir propriedades satisfatórias, normalmente estes aços são submetidos a processos especiais, como fusão em forno de indução a vácuo (VIM) e posteriormente, submetidos a um processo de refusão a arco sob vácuo (VAR) ou por escória eletrocondutora (ESR)<sup>[3]</sup>.

Aços altamente ligados são propensos a microsegregação de certos elementos durante o processo de solidificação da liga, conduzindo a heterogeneidades dos elementos químicos e comprometendo as propriedades mecânicas. Os elementos molibdênio e titânio normalmente sofrem microsegregação interdendrítica e, uma das funções do processo especial de fusão e refusão, é minimizar ao máximo esta microsegregação<sup>[1]</sup>.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo:

1. Confeccionar uma liga de composição inédita do aço maraging 400 de ultra-alta resistência mecânica;
2. Estudar o comportamento microestrutural e mecânico da liga;
3. Analisar o índice de segregação antes e após o tratamento térmico de homogeneização e identificar quais os elementos que mais segregam;
4. Investigar o comportamento da resistividade elétrica em várias condições do material;
5. Verificar a influência do tratamento termomecânico (forjamento) e tratamentos térmicos na propriedade mecânica (microdureza);
6. Identificar os precipitados intermetálicos presentes, via microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microanálise por EED, após tratamentos térmico e termomecânico;
7. Investigar os possíveis mecanismos de endurecimento que aumentam significativamente as propriedades mecânicas (microdureza) do maraging 400.

Os itens 1, 4, 5 e 7 constituíram a parte inédita do trabalho.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Metalurgia Física dos aços maraging

As transformações de fase dos aços maraging podem ser entendidas com auxílio de dois diagramas de fase mostrados na figura 1(a-b), que descrevem o sistema binário Fe-Ni, correspondentes a extremidade rica em ferro dos dois diagramas. A figura 1a é o diagrama metaestável mostrando a transformação da austenita para martensita no resfriamento e a reversão da martensita para a austenita no aquecimento. A figura 1b é o diagrama de equilíbrio onde pode ser observado que, com alto teor de níquel, as fases de equilíbrio a baixas temperaturas são, austenita e ferrita, para porcentagens de níquel acima de 30%<sup>[3,7]</sup>.

O diagrama metaestável (figura 1a) indica o comportamento típico desses aços durante o resfriamento a partir do campo austenítico ou da temperatura de solubilização. Não ocorre transformação de fase até à temperatura  $M_i$ , temperatura na qual inicia-se a formação da martensita a partir da austenita. Mesmo com um resfriamento muito lento, em peças de grandes secções, o aço transforma-se em uma estrutura totalmente martensítica. Na faixa de 0 a 10%Ni, a ferrita forma-se a taxas de resfriamento muito baixas, e a martensita a taxas de resfriamento altas. Aumentando-se o teor de níquel, abaixa-se a taxa de resfriamento necessária para formar a martensita e, com 10%Ni, uma estrutura martensítica transforma-se completamente até com um resfriamento muito lento<sup>[5]</sup>.

Quanto maior o conteúdo de níquel, mais afastada estará a curva em C do diagrama (TTT) transformação tempo temperatura e, com isso, dificultará a transformação da austenita em ferrita, formando-se apenas martensita. Isso Até um limite de 10%Ni, podem ocorrer dois tipos de transformações a partir do campo austenítico: com resfriamento lento formará a ferrita e com o resfriamento rápido proporcionará a formação da martensita e, acima de 30% de níquel a transformação martensita ocorrerá abaixo da temperatura ambiente<sup>[5]</sup>.

Com níveis entre 10 e 25% Ni, a estrutura formada será totalmente martensítica na temperatura ambiente, pois as temperaturas  $M_i$  e  $M_f$  estarão bem acima da temperatura ambiente. Acima deste teor ocorrerá uma diminuição da temperatura  $M_i$  (temperatura de

transformação da austenita em martensita) fazendo com que a temperatura  $M_f$  (temperatura de fim da transformação da martensita) esteja abaixo da temperatura ambiente.

Os elementos de liga alteram a temperatura  $M_i$ , mas não alteram as características da transformação, pois independem da taxa de resfriamento. Além do que, o níquel e outros elementos de liga presentes nos aços maraging, normalmente, abaixam a faixa de temperatura de transformação da martensita, com exceção do cobalto, que a aumenta. Um dos papéis do cobalto nos aços maraging é aumentar a temperatura  $M_i$  de modo que, grandes quantidades de outros elementos (por ex: titânio e molibdênio que abaixam a temperatura  $M_i$ ) possam ser adicionados permitindo que a transformação para martensita ocorra totalmente antes que o aço atinja a temperatura ambiente.

A grande maioria dos aços maraging tem a temperatura  $M_i$  em torno de 200 a 300°C e são totalmente martensíticos à temperatura ambiente. Portanto, esta liga normalmente não apresenta austenita retida, e como resultado, um tratamento de resfriamento brusco não é necessário antes do tratamento de envelhecimento. A martensita formada na liga de baixo carbono é cúbica de corpo centrado em forma de ripas com uma alta densidade de discordâncias. A martensita apresenta uma dureza relativamente baixa (~298HV), dúctil e usinável [3].

O endurecimento por envelhecimento dos aços maraging é produzido pelo tratamento térmico entre 3 e 6 horas a temperaturas de 450 a 510°C. As reações metalúrgicas que acontecem durante tal tratamento térmico podem ser explicadas usando-se a figura 1b.

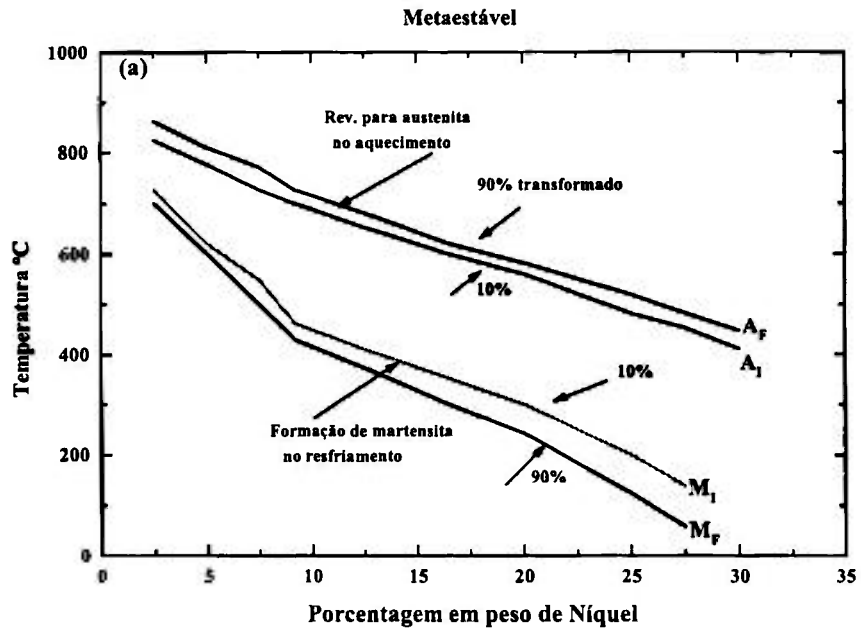


Figura 1-Diagramas de fase do sistema Fe-Ni (a) Diagrama Metaestável e (b) Diagrama de Equilíbrio<sup>[3]</sup>.

Um recozimento prolongado durante o envelhecimento pode provocar a decomposição da matriz martensítica para as fases de equilíbrio austenita e ferrita, por meio

de uma reação controlada por difusão. Felizmente as reações de precipitação que causam o endurecimento são muito mais rápidas que as reações de reversão que produzem a austenita e a ferrita e, portanto, aumentos consideráveis na resistência mecânica são atingidos antes que a reversão ocorra [3,8].

Contudo, com tempos de envelhecimento longos ou a temperaturas altas, a dureza atingirá um máximo e começará então a cair. A perda de dureza nestes aços, normalmente, ocorre pelo superenvelhecimento que proporciona o crescimento dos precipitados e pela reversão da martensita para austenita. Os dois processos acima estão interligados. A dissolução das partículas de precipitados ricos em níquel em favor dos precipitados ricos em ferro enriquece, localmente, a matriz em níquel o que favorecerá a formação da austenita. Uma quantidade substancial de austenita (em torno de 50%) pode, finalmente, ser formada pelo superenvelhecimento [3,8].

Normalmente, os aços maraging comerciais contêm pouca ou nenhuma austenita após o tratamento térmico de solubilização. Porém a austenita está sempre presente nas zonas afetadas pelo calor em torno das soldas e, algumas vezes, é formada intencionalmente para aumentar a fabricabilidade de componentes ou o seu desempenho em serviço, como por exemplo, na fabricação de matrizes para peças de alumínio [3,8].

O endurecimento por envelhecimento dos aços maraging resulta inicialmente de uma precipitação de compostos intermetálicos. A precipitação ocorre, preferencialmente sobre as discordâncias e dentro das ripas de martensita produzindo uma precipitação fina e uniforme de partículas coerentes. O maior endurecedor é o molibdênio que no envelhecimento inicial forma  $Ni_3Mo$  com uma estrutura ortorrômbica. A fase  $Ni_3Mo$ , metaestável, forma-se inicialmente devido a este melhor ajuste com a matriz martensítica cúbica de corpo centrado. O envelhecimento do  $Ni_3Mo$  é restringido pelas deformações coerentes e, como tal, o envelhecimento prolongado resulta na transformação do  $Ni_3Mo$  para  $Fe_2Mo$  que é uma fase de equilíbrio, com uma estrutura do tipo hexagonal. O titânio que normalmente está presente nos aços maraging promove um endurecimento posterior, através da precipitação do  $Ni_3Ti$  que tem uma estrutura hexagonal [3,8].

## 2.2 Tratamentos térmicos dos aços maraging

A matriz martensítica dos aços maraging é preparada, para posterior endurecimento por envelhecimento, por meio de um tratamento térmico de solubilização. A solubilização da liga é realizada acima de  $A_f$  (temperatura final da transformação de martensita para austenita), no campo austenítico, permanecendo tempo suficiente para colocar todos os elementos de liga em solução sólida, além de promover um certo alívio da tensão residual desenvolvido durante o trabalho a quente ou a frio. Posteriormente, ela é resfriada até à temperatura ambiente para obter uma estrutura totalmente martensítica. Na prática, os aços maraging são aquecidos acima desta temperatura. A temperaturas superiores dissolverão os precipitados e promoverão um certo alívio das tensões residuais internas desenvolvidas durante o trabalho a quente ou a frio. O tratamento térmico recomendado para os aços maraging 18Ni(200), (250), (300) e (350) é de 820°C por 1 hora com resfriamento ao ar.

O aço maraging 13Ni(400), é um aço que se encontra em fase de pesquisa, existindo, portanto, uma certa diversidade quanto ao tratamento térmico de solubilização, variando entre 820° e 1000°C [3, 5, 7, 9-11].

O envelhecimento é realizado normalmente à temperatura de 480°C por um tempo de 3 a 6 horas com um posterior resfriamento ao ar [3, 5, 9, 10, 12].

## 2.3 Resistência mecânica e tenacidade dos aços maraging

As propriedades mecânicas dos aços maraging dependem da composição do aço, da microestrutura e do tratamento térmico a que o material foi submetido [10].

Alta resistência mecânica associada a uma boa tenacidade à fratura é característica exclusiva dos aços maraging, além da excelente soldabilidade e usinabilidade. Os aços maraging comercializados são 18Ni(200), (250), (300) e o (350), já o aço 13Ni(400) não disponível comercialmente, pode atingir limite de escoamento em torno de 3GPa [7, 13].

A liga de aço maraging chamada 13Ni (400) teve seu auge de pesquisa nas décadas de 70 e 80 [2, 9-11, 13-25]. Esse tipo de aço maraging apresenta grandes alterações na composição química (Fe-13Ni-15Co-10Mo-0,2Ti), diferenciando-se dos aços maraging tradicionais devido ao aumento dos elementos molibdênio e cobalto e com isso apresenta um custo mais elevado além de ser um material estratégico. Este aço oferece uma

resistência mecânica superior à dos aços maraging com 18%Ni, porém, todos conservando um nível razoável de ductilidade (tabela I).

A. Magnée e seus colaboradores <sup>[10]</sup> pesquisando a evolução da resistência em função da tenacidade, compararam as propriedades mecânicas dos quatro aços maraging citados acima e observaram que o 13Ni(400) além de atingir uma resistência bem superior, apresentava uma tenacidade à fratura maior que o 18Ni(350), como pode ser visto na figura 2 <sup>[10]</sup>.

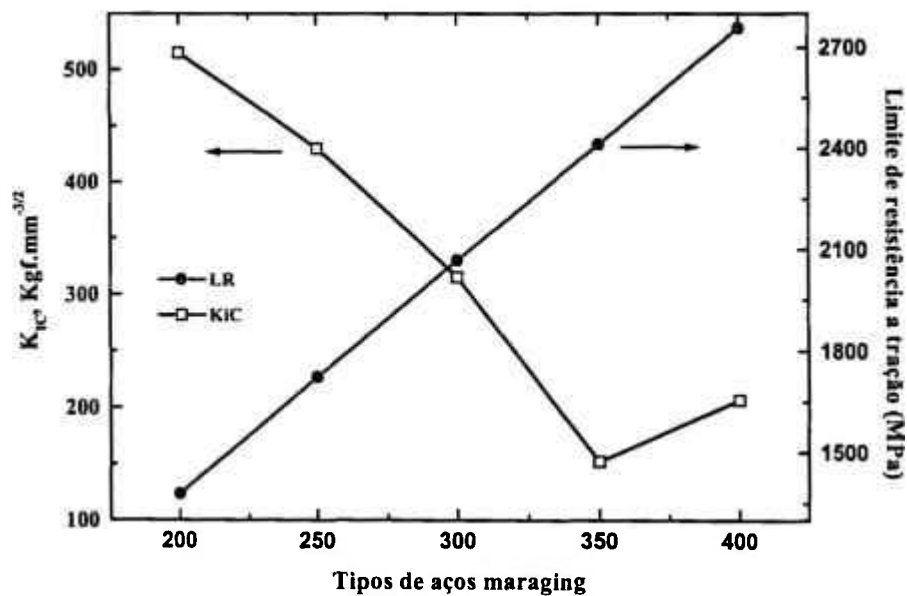


Figura. 2 – Comparação da tenacidade à fratura e limite de resistência à tração de vários aços maraging <sup>[10-11]</sup>

A resistência dos aços maraging aumenta com o aumento do teor de cobalto. O titânio, sendo um elemento adicional no aumento da resistência, é aceito até certos teores; o gráfico acima demonstra que, com a redução do titânio de 1,6% do aço 18Ni(350) para 0,2% no aço 13Ni(400) há uma certa recuperação da tenacidade <sup>[11]</sup>.

Tabela I – Composição química e propriedades mecânicas de alguns aços maraging antes e após o descobrimento do sistema Co-Mo [1-2,8-10].

<b>a) Os primeiros aços maraging</b>											
Liga	Composição (% em peso)							Lim.	Lim.	Along.	Est.
	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Nb	Res.	Esc.	(A)	( $\phi$ )
Ni-Ti								MPa	MPa	%	%
25	Bal.	25	-	-	1,6	0,2	0,4	-	1750	-	-
20	Bal.	20	-	-	1,7	0,2	0,4	-	1700	-	-

<b>b) Os aços maraging após o descobrimento do sistema Co-Mo</b>											
Liga	Composição (% em peso)							Lim.	Lim.	Along.	Est.
	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Nb	Res.	Esc.	(A)	( $\phi$ )
18Ni								MPa	MPa	%	%
(200)	Bal.	18	8,0	3,0	0,2	0,1	-	1450	1410	13	65
(250)	Bal.	18	8,0	5,0	0,4	0,1	-	1750	1720	13	63
(300)	Bal.	18	9,0	5,0	0,7	0,1	-	1960	1890	11	55
(350)	Bal.	18	12,0	4,0	1,6	0,2	-	2450	2380	9	45
13Ni								MPa	MPa	%	%
(400)	Bal.	13	15	10	0,2	0,1	-	2690	2620	5	27

Assim como os outros aços maraging, os principais elementos de liga utilizados no aço 13Ni(400) são níquel, cobalto e o molibdênio. Essa variedade se distingue principalmente por um teor de níquel de 13% contra os 18% dos aços maraging convencionais, por outro lado, os teores de cobalto e molibdênio são nitidamente mais elevados enquanto que o teor de titânio é reduzido.

#### 2.4 Reações durante o resfriamento da austenita

Quando os aços maraging são aquecidos a altas temperaturas, em torno de 1000°C ou superiores, para se realizar um tratamento térmico ou termomecânico, poderão ocorrer três tipos de reações na austenita durante o resfriamento. A primeira é uma reação de fragilização nos contornos dos grãos devido a precipitação de uma camada muito fina de M(C, N). A segunda é o tratamento térmico de envelhecimento no campo austenítico (“ausaging”), que propiciará a formação de precipitados intermetálicos, tais como, o Fe<sub>2</sub>(Mo, Ti). A terceira e ultima reação, é a transformação da austenita em martensita no resfriamento ao atingir a temperatura em torno de 100°C<sup>[1]</sup>.

A reação de fragilização poderá ser prejudicial à tenacidade do material de acordo com os estudos de Novak <sup>[1]</sup> realizados nos laboratórios da Inco Ltd. Quando o aço é homogeneizado a 1200°C para dissolver o M(C, N) e resfriado lentamente na faixa de temperatura compreendida entre 700° e 1000°C, o material tende a ter uma redução drástica na energia absorvida no ensaio de impacto Charpy. Esta diminuição da tenacidade é devido à precipitação de TiC e possivelmente Ti(C,N) nos contornos de grão da austenita <sup>[1,8]</sup>.

Para se evitar ou minimizar este problema deve-se diminuir os teores de C e N ou evitar um resfriamento lento nesta faixa de temperatura.

A transformação da austenita em martensita no resfriamento depende do teor de níquel no aço. Além do níquel, que deverá estar em torno de 10 a 25%, é necessário ter-se um teor de carbono o mais baixo possível, e, com isso, a martensita formada terá uma estrutura cúbica de corpo centrado em forma de ripas com uma alta densidade de discordâncias. Normalmente esta estrutura martensítica tem um limite de escoamento em torno de 700MPa (100Ksi) com excelente ductilidade e tenacidade. O teor de carbono é limitado em torno de 0,03% <sup>[1, 8]</sup>.

Ao se elaborar o aço maraging, deve-se ter o cuidado, de se garantir que o conteúdo dos elementos de liga não faça cair a temperatura  $M_i$  abaixo de 150°C. O objetivo é, obter no resfriamento, uma estrutura totalmente martensítica independente da velocidade de resfriamento.

## 2.5 Reações na martensita

Durante o resfriamento, a partir de altas temperaturas a austenita (c.f.c.) transforma-se em uma estrutura martensítica por uma reação de cisalhamento sem difusão.

Esta transformação da austenita em martensita não acontece até que a temperatura de início da transformação martensítica ( $M_i$ ) seja atingida e essa temperatura deve ser suficientemente alta para que a martensita se transforme totalmente antes da temperatura ambiente. A maioria dos aços maraging tem a temperatura  $M_i$  em torno de 200° a 300°C e são totalmente martensíticos à temperatura ambiente. Essa martensita apresenta uma dureza relativamente baixa, em torno de 298HV <sup>[3]</sup>.

A precipitação endurecedora é realizada durante um tratamento térmico de envelhecimento na estrutura martensítica. Este tratamento é realizado a 480°C de 3 a 6 horas, com um resfriamento ao ar até à temperatura ambiente.

O endurecimento por envelhecimento (nos aços maraging) inicialmente resulta da precipitação de compostos intermetálicos. Essa precipitação ocorre, normalmente, nas discordâncias e contornos das ripas de martensita, produzindo uma fina e uniforme distribuição de partículas coerentes. O maior endurecedor é o molibdênio que no envelhecimento inicial forma o  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  com uma estrutura ortorrômbica do tipo  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ . A fase metaestável do  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  forma-se, inicialmente, devido ao seu melhor ajuste do reticulado com a matriz martensita (c.c.c.). O crescimento posterior do  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  atinge o seu limite máximo e, posteriormente, o envelhecimento proporcionará o início da dissolução do  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e do  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  que tem uma estrutura hexagonal do tipo  $\text{C}_{14}$ . O titânio que, normalmente, está presente nos aços maraging promove um endurecimento adicional através da precipitação do  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  que tem uma estrutura hexagonal<sup>[1]</sup>.

Uma grande descoberta no endurecimento do aço maraging foi devido a combinação do Co com o Mo<sup>[1]</sup>. O principal papel do cobalto neste mecanismo é o de diminuir a solubilidade do Mo e aumentar a quantidade de precipitados ricos em Mo que se formam durante o envelhecimento. O cobalto sozinho não forma precipitado durante o envelhecimento, mas apresenta uma vantagem adicional, ele aumenta a temperatura  $M_s$  enquanto os outros elementos abaixam.

Muitas pesquisas foram feitas para identificar os precipitados formados durante o envelhecimento<sup>[1,11]</sup>, esses precipitados são mostrados na tabela II.

Tabela II – Fases endurecedoras nos aços maraging<sup>[1]</sup>

Fase	Estrutura	Ocorrência
Ni <sub>3</sub> Mo	Ortorrômico	Normal 18Ni(250)
η-Ni <sub>3</sub> Ti	DO <sub>24</sub> Hexagonal ordenado	Alto grau de Ti 18Ni(350), T-250
Ni <sub>3</sub> V	Hexagonal compacto	Com 7%V
Ni <sub>3</sub> W	Ortorrômico	Com 7% W
Fe <sub>2</sub> (Mo, Ti)	Tipo de Laves hexagonal	Alto Mo 18Ni(400), Ti e superenv.
σ-FeMo	Tetragonal	Baixo Ni, alto Mo
σ-FeTi	Tipo CsCl cúbico	Baixo Ni, alto Ti
μ-Fe <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub>	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)	Ligas Ni-Co-Mo-Cr

As reações do Mo na presença do Co iniciam-se com uma zona rica em Mo na condição do subenvelhecimento. Com o envelhecimento, o precipitado Ni<sub>3</sub>Mo ortorrômico é formado e esta reação é acelerada pelo Co, isso é devido ao efeito sinérgico cobalto com o molibdênio. Esta fase, contudo, é metaestável e após um longo tempo de envelhecimento transforma-se na fase de Laves do tipo Fe<sub>2</sub>(Mo, Ti) hexagonal.

De acordo com a tabela II, os novos aços maraging desenvolvidos apresentam outros tipos de precipitados endurecedores. Os precipitados identificados são: Ni<sub>3</sub>V, quando o Co é substituído pelo V, Ni<sub>3</sub>W, quando o Mo é substituído por W, a fase σ quando o teor de Ni é diminuído e o de Mo e Ti são aumentados e as fases μ, R e χ quando o Cr é acrescentado aos aços maraging<sup>[1]</sup>.

O endurecimento dos aços maraging é muito rápido; isso é devido à inexistência de um período de incubação acompanhado pela reação de precipitação. A ausência de um estágio de incubação e a acelerada difusão proporcionada pela alta densidade de discordâncias na matriz martensítica é, normalmente, citada como a razão da rápida cinética de endurecimento. Este comportamento foi observado<sup>[26]</sup> quando o aço maraging (18%Ni(250)) previamente solubilizado é envelhecido a uma temperatura de 460°C. Após um curto tempo nesta temperatura (± 3 minutos), ocorre um aumento significativo na dureza (de 283HV para 428 HV) e, a partir daí, gradualmente, aumenta-se a dureza, atingindo a dureza máxima de 558 HV no tempo de 3 horas. Esta rápida resposta do endurecimento é devido ao alto grau de supersaturação do soluto e a nucleação heterogênea nas discordâncias<sup>[7,12,26]</sup>.

Quando o material é submetido a períodos longos de envelhecimento, a sua resistência mecânica tenderá a diminuir. Esta diminuição é devido ao superenvelhecimento que causa o coalescimento dos precipitados e o início da reversão à austenita. A decomposição do  $Ni_3Mo$  em  $Fe_2Mo$  com conseqüente liberação de níquel tem sido proposta como a causa da formação da austenita. Felizmente, a resposta ao endurecimento por envelhecimento é muito rápida, por exemplo, em um aço maraging 18Ni(250) que apresenta uma dureza de 283HV no estado solubilizado, após 3 minutos a 480°C, a dureza atingirá 428HV, bem antes de acontecer à reversão a austenita. Após 3 horas, essa liga atingirá o seu máximo de dureza, em torno de 558HV e só, a partir daí, começará o estágio do superenvelhecimento.

Além dos precipitados endurecedores dos aços maraging, outros tipos de inclusões são encontrados normalmente nestes aços, como, por exemplo, as partículas de Ti(C, N). Frequentemente, tem sido observado que trincas iniciam-se pela quebra das partículas de Ti(C, N) e, para melhorar a tenacidade, reduz-se o teor de C e N, que evitará a formação dessas partículas.

Um dos fatores importantes para se aumentar às propriedades mecânicas do aço maraging está relacionado ao tamanho, extremamente fino, dos precipitados que é desenvolvido nos aços maraging. O efeito dominante no aumento das propriedades mecânicas é a diminuição do tamanho dos precipitados e do espaçamento ( $\lambda$ ), entre as partículas, aumentando o endurecimento pelo mecanismo de Orowan<sup>[1,27]</sup>.

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{Gb}{\lambda} \quad (1)$$

$\sigma$  = Limite de escoamento da liga envelhecida;

$\sigma_0$  = Limite de escoamento da liga não envelhecida;

G = módulo de cisalhamento;

b = vetor de burgers

Um outro fator importante para se obter alta resistência mecânica é o aumento da porcentagem volumétrica dos precipitados endurecedores. Os altos níveis de resistência mecânica nos aços maraging 18Ni e 13Ni estão relacionados à altíssima porcentagem volumétrica obtida ao se usar a combinação dos elementos Co e Mo.

## 2.6 Efeito dos elementos de liga

A composição química dos primeiros aços maraging incluía apenas os elementos níquel, titânio e alumínio. Decker e seus colaboradores<sup>[28]</sup>, dando continuidade ao trabalho iniciado por C.G. Bieber descobriram que, uma boa resposta ao envelhecimento, era obtida numa matriz de ferro com 18%Ni e adições de cobalto e molibdênio.

A partir dos resultados desse trabalho, algumas ligas foram desenvolvidas e estabelecidas, compondo a família dos aços “maraging” 18% Ni. A série dos aços com 18%Ni, por proporcionar tratamentos térmicos mais simples, foi consagrada como a mais promissora.

Um fator de grande importância nos aços maraging é que o endurecimento produzido quando o Co, Mo e Ti, estão presentes é muito maior que a soma dos incrementos devido a cada elemento separadamente e uma possível explicação para isso é a existência da interação entre esses elementos de liga.

Os aços maraging têm um alto conteúdo dos elementos níquel, cobalto e molibdênio e um teor baixíssimo de carbono. O carbono, de fato é considerado como uma impureza nestes aços, e desejado no teor mais baixo possível, com o intuito de se minimizar a formação de carboneto de titânio (TiC), que pode ser prejudicial à resistência mecânica, ductilidade e tenacidade<sup>[3]</sup>.

Além do níquel, outros elementos de liga presentes nos aços maraging normalmente abaixam a faixa de transformação da martensita ( $M_i$  e  $M_f$ , temperaturas de início e final da transformação da martensita), com exceção do cobalto que aumenta essa faixa. Um dos papéis do cobalto nos aços maraging é aumentar a temperatura  $M_i$  de maneira que aumentando outros elementos de liga (por exemplo, titânio e molibdênio, que abaixam a temperatura  $M_i$ ) a transformação para martensita se completará antes que o aço atinja a temperatura ambiente<sup>[3]</sup>.

O alto teor de níquel na presença do molibdênio estimula a formação da fase  $Ni_3Mo$  no envelhecimento, ao invés da formação da fase de Laves ( $Fe_2Mo$ ) que se forma a temperaturas bem mais altas e tempos longos, no superenvelhecimento. A liga Fe-Ni exhibe altíssima resistência na região de 18%Ni e essa resistência diminui rapidamente acima de 24% de níquel devido à retenção da austenita na estrutura martensita<sup>[29]</sup>.

Nos aços maraging tradicionais o molibdênio é o principal agente endurecedor. Um alto conteúdo de molibdênio, na faixa de 2 a 5%, causa o endurecimento por envelhecimento em torno de 14,3 kg/mm<sup>2</sup> para cada 1% adicionado, pela precipitação da fase Ni<sub>3</sub>Mo [6,14]. Mais que 5% de molibdênio é relatado agravar a formação de uma estrutura alinhada na microestrutura e causa a fragilização. O molibdênio tende a segregar durante a solidificação, induzindo a anisotropia da plasticidade e ductilidade [11,27].

O **cobalto** não participa diretamente do endurecimento por envelhecimento, porque este elemento não forma precipitado com o ferro, níquel, molibdênio ou titânio, no sistema de liga do aço maraging 18%Ni. A adição do cobalto na liga ferro-molibdênio com 18%Ni aumenta as temperaturas M<sub>i</sub> e M<sub>f</sub>. A principal contribuição do cobalto é diminuir a solubilidade do molibdênio na matriz martensítica e, assim, aumentar a quantidade do precipitado Ni<sub>3</sub>Mo formado durante o endurecimento por envelhecimento. O cobalto na faixa de 6 a 9% aumenta o limite de resistência à tração em torno de 6,12 kg/mm<sup>2</sup> para cada porcentagem de cobalto adicionado [3,29].

O **titânio** nos aços tradicionais age como um agente suplementar de endurecimento. Contudo, o aumento no teor de titânio acarretará o aparecimento de “filmes” de Ti(C, N) nos contornos dos grãos, fragilizando os aços. Recomenda-se o uso de aços com teor de titânio não muito elevado, mas caso tenha que se utilizar um aço com teor mais elevado deste elemento, deve-se diminuir o teor de carbono o máximo possível, pois esses elementos possuem afinidade para a formação de carbonetos [6,30].

O **titânio** proporciona um aumento no limite de resistência de 6 a 7 kg/mm<sup>2</sup> para cada 0,1% do elemento adicionado. Durante a solidificação do aço, este elemento tende a segregar ou precipitar nos contornos de grãos da austenita na forma de carbonitretos Ti(C,N), causando anisotropia da plasticidade e reduzindo a ductilidade [6,11].

O **alumínio** é adicionado aos aços maraging 18%Ni como um agente desoxidante. Aumenta o limite de resistência entre 5,6 a 6,3 kg/mm<sup>2</sup> para cada 0,1% adicionado. Promove um endurecimento limitado da martensita e, em concentrações superiores a 0,20%, diminui a ductilidade antes e após o envelhecimento [6, 11, 28, 32-33].

O **silício** e o **manganês** são prejudiciais à tenacidade quando estes elementos superam 0,12% individualmente, ou quando a soma de ambos ultrapassar a 0,20% [28,32].

O **enxofre** é um elemento prejudicial às propriedades mecânicas, devido à formação de inclusões de sulfeto de titânio ( $Ti_2S$ )<sup>[32]</sup>.

O **nitrogênio, oxigênio e carbono** possuem ação fragilizante e devem ser mantidos em teores muito baixos<sup>[30]</sup>.

## 2.7 A segregação dos metais

Para a produção de vários aços utilizam-se vários elementos de liga que são adicionados por seus efeitos benéficos às propriedades dos materiais. Quando uma liga é solidificada no processo de fusão, o soluto presente como elemento de liga ou como impureza, é mais solúvel no estado líquido que no estado sólido. Este fato, geralmente, conduz a uma segregação de soluto no fundido. Há duas maneiras básicas de se encarar a não uniformidade de distribuição de soluto resultante. Primeiramente, como o líquido se torna progressivamente mais rico em soluto, à medida que a solidificação progride, as concentrações de soluto de um fundido tendem a ocorrer nas regiões que se solidificam por último (centro do lingote). Esta segregação, bem como outras flutuações de composição a longa distância, são classificadas como macrosegregação. De certo modo, a macrosegregação corresponde a mudanças na composição média do metal, de ponto para ponto do lingote. A macrosegregação pode ocorrer devido à contração de solidificação, aos cristais que se formam livremente no líquido, que têm, muitas vezes, uma densidade diferente da do líquido, podendo tanto subir para a superfície da peça fundida, como se apresentar no fundo além da formação de bolha de gases<sup>[34-35]</sup>.

Em peças fundidas encontramos não somente variações de composição a longa distância (macrosegregação), como também variações de composições localizadas em uma escala menor que o tamanho do cristal. Esta outra segregação chama-se microsegregação e, um dos tipos mais freqüentes de microsegregação, comumente chamado de segregação dendrítica (zoneamento), é devido à solidificação dendrítica das ligas. Os ramos dendríticos originais, que crescem no metal superesfriado, solidificaram como metais relativamente puros. O líquido que envolve essas projeções dendríticas está, assim, enriquecido de soluto e ao solidificar-se, os espaços entre os ramos se tornam regiões de elevada concentração de soluto<sup>[34,35]</sup>.

Normalmente a microsegregação é avaliada pelo índice de segregação que é a razão da composição do soluto máximo sobre a composição do soluto mínimo, de acordo com a fórmula (2) <sup>[35]</sup>.

$$I_s = \frac{C_M}{C_m} \quad (2)$$

Onde:

$I_s$  = Índice de segregação

$C_M$  = Concentração máxima

$C_m$  = Concentração mínima

## 2.8 Tratamento térmico de homogeneização

O princípio básico para se eliminar a segregação do elemento de liga em um material metálico bruto de fusão é fazer um tratamento térmico chamado de homogeneização, na qual o material é mantido a uma temperatura suficientemente alta para que se produza a difusão com a devida rapidez. Em algumas ligas comerciais (por ex., zinco e cobre), se consegue uma homogeneização com relativa simplicidade. A homogeneização está diretamente relacionada com o coeficiente de difusão do elemento presente. Desta forma, dependendo do elemento químico, haverá uma variação do tempo e da temperatura para que se obtenha uma melhor homogeneização do material <sup>[34,36]</sup>.

O material no estado bruto de fusão, altamente ligado que não for submetido a um tratamento térmico de homogeneização antes do processo de conformação a quente, poderá apresentar a formação de bandas. As bandas de segregação ocorrem em materiais deformados a quente, por laminação ou forjamento, devido a uma heterogeneidade química, com bandas claras ou escuras extremamente espaçadas na microestrutura de alguns aços. Estas bandas representam zonas de segregação dos elementos de liga durante a solidificação do lingote. Durante a conformação a quente, as zonas segregadas se alargam e comprimem em bandas. Esta segregação pode ser eliminada somente se os elementos de liga difundirem-se das zonas de maior concentração para as de menor concentração <sup>[36]</sup>.

O tratamento térmico de homogeneização realizado antes da conformação a quente minimizará a microsegregação interdendrítica originada no processo de solidificação.

O material relativamente livre de microsegregação pode ser forjado ou laminado, proporcionando uma redução do tamanho de grão. Os tratamentos térmicos de envelhecimento posterior serão muito mais eficientes.

No caso de se conformar mecanicamente um material bruto de fusão sem um prévio tratamento térmico de homogeneização, o material apresentará uma estrutura bandeada. Para eliminar este bandejamento após a conformação a quente é necessário fazer o tratamento térmico de homogeneização, que acarretará no crescimento dos grãos. Para se obter o refinamento dos grãos após o material ter sido submetido ao tratamento anteriormente mencionado, Ahmed e seus colaboradores [37] fizeram vários ciclos de tratamentos térmicos após a extrusão, obtendo um resultado satisfatório; porém o processo torna-se muito mais caro. Desta forma, é mais aconselhável fazer um tratamento térmico de homogeneização antes do forjamento.

## 2.9 Processamento e fabricação

Como foi mencionado anteriormente, a alta ductilidade e tenacidade da martensita dos aços maraging é uma consequência do baixíssimo teor de carbono, silício e enxofre. Portanto, deve ser feita uma seleção cuidadosa da matéria prima para a fusão desses aços, e um rigoroso controle do processo de fusão é essencial. A fusão e refusão, sob vácuo, e a refusão por sob escória eletrocondutora diminuem a contaminação, reduzem sensivelmente a segregação, diminuindo o conteúdo de gás e melhorando as propriedades mecânicas, especialmente a ductilidade e tenacidade na direção transversal [29].

Para garantir propriedades satisfatórias, os aços maraging são submetidos à fusão e refusão sob vácuo (VIM + VAR ou ESR), para minimizar a segregação e os níveis de inclusões. Nos aços altamente ligados têm há a tendência de ocorrer segregação durante a solidificação, e os elementos que mais segregam são titânio e o molibdênio [3]. O aço fabricado por fusão em forno de indução a vácuo (VIM) é, posteriormente, submetido a um processo de refusão a arco sob vácuo (VAR) ou por escória eletrocondutora (ESR). Os processos empregados têm a finalidade de refinar a liga, no sentido de obter um aço com as menores quantidades possíveis de elementos residuais e o controle da solidificação, diminuindo os problemas relacionados a macrosegregação e a microsegregação de elementos de liga [38].

O processo de fusão em forno de indução a vácuo (VIM) é, normalmente, utilizado por proporcionar um maior controle dos elementos residuais, mantendo-os o mais baixo possível e, com isso garantindo aos aços maraging uma boa tenacidade. Devido ao aquecimento por indução, sem contato com o metal e, portanto, sem contaminação, obtém-se um excelente controle da temperatura e uma elevada homogeneidade. Com o processamento sob vácuo evita-se a contaminação e oxidação pela atmosfera, permitindo a adição de elementos reativos (Al, Ti)<sup>[33,38]</sup>.

Os principais processos de refusão são a refusão sob escória eletrocondutora (ESR) e a refusão a arco sob vácuo (VAR). O controle da entrada do material e a extração de calor permitem a realização de uma solidificação progressiva, além do refino do metal. As vantagens dos materiais submetidos ao processo de refusão e refino são: baixo nível de inclusões, e de segregação (homogeneidade química), ausência de porosidade e macroestrutura homogênea. Essas características conferem aos aços maraging propriedades mecânicas mais elevadas (especialmente resistência ao impacto, ductilidade), isotropia das propriedades e estabilidade dimensional (menor distorção no tratamento térmico).

As diferenças entre os processos ESR e VAR estão na fonte de calor para fusão do material e na atmosfera do processo. No processo VAR, ao invés de se aquecer a escória por efeito Joule, forma-se um arco elétrico entre o eletrodo a ser refundido e o lingote refinado. O processo VAR se realiza sob vácuo e inexistente escória.

O processo ESR consiste, basicamente, de um circuito em série, constituído pelo eletrodo a ser refinado (normalmente um lingote elaborado pelo processo VIM), um banho de escória e o lingote refinado, em formação, no interior de uma lingoteira de cobre refrigerado a água. O calor gerado pela corrente atravessando a escória eletrocondutora (efeito Joule), funde a ponta do eletrodo. As gotas de metal líquido atravessam a escória altamente reativa, caindo na poça líquida que se solidifica progressivamente para formar o lingote refinado. O contato com a escória de composição especialmente selecionada, a alta temperatura, remove grande parte das inclusões, além do enxofre, que normalmente é inferior a 0,003% após a fusão a ESR.

Dentre as propriedades obtidas pela refusão ESR têm-se: elevada homogeneidade da estrutura (ausência de macrosegregação), ausência de porosidades, baixa quantidade de

micro inclusões, que ainda apresentam tamanho muito menor do que o encontrado nos aços convencionais<sup>[33]</sup>.

As técnicas de processamento envolvidas e os caros elementos de liga usados (cobalto, titânio) fazem com que o aço maraging seja um produto muito caro. O alto preço do cobalto fez com que na década de 70 se desenvolvesse o aço maraging sem cobalto<sup>[3,12]</sup>.

## 2.10 Condução de elétrons em materiais metálicos<sup>[36,39]</sup>

Uma característica típica dos metais é a sua condutividade elétrica. A lei de Ohm relaciona a passagem da corrente elétrica através de um material e uma diferença de potencial aplicada, de acordo com a fórmula:

$$V = I.R \quad (3)$$

onde R é a resistência do material através do qual a corrente I está passando. As unidades para V, I e R são respectivamente, volts (J/C), amperes (C/s) e Ohms (V/A). O valor de R é influenciado pela configuração da amostra. A resistividade “ $\rho$ ” é independente da geometria da amostra, e expressa pela fórmula:

$$\rho = \frac{R.A}{l} \quad (4)$$

onde l é a distância entre dois pontos na qual a voltagem é medida e A é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente. A unidade de “ $\rho$ ” é ohm.metro ( $\Omega.m$ ).

A condutividade elétrica “ $\sigma$ ” é usada para especificar as características do material, é o recíproco da resistividade elétrica. Alguns valores de resistividade e condutividade elétrica são mostrados na tabela III.

Tabela III – Resistividade e condutividade elétrica de alguns metais <sup>[39]</sup>

Material	Resistividade ( $\Omega.m$ )	Condutividade ( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup>
Titânio	$0,5 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^6$
Ferro	$0,1 \times 10^{-6}$	$10 \times 10^6$
Níquel	$0,085 \times 10^{-6}$	$11,8 \times 10^6$
Cobalto	$0,06 \times 10^{-6}$	$16 \times 10^6$
Molibdênio	$0,052 \times 10^{-6}$	$19,2 \times 10^6$
Cobre	$0,017 \times 10^{-6}$	$58 \times 10^6$

### 2.11 Condutividade elétrica

O transporte de cargas elétricas pode realizar-se nos sólidos por meio dos elétrons. Num metal os elétrons da faixa eletrônica comum a todo o cristal facilmente se deslocam sob a ação de um campo elétrico, resultando na passagem de uma corrente.

A condutividade por elétrons da faixa de condução é característica dos metais e ligas e pode ser tomada como um índice do caráter metálico de uma substância. Em um metal, por menor que seja a voltagem aplicada, sempre passará uma corrente.

Os metais típicos, pelo fato de conduzirem a corrente elétrica pelo deslocamento dos elétrons da faixa de condução comum a todo o cristal, exigem energia extremamente baixa (potenciais aplicados extremamente pequenos).

A faixa eletrônica característica da ligação metálica compõe-se de um número muito grande (tão grande quanto o número de átomos que constituem o cristal) de níveis eletrônicos de energia muito próximos, níveis esses comuns a todo cristal.

Em vista da pequena diferença de energia entre os numerosos subníveis da faixa eletrônica de condução dos metais (comum a todo o cristal), a corrente que passa, é, para todos os efeitos práticos e dentro da precisão de medida, proporcional à voltagem.

Em vista da existência, no caso dos metais, de um verdadeiro “nuvem de elétrons”, pronta para se deslocar em qualquer direção sob a menor voltagem aplicada, a condutividade elétrica dos metais e ligas é muito superior à de qualquer outro tipo de condutor.

Nos metais que não cristalizam no sistema cúbico, a condutividade elétrica (ou seu inverso, mais usado, a resistividade) é uma propriedade anisotrópica. Nos metais que cristalizam neste sistema, ela é isotrópica, isto é, não depende da direção.

A condutividade é uma propriedade muito sensível à estrutura, isto é, é muito afetada (prejudicada) pelos defeitos cristalinos. Impurezas, agitação térmica, desordem e deformação mecânica diminuem a condutividade elétrica.

Quanto mais regular e perfeita a rede cristalina, tanto mais regular e perfeita será a faixa eletrônica de condução e tanto maior será a condutividade, pois o movimento dos elétrons será mais livre e menos sujeito a desvios e dispersão.

Quanto mais puro o metal, tanto melhor a sua condutividade. Átomos de impureza e elementos de liga perturbam a regularidade da rede cristalina e da faixa eletrônica de condução e redundam em dispersão da corrente de elétrons, com conseqüente aumento da resistividade.

Os contornos de grão, considerados como defeitos cristalinos, são distúrbios em escala muito grande e não interferem apreciavelmente no deslocamento de elétrons. Quando, porém, se submete o material a uma deformação mecânica, tem-se alteração na rede cristalina, resultando em uma maior dispersão de elétrons, com conseqüente aumento da resistividade.

## 2.12 Resistividade elétrica dos metais

Como os defeitos cristalinos atuam como centros espalhadores para a condução de elétrons em metais, aumentando o número dos defeitos, aumenta-se a resistividade (ou diminui a condutividade). A concentração dessas imperfeições depende da temperatura, da composição e do grau do trabalho a frio de uma amostra metálica. De fato, tem sido observado, experimentalmente, que a resistividade total de um metal é a soma das contribuições da vibração térmica, das impurezas e das deformações plásticas, isto é, o mecanismo de espalhamento atua, independente desses fatores. Isso pode ser representado, através da equação:

$$\rho = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad (5)$$

na qual,  $\rho_t$ ,  $\rho_i$  e  $\rho_d$ , representam, individualmente, as contribuições à resistividade térmica, impurezas e deformação, respectivamente. A equação acima é conhecida como a regra de Matthiessen.

## 2.13 Revisão Bibliográfica

**Mihalisin, J.R. e Bieber, C.G.** <sup>[40]</sup>, estudando a variação da composição química dos aços maraging foram os precursores nas pesquisas do aço maraging 13%Ni-15%Co-10%Mo. Analisaram o comportamento de várias ligas de baixo teor de Ni e, após alguns experimentos, concluíram que, uma liga com Fe-bal., 8%Ni, 14%Mo, 18%Co, atingiu o limite de escoamento de 342,19 kgf/mm<sup>2</sup>, alongamento de 1%, redução de área de 3% e dureza de 903HV após o tratamento térmico de envelhecimento a temperatura de 480°C por 4 horas. Já com o aço com Fe-bal., 13%Ni-15%Co-10%Mo, submetido ao mesmo tratamento, o seu limite de escoamento era de 273,85 kgf/mm<sup>2</sup>, o alongamento de 8%, redução de área de 42% e uma dureza de 762HV. Portanto, sendo esses pesquisadores os pioneiros a estudarem o aço maraging com baixo teor de níquel, foram eles que projetaram o aço maraging 400.

**Drapier, J.M.** e seus colaboradores <sup>[9]</sup>, investigando a modificação da composição química do aço maraging, estudaram o comportamento mecânico e os possíveis precipitados formados no aço de composição Fe-bal., 13%Ni-15%Co-10%Mo-0,2%Ti com baixíssimo teor de carbono. O estudo foi feito no material forjado com posterior tratamento térmico de solubilização a 815°C por 1 hora. Posteriormente, o material foi envelhecido a temperaturas e tempos variados e observou-se que, o aço atingia a máxima dureza de 840HV após o envelhecimento a 480°C por 4 horas. Com o auxílio do microscópio eletrônico de transmissão (MET) e por difração eletrônica de área selecionada observaram que o precipitado endurecedor a esta temperatura era o  $\mu$ -(Fe,Co)<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>, e não foram observados os precipitados Ni<sub>3</sub>Mo e o Ni<sub>3</sub>Ti.

**Magnée, A.** e seus colaboradores <sup>[10]</sup>, fizeram vários estudos no aço maraging 13%Ni(400), observando a microestrutura e as propriedades mecânicas em várias situações. O material pesquisado foi o aço maraging de composição Fe-bal. 12,9%Ni-15%Co-10%Mo-0,3%Ti. O material foi fundido em duas etapas, a primeira por fusão de indução a vácuo (VIM) e, a segunda, por refusão sob vácuo (VAR). Após a fusão, o material foi aquecido a 1230°C por 5 horas, em seguida forjado e, posteriormente, envelhecido a várias temperaturas, atingindo a máxima resistência à temperatura de 480°C após 4 horas. O seu limite de escoamento foi de 259,39 kgf/mm<sup>2</sup>, redução de área de 1,5%,

alongamento de 5,2%, dureza de 744HV e  $K_{Ic}$  88,5 kgf/mm<sup>3/2</sup>. O precipitado encontrado foi o  $\sigma$ -FeMo, na condição que propiciou o pico da resistência. Quando envelhecido a 600°C, ocorre a reversão à austenita e a formação do precipitado do tipo  $\mu$ -(Fe,Co)<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> com perda da resistência mecânica. A tenacidade varia em sentido oposto ao da resistência a tração. Quando o material forjado foi homogeneizado a 980°C por 1 hora com resfriamento ao ar com um envelhecimento posterior, observaram que a resistência máxima obtida foi conseguida quando o aço foi envelhecido a 525°C por 4 horas. O limite de resistência alcançado foi de 262,4 kgf/mm<sup>2</sup>, redução de área de 6,4%, alongamento de 1,8%, dureza de 784 HV e  $K_{Ic}$  195 kgf/mm<sup>3/2</sup>. O precipitado encontrado foi o  $\sigma$ -FeMo.

Após o forjamento o material é homogeneizado à 1095°C por 1 hora com resfriamento ao ar, a resistência máxima é atingida quando o material é envelhecido a 480°C por 4 horas. O limite de escoamento atingido foi de 181,53 kgf/mm<sup>2</sup>, não tem informações sobre redução de área e nem alongamento, a dureza era de 753HV e o  $K_{Ic}$  152Kgf/mm<sup>3/2</sup>. De acordo com esses pesquisadores, o tratamento térmico mais adequado é uma solubilização a 980°C por 1 hora após o forjamento com um envelhecimento posterior a 525°C por 4 horas.

**Magné, A.** <sup>[11]</sup> dando continuidade à pesquisa, fizeram comparações com dois tipos de aços maraging classificados como aços de ultra-alta resistência, os aços maraging 18%Ni (350) e o 13%Ni (400). Os resultados apresentados indicavam que o limite máximo de resistência atingido com o aço maraging 18%Ni (350) foi de 251,70 kgf/mm<sup>2</sup>, alongamento de 8%, redução de área de 43% e dureza de 672 HV, quando solubilizado a 815°C por 1 hora e envelhecido a 480°C por 3 horas. O aço maraging 13%Ni (400) apresentou a máxima resistência mecânica no material laminado a quente e envelhecido a 480°C por 4 horas. O limite de resistência à tração alcançada foi de 278 kgf/mm<sup>2</sup>, alongamento de 5%, redução de área de 25% e dureza de 738HV. O melhor resultado foi obtido com o aço maraging 400 após a laminação, quando o aço era submetido a um tratamento de homogeneização a 980°C por 1 hora e, posteriormente, envelhecido a 525°C por 4 horas; nestas condições, o aço tem resistência superior ao 18%Ni (350), combinado com alta tenacidade.

Em contraste com os outros aços maraging, o aço 13%Ni (400) tem um módulo de elasticidade razoavelmente alto (30x10<sup>6</sup> psi ou 21.092 kgf/mm<sup>2</sup>), que é mantido até a

temperatura de 315°C. Os módulos de elasticidade dos aços maraging 18%Ni(200), 18%Ni(250), 18%Ni(300) e 18%Ni(350) são, respectivamente,  $26,2 \times 10^6$  psi ou  $18.421 \text{ kgf/mm}^2$ ,  $27 \times 10^6$  psi ou  $18.983 \text{ kgf/mm}^2$ ,  $27,5 \times 10^6$  psi ou  $19.335 \text{ kgf/mm}^2$  e  $28,1 \times 10^6$  psi ou  $19.756 \text{ kgf/mm}^2$ .

**Kawabe, Y.** e seus colaboradores<sup>[15]</sup> pesquisaram quatro tipos de aço chamados (a) K70, (b) K71, (c) K72 e (d) SU91, com as seguintes composições (% em peso) respectivamente: (a) Fe-13Ni-14,5Co-7,36Mo-0,18Ti, (b) Fe-13,1Ni-14,6Co-10Mo-0,18Ti, (c) Fe-13Ni-14,5Co-13Mo-0,19Ti e (d) Fe-15Ni-23,8Co-7,78Mo-0,16Ti. Eles foram fundidos em um forno de indução a vácuo com um tratamento posterior a 1250°C por 1 hora e, então, laminados a quente. Após a laminação foram solubilizados de 850 até 1250°C com patamares de 2 horas a cada 100°C, e resfriados em água e sub-resfriados a -196°C. O tratamento de envelhecimento foi feito entre 450° e 550°C. Observou-se precipitados indissolúveis no K71, quando solubilizado até 950°C por 2 horas e no K72, quando solubilizado até 1050°C por 2 horas, mas não foi observado precipitado indissolúvel no K70 solubilizado a 850°C. O SU 91 tem um comportamento semelhante ao K70. O K71 apresentou precipitados finos ao ser tratado a 850°C/2h, e tende a coalescer ao ser tratado a 950°C. Os precipitados extraídos eletroliticamente foram identificados por difração de raios X. O precipitado do material tratado a 850°C/2hs foi identificado com a fase  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\mu\text{-(Fe,Co)}_7\text{Mo}_6$ , já no material tratado a 950°C/2hs o precipitado era somente o  $\mu\text{-(Fe,Co)}_7\text{Mo}_6$ . Os precipitados são totalmente dissolvidos quando solubilizados a 1250°C. Comparando a dureza de cada aço em função de cada tratamento de solubilização, ou seja, 850, 950, 1050, 1150 e 1250°C por 2 horas, observou-se que a máxima dureza atingida nos aços à temperatura de 850°C/2hs foi: K70 400 HV, K71 360 HV, K72 325 HV e a do SU91 era de 310 HV. Esta dureza vai decrescendo, respectivamente, conforme a temperatura de solubilização vai aumentando, atingindo o seu mínimo a 1250°C/2hs. Os aços K70 e SU91 apresentam uma certa uniformidade de dureza a essas temperaturas. O comportamento da dureza do aço K71 quando tratado entre as temperaturas de solubilização de 850 a 1250°C apresentou uma pequena diferença, 360HV a 330HV, aproximadamente, já, no caso, do aço K72, nas mesmas condições a dureza variou de 400HV para 340HV. Os quatro aços foram solubilizados a 5 temperaturas diferentes, 850, 950, 1050, 1150 e 1250°C e envelhecidos a 500°C. A máxima dureza foi atingida pelo aço K72 (810HV), tratado a 1050°C por 2 horas,

seguido do envelhecimento a 500°C por 2 horas. Na seqüência tem-se o aço SU91 (760HV) após solubilização a 850°C por 2 horas, o K71 (750HV) após solubilização a 1250°C por 2 horas e o K70 (660HV) independente da temperatura de solubilização, todos envelhecidos a 500°C por 2 horas.

A solubilização dos aços K71 e K72 que apresentaram precipitados indissolúveis foi solubilizado a 1250°C por 2 horas.

Os resultados do valor do  $K_{Ic}$  para cada aço demonstram que, os aços K70 e o SU91, envelhecidos a 450, 500 e 550 por 2 horas, são praticamente inalterados, independente da temperatura de solubilização a que foram submetidos, sendo que o  $K_{Ic}$  do K70 é bem superior ao do SU91. Os aços K71 e o K72, que apresentaram precipitados indissolúveis, o  $K_{Ic}$  apresenta variações de valores, crescendo após o envelhecimento em função da temperatura de solubilização, quando mais dissolvidos os precipitados, maior o  $K_{Ic}$ . Os maiores valores de  $K_{Ic}$  dos aços K71 e K72 são encontrados quando são solubilizados a 1250°C por 2 horas e envelhecidos a 450°C por 2 horas.

Muneki, S. e seus colaboradores <sup>[2]</sup>, estudaram o comportamento da resistência e tenacidade do aço maraging com limite de escoamento superior 280 kgf/mm<sup>2</sup>. As ligas estudadas apresentaram a seguinte composição, Fe-16-17Ni, 4-7Mo, 1-4,5Ti, 005-2,0Al. Neste trabalho constataram que, o tratamento térmico de solubilização convencional nos aços com alto teor de Mo, fazia com que este elemento permanecesse como um precipitado retido, e com isso, reduzia-se a ductilidade e a tenacidade. Com o aumento da temperatura, havia uma melhora na tenacidade, porém aumentava o tamanho de grão da austenita; reduzindo a ductilidade. Assim, a resistência correspondente ao endurecimento no envelhecimento não era alcançada. Para evitar este problema, desenvolveram o tratamento termomecânico para refinar o grão, pelo trabalho a quente durante o resfriamento após, o tratamento térmico de solubilização a altas temperaturas. Para se evitar uma precipitação de Mo, foi determinado que este elemento deveria estar abaixo de 10% e deveria ser aumentado o conteúdo de Ti, chegando à composição acima apresentada. As ligas foram fundidas em forno de indução a vácuo, laminadas a quente, seguida por um tratamento de homogeneização a 1250°C por 1 hora e resfriadas ao ar. Na seqüência, fez-se um tratamento termomecânico a uma temperatura de laminação de 1200°C. Esta laminação atingiu 2 níveis de redução, 68 e 91%. A liga Fe-16Ni-15Co-6Mo-2,5Ti com redução total

de 68% atingiu o limite de resistência de 304kgf/mm<sup>2</sup> redução de área de 14%, e com redução de 91% obteve o limite de resistência de 330 kgf/mm<sup>2</sup> e redução de área de 3%. Em todas as ligas o tamanho de grão estava em torno de 4-6µm, livres de Mo precipitado; essa alta resistência alcançada foi obtida à temperatura de envelhecimento de 525°C por 3 horas.

**Bernshtein, M.L.** e seus colaboradores<sup>[24]</sup>, investigaram as propriedades mecânicas dos aços maraging após tratamento termomecânico a altas temperaturas. O material estudado foi o aço maraging de composição 10,3Ni-15,5Co-10,9Mo, 0,20Ti, 0,012C, 0,005S, Fe bal. De acordo com seu trabalho, o material apresenta uma fase chamada “µ” (Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>) que faz com que o aço apresente uma alta resistência (após o envelhecimento), porém perca ductilidade. A solução deste problema foi aquecer o aço a uma temperatura de 1050°C por 1 hora e resfriá-lo imediatamente. Isso fez com que o material fique isento da fase µ e, então, submetido a um tratamento termomecânico a altas temperaturas (1050 – 980°C) e resfriado em água, obtém-se uma redução de área de 180 a 200% em 5 a 8 passes e um tamanho de grão de 4,2 ± 0,2 µm. Após a laminação, o material foi envelhecido a 500°C por três horas, obtendo-se a melhor combinação de resistência mecânica e ductilidade (limite de resistência = 286,54 kgf/mm<sup>2</sup>, limite de escoamento = 280,42 kgf/mm<sup>2</sup>, redução de área = 46–48%), livre de precipitados da fase “µ” fragilizantes. O tratamento termomecânico a altas temperaturas realizado após uma solubilização a 1050°C, proporciona uma redução do tamanho de grão e a dissolução da fase µ prejudicial às propriedades mecânicas do material.

**Menzel, J. e Klaar, H.J.**<sup>[25]</sup> examinaram a evolução da precipitação e processos de transformação de um aço maraging do tipo X2NiCoMo131510 de alta resistência. A liga estudada diferencia-se dos aços maraging tradicionais, que possuem 18%Ni devido ao seu menor teor de níquel, cujo objetivo é obter uma quantidade maior de precipitados pela alteração da composição da liga. O material pesquisado foi submetido a uma dupla fusão: a primeira ocorreu em fornos de indução a vácuo e, a segunda, uma refusão a arco sob vácuo, com o objetivo de se obter altíssima pureza e uniformidade, evitando-se assim a segregação. O lingote fundido foi homogeneizado a 1230°C/1h e, posteriormente foi forjado entre 1230 e 850°C. A composição química do aço é, 0,005%C, 13,2%Ni, 15%Co, 10,4%Mo, 0,4%Ti, P e S até 0,01%, 0,3% de vanádio, 0,09% de alumínio e o resto Fe. O

material foi submetido a ensaios de dilatométrica entre 1150°C e à temperatura ambiente. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 3°C/min, e os pontos de transformação da austenita são,  $A_I = 650^\circ\text{C}$  e  $A_f = 828^\circ\text{C}$ , e os da martensita são  $M_I = 190^\circ\text{C}$  e  $M_F = 98^\circ\text{C}$ . Após o material ter sido laminado, foi submetido a um tratamento térmico de solubilização a 1150°C por 4 horas, sendo resfriado em água. O tratamento térmico de envelhecimento foi então realizado a determinadas temperaturas; a 480°C pôde-se ver que os precipitados iniciais são extremamente finos. A dureza do material solubilizado era de 330HV e, após um envelhecimento a 480°C por 30 segundos, o material atingiu a dureza de 600HV. Os precipitados formados a temperaturas inferiores a 500°C são menores que 1nm, impossibilitando assim, uma identificação com absoluta certeza. Após o tratamento térmico a 500°C por 2 horas, o material alcança a máxima dureza, com o valor de 800HV. O precipitado apresenta-se em forma de agulhas, sendo identificado como  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . O superenvelhecimento ocorre a partir de 530°C, no qual os precipitados crescem. À temperatura de 580°C, o diâmetro da partícula atingiu 20nm e a dureza caiu para 600HV. Na temperatura de 630°C, a dureza máxima atingida é de 520 HV, e a fração da austenita é de 25%. À temperatura de 660°C observaram-se partículas de  $(\text{Fe}, \text{Ni})_x\text{Mo}$ . O envelhecimento ocorre até 700°C, sendo que a temperaturas mais altas, com a dissolução do precipitado  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , enriquecendo a matriz com níquel, tende a formar as partículas de  $(\text{Fe}, \text{Ni})_x\text{Mo}$ . À temperatura de 700°C, o teor de austenita está em torno de 70%. Quando o aço foi resfriado lentamente, a partir de altas temperaturas, observou-se que no resfriamento até à temperatura ambiente, com uma taxa de resfriamento de 100°C/min, na faixa entre 1000 e 700°C, ocorre a formação de precipitados finos e grosseiros, ricos em molibdênio nos contornos de grãos austeníticos. Os grãos em si são livres de precipitados. No caso dos precipitados finos trata-se, provavelmente, de carbonetos ou carbonitretos de titânio, já os precipitados grosseiros são do tipo  $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{Mo}$ . Isso é evitado com resfriamento rápido.

### **3. Materiais e métodos**

#### **3.1 Materiais**

Neste trabalho estudou-se a caracterização microestrutural do aço maraging de grau 400, confeccionado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). O lingote foi preparado em um forno de indução a vácuo (VIM) e posteriormente refundido a arco por eletroescória (ESR).

O material foi fornecido na forma de disco com as seguintes dimensões, 150mm de diâmetro e 34 mm de espessura.

#### **3.2 Análise química**

Os resultados da análise química feita no material pelo IPT, por via úmida, estão apresentados na tabela IV.

O material recebido foi preparado metalograficamente e sua análise química foi feita no IPEN por fluorescência de raios X, por dispersão de comprimento de onda. O aparelho utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios X marca Rigaku Modelo RIX 3000. As análises dos elementos C e S foram feitas pela técnica de análise de gases, num equipamento da marca LECO modelo CS 440.

#### **3.3 Caracterização Microestrutural**

As técnicas utilizadas para a avaliação e caracterização do material foram: a) macrografia (sentido longitudinal e transversal), b) microscopia óptica (no estado bruto de fusão, homogeneizado, forjado e solubilizado), c) difratometria de raios X (nos estados: bruto de fusão, homogeneizado e nos envelhecidos), d) dilatométrica (no estado homogeneizado), e) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e EED acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), f) resistividade elétrica (em todas as etapas do trabalho), g) microdureza Vickers (em todas as etapas do trabalho), h) fluorescência de raios X (estado bruto de fusão) e i) ensaio termomecânico no material homogeneizado.

### 3.4 Macrografia

A macrografia do material foi feita no sentido longitudinal (z) e no sentido transversal (y) do lingote, utilizando o reagente Nital. O esquema da macrografia é mostrado no desenho abaixo.

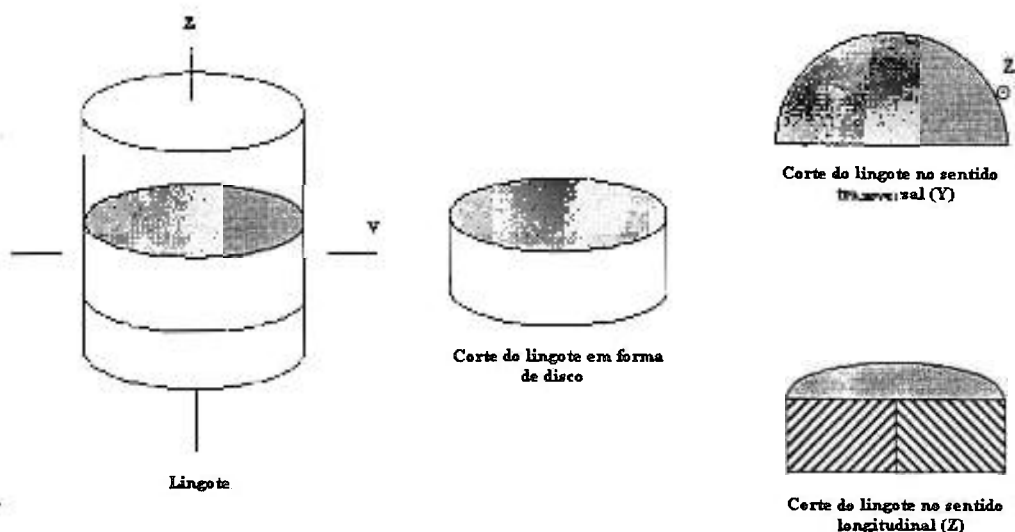


Figura 3 - Esquema do corte do lingote e das áreas em que foi feita a macrosegregação.

### 3.5 Microscopia óptica

As caracterizações foram realizadas em um microscópio óptico da marca ZEISS, modelo Ultraphot II.

A preparação das amostras seguiu o método convencional. Os corpos de prova foram seccionados do lingote utilizando-se a isomet 2000, em 3 regiões, ou seja: ( $P_1$ ) região superficial do lingote, ( $P_2$ ) região intermediária e ( $P_3$ ) região central.

O embutimento foi feito a quente ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) em resina de baquelite. Posteriormente, os corpos de prova embutidos foram desbastados superficialmente com lixas de diferentes granulometrias (320, 400 e 600), o polimento foi feito com pasta de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Os reagentes químicos utilizados para a micrografia foram, 10g de metabissulfato de potássio, 20g de bissulfato de sódio em 50 ml de água para o bruto de fusão e o cloreto férrico (10g FeCl<sub>3</sub> em 100ml de H<sub>2</sub>O) para o bruto de fusão envelhecido.

### **3.6 Difração de raios X**

A difração de raios X foi feita no difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo D-MAX 2000 horizontal e realizada em várias etapas do trabalho. Nos estados: bruto de fusão e homogeneizado, foi feita a análise para verificar se o material apresentava austenita retida. Nos estados envelhecidos, avaliou-se a evolução da austenita revertida, além de verificar qual a estrutura do material em todas as fases. As microfichas utilizadas para se analisar as reflexões foram, ICDD-JCPDS 31-0619 e ICDD-JCPDS 6-0696.

### **3.7 Dilatometria**

A utilização da técnica de dilatometria teve como objetivo a determinação das temperaturas de transformação M<sub>i</sub>, M<sub>f</sub>, A<sub>i</sub> e A<sub>f</sub>. Usou-se, para tanto, um dilatômetro DIL 402E/7 – NETZSCH, cujo ciclo escolhido foi de: velocidade de aquecimento 4°C/min até 910°C, manutenção nesta temperatura por 10 minutos e velocidade de resfriamento de 6°C/min. As dimensões do corpo de prova eram de 5mm de diâmetro por 10mm de comprimento.

### **3.8 Microscopia eletrônica de varredura**

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JXA 6400, equipado com espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (WDS) e o da marca Phillips modelo XL30, acoplado a um equipamento de análise de micro-regiões por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EED) da marca EDAX, modelo 9800 PLUS, analisou-se a segregação do material em várias posições e condições.

### **3.9 Microscopia eletrônica de transmissão**

O material foi analisado em várias condições: bruto de fusão, homogeneizado, forjado, solubilizado a altas temperaturas e envelhecido, no MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão, JEM 200C da JEOL, 200 keV).

Foram estampados discos com diâmetro aproximado de 3mm e afinados mecanicamente antes de serem polidos eletroliticamente. O polimento e o afinamento eletrolítico foram realizados em ambos os lados do disco, utilizando um Tenupol-III da Struers, com uma solução contendo 10% de ácido perclórico e 90% de metanol a 20°C, submetida a uma tensão de 30 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 300 a 400nm, que são transparentes ao feixe eletrônico.

### **3.10 Medidas de resistividade elétrica**

A medida de resistividade elétrica específica (aparelho HP 4338B milliohmmeter) foi feita em várias condições do aço para se estudar o efeito da resistividade, tanto com relação à segregação, como ao efeito da precipitação, no envelhecimento.

### **3.11 Medidas de microdureza**

As medidas de microdureza Vickers (equipamento de dureza Carl Zeiss da Otto-Wolpert-Werke) foram feitas utilizando uma carga de 1Kg, com um penetrador de diamante. Analisou-se o material em várias condições, tais como, bruto de fusão, homogeneizado, forjado, tratado termicamente a altas temperaturas e após o envelhecimento. O propósito deste ensaio foi analisar a evolução da dureza em função da microsegregação na condição bruta de fusão e o efeito da homogeneização no material. No caso dos materiais envelhecidos, o objetivo é determinar a temperatura e o tempo, para os quais o material atingirá a sua máxima microdureza.

### **3.12 Tratamentos térmicos**

Todos os tratamentos térmicos realizados foram feitos no forno mufla com posterior resfriamento em água. Os tratamentos térmicos de envelhecimento com tempos inferiores a 30 minutos foram feitos na indústria Brasimet S/A em um forno de banho de sal.

Para se obter o índice de segregação avaliou-se o material nos estados, bruto de fusão, homogeneizado a 1200°C por 30 horas, forjado e solubilizado a 1050°C por 1 hora.

Os tratamentos térmicos a altas temperaturas, após a conformação mecânica, foram feitos em 5 temperaturas (830, 900, 950, 1000 e 1050°C por 1 hora cada) com posterior resfriamento em água.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados no material conformado a quente e, posteriormente, solubilizado a 830°C/1h. As 4 temperaturas foram, 480, 500, 550 e 600°C para tempos de 0,25h; 0,5h; 1h; 3hs; 4hs; 12hs e 24horas. Nos materiais solubilizados em temperaturas de 900, 950, 1000 e 1050°C por 1 hora, o tratamento térmico de envelhecimento, foi feito à temperatura de 480°C por 3horas para se determinar, qual a máxima dureza que o material pode atingir e qual a temperatura de solubilização mais adequada.

### **3.13 Macrosegregação**

O material recebido foi preparado metalograficamente e a análise da macrosegregação foi feita no IPEN em um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) da marca Rigaku, Modelo RIX 3000 por dispersão de comprimento de onda.

A análise do material bruto de fusão foi feita em três posições: a) borda, b) meio raio e c) centro do lingote.

As análises dos elementos C e S foram feitas pela técnica de análises de gases, num equipamento da marca LECO modelo CS 440.

### **3.14 Microsegregação**

Com o auxílio dos microscópios eletrônicos de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JXA 6400, equipado com espectrômetro de dispersão de comprimento de onda

(WDS) e o da marca Philips modelo XL30, acoplado a um equipamento de análise de micro-regiões por energia dispersiva (EED) da marca EDAX, modelo 9800 PLUS, analisou-se a segregação no material em várias posições e condições.

A microsegregação foi avaliada no material nos estados: bruto de fusão, homogeneizado, forjado e solubilizado a 1000 e 1050°C. Para se determinar o índice de segregação foi utilizada a fórmula 2.

### **3.15 Conformação mecânica**

A conformação mecânica foi realizada por forjamento do lingote previamente homogeneizado. As finalidades do forjamento são proporcionar ao lingote a quebra da estrutura de solidificação, reduzir o tamanho de grão ou diminuir o tamanho do pacote das ripas de martensita, gerando uma estrutura martensítica fina e mais discordâncias. O material na forma de lingote apresentava as seguintes dimensões: 150mm de diâmetro e 34 mm de espessura. Após o forjamento, o material apresentou-se com uma espessura de 15 mm, 100mm de largura e 400 mm de comprimento. O forjamento foi realizado a 1200°C com posterior resfriamento em água.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

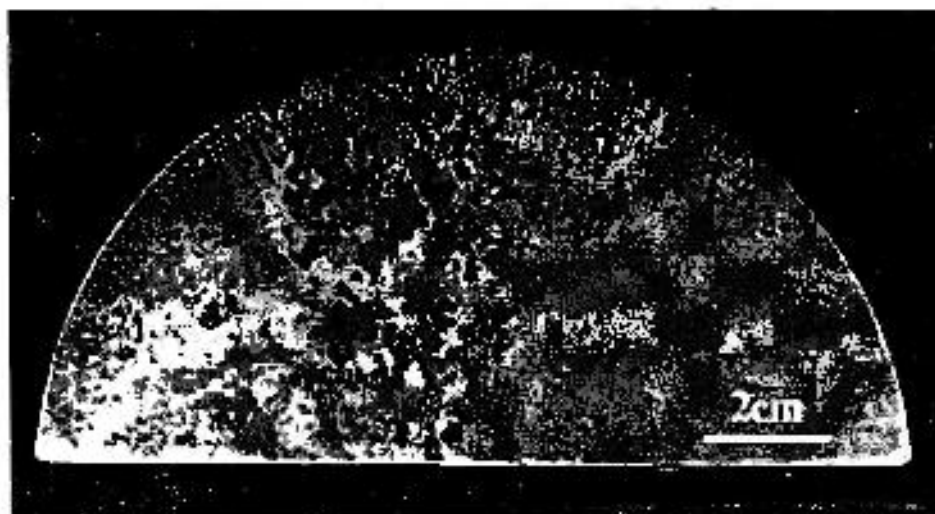
### **4.1 Caracterização do material no estado bruto de fusão**

#### **4.1.1 Macrografia e análise química**

A macrografia foi feita no aço maraging de grau 400 fornecido na forma de disco. As superfícies analisadas foram obtidas por corte transversal e longitudinal, este último visando observar o padrão de solidificação do lingote. A fusão foi feita por um duplo processo, o primeiro num forno de indução a vácuo (VIM) e, a segunda, que propiciou o refino do aço, utilizou a técnica de refusão sob escória eletrocondutora (ESR)<sup>[41-42]</sup>.

A macrografia da figura 4 demonstra que, os parâmetros de refusão empregados neste trabalho proporcionaram uma solidificação unidirecional, característica de um processo de refusão em uma lingoteira refrigerada, que favorece uma extração de calor pelas paredes da lingoteira e uma perda menor de calor no sentido longitudinal.

A estrutura do lingote mostra-se mais refinada nas bordas do lingote, característica de uma troca de calor mais rápida, tendendo a engrossar na parte central, que foi solidificada por último.



a)

2cm



b)

2cm

Figura 4 – Macrografia do lingote do aço maraging 400 no sentido: a) transversal e, b) longitudinal.

A análise da composição química da liga objeto deste estudo foi realizada por via úmida e os resultados são apresentados na tabela IV.

Tabela IV – Composição química do aço maraging pesquisado (% em peso)

Liga	Composição química (% em peso)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Co	Ti	Al
M400	0,012	0,20	0,07	<0,01	0,002	12,4	10,0	13,9	0,27	0,06

Existe uma diferença nesta composição com relação à liga da literatura <sup>[11]</sup> (Fe-13Ni-15Co-10Mo-0,2Ti), e essa diferença é mais notada no cobalto e no níquel.

As três regiões  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ , respectivamente, borda, meio raio e centro do lingote, foram preparadas metalograficamente e analisadas pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados são demonstrados na tabela V.

Tabela V – Composição química do material bruto de fusão através da técnica de FRX.

Aço M400	Composição (% em peso)						
	P *	Mn *	Ni *	Mo *	Co **	Al *	Ti *
$P_1$	0,03	0,06	12,31	9,61	13,81	0,06	0,35
$P_2$	0,03	0,06	12,27	9,58	13,82	0,06	0,39
$P_3$	0,03	0,06	12,36	9,57	13,76	0,06	0,44

(\*  $\pm 0,01$ ) (\*\*  $\pm 0,02$ )

Comparando-se os resultados da tabela V (FRX) com a IV (via úmida) observa-se que o teor dos elementos de liga é praticamente uniforme em todas as posições do lingote, existindo uma diferença acentuada do elemento Ti, previsível neste tipo de análise.

Desta análise, pode-se concluir que o material não apresenta macrosegregação, existe uma uniformidade razoável de todos os elementos, isso é esperado em um lingote que foi submetido a uma fusão e uma refusão (VIM e ESR). Isso demonstra que o processo de fusão total realizado no material foi satisfatório.

Os resultados da determinação do carbono e do enxofre realizados no laboratório do IPEN foram,  $0,0127 \pm 0,0006\%$  e  $0,0037 \pm 0,0002\%$  respectivamente.

## 4.2 Análise da microsegregação do lingote

### 4.2.1 Avaliação do grau de microsegregação

Da mesma maneira como se analisou a macrosegregação, preparam-se três amostras, para se determinar a microsegregação do material no estado bruto de fusão (BF), nas posições  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ . As amostras foram analisadas no EED acoplado ao MEV. Na tabela VI pode-se observar onde ocorreu a maior intensidade de microsegregação. O índice de segregação de cada elemento foi calculado segundo a fórmula 2.

$$I_s = \frac{C_M}{C_m} \quad (2)$$

Tabela VI – (Is) – Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co no material BF.

Elemento de liga	Índice de segregação (Is)		
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
Ni	1,05 ± 0,03	1,05 ± 0,02	1,06 ± 0,02
Ti	2,83 ± 0,11	3,13 ± 0,25	3,95 ± 0,35
Mo	1,51 ± 0,05	1,73 ± 0,06	1,90 ± 0,10
Co	1,05 ± 0,03	1,07 ± 0,03	1,08 ± 0,03

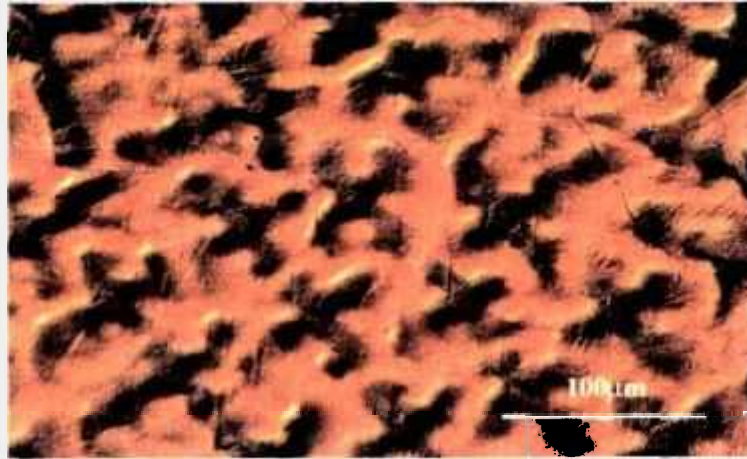
Como descrito anteriormente P<sub>1</sub> é à borda do lingote, P<sub>2</sub> representa o meio raio e P<sub>3</sub> representa o centro do lingote. A partir dessa tabela observa-se que, apesar de não se ter uma macrosegregação, é evidente a microsegregação, com maior intensidade dos elementos Ti e Mo, crescendo de P<sub>1</sub> para P<sub>3</sub>, como foi verificado também no trabalho de Krasnikova<sup>[43]</sup>. Devido o resfriamento ser mais rápido nas proximidades da borda do lingote, isso significa que o tempo de solidificação do metal é menor e a velocidade é maior e quanto maior a velocidade, tanto maior a tendência à formação de dendritas (dendrita do grego “dendron” que quer dizer “árvore”)<sup>[44]</sup>. Os elementos de liga, que são mais solúveis no líquido do que no sólido, tendem a caminhar na frente da solidificação, portanto direcionam-se ao centro do lingote. Ocorre então a acumulação de solutos nos espaços interdendríticos e nos espaços situados entre os ramos de uma mesma dendrita<sup>[38]</sup>. Ahmed, M.<sup>[38]</sup> e seus colaboradores, investigando o aço maraging 350 no estado bruto de fusão observaram por meio de análises no EED um conteúdo médio de titânio de 1,35% nas dendritas e 2,2% nas zonas interdendríticas; os outros elementos não foram analisados.

Os aços maraging atingem a sua máxima resistência mecânica por meio de um tratamento térmico de envelhecimento que causará uma intensa precipitação de compostos intermetálicos do tipo Ni<sub>3</sub>Mo e Ni<sub>3</sub>Ti, mas, para que isso ocorra, é necessário que os elementos de liga que participam dessa precipitação estejam dissolvidos na matriz. Para que esses elementos estejam disponíveis para o envelhecimento, é necessário diminuir ao máximo essa microsegregação e, para isso, faz-se um tratamento térmico de homogeneização em torno de 1200°C por tempos longos para dissolve-los ao máximo.

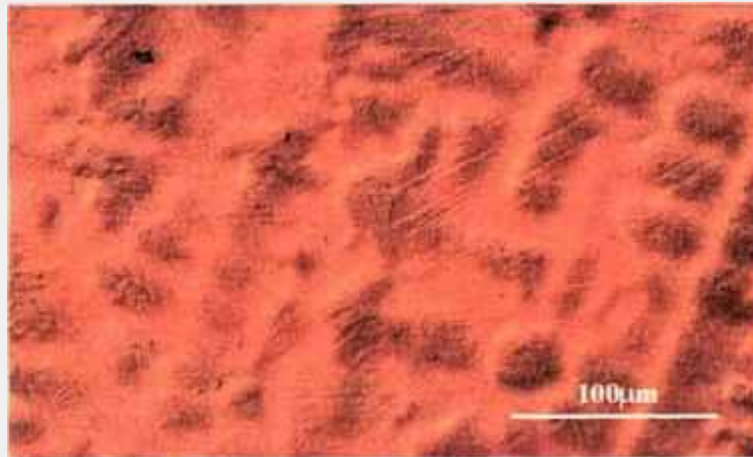
### 4.3. Microestrutura do lingote

A micrografia óptica do material no estado bruto de fusão é apresentada na figura, 5 (a,b, c) nas três posições ( $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ), após terem sido analisadas por FRX e pelo EED acoplado ao MEV. Essas micrografias ópticas após o ataque metalográfico (reagente: 10g de metabissulfato de potássio, 20g de bissulfato de sódio e 50 ml de água) evidenciam uma estrutura dendrítica.

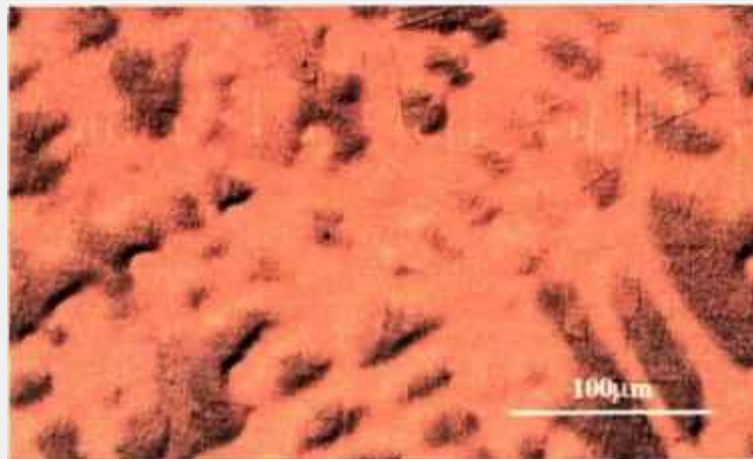
Posteriormente essas amostras foram envelhecidas a 480°C por três horas e, em seguida, foram preparadas metalograficamente. Essas três posições são mostradas nas figuras 6 (a,b,c), que após o tratamento térmico de envelhecimento e ataque metalográfico com o reagente de cloreto férrico revelou as áreas microsegregadas. As áreas mais claras (na forma de “ilhas”) mostradas nas micrografias são locais onde se tem uma maior concentração dos elementos Ti e Mo, podendo ser uma fase austenítica, já que esses elementos são estabilizadores de austenita<sup>[37-38]</sup>. O índice de segregação apresenta-se maior quanto mais próximo ao centro do lingote ( $P_3$ ), local que se solidifica por último.



(a)  $P_1$  - Dendritas na condição BF

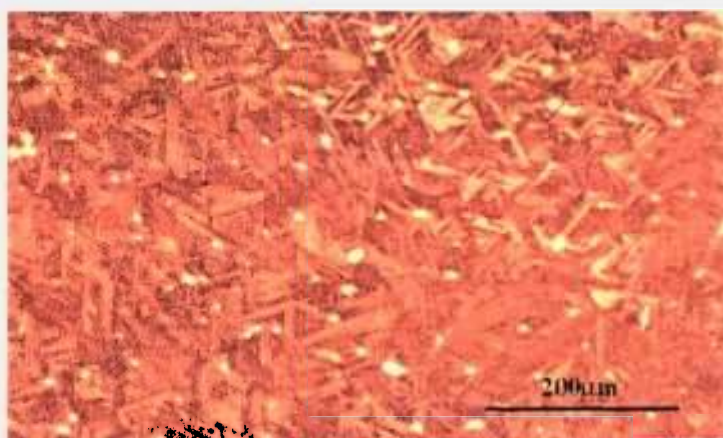


(b)  $P_2$  - Dendritas na condição BF

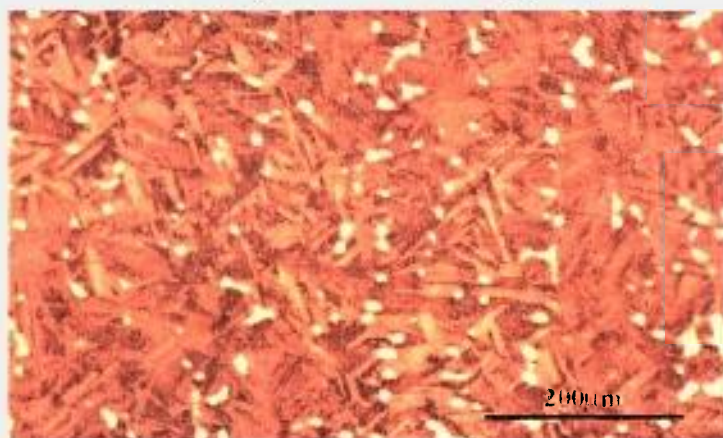


(c)  $P_3$  - Dendritas na condição BF

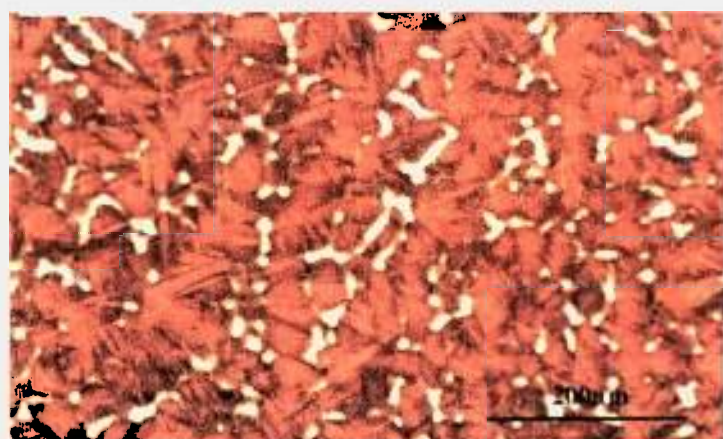
Figura 5 - Micrografia óptica do material bruto de fusão (a)  $P_1$ , (b)  $P_2$  e (c)  $P_3$ . As três figuras mostram dendritas desde a borda até o centro do lingote.



(a)  $P_1$  - Ripas de martensita e microsegregação.



(b)  $P_2$  - Ripas de martensita e microsegregação.



(c)  $P_3$  - Ripas de martensita e microsegregação.

Figura 6 - Microscopia óptica do material bruto de fusão submetido a um tratamento térmico de envelhecimento a 480°C por 3 horas: (a)  $P_1$ , (b)  $P_2$  e (c)  $P_3$ . As três figuras mostram a evolução da microsegregação desde a borda até o centro do lingote, sendo mais pronunciada na região central do lingote ( $P_3$ ).

#### 4.3.1 Ensaio de microdureza do material bruto de fusão e bruto de fusão envelhecido

O material no estado bruto de fusão (BF) apresentou uma microdureza em torno de 388HV e após o envelhecimento a 480°C por 3 horas a microdureza praticamente dobrou. As medidas de microdureza foram feitas nas três posições estudadas ( $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ) e nas duas condições e os resultados são mostrados na tabela VII.

Devido a microsegregação ser mais intensa no interior do material ( $P_3$ ), os elementos de liga que deveriam participar da precipitação não estão dissolvidos em solução sólida. A tabela VII mostra os valores de microdureza do material BF e do material BF envelhecido, que foi submetido a um tratamento térmico de envelhecimento a 480°C por 3 horas (BF/ENV.). Os valores decrescentes da borda para o centro do material envelhecido, são reflexo do fenômeno supracitado, ou seja, da indisponibilidade dos elementos de liga para a precipitação.

Onde o índice de segregação é menor, os elementos de liga estão mais dissolvidos em solução sólida, portanto disponíveis para formar os precipitados. Na condição em que o índice de segregação é maior, uma quantidade menor de elemento de liga está disponível para formar os precipitados, por isso a microdureza no centro do lingote é menor.

Tabela VII – Medidas de microdureza Vickers (HV)  $\text{kgf/mm}^2$  do aço maraging 400 no estado bruto de fusão (BF) e envelhecido (BF/ENV.).

Condição	Microdureza Vickers (HV) $\text{kgf/mm}^2$		
	$P_1$	$P_2$	$P_3$
BF	$390 \pm 15$	$388 \pm 15$	$388 \pm 15$
BF/Env.	$785 \pm 30$	$773 \pm 26$	$766 \pm 20$

#### 4.4. Tratamento térmico de homogeneização

##### 4.4.1 Determinação do grau de microsegregação

A amostra do material bruto de fusão (correspondentes às posições  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ) e o lingote, foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização a 1200°C por 30 horas, visando diminuir ao máximo a segregação dos elementos Ti e Mo. Após a homogeneização, fez-se a microanálise das três amostras no MEV acoplado com EED, com

a finalidade de se verificar o efeito do tratamento térmico na dissolução dos elementos segregados e os resultados do índice de segregação do material homogeneizado (HM) são mostrados na tabela VIII.

Tabela VIII – (Is) – Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co no material HM.

Elemento de liga	Índice de segregação (Is)		
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
Ni	1,06 ± 0,03	1,07 ± 0,02	1,07 ± 0,02
Ti	1,48 ± 0,04	1,54 ± 0,06	1,92 ± 0,10
Mo	1,05 ± 0,01	1,07 ± 0,03	1,09 ± 0,03
Co	1,04 ± 0,02	1,03 ± 0,02	1,05 ± 0,03

Apesar do material ter ficado por um longo período a uma alta temperatura (1200°C/30h) para que fosse homogeneizado, observou-se na tabela acima, que esse tratamento não foi suficiente para que se eliminasse por completo a microsegregação do titânio no material. Essa microsegregação poderá ser prejudicial, pois não permitirá que o elemento venha a participar do processo de precipitação, quando o material for submetido ao tratamento térmico de envelhecimento.

A micrografia eletrônica de varredura do material bruto de fusão o qual foram feitas as análises da microsegregação, é mostrada na figura 7. No interior da micrografia observa-se com auxílio da seta a área onde elementos Ti e Mo estão microsegregados.

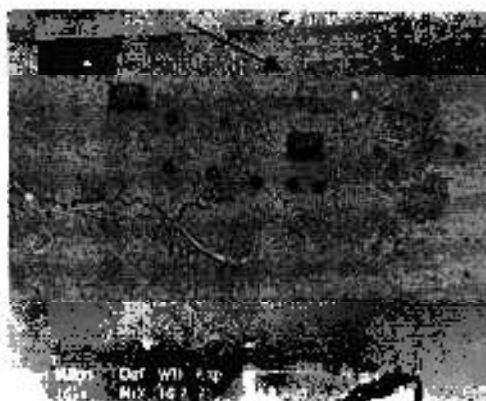


Figura 7 – Micrografia eletrônica de varredura do material bruto de fusão e envelhecido (posição P<sub>3</sub>) mostrando uma área microsegregada. As áreas escuras indicam o local onde foram feitas as análises por EED.

#### 4.4.2 Ensaio de microdureza do material homogeneizado

O material homogeneizado apresentou uma microdureza de 341HV. Foram homogeneizadas as três amostras e, posteriormente, envelhecidas. Os resultados são apresentados na tabela IX.

Tabela IX – Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm<sup>2</sup> do aço maraging 400 no estado homogeneizado (HM) e envelhecido (HM/Env.).

Condição	Microdureza Vickers (HV) kgf/mm <sup>2</sup>		
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
HM	341 ± 16	341 ± 16	341 ± 16
HM/Env.	729 ± 15	743 ± 15	746 ± 18

A partir desses resultados pode-se observar que, a microdureza do material homogeneizado e envelhecido a 480°C por 3 horas é crescente da borda do material (P<sub>1</sub>) ao centro do lingote (P<sub>3</sub>). A microdureza cresce de P<sub>1</sub> para P<sub>3</sub>, pois, de acordo com a tabela VI, o local onde o índice de segregação apresentava-se mais alto era na região central. Assim, após o tratamento de homogeneização, mais elementos de liga são colocados em solução sólida, principalmente na parte central. Havendo mais elementos de liga dissolvidos, mais precipitados formar-se-ão, proporcionando uma microdureza maior na parte central. Isso mostra a importância de um tratamento térmico de homogeneização nos aços altamente ligados.

Houve uma diminuição no valor da microdureza do material no estado homogeneizado e envelhecido, com relação ao bruto de fusão e envelhecido. Isso ocorreu, pois o tratamento térmico a alta temperatura proporciona a dissolução dos elementos microsegregados e um crescimento das ripas de martensita.

#### 4.4.3 Microestrutura do material homogeneizado

Como descrito anteriormente, o material bruto de fusão foi submetido a um tratamento térmico de homogeneização a 1200°C/30hs. A finalidade desse tratamento é diminuir a microsegregação dos elementos Ti e Mo mostrada na figura 6. Após a homogeneização, o material foi envelhecido a 480°C por 3 horas e por ataque metalográfico (reagente de cloreto férrico), a micrografia óptica apresenta a estrutura do material. A figura 8 (a,b,c) apresenta as micrografias do material homogeneizado e envelhecido nas três posições do lingote **P<sub>1</sub>**, **P<sub>2</sub>** e **P<sub>3</sub>** e comparando-se com as micrografias da figura 6 nota-se que o tratamento térmico de homogeneização foi suficiente para reduzir a microsegregação a ponto de a mesma não ser visível nas micrografias da figura 8.



Figura 8 – Micrografia óptica do material homogeneizado e envelhecido nas três posições do lingote. (a)  $P_1$ , (b)  $P_2$  e (c)  $P_3$ . Observa-se, por meio das figuras, que o tratamento térmico de homogeneização reduziu a microsegregação a ponto de não ser mais revelada nas micrografias.

Após o envelhecimento a 480°C por 3 horas, observou-se uma estrutura martensítica grosseira, porém isenta de microsegregação. Nas micrografias ópticas da figura 8 (a,b,c), pode ser observada a inexistência de áreas de microsegregação, embora a microanálise por EED (MEV) ainda indicar uma certa microsegregação, principalmente do elemento Ti. Os

materiais homogeneizados que não foram submetidos ao tratamento térmico de envelhecimento apresentaram uma microestrutura muito semelhante à envelhecida, ou seja, uma estrutura martensítica grosseira, não indicando a presença de áreas de segregação, desta forma não serão apresentados.

#### 4.4.4 Micrografia eletrônica de transmissão do material homogeneizado

A micrografia eletrônica de transmissão feita no material no estado bruto de fusão e no material homogeneizado mostra a estrutura martensítica em forma de ripas. As micrografias são mostradas na figura 9 a-b.

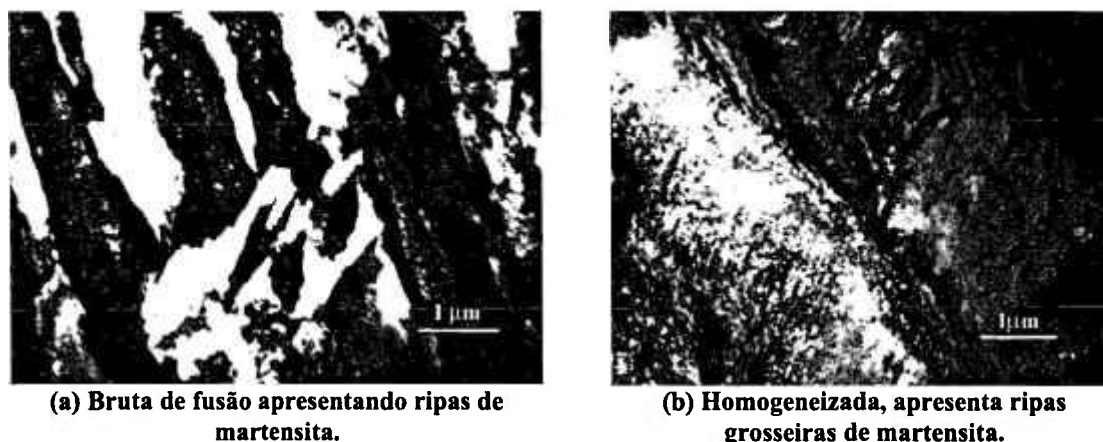


Figura 9 – Micrografias eletrônicas de transmissão, (a) amostra bruta de fusão com várias ripas de martensita e (b) amostra homogeneizada com ripas grosseiras de martensita devido ao tratamento realizado a alta temperatura e tempo longo.

As duas micrografias são apresentadas com o mesmo aumento; observa-se que houve um grande crescimento das ripas de martensita após o tratamento térmico de homogeneização a alta temperatura. Nesta situação, além da dissolução dos elementos de liga microsegregados, ocorre um grande crescimento dos grãos. Como pode ser observado, após o tratamento térmico de homogeneização tem-se um grande crescimento das ripas de martensita e, com um posterior tratamento termomecânico (forjamento) se obterá além da quebra da estrutura de solidificação o refinamento do grão e com isso atinge-se altos limites de resistência mecânica [13,24].

Utilizando-se o MET, analisou-se por meio da difração eletrônica de área selecionada (DEAS) a amostra bruta de fusão que indicou uma estrutura totalmente martensítica.

#### 4.5. Difração de raios X

A difração de raios X foi feita nas seguintes condições do material; no estado bruto de fusão (BF), bruto de fusão envelhecido, homogeneizado (HM) e no homogeneizado e envelhecido. Como todos os difratogramas são iguais, tanto os envelhecidos como os não envelhecidos, serão mostrados nas figuras 10 e 11 somente os difratogramas sem envelhecimento.

Observa-se nos difratogramas que, em nenhuma das condições do material, foi detectada austenita retida, mesmo com uma intensa área de microsegregação dos elementos Mo e Ti no estado BF. Apesar dos elementos Ni e Mo serem estabilizadores de austenita [43,45], os difratogramas das figuras 10 e 11 não apresentam reflexões caracterizando austenita retida em nenhuma das condições, indicando que o nível de segregação do Mo encontrado não é suficiente para estabilizar a austenita nesta liga.

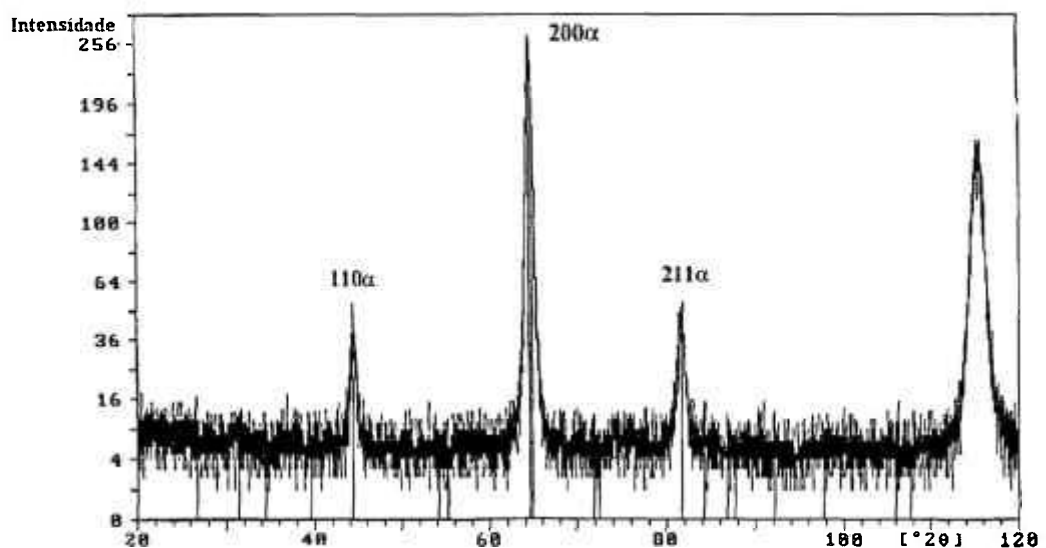


Figura 10 – Difratograma do material bruto de fusão mostrando que a estrutura do material é totalmente martensítica.

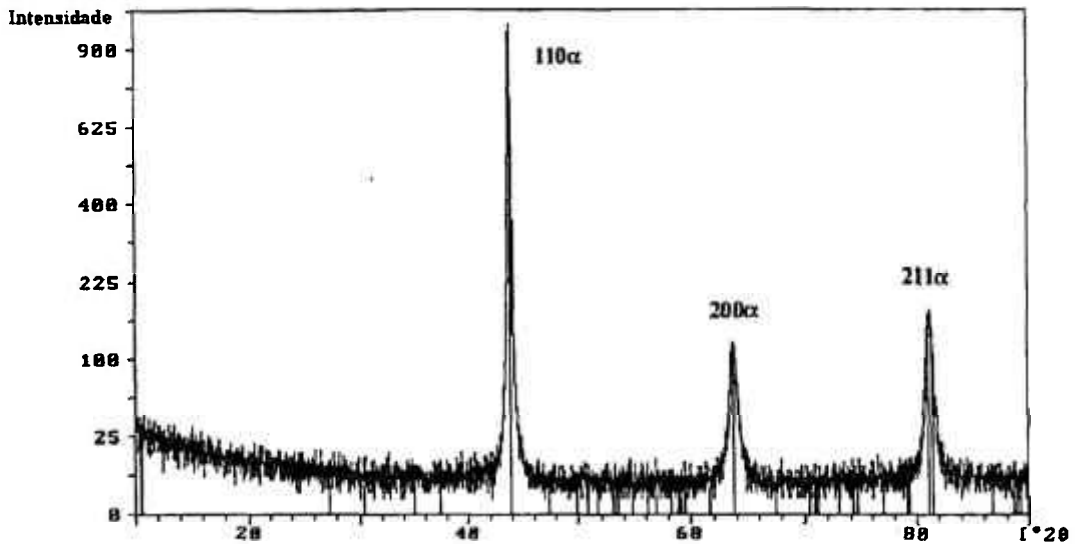


Figura 11 – Difratoograma do material homogeneizado mostrando que a estrutura do material é totalmente martensítica.

Ahmed, M. e seus colaboradores <sup>[38]</sup>, analisando o aço maraging 350 no estado bruto de fusão, observaram através do EED que o conteúdo médio de titânio nas dendritas era de 1,35% e nos espaços interdendrítico, de 2,2%. Por meio da difração de raios X observou-se que a estrutura do material, apesar dessa segregação, é completamente martensítica.

## 4.6. Dilatometria

### 4.6.1 Estudo da dilatometria

A figura 12 apresenta o gráfico típico de aquecimento e resfriamento dilatométrico obtido com uma amostra homogeneizada a 1200°C por 30 horas. Durante o aquecimento, a curva deve ser considerada linear até 668°C. O ponto o qual a curva desvia-se da linearidade é identificado como  $P_s$ . Em torno de 765°C tem-se a temperatura  $A_i$  (temperatura de início da reversão da martensita para austenita no aquecimento) e uma contração é observada a 813°C, onde ocorre a temperatura  $A_f$  (temperatura de fim da reversão da martensita para austenita) <sup>[47]</sup>.

A curva de resfriamento da amostra é apresentada abaixo da linha de aquecimento. A curva deve ser considerada linear até 259°C, que é a temperatura  $M_i$  (início da

transformação martensita). Em torno de 178°C chega-se à temperatura  $M_f$  (final da transformação da martensita) onde a curva termina.

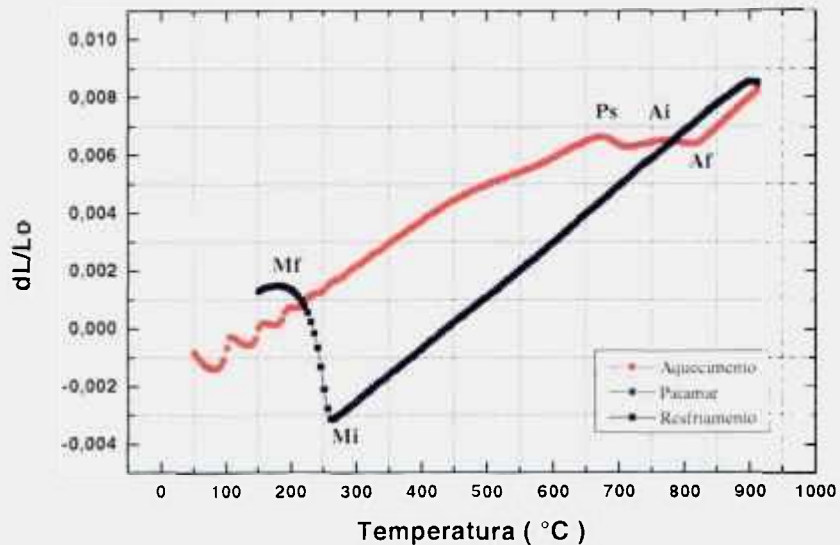


Figura 12– Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento do aço maraging 400.

Quando se compara o resultado obtido neste trabalho ( $M_f = 259^\circ\text{C}$ , e  $A_f = 813^\circ\text{C}$ ), com os resultados do aço maraging 350 <sup>[47]</sup> ( $M_f = 225^\circ\text{C}$ , e  $A_f = 750^\circ\text{C}$ ), observa-se que as temperaturas  $A_f$  e  $M_f$  do maraging 400 são mais altas que as do aço maraging 350. Esse aumento da temperatura é, provavelmente, devido à diferença que existe na composição química, principalmente entre os elementos de liga cobalto, níquel e molibdênio entre os aços. Como o cobalto tem a tendência de elevar as temperaturas  $A_f$  e  $M_f$ , o aço maraging 400, tendo mais cobalto que o aço maraging 350, terá temperaturas mais altas ( $A_f = 813^\circ\text{C}$ ,  $M_f = 259^\circ\text{C}$ ). Em compensação, o aço maraging 350 que apresenta um maior teor de níquel, têm a tendência de baixar as temperaturas  $A_f$  e  $M_f$ , quando se compara com o aço maraging 400, observa-se que essas temperaturas são bem mais baixas ( $M_f = 225^\circ\text{C}$ ,  $A_f = 750^\circ\text{C}$ ).

## 4.7. Conformação mecânica

### 4.7.1. Análise da microsegregação após forjamento

Após a homogeneização (1200°C por 30 horas), o lingote foi submetido a um tratamento termomecânico (forjamento), a uma temperatura de 1200°C com resfriamento em água.

Depois de forjado o material apresentou as seguintes dimensões: 15 mm de espessura, 100mm de largura e 400 mm de comprimento. A partir dessa condição, foram seccionadas amostras para serem analisados no EED acoplado ao MEV e verificar como estavam distribuídos os elementos que mais segregaram nas etapas anteriores ao forjamento. Os resultados do EED estão apresentados na tabela X.

Tabela X – (Is) – Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co no material forjado.

Material forjado	Is – Índice de segregação			
	Ni	Ti	Mo	Co
Aço M400	1,04 ± 0,03	1,40 ± 0,15	1,03 ± 0,02	1,02 ± 0,02

Quando se compara a tabela VI com a tabela X, observa-se que houve uma ligeira redução da segregação do elemento Ti, mas mesmo após o tratamento termomecânico, o Ti continua microsegregado. Os outros elementos apresentam-se praticamente dissolvidos em solução sólida.

### 4.7.2 Ensaio de microdureza do material forjado

O material forjado apresentou uma microdureza de 369HV. Quando se compara com o material bruto de fusão e homogeneizado (tabelas VII e IX), observa-se que, o valor da microdureza é maior no material bruto de fusão; e isso é devido a microsegregação dos elementos Ti e Mo nos espaços interdendríticos. A menor microdureza é obtida no material no estado homogeneizado, no qual se tem a dissolução dos elementos de liga na matriz e um crescimento da estrutura martensítica. Na condição forjada, a microdureza volta a ter

um ligeiro aumento devido à deformação do material. A tabela XI apresenta os resultados da microdureza do material forjado.

Tabela XI – Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm<sup>2</sup> do aço maraging 400 no estado forjado.

Condição	Microdureza Vickers (HV) kgf/mm <sup>2</sup>		
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
Forjado	369 ± 7	369 ± 7	369 ± 7

#### 4.7.3 Micrografia óptica do material forjado e envelhecido

O material foi forjado e envelhecido após o tratamento térmico de homogeneização e a sua microestrutura é mostrada na figura 13, na qual pode ser visto a redução do tamanho de grão e da estrutura martensítica devido ao forjamento quando comparada com a figura 8, que apresenta uma estrutura martensítica e grãos grosseiros, devido a homogeneização do material.

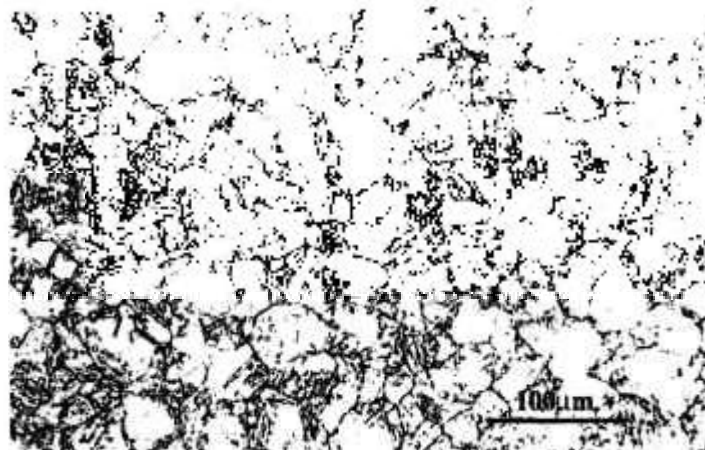


Figura 13 – Micrografia óptica do material forjado e envelhecido. O material apresenta uma diminuição do tamanho de grão e das ripas de martensita.

A micrografia óptica do material forjado demonstra uma redução dos pacotes das ripas de martensita. Para obter essa micrografia foi necessário envelhecer o material e propiciar a precipitação nos contornos dos grãos e nas discordâncias. Além da diferença do

tamanho de grão do material homogeneizado e envelhecido (HME) com relação ao material forjado e envelhecido (FE), a microdureza é, significativamente, maior no material forjado; isso é devido ao forjamento que proporciona à redução do tamanho dos pacotes de martensita e, além disso, tem-se um grande aumento da densidade das discordâncias. A microdureza do material HME é 739HV e do material FE é de 840HV.

A alta densidade e a distribuição uniforme das discordâncias dentro da subestrutura das ripas promove uma melhoria na resposta ao endurecimento por envelhecimento pela formação de um grande número de locais preferenciais para a nucleação dos precipitados intermetálicos que são formados nessas ligas durante o envelhecimento.

#### 4.7.4 Micrografia eletrônica de transmissão do material forjado

Os objetivos do forjamento do material são: reduzir o tamanho de grão, diminuir o tamanho das ripas de martensita, produzindo uma estrutura martensítica fina e um alto conteúdo de discordâncias.

O material forjado foi analisado por meio da microscopia eletrônica de transmissão, e a sua microestrutura pode ser observada na figura 14. Quando se compara essa figura com a figura 9b observa-se que houve uma grande redução do tamanho das ripas de martensita, devido ao forjamento do material e um aumento da densidade de discordâncias.



Figura 14 – Micrografia eletrônica de transmissão do material forjado. Ripas paralelas de martensita com alta densidade de discordâncias.

#### 4.8. Tratamento térmico de solubilização convencional e envelhecimento

O material, após ter sido forjado, foi submetido ao tratamento térmico convencional de solubilização a 830°C por 1 hora para que, posteriormente, fosse feito o tratamento térmico de envelhecimento.

O tratamento térmico de envelhecimento no material solubilizado a 830°C/1h foi realizado às temperaturas de 480, 500, 550 e 600°C nos tempos de 0,25h, 0,5h, 1h, 3h, 4h, 12h e 24 horas. Para as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico durante 0,25 e 0,5 hora utilizou-se um forno de banho de sal e para as outras amostras com tempos superiores, utilizou-se um forno do tipo mufla. Todas amostras foram resfriadas em água após a solubilização.

Após a conclusão dos tratamentos térmicos fizeram medidas de microdureza Vickers em todas as amostras e observou-se que o material solubilizado a 830°C/1h apresentava microdureza 385HV, superior ao forjado, que era de 369HV. Esperava-se que o material solubilizado tivesse microdureza inferior ao forjado, pois, além de um alívio de tensão, estaria solubilizado.

Os resultados de microdureza do material envelhecido são mostrados na figura 15.

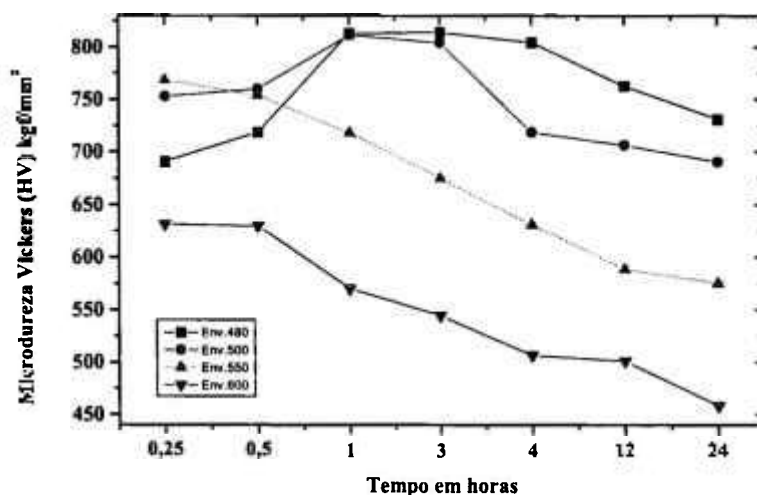


Figura 15– Gráfico da microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento.

Os resultados de microdureza Vickers do material envelhecido mostram que o material atinge a sua máxima microdureza na temperatura de 480°C no tempo de 3 horas e a mínima microdureza é obtida à temperatura de 600°C no tempo de 24 horas, que é uma característica do coalescimento dos precipitados e uma possível reversão à austenita.

Os resultados da microdureza Vickers (HV) do material envelhecido em várias temperaturas e tempos são mostrados na tabela XII.

Quando se compara o resultado deste trabalho com a literatura <sup>[9]</sup>, observa-se uma diferença no tempo em que foi atingida a máxima microdureza. Neste trabalho, o tempo ideal foi de 3 horas a 480°C com a microdureza de 813HV; já na literatura <sup>[9]</sup> o tempo ideal foi de 4 horas à mesma temperatura e a microdureza atingida foi de 840HV. A diferença não fica só nesta temperatura; o gráfico acima apresenta valores muito próximos às temperaturas de 480 e 500°C para tempos de 1 e 3 horas enquanto a literatura <sup>[9]</sup> mostra uma diferença muito maior nesta mesma faixa. A composição da liga deste trabalho (12,4Ni-13,9Co-10Mo-0,27Ti) não é exatamente igual à da literatura (13Ni-15Co-10,1Mo-0,2Ti), mas é muito semelhante. Nesta pesquisa o material foi homogeneizado antes do forjamento e, posteriormente, solubilizado a 830°C por 1 hora com posterior envelhecimento. J.M. Drapier <sup>[9]</sup> e seus colaboradores, ao estudarem o aço maraging 400, não analisaram a segregação do material, portanto, não fizeram o tratamento térmico de homogeneização. O material no estado bruto de fusão foi forjado, solubilizado a 815°C/1h e, em seguida, envelhecido em tempos e temperaturas variadas. Essa diferença no tratamento térmico é a possível causa da diferença da microdureza no material.

Tabela XII – Medidas de microdureza Vickers (HV) kgf/mm<sup>2</sup> do aço maraging 400 solubilizado a 830°/1h e envelhecido durante vários tempos e a diversas temperaturas.

Temp. °C	Medidas de microdureza Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> ) com seus respectivos tempos de env.						
	15'	30'	1h	3h	4h	12h	24h
480	690	718	812	813	804	762	731
500	752	759	811	803	718	706	690
550	768	753	717	675	630	588	575
600	631	629	569	544	506	500	458
Forno	Banho de sal		Mufla				

#### 4.8.1 Micrografia eletrônica de transmissão do material envelhecido

Os resultados de medidas de microdureza mostrados na figura 15, mostraram que a máxima microdureza foi atingida no tempo de 3 horas à temperatura de 480°C. À mesma temperatura, porém, em um tempo longo, ou seja, 24 horas, a microdureza tem uma queda acentuada.

Através da microscopia eletrônica de transmissão e com o auxílio da difração eletrônica de área selecionada (DEAS) identificou-se o precipitado existente. As micrografias eletrônicas são mostradas nas figuras 16 e 17.

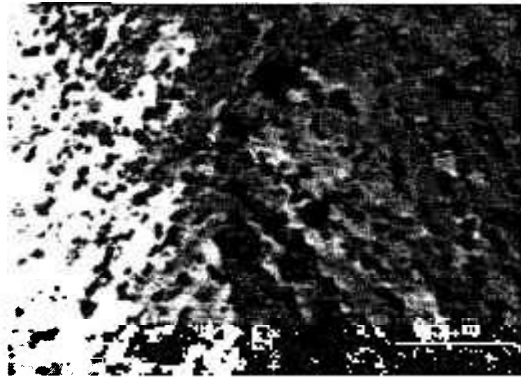


Figura 16 – Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado a 830°C/1h com posterior envelhecimento a 480°C por 3 horas, intensa precipitação.

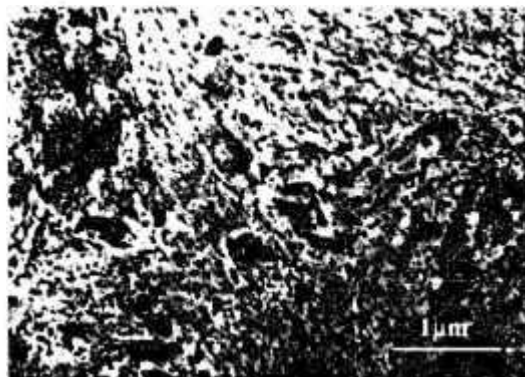


Figura 17 – Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado a 830°C com posterior envelhecimento a 480°C por 24 horas, intensa precipitação.

Os precipitados presentes no material envelhecido a 480°C por 3 horas são Ni<sub>3</sub>Mo e Ni<sub>3</sub>Ti. No material deixado por um longo período, ou seja, 24 horas observa-se uma intensa formação de precipitados finos e alguns mais grosseiros, devido ao coalescimento do precipitado Ni<sub>3</sub>Mo e o início da formação de outros tipos de precipitados. Nesta situação, tem-se a presença dos precipitados, Ni<sub>3</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>Ti e iniciando a formação do Fe<sub>2</sub>Mo e do Fe<sub>2</sub>Ti.

A formação do precipitado Ni<sub>3</sub>Mo diminui o níquel na matriz, sendo que essa diminuição ocorre na proporção de três átomos de níquel para cada átomo de molibdênio. Quando é esgotada toda a formação desse precipitado, inicia-se a fase na qual ele começa a ser dissolvido e na seqüência ocorre a formação do precipitado Fe<sub>2</sub>Mo, que ocorre para tempos longos de envelhecimento ou a temperaturas altas.

O tratamento térmico de envelhecimento a 600°C por tempos longos, ou seja, 24 horas, é chamado de superenvelhecimento; a figura 18 mostra a existência de uma quantidade razoável da fase austenita (regiões de contraste mais escuro) bem como da existência de precipitados esféricos do tipo Fe<sub>2</sub>Mo. A fase metaestável do precipitado Ni<sub>3</sub>Mo é dissolvida e a matriz torna-se enriquecida em níquel devido a resolubilização do níquel. Este enriquecimento da matriz em níquel é aumentado devido ao esgotamento do ferro na matriz com a formação e crescimento do precipitado Fe<sub>2</sub>Mo e Fe<sub>2</sub>Ti. Esse enriquecimento de níquel na matriz martensítica (c.c.c.) causa a reversão à austenita<sup>[46]</sup>.

Os fenômenos de reversão da martensita à austenita, neste aço, têm diversas aplicações de importância prática<sup>[14]</sup> e que estão relacionadas com o fato da austenita revertida ser mais estável e não se transformar em martensita com resfriamento subseqüentes. Assim, esta austenita estável não contribui nem para o endurecimento martensítico, nem para o aumento de resistência adicional, quando a martensita é envelhecida posteriormente. Sua presença no aço promove uma redução na resistência, podendo ser vantajosa ou prejudicial dependendo da aplicação a que este se destina.

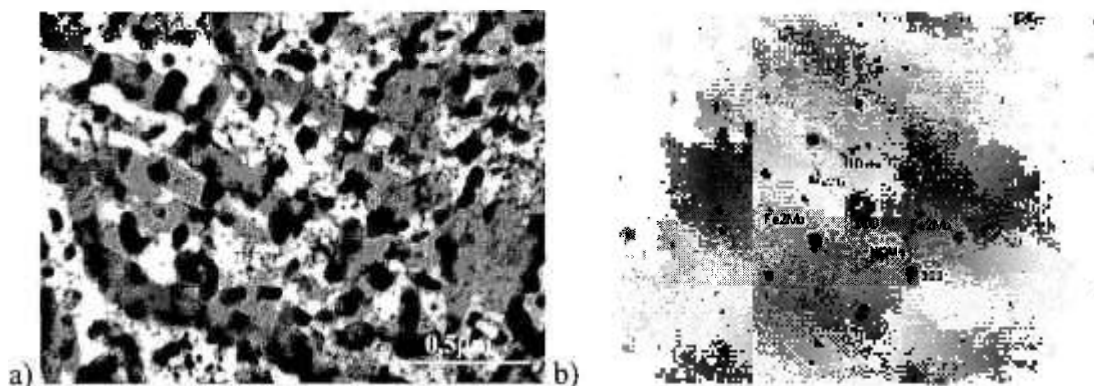


Figura 18 – Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado a 830°C/1h com posterior envelhecimento a 600°C por 24 horas, a) precipitação grosseira e austenita revertida e b) difração eletrônica de área selecionada.

A determinação dos precipitados foi feita por difração eletrônica de área selecionada no MET, onde se observou a formação da fase de Laves  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  devido a dissolução dos precipitados do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

#### 4.8.2 Energia de ativação

A partir dos resultados da microdureza das amostras envelhecidas, fez-se o cálculo da energia de ativação para a reação de precipitação. O tempo (t) necessário para se atingir o pico de microdureza a cada temperatura (T) foi usado para se calcular a energia de ativação para a reação de precipitação. Viswamathan e seus colaboradores<sup>[47]</sup> realizaram estudo semelhante em um aço maraging 350.

A figura 19 mostra o gráfico do logaritmo do tempo em que se atingiu a máxima microdureza em função de  $1/T \times 1000$  ( $\text{K}^{-1}$ ) e os resultados são obtidos por meio da regressão linear e aplicando na equação de Arrhenius:

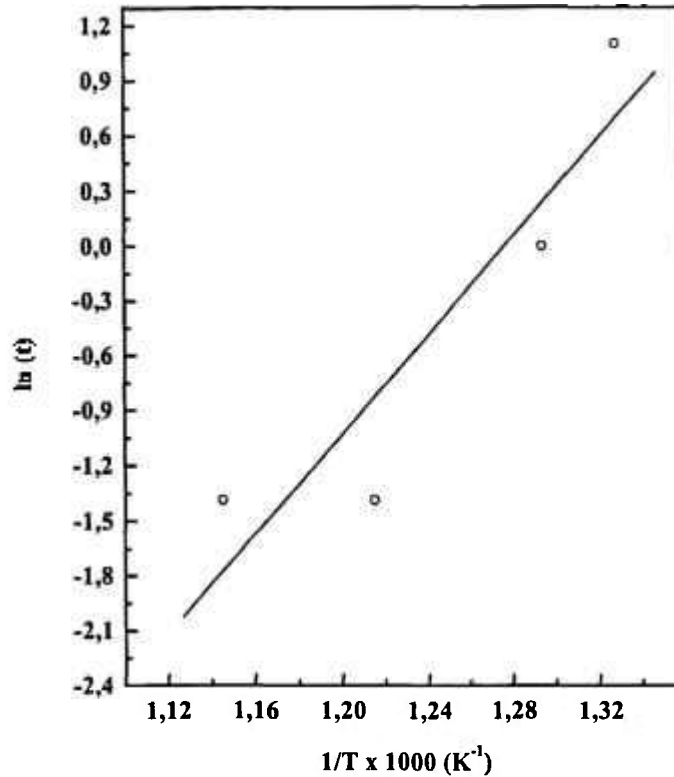


Figura 19 – Gráfico do logaritmo do tempo onde se atingiu a máxima microdureza contra  $1/T \times 1000 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ .

$$\ln(t) = \frac{Q}{R.T} + \text{constante} \quad (3)$$

sendo  $\alpha = Q/R$  então  $Q = \alpha .R$

Onde “Q” é a energia de ativação para o processo de precipitação, “R” é a constante universal dos gases e “T” é a temperatura de envelhecimento em Kelvin. A partir do gráfico da figura 19 obteve a energia de ativação de 112 KJ/mol.

Este valor está bem abaixo do encontrado por Viswanathan e colaboradores<sup>[47]</sup>, que obtiveram, para o aço maraging 350, uma energia de ativação de 164 KJ/mol. Além disso, ele é bem inferior ao valor típico da difusão do titânio (272KJ/mol) e do molibdênio (238KJ/mol) na ferrita. A ausência de um período de incubação no início da precipitação e o baixo valor da energia de ativação obtido podem ser justificados com relação à formação

da precipitação nas discordâncias, durante os estágios iniciais de envelhecimento, seguidos pela acentuada atuação do mecanismo de difusão facilitada pela alta densidade de discordâncias.

No trabalho realizado por Shimizu, K. <sup>[48]</sup> chegou-se a conclusão que a razão pela qual a precipitação ocorre em linhas de discordâncias e nos contornos das ripas pode ser devido à pequena energia de ativação para a nucleação dos precipitados.

#### **4.8.3 Difração de raios X dos materiais envelhecidos**

As figuras 20 (a,b,c,d) mostram os difratogramas de raios X das amostras envelhecidas a 480°C por 0,25hora e 24 horas, 500°C por 4 horas e 24 horas, 550°C por 1 hora e 24 horas e 600°C por 1 e 24h.

A figura 20 (a) mostra os difratogramas de raios X das amostras tratadas a 480°C nos tempos de 0,25hora e 24 horas. A esta temperatura não é observada a reversão à austenita.

Nestes difratogramas pode-se notar que, no material envelhecido à temperatura de 500°C durante 4 horas não se observa a reversão à austenita. Este comportamento é igual para o envelhecimento à temperatura de 550°C durante 1 hora, porém, para o tempo de 24 horas em ambas as temperaturas, observa-se a presença crescente da austenita revertida. Já à temperatura de 600°C no tempo de 1 hora, a reversão da austenita é observada com uma grande intensidade; embora a máxima reversão da austenita é observada após de 24 horas. À temperatura de 500°C a estrutura martensítica é mantida até à condição em que o material é envelhecido durante 4 horas; a partir daí começa a surgir a reversão à austenita. À temperatura de 550°C, o início da reversão da austenita está presente a partir de 3 horas e ao atingir 600°C, a reversão inicia-se no tempo de 1 hora.

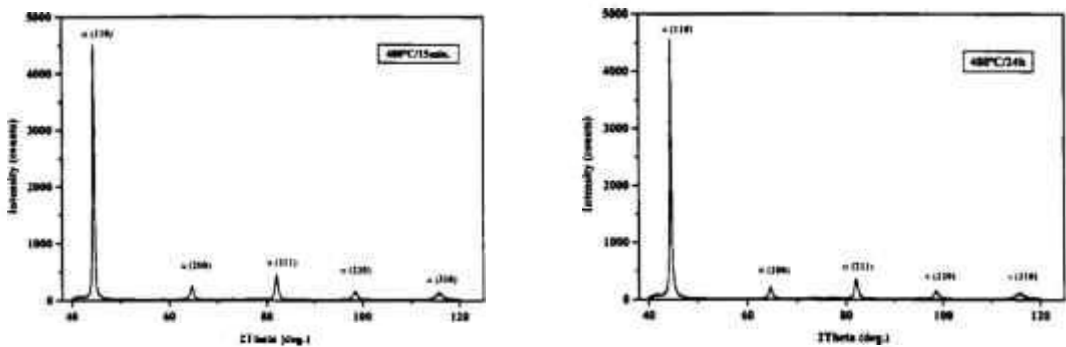
Uma análise semiquantitativa baseada nos difratogramas foi realizada para verificar em qual situação o material apresentava uma porcentagem maior de austenita revertida. Os dados são apresentados na tabela XIII.

Tabela XIII - % de austenita revertida em função da temperatura e do tempo de envelhecimento.

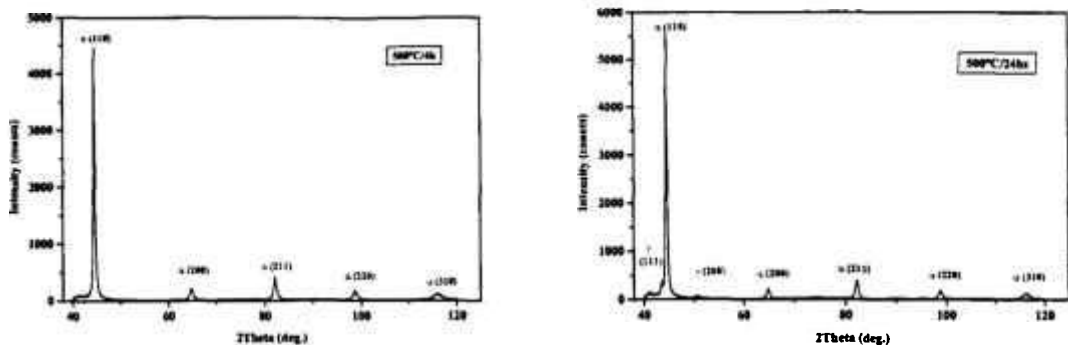
Temperatura °C	% de austenita revertida				
	1h	3h	4h	12h	24h
480	*	*	*	*	*
500	*	*	*	18 ± 10	26 ± 16
550	*	26 ± 17	24 ± 15	32 ± 19	31 ± 14
600	31 ± 17	32 ± 14	39 ± 20	40 ± 21	37 ± 16

(\* não apresenta austenita revertida)

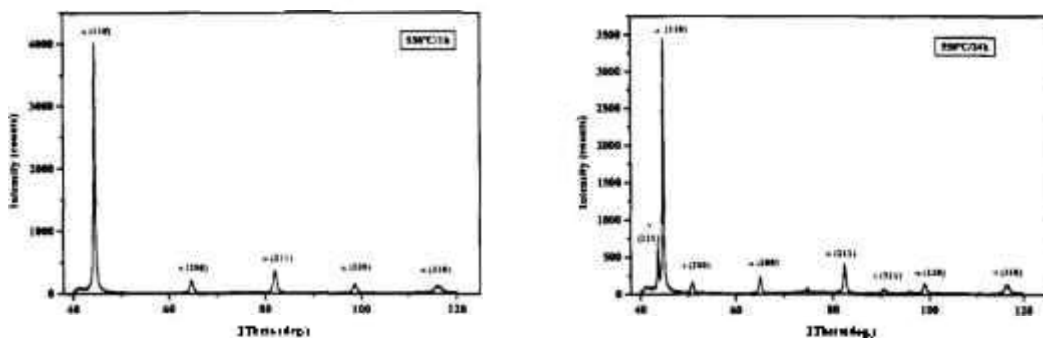
A partir dos difratogramas e das análises quantitativas nota-se que, a reversão à austenita se faz presente em tempos longos de envelhecimento na temperatura de 500°C e que, a temperaturas maiores, ou seja, na faixa do superenvelhecimento, a reversão é iniciada em tempos bem inferiores. A temperaturas mais altas, a precipitação forma-se em tempos inferiores, vindo a coalescer e dissolver em tempos menores que a temperaturas mais baixas.



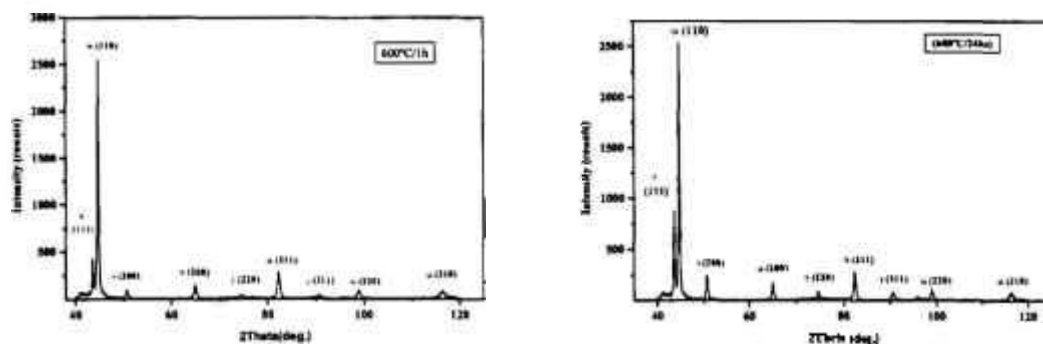
(a) Difratogramas de raios X da amostra envelhecida a 480°C por 15 minutos e 24 horas. Observa-se que a reversão à austenita não está presente em nenhuma dessas condições, a estrutura é totalmente martensítica.



(b) Difractogramas de raios X da amostra envelhecida a 500°C por 4 horas e 24 horas. Observa-se que para o tempo de 4 horas a reversão à austenita ainda não se faz presente, porém, após 24 horas já se observa um início da reversão.



(c) Difractogramas de raios X da amostra envelhecida a 550°C por 1 hora e 24 horas. Observa-se que para o tempo de 1 hora a reversão à austenita ainda não se faz presente, porém, após 24 horas a reversão está presente com uma intensidade bem superior à da amostra tratada a 500°C por 24 horas.



(d) Difractogramas de raios X da amostra envelhecida a 600°C por 1 hora e 24 horas. Observa-se que para o tempo de 1 hora a reversão à austenita já se faz presente e, após 24 horas, a reversão está presente na sua máxima intensidade, bem superior à da amostra tratada a 550°C por 24 horas.

Figura 20 - Difractogramas das amostras envelhecidas às temperaturas: (a) 480°C por 15 minutos e 24 horas; (b) 500°C por 4 horas e 24 horas, (c) 550°C por 1 hora e 24 horas, e (d) 600°C envelhecida por 1 e 24 horas.

#### 4.9. Micrografia eletrônica de transmissão do material forjado e solubilizado

Observando os resultados de microdureza do material forjado e solubilizado a 830°C por 1 hora, observou-se que a microdureza do solubilizado, apresentava valor relativamente maior que o forjado. Para tentar esclarecer qual a causa do aumento da microdureza, foram observadas as duas amostras por MET e as micrografias eletrônicas são mostradas nas figuras 21 e 22.

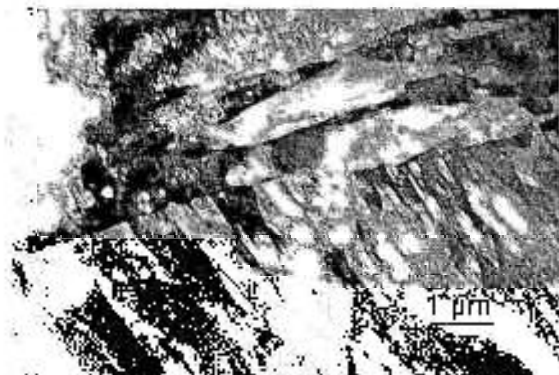


Figura 21 - Micrografia eletrônica de transmissão do material forjado, ripas de martensita sem a presença de precipitados.

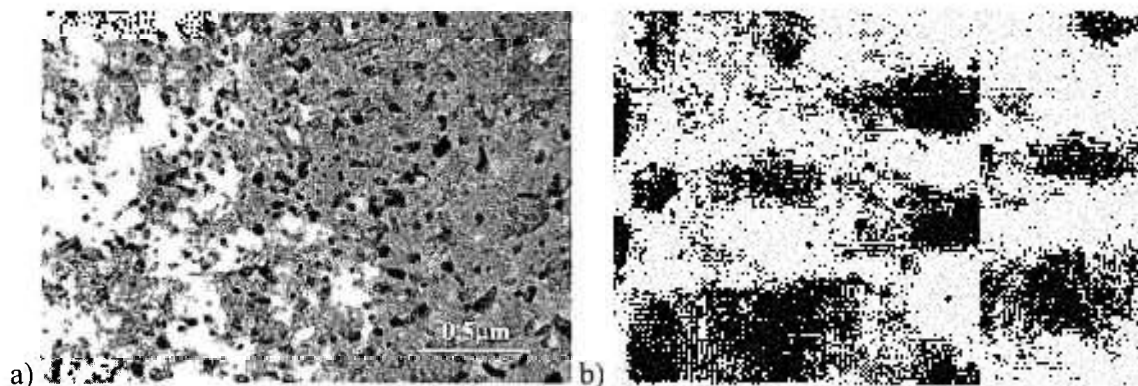


Figura 22 - Micrografia eletrônica de transmissão do material tratado termicamente a 830°C por 1 hora após o forjamento: a) finos precipitados e b) difração eletrônica de área selecionada.

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras: forjada e forjada e submetida a um tratamento térmico de solubilização a 830°C por 1 hora, mostradas nas figuras 21 e 22, respectivamente, mostram que, o motivo da microdureza superior encontrada no material solubilizado é uma intensa precipitação que ocorre no interior dos

grãos, como pode ser observado na figura 22. Por difração eletrônica de área selecionada, verificou-se que, os precipitados formados, a esta temperatura são  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

A partir dessas análises, verificou-se que, o tratamento térmico de solubilização ao qual esse material foi submetido, não é o adequado para que ocorra a plena solubilização do material, portanto, é necessário investigar qual temperatura é a mais adequada para a solubilização do aço maraging 400.

#### 4.10. Tratamentos térmicos a temperaturas elevadas

O tratamento térmico convencional realizado à temperatura de  $830^\circ\text{C}$  por 1 hora no aço maraging 400 apresentou uma intensa precipitação ao invés de solubilizá-lo, como pode ser visto na figura 22. Esta figura apresenta a micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado a  $830^\circ\text{C}$  por 1 hora após ter sido forjado. A figura 21 mostra o material forjado sem a presença de precipitados.

Sendo essa temperatura inadequada para solubilizar o aço maraging 400, analisou-se o material a várias temperaturas, bem acima da temperatura de solubilização. As temperaturas a que o material foi submetido foram, 900, 950, 1000 e  $1050^\circ\text{C}$  por 1 hora. Após esses tratamentos térmicos fizeram medidas de microdureza Vickers; os resultados são mostrados na tabela XIV.

A tabela XIV apresenta, além das condições acima citadas, a microdureza dos materiais nos estados: forjado e solubilizado a  $830^\circ\text{C}$  por 1 hora. Com essa tabela pode-se fazer a comparação da microdureza em todas estas condições em função dos tratamentos térmicos a que foram submetidos e verificar a evolução da solubilização.

Tabela XIV – Medidas de microdureza Vickers (HV)  $\text{kgf}/\text{mm}^2$  do aço maraging 400 em várias condições

Aço	Tratamento térmico ( $^\circ\text{C}$ )					
	Forjado	$830^\circ\text{C}/1\text{h}$	$900^\circ\text{C}/1\text{h}$	$950^\circ\text{C}/1\text{h}$	$1000^\circ\text{C}/1\text{h}$	$1050^\circ\text{C}/1\text{h}$
M400						
Microdureza	$369 \pm 7$	$385 \pm 9$	$376 \pm 7$	$363 \pm 8$	$327 \pm 10$	$325 \pm 7$

Os resultados indicam que, o material começa a se solubilizar a partir da temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , onde se tem um valor de microdureza bem inferior ao da condição

forjada. Isso é consequência do crescimento dos grãos e da dissolução dos elementos de liga na matriz. À temperatura de 1050°C por 1 hora observa-se a menor microdureza, indicando que essa é a melhor temperatura dentre as analisadas para solubilizar o aço maraging 400.

De acordo com as micrografias eletrônicas de transmissão mostradas nas figuras 21 e 22, mais os resultados da tabela XIV, observa-se que, o material tratado a 830°C por 1 hora, promove uma intensa precipitação no campo austenítico, conhecido como “ausaging”.

Kawabe, Y. e seus colaboradores <sup>[15]</sup>, pesquisando o aço maraging de 280kg/mm<sup>2</sup>, observaram que, quando o material era tratado no campo austenítico na faixa de 850 a 1050°C, ocorria uma certa precipitação no campo austenítico. Esta precipitação era composta de precipitados que foram classificadas como indissolúveis e, por meio de vários experimentos, observaram que, após o tratamento a 1250°C por 2 horas, esses precipitados foram eliminados.

Observa-se que no material da literatura <sup>[15]</sup>, apesar da composição ser muito semelhante ao do nosso trabalho, os resultados encontrados são bem diferentes. Como foi mostrado na tabela XIV, o tratamento à temperatura de 1050°C por 1 hora, já solubilizava o material, não precisando aquece-lo até 1250°C <sup>[15]</sup>.

#### 4.10.1 Análise de microsegregação do material tratado a 1000 e 1050°C

Com os resultados da microdureza mostrados na tabela XIV, observou-se que os materiais tratados a 1000° e 1050°C, por uma hora, apresentaram as menores microdurezas, indicando que essas são as temperaturas ideais para a solubilização. Para avaliar o grau de microsegregação nestas condições, analisou-se o material por EED acoplado ao MEV. Os resultados desta microanálise são mostrados na tabela XV.

Tabela XV – Índice de segregação dos elementos Ni, Ti, Mo e Co do material tratado a 1000 e 1050°C por 1 hora.

Material Aço M400	Is – Índice de segregação			
	Ni	Ti	Mo	Co
Trat. a 1000°C	1,03±0,02	1,24±0,01	1,05±0,04	1,03±0,01
Trat. a 1050°C	1,03±0,02	1,23±0,01	1,01±0,01	1,02±0,01

Os resultados da microanálise mostram que, o titânio permanece microsegregado mesmo após ter passado por vários tratamentos; os outros elementos mantêm-se, praticamente, com o mesmo índice de segregação da condição homogeneizada. Huang, X. e seus colaboradores [49], trabalhando com uma superliga à base de Ni (5,34%Al, 0,75%V, 4,46%Ti, 8,58%Cr, 3,0%Mo, 10,17%Co, 0,11%B o restante Ni), estudaram o efeito da taxa de solidificação sobre a estrutura do material e a segregação do soluto. Esse estudo investigou as seguintes taxas de resfriamento do lingote: 2,5µm/s, 17 µm/s e 125 µm/s e analisar os efeitos que causavam no material. Os resultados indicaram que, quanto mais rápido o resfriamento, menor a segregação dos elementos de liga, com exceção do titânio, que permaneceu segregado. A razão da permanência da segregação do titânio não foi explicada no artigo.

Esta microsegregação também foi observada no material tratado a 1000°C por 1 hora, com posterior envelhecimento a 480°C durante 3 horas. Apesar do material ter passado por vários tratamentos térmico e termomecânico, o titânio permanece microsegregado na matriz.

#### **4.11. Medidas de resistividade elétrica**

##### **4.11.1 Comportamento da resistividade elétrica em função do estado do material**

A análise do comportamento do endurecimento por envelhecimento foi feita e os resultados são mostrados na figura 15. Esta figura mostra o gráfico da microdureza Vickers em função do tempo, indicando que, a microdureza máxima, foi atingida no tempo de 3 horas a 480°C e, para temperaturas crescentes, a microdureza tende a cair até atingir o menor valor à temperatura de 600°C no tempo de 24 horas. O tratamento ideal para se atingir a máxima resistência é a 480°C em uma faixa de 1 a 4 horas e, as menores microdurezas são encontradas à temperatura de 600°C, ou seja, na qual ocorre o superenvelhecimento.

A partir dos resultados da microdureza Vickers (figura 15) fez-se a investigação da resistividade elétrica em todas as amostras envelhecidas, a temperaturas e tempos variados, para se obter informações sobre os fenômenos associados a rearranjos atômicos para a formação dos precipitados e da reversão à austenita.

De acordo com a literatura [50-52], as curvas de resistividade podem ser divididas em três estágios em função de: a) uma pequena diminuição inicial que pode ser devido a acumulação dos elementos do soluto, tais como, Ni, Ti e Mo a partir da solução sólida, b) uma queda acentuada até atingir o mínimo de resistividade que pode ser associado com a formação e o crescimento dos precipitados endurecedores e, finalmente, c) um aumento sensível que pode ser relacionado ao coalescimento dos precipitados e a reversão à austenita.

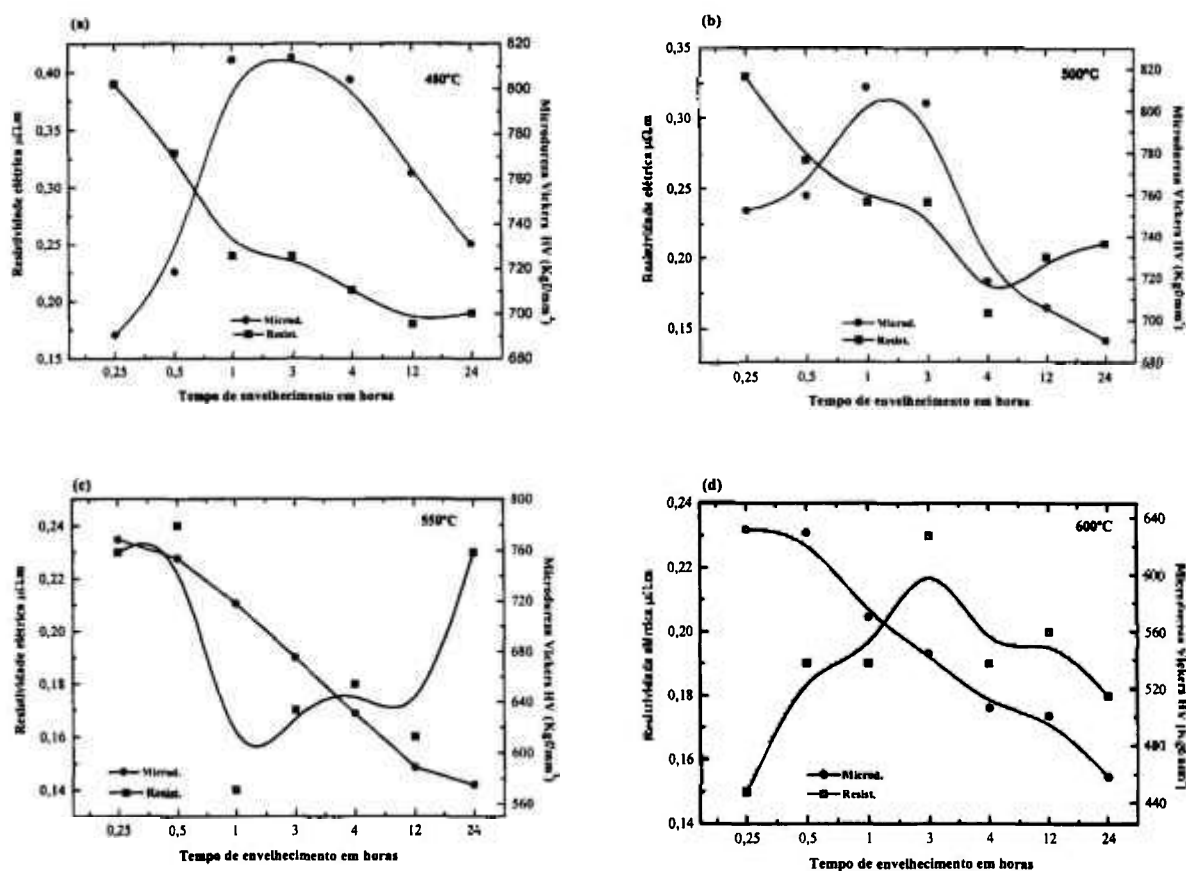


Figura 23 – Gráficos de resistividade e microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a várias temperaturas, a) 480°C, b) 500°C, c) 550°C e d) 600°C.

Por meio dos gráficos mostrados na figura 23 pode-se observar que a resistividade tende a cair quando mais precipitados são formados; no caso do gráfico da figura 23(a), observa-se a curva do material envelhecido a 480°C. Este gráfico mostra que inicialmente, quanto maior a microdureza do material, menor é a resistividade elétrica, devido à saída dos

elementos de liga da solução sólida para a formação dos precipitados. A microdureza atinge o seu máximo no tempo de 3 horas e, a partir daí, inicia-se o coalescimento e a microdureza começa a cair. No tempo de 24 horas tem-se a presença dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e em menor quantidade o  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e, um provável início, do coalescimento dos precipitados. A dissolução dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  iniciará a formação do precipitado do tipo  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ .

Na figura 23(b) observa-se a curva do material envelhecido a  $500^\circ\text{C}$ . Como essa temperatura é relativamente superior à anterior, esse aumento se reflete na formação de uma quantidade maior de precipitados, sendo notado tanto na microdureza que é superior, quanto na resistividade que é menor, significando que mais elementos de liga saíram da solução sólida. Nesta temperatura observa-se no tempo de 12 horas um aumento na resistividade devido ao início da reversão à austenita. Os precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e o  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  são, parcialmente dissolvidos, proporcionando o enriquecimento da matriz em Ni e Mo, com isso estabiliza-se a austenita e começa a formação da fase de Laves,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ .

A figura 23(c) mostra o gráfico do material envelhecido a  $550^\circ\text{C}$ . Nota-se que, a esta temperatura, no tempo de 15 minutos (0,25h), quando se compara com as temperaturas de  $480^\circ$  e  $500^\circ\text{C}$  o material tem a maior microdureza e a menor resistividade. Com o aumento do tempo, ocorre uma recuperação da resistividade a partir de 1 hora, chegando ao seu máximo em 24 horas; em compensação, a microdureza atinge o menor valor entre as três temperaturas analisadas. Nesta temperatura ocorre o coalescimento e a dissolução dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e do  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , muito mais acentuados que nas temperaturas anteriores, com isso se enriquece a matriz com Ni e Mo, estabilizando-se a austenita, além da formação do  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ .

A figura 23(d) mostra o gráfico do material tratado a  $600^\circ\text{C}$  e pode ser observado que, no tempo de 15 minutos, esse material apresenta a menor resistividade, porém tem a menor microdureza entre as outras temperaturas analisadas acima. Devido à alta temperatura, a formação do precipitado é mais rápida, ou seja, a difusão dos elementos de liga da solução sólida para a formação dos precipitados é maior e o coalescimento acompanha este efeito. Conforme se vai aumentando a temperatura, além do coalescimento ser mais rápido, a dissolução dos precipitados ocorre com muito mais velocidade, isso é observado com a diminuição da microdureza. Devido a essa dissolução, a matriz se

enriquece em Ni e Mo, favorecendo a reversão à austenita para tempos curtos; após 1 hora já se observa a reversão à austenita. Para o tempo de 3 horas, observa-se a máxima resistividade; isso indica que mais elementos de liga foram colocados em solução sólida e, a partir daí, a resistividade cai, devido à formação crescente da fase de Laves  $Fe_2Mo$ . Essa queda na resistividade é devida a uma grande presença dos precipitados do tipo  $Fe_2Mo$  e  $Fe_2Ti$ , ou seja, menos Fe na solução sólida. O aumento da reversão à austenita é devido ao aumento do Ni em solução sólida estabilizando a austenita.

Para investigar a influência da segregação e da solubilização dos elementos de liga no aço maraging, além de todas as técnicas anteriormente utilizadas, fez-se uso da resistividade e da microdureza em várias etapas analisadas do material. Investigou-se o material nas condições: bruta de fusão (BF), homogeneizada (HM), forjada (F), solubilizada a 830°C (T1), 900°C (T2), 950°C (T3), 1000°C (T4) e a 1050°C (T5). A figura 24 mostra o gráfico da resistividade elétrica e microdureza em função da condição do material.

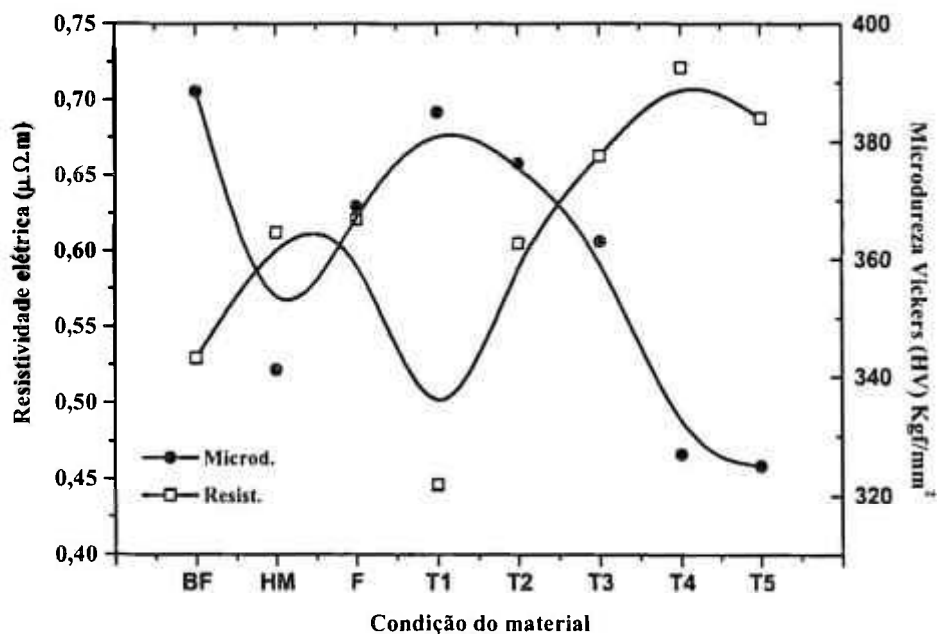


Figura 24 – Resistividade e microdureza Vickers em função da condição do material. (BF-Bruta de fusão, HM-Homogeneizado, F-Forjado, T1-sol. a 830°C/1h, T2-sol. a 900°C/1h, T3-sol. a 950°C/1h, T4-sol. a 1000°C/1h e T5-sol. a 1050°C/1h)

A análise do gráfico mostra que, quanto mais segregados estão os elementos de liga, menor é a resistividade elétrica; isso é devido à aglomeração dos elementos de liga nas dendritas, facilitando a passagem dos elétrons.

Quando esses elementos de liga são dissolvidos, a resistividade tende a aumentar, saindo dos locais onde estavam segregados para a solução sólida, ou seja, estão dissolvidos na rede cristalina, dificultando, portanto o movimento dos elétrons. A deformação do material (F) tende a aumentar a resistividade e a microdureza do material. Após o forjamento, o material submetido a um tratamento térmico a 830°C (T1) com o intuito de solubilizar o material forjado observa-se que a resistividade elétrica sofre uma queda acentuada. Como foi visto na micrografia eletrônica de transmissão da figura 22, esse tratamento proporcionou uma intensa precipitação. Para formar esses precipitados endurecedores os elementos de liga saem da solução sólida, facilitando a passagem dos elétrons; isso é confirmado com a queda na resistividade e um aumento na microdureza.

Quando o material é tratado a temperaturas mais altas (900, 950, 1000 e 1050°C) com o intuito de se investigar qual temperatura é mais adequada para solubilizar o material forjado, observa-se que a resistividade elétrica aumenta e a microdureza diminui. Isso significa que o material está sendo solubilizado; quando mais elementos são colocados em solução sólida, maior será a resistividade, pois os elementos de liga dissolvidos causam um espalhamento dos elétrons, proporcionando o aumento da resistividade, de acordo com a regra de Matthiessen, a resistividade total de um metal é igual à soma da resistividade das impurezas e contribuições dependentes do tratamento termomecânico, que dificultará a passagem dos elétrons, aumentando a resistividade.

O gráfico mostrado na figura 24 indica que a temperatura em que o material se encontra totalmente solubilizado é a de 1050°C, um dos indicativos é a sua menor microdureza associada a um valor alto de resistividade elétrica.

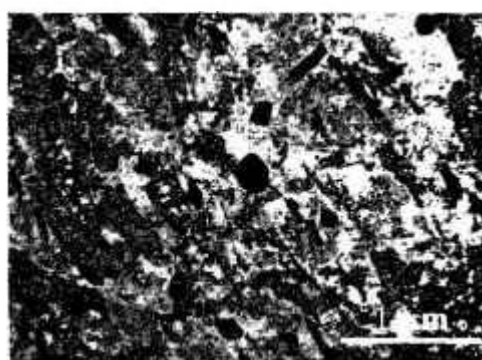
A resistividade elétrica está diretamente relacionada com a dificuldade da passagem dos elétrons, e quanto mais elementos estiverem dissolvidos na solução sólida, maior será a resistividade elétrica.

#### 4.12. Microscopia eletrônica de transmissão do material tratado a alta temperatura

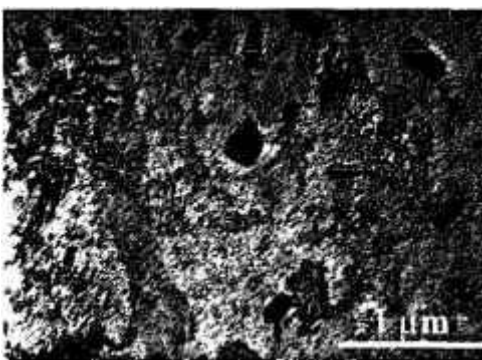
O material tratado termicamente a altas temperaturas apresentou resultados não esperados na microdureza Vickers e resistividade elétrica, que indicaram uma possível precipitação a altas temperaturas; esses resultados foram investigados com auxílio do microscópio eletrônico de transmissão. A investigação microestrutural do material nessas várias situações citadas acima é mostrada na figura 25.



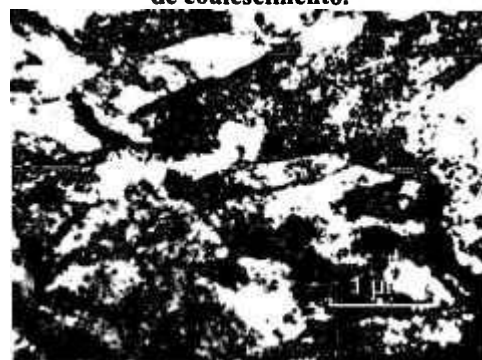
(T2) Precipitados finos.



(T3) Presença de precipitados e evidência de coalescimento.



(T4) Coalescimento e evidência da dissolução dos precipitados.



(T5) Ripas de martensita, alta densidade de discordâncias sem precipitados.

Figura 25 – Micrografias eletrônicas de transmissão do aço maraging 400 em várias condições de tratamentos térmicos, mostrando a evolução e dissolução dos precipitados.

A figura 25 mostra a evolução microestrutural do material tratado a 900 (T2), 950 (T3), 1000 (T4) e 1050°C (T5). A partir dessas micrografias observa-se que a precipitação está presente nas condições (T2), (T3) e (T4) e, segue, nesta ordem o crescimento dos precipitados tendendo a dissolução, porém somente na condição (T5), na qual o material apresenta-se totalmente livre de precipitados, os elementos estão dissolvidos na solução

sólida. Isto pode ser confirmado com o gráfico da figura 24 que mostra o crescimento da resistividade em função da dissolução dos elementos de liga e a queda na microdureza.

#### **4.12.1 Tratamentos térmicos de envelhecimento após tratamentos térmicos a temperaturas elevadas**

A figura 26 mostra as curvas de resistividade elétrica e microdureza Vickers em função da condição a que o material foi tratado. Foi empregada a mesma temperatura envelhecimento em todas as condições mostradas nesta figura.

A resistividade da condição F' apresenta-se alta (material forjado e envelhecido) devido à deformação (forjamento) a que o material foi submetido e, de acordo com a regra de Matthiessen.

Observa-se que, a condição T1' (solubilizada à temperatura convencional (830°C/1h) e envelhecida a 480°C por 3 horas) apresenta a menor microdureza com relação a todas as outras condições. Esse valor baixo comparado com os outros, é devido a uma grande formação de precipitados no campo austenítico (figura 22) vindo a comprometer a formação dos precipitados na martensita (figura 27-T1'), devido ao esgotamento prévio dos elementos na matriz, isso é confirmado com a resistividade que apresenta o menor valor.

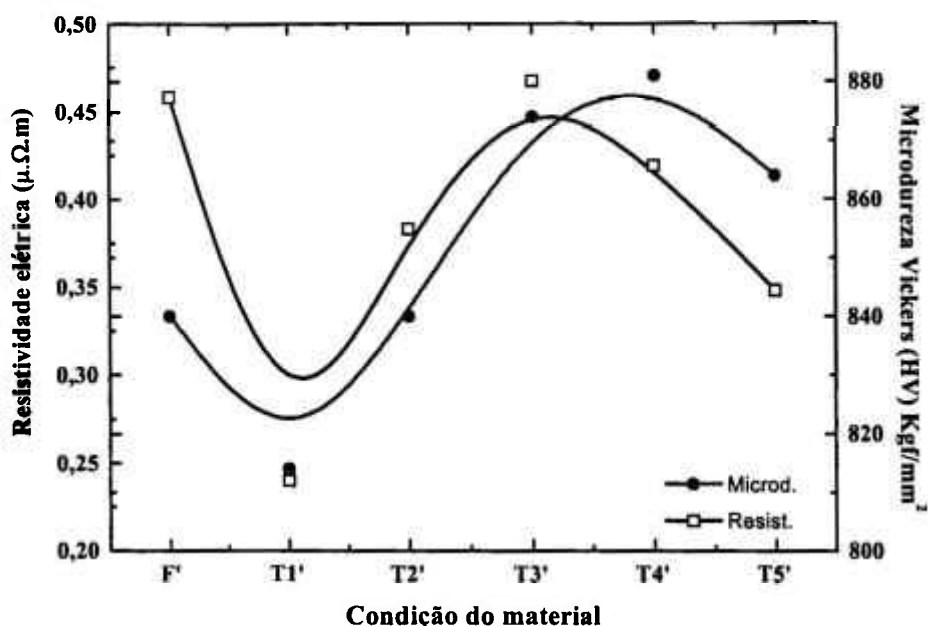


Figura 26 – Resistividade e microdureza Vickers do material envelhecido (480°C/3h) em função da condição do material. (F'-Forjado e env., T1'-sol.a 830°C/1h e env., T2'-sol.a 900°C/1h e env., T3'-sol.a 950°C/1h e env., T4'-sol.a 1000°C/1h e env., T5'-sol.a 1050°C/1h e env.).

Existem vários mecanismos de endurecimento, e o predominante em determinada liga, não é, necessariamente, importante em outra. As partículas precipitadas podem tanto ser cortadas pelas discordâncias, como resistir ao corte e as discordâncias serem forçadas a contorná-las. Esses precipitados são chamados de “moles” e “duros”, respectivamente. Ao passarem as discordâncias pelos precipitados “moles” eles serão cisalhados (nesta condição estão os precipitados coerentes), os precipitados “duros” não são cisalhados, as discordâncias ao movimentarem-se pelo reticulado que contenha os precipitados formarão anéis ao redor dos mesmos e continuarão os seus movimentos. Essa ocorrência permite que a discordância continue a movimentar-se, mas deixe atrás de si um anel de discordância em torno do precipitado, cujo campo de tensões irá aumentar a resistência à movimentação da próxima discordância. Em qualquer um desses dois casos haverá um aumento de tensão para que as discordâncias se movimentem [34, 53,54].

O aumento da resistência por meio das partículas “moles” ocorre quando se tem um aumento do tamanho dos precipitados, além de um menor espaçamento entre partículas, ou

seja, quanto maiores os precipitados e menor o seu espaçamento, maior será a dificuldade para a passagem das discordâncias<sup>[53]</sup>.

Os precipitados formados nos aços maraging são do tipo coerente<sup>[48]</sup>, portanto, as partículas, de acordo com a literatura<sup>[53,54]</sup>, são “moles” e desta forma quanto maior o seu tamanho e menor o espaço entre elas, maior será a microdureza (resistência mecânica) do material.

Ao se analisar os outros pontos do gráfico, observa-se que a condição na qual se atinge a maior microdureza é a T4' (tratada a 1000°C/1h e envelhecida a 480°C/3h), chegando a 880HV (~3GPa). Essa condição apresenta a maior microdureza com relação às outras, provavelmente devido a somatória de duas condições, dos precipitados formados no campo austenítico (figura 25-T4) com o posterior crescimento na martensita (figura 27-T4'), proporcionando uma microdureza maior. Os precipitados que se formam são coerentes com a matriz, portanto, “moles” e, quanto maior o seu tamanho, maior será a tensão necessária para cisalhar os precipitados e, conseqüentemente maior a resistência do material.

A condição T3' mostrada no gráfico da figura 26 e na micrografia eletrônica de transmissão (figura 27-T3') apresenta-se muito semelhante à condição T4'. A condição T5' mostrada no gráfico da figura 26 apresenta uma microdureza relativamente inferior às condições T3' e T4'. Essa queda da microdureza é devido à formação de uma intensa precipitação extremamente fina como pode ser visto na figura 27-T5'. Esta situação pode indicar uma condição entre o subenvelhecimento e o superenvelhecimento.

As condições T3' e T4' (figura 26) apresentam os dois valores mais altos da resistividade associado à microdureza mais alta deste material. A microdureza mais alta está associada ao tamanho dos precipitados, nestas duas condições encontram-se os maiores precipitados (figura 27 T3' e T4'), e a resistividade é uma das maiores indicando que uma quantidade menor de elementos de liga saiu da solução sólida para formar os precipitados.

A condição T5' antes do envelhecimento apresentava-se totalmente solubilizada (figura 25-T5), proporcionando um dos maiores valores de resistividade antes do envelhecimento (figura 24-T5), mas como os elementos estão dissolvidos em solução sólida, isso faz com que mais elementos de liga sejam utilizados no envelhecimento para formar precipitados. Esse comportamento pode ser verificado através da figura 27-T5' que

mostra uma intensa formação de precipitados extremamente finos, pois são formados em uma estrutura martensítica solubilizada, e desta forma a resistividade e a microdureza nesta condição são menores do que as das condições T3' e T4'.

As amostras, tratadas termicamente a altas temperaturas com posterior envelhecimento, apresentam diferenças na microdureza e na resistividade, que variam desde o estado forjado até o tratado a 1050°C. Essas diferenças foram investigadas com auxílio do microscópio eletrônico de transmissão e, apresentadas na figura 27, que mostram a formação desses precipitados.

As micrografias eletrônicas de transmissão apresentam a seqüência de precipitação que ocorre após o envelhecimento a 480°C por 3 horas do material.

Com os resultados das três técnicas (resistividade, microdureza Vickers e MET), observa-se que, apesar da condição T1' apresentar uma intensa precipitação, a microdureza e a resistividade apresentam os menores valores entre as outras condições. Isso é devido a uma formação de precipitados finos que ocorreu no campo austenítico. A microdureza máxima encontrada na condição T4' é motivada pela formação de precipitados maiores, ou seja, característico de precipitados coerentes e, portanto quanto maiores os precipitados, maior a tensão necessária para cisalhá-los<sup>[34, 53, 54]</sup>. O somatório desses mecanismos, ou seja, dos precipitados que são formados a altas temperaturas (campo austenítico) mais os precipitados formados no envelhecimento (martensita) proporcionam uma microdureza maior ao material devido ao crescimento dos precipitados.

Com o auxílio das figuras 26 e 27 observa-se que as maiores microdurezas são encontradas nas condições T3', T4' e T5', sendo que a condição T5' apresenta-se relativamente inferior às condições T3' e T4'. As micrografias da figura 27 mostram que nas condições T3' e T4' os precipitados são mais grosseiros, portanto, predomina nestas duas condições o mecanismo do cisalhamento<sup>[53]</sup>, que impõe que o aumento da microdureza está diretamente relacionado com o aumento dos precipitados. Na condição T5' mostrada na figura 27, observa-se uma grande quantidade de precipitados extremamente finos, que indica que o aumento da microdureza (resistência mecânica) tem como efeito dominante a diminuição dos precipitados, ocasionando a redução do espaçamento entre as partículas e, com isso, aumenta-se o bloqueio das discordâncias. Neste caso, não é o tamanho que determina o aumento da resistência mecânica do material,

mas sim, a quantidade de precipitados formados e, com isso, a discordância terá pela frente uma quantidade muito grande de precipitados para serem cisalhados, ao invés de um grande precipitado. Os precipitados formados em todas as condições foram determinados por meio da difração eletrônica de área selecionada como sendo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

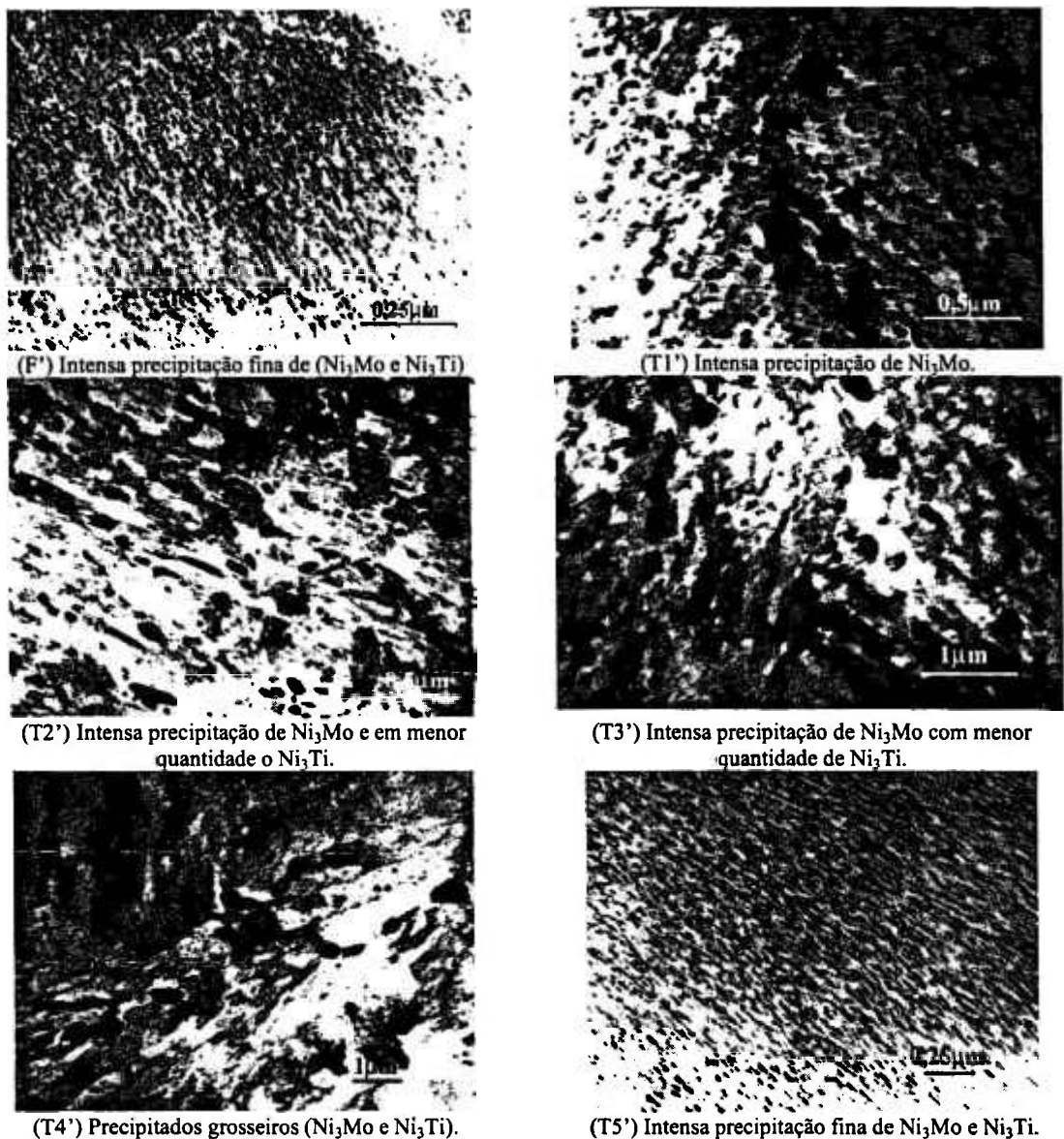


Figura 27 – Micrografias eletrônicas de transmissão do aço maraging 400 em várias condições dos tratamentos a altas temperaturas e envelhecido a  $480^{\circ}C/3h$ , mostrando a evolução dos precipitados. (F') Forjado e envelhecido, (T1') Forjado, tratado a  $830^{\circ}C$  por 1 hora e envelhecido, (T2') Forjado e tratado a  $900^{\circ}C$  por 1 hora e envelhecido, (T3') Forjado, tratado a  $950^{\circ}C$  por 1 hora e envelhecido, (T4') Forjado, tratado a  $1000^{\circ}C$  por 1 hora e envelhecido e (T5') Forjado, tratado a  $1050^{\circ}C$  por 1 hora e envelhecido.

A figura 28 apresenta o tamanho dos precipitados em função das condições, solubilizada e envelhecida, às temperaturas de 830, 900, 950 e  $1000^{\circ}C$ . Observa-se que, após o envelhecimento (figura 27) ocorre um coalescimento dos precipitados que proporciona ao material um aumento na microdureza; isso é característico dos precipitados coerentes (mole). Não foram mostradas no gráfico as condições: forjada (F), solubilizada a

1050°C (T5) e as envelhecidas F' e T5', pois tiveram um comportamento atípico das outras condições, ou seja, as duas primeiras (F, T5) não apresentaram precipitados nas respectivas condições e foram envelhecidas (F' e T5') a partir de uma matriz livre de precipitados. Os precipitados formados (F' e T5') são extremamente finos (20nm), portanto, a microdureza nestas duas últimas condições é influenciada pela fração volumétrica e não pelo tamanho dos precipitados, como pode ser visto nas micrografias apresentadas na figura 27 (F-T5').

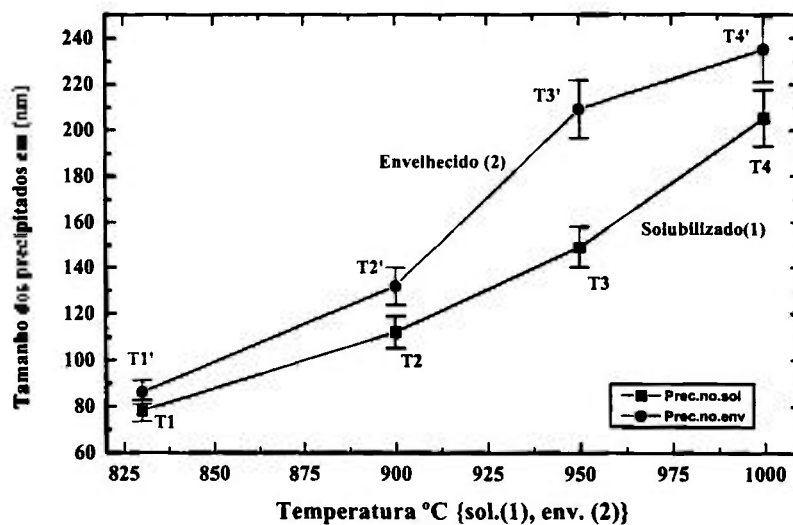


Figura 28 - Tamanho dos precipitados em função da condição em que o material foi tratado.

Na condição forjada (F) apresentada nas micrografias eletrônicas de transmissão, figuras 14 e 21, e na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora apresentada na figura 25 (T5), o material não apresentou precipitação. Quando se faz o envelhecimento posterior destas duas condições, estando os elementos de liga dissolvidos em solução sólida, ocorrerá a formação de precipitados extremamente finos (figuras 27 F' e T5'), em torno de 20 nm. Quanto mais dissolvidos estiverem os elementos de liga em solução sólida, mais precipitados serão formados no envelhecimento. Nas outras condições, mantendo o material no campo austenítico (T1, T2, T3 e T4) ocorre a formação dos precipitados ao invés de solubilizá-los; esta precipitação é mantida no resfriamento do material até à temperatura ambiente. Quando se envelhece o material, os precipitados pré-existent tendem a engrossar e, quanto mais grosseiros forem esses precipitados maior será a microdureza.

Na figura 26 observa-se que a máxima microdureza atingida foi encontrada no material tratado termicamente a 1000°C por 1 hora e envelhecido a 480°C por 3 horas (T4'), onde foram encontrados os maiores precipitados, em torno de 240nm. Os precipitados endurecedores encontrados nesta condição, de acordo com o espectro do EED obtido no MET foram Ni<sub>3</sub>Mo e Ni<sub>3</sub>Ti. O espectro é mostrado na figura 29.

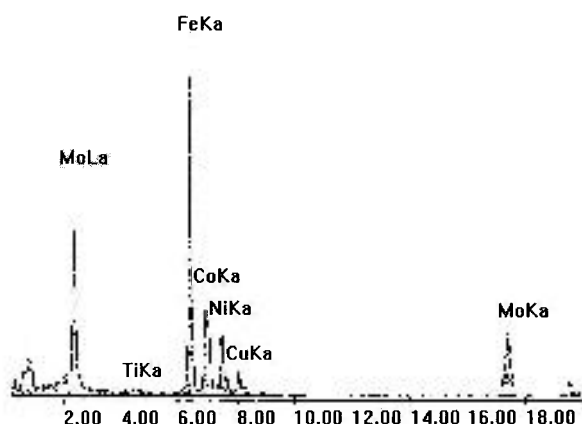


Figura 29 – Espectro do EED obtido por Microscopia Eletrônica de Transmissão do material tratado termicamente a 1000°C por 1h e envelhecido a 480°C por 3 horas evidenciando a presença dos precipitados do tipo Ni<sub>3</sub>Mo e o Ni<sub>3</sub>Ti.

O espectro de raios X do EED confirmou os resultados obtidos através da análise da difração eletrônica de área selecionada (DEAS) no MET. Por meio da DEAS realizado nesta condição, identificou-se os precipitados existentes na condição T4' (fig.27) como sendo Ni<sub>3</sub>Mo em maior quantidade e Ni<sub>3</sub>Ti.

#### 4.12.2 Microscopia óptica do material solubilizado a 1050°C e envelhecido a 480°C

A micrografia óptica do aço maraging tratado a 1050°C e envelhecido a 480°C por 3 horas, mostra a microestrutura do material, o contorno do grão e as ripas de martensita no seu interior.

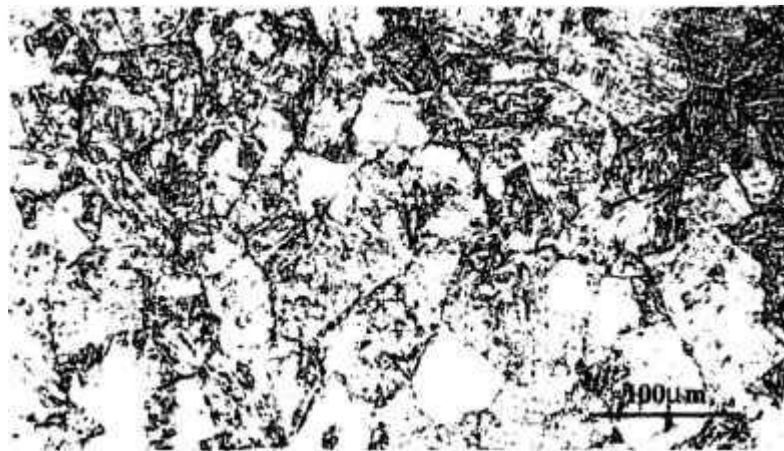


Figura 30 – Micrografia óptica do material solubilizado a 1050°C e envelhecido a 480°C por 3 horas. O material apresenta um ligeiro crescimento dos grãos e das ripas de martensita em relação ao forjado.

Quando se compara a figura 13 (material forjado e envelhecido) com a figura 30 observa-se que o tratamento de solubilização a 1050°C por 1 hora proporcionou um pequeno aumento no tamanho dos grãos, ou seja, de  $35 \pm 2$  para  $40 \pm 2$   $\mu\text{m}$ . A figura 25 (T5) apresenta a micrografia eletrônica de transmissão com ripas de martensita sem a presença de precipitados, indicando que esta é a temperatura ideal para a solubilização. Isso é confirmado por meio da figura 24 onde se observa uma queda da microdureza quanto mais alta a temperatura de solubilização e mais alta é a resistividade elétrica. A figura 26 apresenta o gráfico de resistividade elétrica e microdureza Vickers em função da condição do material após o envelhecimento, e observa-se que as maiores microdurezas são encontradas nas condições em que o material encontra-se próximo do estado solubilizado, ou seja, as condições T3', T4' e T5'. O maior valor de microdureza foi encontrado na condição T4' pois foi nesta condição que os precipitados eram maiores. A microdureza do material tratado a 1050°C por 1 hora e envelhecido é bem maior que o forjado e

envelhecido, isto é devido a uma grande quantidade de elementos de liga colocados em solução sólida após a solubilização e com isso propicia a formação de mais precipitados na condição T5' (figura 27) que na condição F' (figura 27), podendo ser observado nessas micrografias que a densidade dos precipitados formados na condição T5' é bem maior que a condição F'.

## 5. CONCLUSÕES

O estudo da caracterização de um aço maraging de grau 400, experimental, revela que:

- a) O tratamento térmico de homogeneização (1200°C/30horas) realizado no material bruto de fusão não foi suficiente para dissolver todos os elementos segregados;
- b) A difração de raios X no material no estado bruto de fusão e no homogeneizado confirmou uma estrutura totalmente martensítica (c.c.c.) sem a presença de austenita retida;
- c) O material tratado à temperatura convencional de solubilização (830°C/1hora) apresentou uma intensa precipitação ao invés de solubilizá-lo;
- d) A máxima microdureza encontrada na condição em que o material foi envelhecido a 480°C por 3 horas após a condição forjada foi de 840HV e na condição solubilizada convencionalmente foi de 813HV bem inferior à forjada;
- e) A temperatura de 1050°C por 1 hora indicou que essa é a melhor temperatura dentre as analisadas para solubilizar o aço maraging 400;
- f) A máxima microdureza do aço maraging 400 foi encontrada na condição solubilizada a 1000°C por 1 hora com posterior envelhecimento a 480°C por 3 horas atingindo um valor de 880HV (próximo a 3GPa);
- g) Os precipitados endurecedores encontrados neste aço foram  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ;
- h) A resistividade elétrica é maior quanto mais solubilizado estiver o material, e tende a diminuir quanto mais precipitados do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  são formados;
- i) As amostras que ao serem solubilizadas formam precipitados atingem no envelhecimento a sua máxima resistência (microdureza) quanto maior é o precipitado formado. Isso é devido ao aumento da tensão necessária para que as discordâncias cisalhem os precipitados coerentes,
- j) Quando o material é totalmente solubilizado, o endurecimento é obtido por meio da formação de uma alta densidade de precipitados coerentes extremamente finos;
- k) A microsegregação do titânio permanece mesmo após o material ter sido submetido aos vários tratamentos.

## 6. 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. p. 01-38, 1988.
- [2] Muneki S., Kawabe Y., Nakazawa K; Yaji H., Strengthening and Toughening of Maraging Steels of over 280 kgf/mm<sup>2</sup>. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**. 20: (5), p.309-317, 1980.
- [3] Rohrbach, K., and Schmidt, M., Maraging Steels. In: **Metals Handbook**, 10 ed., ASM, Metals Park, v. 1, p. 793-800, 1990.
- [4] Malakondaiah, G., Srinivas, M., Rao, P.R., Ultrahigh Strength Low Alloy Steels With Enhanced Fracture Toughness. **Progress in Materials Science**. v.42, p. 209-242, 1997.
- [5] Floreen, S., The physical metallurgy of maraging steels. **Metallurgical Reviews**. v. 13, p. 115-128, 1968.
- [6] Elghozi, C. Récents développements des aciers Maraging dans l'industrie aérospatiale. **Cobalt**, 29, p. 181–184, Decembre 1965.
- [7] Hall, A.M. Heat Treating of Maraging Steels. 8<sup>th</sup> Edition, **Metals Handbook**. v.2, p.255-256, 1968.
- [8] Andrade, A.H.P., Rossi, J.L., Couto, A.A., Ferreira, P. I., Lima, N.B. Transformações de fase e propriedades mecânicas em aços martensíticos. **Anais do II encontro de tecnologia e utilização dos aços nacionais**. Rio de Janeiro, 18 a 22 de Maio de 1987. Associação Brasileira de Metais, p. 1154-1167.
- [9] Drapier, J. M., Viatour, P., Magnée, A.C., Coutsouradis, D. Etude structurale de l'acier maraging, nuance 400. **Cobalt**, n° 50, Mars, p. 29-31, 1971.
- [10] Magnée, A., Viatour, P., Drapier, J. M., Coutsouradis, D., Habraken L. Microstructure, résistance et ténacité de l'acier maraging 13Ni (400). **Cobalt**, p.3-10, 1973.
- [11] Magnée, A. Ni-Co-Mo Maraging Steels – The Ultra High Strength Grade. **Cobalt Containing High Strength Steels**. p. 50 –80, 1974.
- [12] Schmidth, M., and Rohrbach, K. Heat Treating of Maraging Steels. **Metals Handbook**.v.10, 10ed. OH, p. 219-228, 1991.

- [13] Hornbogen, E., Rittner, K. Development of thermo-mechanical treatments of a maraging steel for yield strengths above 3GPa. **Steel research**, 58, n° 4, p. 172-177, 1987.
- [14] Legendre, P. Quelques propriétés des aciers du type Maraging. **Cobalt**, v. 29, p. 171 – 180, December 1965.
- [15] Kawabe, Y., Nakazawa, K., Muneki, S. Strengthening and Toughening of 280Kg/mm<sup>2</sup> Grade Maraging Steels through Control of Microstructure. **Transactions of National Research Institute for Metals**. v. 20:(4), p. 229-239, 1978.
- [16] Kunitake, T., and Okada, Y. Mechanical Properties of 18%Ni 400 Ksi Grade Maraging Steels. **The Sumitomo Search** n° 20 November, p. 55-64, 1978.
- [17] Kawabe, Y., Muneki, S., Nakazawa, K., Yaji, H., Strengthening and Toughening of 280Kg/mm<sup>2</sup> Grade Maraging Steel through Thermomechanical Treatment. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**. 19:(5), p. 283-290, 1979.
- [18] Kawabe, Y., Muneki, S., Nakazawa, K., Relation of Processing Variables in Thermomechanical Treatment to Strength, Ductility and Toughness of 280 Kg/mm<sup>2</sup> Grade Maraging Steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**. 20:(10), p. 682-689, 1980.
- [19] Hagiwara, M., and Kawabe, Y. Strength and Toughness of a Cold Rolled 13Ni-15Co-10Mo Maraging Steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**. 21:(6), p. 422-428, 1981.
- [20] Soeno, K., Effect of Heat Treatment on Strain Rate Sensitivity in Tensile Properties of 13Ni-15Co-10Mo-0,2Ti Maraging Steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**. 21:(7), p. 469-476, 1981.
- [21] Soeno, K. and Taguchi, K. Effects of Test Temperature and Strain Rate on Ductilities of 17,5Ni-12,8Co-4Mo-1,7Ti and 13Ni-15Co-10Mo-0,2Ti Maraging Steels. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**. 21:(6), p. 618-623, 1981.
- [22] Fukamachi, M., Kawabe, Y., Nakazawa, K., and Muneki, S. Transmission Electron Microscopy Studies of Structural Changes in 13Ni-15Co-10Mo-0,2Ti Maraging Steel as a Result of Aging. **Journal of the Japan Institute of Metals**. 47:(3), p.237-242, 1983

- [23] Hosomi, K., Nakamura, H., Ashida, Y., Hato, H., Ishihara, K. Precipitation of Intermetallic Compounds in Austenite and its Effects on Toughness of As-quenched Martensite in 13%Ni Maraging Steel. **Kobe Res. Dev.** 35:(2), April, p. 67-70, 1985
- [24] Bernshtein, M. L., Voronin, S. A., Dolgin A. B., Edneral, A. F., Kaputkina, L. M., Prokoshkina, V.G., and Perkas, M. D., Structure and mechanical properties of Fe-Ni-Co-Mo type maraging steels after high temperature thermomechanical treatment. **Steel in the USSR.** v. 16, p. 250-252, May 1986.
- [25] Menzel, J., Klaar, H.J. Systematische Gefügeuntersuchungen am martensitaushärtenden Stahl X 2 NiCoMo 13 15 10. **Steel research.** 61:(1), p. 30-38, 1990.
- [26] Peters, D. T. and Cupp, C.R. The Kinetics of Aging Reactions in 18 Pct Ni Maraging Steels. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME.** v. 236, p. 1420-1429, October 1966.
- [27] Floreen, S., and Speich, G. R. Some Observations on the Strength and Toughness of Maraging Steels. **Transactions of the American Society for Metals (ASM),** v. 57, p. 714-726, 1964.
- [28] Decker, R.F., Eash, J.T. and Goldman, A.J. 18% Nickel Maraging Steel. **Transactions of the American Society for Metals (ASM),** v. 55, p. 58-76, March 1962.
- [29] Kovesti, P. and Allen, G.B. (English Steels Co., B.S.C.) Controlled Transformation and Maraging Steels. **Martensite fundamentals and technology.** Edited by E.R.Petty. London, Longman. p. 161-198, 1970.
- [30] Kalish, D., Rack, H. J. Thermal Embrittlement of 18Ni (350) Maraging Steels. **Metallurgical Transactions.** v. 2, p. 2665-2672, September 1971.
- [31] Pektas, I., Atala, H. The Effects of various heat treating parameters on the hardness and microstructures of the experimental 18% nickel maraging steels. **Journal of Thermal Analysis,** v. 54, p. 803-814, 1998.
- [32] Orsini, M. B. Efeitos de um tratamento térmico de homogeneização na microestrutura e resistência ao impacto do aço forjado "maraging" 18%Ni, grau 1900 MPa. (**Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, USP**). São Paulo, 1987.
- [33] Silva, A. L. da C., e Mei, P.R. Influência dos elementos de liga nos aços. In: Silva, A. L. da C. e Mei, P.R. **Aços e ligas especiais.** 2.ed. Sumaré, Eletrometal, p. 191-254, 1988.

- [34] Reed-Hill, R.E. Solidificação dos Metais. In Reed-Hill, R.E. **Princípios de metalurgia física**. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, p. 481-516, 1982.
- [35] Ohnaka, I. Microsegregation and Macrosegregation. In: **Metals handbook**, 10ed., ASM, Metals Park, v. 15, p. 136-141, 1991.
- [36] Guy, A.G. Annealing Processes. In: **Physical Metallurgy for Engineers**. Addison-Wesley Publishing Company, INC. Reading, Massachusetts. p. 241-269, 1965.
- [37] Ahmed, M., Salam, I., Hashmi, F.H., Khan, A.Q. Influence of banded structure on the mechanical properties of a high strength maraging steels. **Journal of materials engineering and performance**. v.6:(2), p. 165-171, April, 1997.
- [38] Ahmed, M., Salam, I., Nasim, I., Hussain, S.W., Hashmi, F.H. **Reclamation and Additional Alloying of 18Ni (350) Maraging Steel**. Journal of materials engineering and performance. V.3 (3), p. 386-392, June 1994.
- [39] Callister Jr., William D. Electrical Properties. **Materials Science and Engineering, An Introduction**. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. USA, p. 590-600, 1994.
- [40] Mihalisin, J.R.; Bieber, C.G. Theoretical Strength with Iron-Nickel Maraging Steels. **Journal of Metals**. p. 1033-1036, September 1966.
- [41] Kondic, V. Fusão de Metais. **Princípios Metalúrgicos de Fundição**. Editora da Universidade de São Paulo, p. 21-39, 1973.
- [42] Choudhury, A. State of the Art of Superalloy Production for Aerospace and Other Application using VIM/VAR or VIM/ESR. **ISIJ International**. v. 32, nº 5, p. 563-574, 1992.
- [43] Krasnikova, S.I. Influence of dendritic segregation on transformation in EP678 stainless maraging Steels. **Steel in the USSR**. Izvestiya vuz Chernaya Metallurgiya, v.6, p. 86-89, 1979.
- [44] Silva, L.C.C. Nucleação e crescimento de novas fases. Super saturação. Super-resfriamento, cristalização dos metais e ligas por solidificação, deposição eletrolítico ou a partir do vapor. Curso Especial: **Princípios Básicos da Metalurgia**. ABM, IDT, FIESP, IPT, p. 21-1 a 21-41, Dez. 58-maio 59.
- [45] Ahmed, M., Nasim, I., and Hussain, S.W. Influence of Nickel and Molybdenum on the Phase Stability and Mechanical Properties of Maraging Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 3:(2), p. 248-254, April 1994.

- [46] Farooque, M., Ayub, H., Haq, A.Ul, Khan, A.Q. The formation of reverse austenite in 18%Ni 350-grade maraging steel. **Journal of Materials Science**, 33, p. 2927-2930, 1998.
- [47] Viswanathan, U. K., Dey, G. K., Asundi, M. K. Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 24A, p. 2429-2442, November 1993.
- [48] Shimizu, K., and Okamoto, H. Transmission Electron Microscopy Study of Strengthening Precipitates in 18%Ni Maraging Steels. **Trans. Jpn. Inst. Met.** v.12, p. 273-279, 1971.
- [49] Huang, X., Zhang, Y., Hu, Z., Deng, H., Liu, Y. Effect of Solidification Rate on the Microstructure of a Ni-Base Superalloy. **Material Transactions, JIM.** v. 38, n°11, p. 1016-1021, 1997.
- [50] Habiby, F., Siddiqui, T.N., Hussain, H., Haq, A.Ul, Khan, A.Q. Lattice changes in the martensitic phase due to ageing in 18 wt% nickel maraging steel grade 350. **Journal of materials science.** v.31 p. 305–309, 1996.
- [51] Vasudevan, V.K., Kim, S.J., Wayman, C.M. Precipitation Reactions and Strengthening Behavior in 18 wt Pct Nickel Maraging Steels. **Metallurgical Transactions A.** v. 21A, p. 2655–2668, October 1990.
- [52] Padilha, A. F., Ambrozio F. F. Técnicas indiretas. **Técnicas de análise microestrutural.** Hemus Editora Limitada, p. 163-182, 1985.
- [53] Gladman, T. Precipitation Hardening in Metals. **Materials Science and Technology.** 15: (1), p. 30 – 36, January. 1999.
- [54] Dieter, G.E. Mecanismos de endurecimento. **Metalurgia Mecânica.** 2 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois., p. 166 – 212, 1981.